

**P06**

COPPER ELECTROLESS  
PLATING IN PRESENCE  
OF COBALT IONS USING  
HYPOPHOSPHITE AS  
REDUCTANT

*J. I. Martins, M. C. Nunes and P. B. Tavares*

**P15**

DURABILIDADE DE  
COLETORES SOLARES  
TERMICOS: INSPECÇÃO  
E ANÁLISE DE FALHA  
EM FUNÇÃO DA  
CORROSIVIDADE  
AMBIENTAL

*T. C. Diamantino, M. J. Carvalho,  
A. Nunes e C. Ferreira*

**P20**

PITTING CORROSION  
OF 304 STAINLESS  
STEEL IN AN  
ACTIVATED CARBON  
FILTER

*J. I. Martin and C. M. B. Martins*



# Avantguard<sup>®</sup> Redefinir Anticorrosão

Redefinir protecção, durabilidade e produtividade.

AvantGuard, a nossa inovadora tecnologia de protecção anticorrosiva, baseia-se em zinco ativado e integra a nossa gama de revestimentos anticorrosivos de alto desempenho. O Hempadur AvantGuard 750 está de acordo com a Norsok M-501, é fácil de aplicar e cura rapidamente.

Redefina as suas expectativas face a revestimentos Anticorrosivos com a tecnologia AvantGuard da Hempel.

[www.hempel.pt](http://www.hempel.pt)



**FICHA TÉCNICA**

## DIRECTORA

**Teresa Cunha Diamantino**

## DIRECTORA ADJUNTA

**Isabel Figueira Vasques**

## CONSELHO EDITORIAL

Alda Simões (IST)

Ana Cabral (ISQ)

Carla Ferreira (APT)

Elisabete Almeida

Elsa Pereira (LNEC)

Inês Fonseca (FCUL)

Isabel Tissot (Archeofactu)

João Salvador (IST)

Jorge Correia (FCUL)

José Gomes (Consultor)

José Inácio Martins (FEUP)

José M. Antelo

Leonor Côrte-Real (Hempel)

Manuela Salta (LNEC)

Maria João Carmezim (I.P.Setúbal)

Victor Lobo (UC)

Zita Lourenço (Zetacorr)

## COMISSÃO CIENTÍFICA

César Sequeira (IST)

Christopher Brett (UC)

Fernando Fragata (CEPEL, BR)

Paula Rodrigues (LNEC)

João Machado (CIN)

José Luís Nogueira (ARCP)

Manuel Morcillo (CENIM, ES)

Mário Ferreira (UA)

Zehbour Panossian (IPT, BR)

## DESIGN

**Lemos design** . [www.lemos.pt](http://www.lemos.pt)

## EDITOR

**LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P.****LMR - Laboratório de Materiais e Revestimentos**

Estrada do Paço do Lumiar, nº 22, Edif. E, R/C

1649-038 Lisboa

Tel. + 351 21 092 46 51/2

[revista.cpm@lneg.pt](mailto:revista.cpm@lneg.pt)[www.lneg.pt](http://www.lneg.pt)

## DEPÓSITO LEGAL

**28088/89****ISSN: 2182-6587**

## CAPA

Fotografia do interior de uma tubagem de aço (1º lugar no concurso "Dia Mundial da Sensibilização para a Corrosão", 2016. Autor: Rute Fontinha, LNEC)

**SUMÁRIO**

P04

**COMENTÁRIO***Machado Leite*

LNEG

P06

**ARTIGO**

COPPER ELECTROLESS  
PLATING IN PRESENCE OF  
COBALT IONS USING  
HYPOPHOSPHITE AS  
REDUCTANT.

*J. I. Martins, M. C. Nunes and P. B. Tavares*

P15

**ARTIGO**

DURABILIDADE DE  
COLETORES SOLARES  
TÉRMICOS: INSPEÇÃO E  
ANÁLISE DE FALHA EM  
FUNÇÃO DA CORROSIVIDADE  
AMBIENTAL.

*T. C. Diamantino, M. J. Carvalho,**A. Nunes e C. Ferreira*

P21

**ARTIGO**

PITTING CORROSION OF 304  
STAINLESS STEEL IN AN  
ACTIVATED CARBON FILTER.

*J. I. Martin and C. M. B. Martins*

P26

**NOVIDADES**

P27

**REGULAMENTAÇÃO**

P28

**NOTÍCIAS BREVES**

P29

**CALENDÁRIO DE EVENTOS**

P30

**INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES**

## COMENTÁRIO DE ABERTURA



**Mário Rui  
Machado Leite**

*Vogal do Conselho  
Directivo do LNEG*

Tarefa ingrata a de contribuir para o comentário ao presente número da revista *Corrosão e Protecção de Materiais*, quando o autor tem pouca proximidade ao estado da arte e não tem acompanhado a evolução das tendências e perspectivas futuras da tecnologia, como é o caso presente. Agradeço o convite, mas devo declarar desde já que as minhas origens na pura e "dura" tecnologia da mineração que, embora lidando com materiais, situa-se no extremo oposto da fileira da transformação.

Foi precisamente esta tangência que me deu o mote do que poderia trazer a este fórum de discussão - a explorabilidade dos recursos minerais e a crescente necessidade da produção de bens.

O modelo de desenvolvimento económico em que temos vivido tem o seu principal suporte no crescimento, baseado essencialmente no aumento da riqueza derivada da produção de bens transaccionáveis. Quando as soluções que garantem o crescimento são tomadas em contexto exclusivo de competitividade e sustentabilidade de cada negócio de per si, frequentemente a decisão carece de uma racionalidade inicial mais generalizada, que jamais será recuperada ao longo do processo. Por exemplo, opta-se pela produção de bens menos duráveis porque, simplesmente, potenciam o negócio a mais longo prazo, nunca levando em linha de conta o desperdício de energia nem o consumo de matérias-primas.

Aqui entronca, precisamente, a discussão do binómio da escassez ou da abundância de recursos minerais. É sabido que a crosta terrestre é um reservatório imenso de recursos minerais, no entanto desde muito cedo o Homem percebeu que esses recursos, embora ocorram quase ubiquamente, a generalidade das ocorrências não alberga quantidade de recurso suficiente para suportar a sua exploração industrial, isto é, a massa de substância útil contida em determinada porção da crosta, em termos médios, não comporta valor económico suficiente para garantir a explorabilidade. Para projetar uma exploração industrial é necessário que os elementos úteis em que estamos interessados ocorram numa concentração de várias ordens de magnitude superior à média - 5 vezes no caso do Fe, 250 vezes para o Cu e o Zn, 2000 vezes para o Sn e W e 5000 vezes para o Au! A classificação de uma determinada ocorrência como Jazigo Mineral exige, pois, que a natureza dos processos geológicos nesse

local tenha conduzido a uma acumulação anómala dos elementos úteis. É a partir da exploração industrial dos Jazigos Minerais que o Homem acede aos recursos primários geradores das matérias-primas que suportam a atividade da indústria transformadora.

É compreensível que o valor limiar da acumulação de um elemento numa determinada ocorrência mineral que suporta a sua classificação como Jazigo dependa da evolução tecnológica e, naturalmente, da valorização desse elemento no mercado (cotação). Ora é sabido que durante o sec. XX, o desenvolvimento extraordinário da industrialização da economia mundial foi acompanhado pela subida vertiginosa do consumo de recursos minerais, mas não se assistiu a uma correspondente valorização das cotações como essa crescente procura permitiria antever, havendo estudos que, pelo contrário, apontam para uma ligeira depreciação se forem descontados os efeitos dos períodos de grande conturbação política, económica e social que ocorreram ao longo de todo esse período.

Uma das razões que justifica esse fenómeno será, por certo, a evolução tecnológica surpreendente dos processos e técnicas de prospeção mineira, com particular destaque para os métodos de prospeção geoquímica e geofísica, nomeadamente os aerotransportados, os novos processos de mineração suportados por intensa mecanização e automação, que no caso das explorações a céu aberto atingiu capacidades de produção extraordinárias, garantidas por máquina de carga e transporte por vezes de dimensões gigantes e novas soluções tecnológicas de processamento de minérios adaptadas ao tratamento dessas enormes capacidades, como britadores giratórios, moagem autógena e moinhos de enorme diâmetro, pré-moagem em rolos de alta pressão, células de flutuação de vários metros cúbicos de volume, entre outras. Todas estas inovações se conjugaram no sentido de viabilizar a exploração de jazigos mais pobres, mas de (muito) grandes dimensões, que compensam o baixo teor com o volume de recurso, de modo a se atingir o nível de riqueza explorável necessária para viabilizar a economicidade do investimento em capital intensivo. Crescentemente também se tem vindo a assistir à evolução tecnológica no domínio da reciclagem e da reutilização, nuns casos melhor sucedida do que em outros, na qual se depositam esperanças crescentes como forma de diminuir o consumo de recursos primários.

A consequência mais evidente desta evolução tecnológica na indústria mineira Portuguesa concretizou-se no encerramento no fim da década de 1980 de grande parte da indústria mineira metálica tradicional que explorava jazigos de pequena dimensão, porventura mais ricos e, na grande maioria dos casos, aflorantes à superfície, tendo apenas resistido as minas da Panasqueira (W), as de Neves Corvo (Cu, Zn, Sn) e a de Aljustrel (Cu, Zn), que mantiveram ou recuperaram a atividade. Face ao raciocínio que temos vindo a desenvolver, é sintomático que a maior dimensão de cada um desses três jazigos os permita classificar como de "world class", podendo concluir-se que terá sido essa dimensão elevada que justificou os avultados investimentos neles realizados e que garantiram a continuidade económica do projeto.

Ora, esta será, porventura, a raiz maior do dilema vivido pela economia europeia no que às matérias-primas minerais diz respeito: esgotados os jazigos minerais mais ricos albergados em território europeu e existindo diretivas comunitárias e vária legislação nacional de cada país que introduz custos elevados de contexto ambiental, a indústria transformadora europeia passou a ser tendencialmente abastecida por produções originárias de outros continentes a partir de jazigos de grandes dimensões cuja exploração beneficia de economias de escala muito significativas e menores custos de contexto. Todavia esse abastecimento não está isento de riscos, o que levou a CE a desenvolver em 2008-9 uma profunda reflexão que ficou exarada em dois importantes documentos: Iniciativa Matérias-Primas e Matérias-Primas Críticas para a EU, nos quais muitos leram que iria chegar uma onda de oportunidades e investimento para a indústria extrativa europeia.

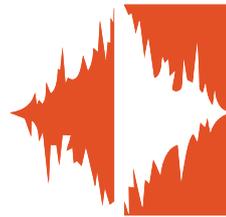
Entretanto passaram mais de seis anos sobre o lançamento dessas missivas da CE e tarda o aparecimento de novos projetos mineiros em Portugal, pese embora o significativo investimento privado realizado em prospeção e pesquisa. Mesmo os melhores indícios porventura já obtidos não foram ainda suficientes para sustentar o arranque de uma nova mina, não sendo alheia a este facto a indisponibilidade financeira da economia Portuguesa e a crónica inexperiência e incapacidade da banca nacional para lidar com o projeto mineiro.

O LNEG, consciente da importância de definir e prosseguir objetivos estratégicos de política mineira, tem vindo a alertar os sucessivos Governos para a necessidade de inserir investimento público nas GOP para acolher projetos institucionais de prospeção regional que visem novos alvos mineiros ocultos, localizados a maiores profundidades, procurando-os em zonas geológicas em que predominam espessuras consideráveis de metassedimentos e onde no passado foi revelada a existência de importantes reservas mineiras, de que se destacam as séries da Faixa Piritosa Ibérica e dos Xistos das Beiras.

O Governo reagiu positivamente a este desiderato e prepara de momento um programa de investimento para atualização de toda a cartografia geológica e de recursos, o qual inclui realização de campanhas de geoquímica e de geofísica nas regiões indicadas: na Faixa Piritosa Ibérica, cinturão metalífero de metais base (Cu, Zn, Pb), no qual o Estado, através do Serviço Geológico, fez investimentos no passado que levaram

a vários sucessos (Neves Corvo e Lagoa Salgada) e onde o LNEG mantém ligações a desenvolvimentos que decorrem atualmente sob a alçada de empresas, aportando conhecimento especializado, sendo sabido que mergulho desse horizonte geológico em profundidade para ocidente é propício a uma maior probabilidade para novas descobertas em profundidade no lado Português dessa faixa mineira; nos Xistos das Beiras onde existem espessuras de sedimentos existe potencial para albergar jazigos ocultos de dimensão considerável, como é o caso da Mina da Panasqueira, cuja prospeção, se bem que orientada por critérios geológicos, tem necessariamente de ser efetuada por métodos indiretos.

A Economia Portuguesa, no atual processo de recuperação, não deve prescindir do aproveitamento das vantagens comparativas de que dispõe. Não restam dúvidas de que os recursos minerais são uma fonte de riqueza primária que deve ser valorizada racionalmente em cada momento da história económica da sociedade. Compete às Revistas a divulgação da investigação científica e tecnológica institucional, como é exemplo a Revista de *Corrosão e Protecção de Materiais* do LNEG, desempenhando um papel muito importante na inovação e, sobretudo, na assessoria tecnológica às empresas.



# COPPER ELECTROLESS PLATING IN PRESENCE OF COBALT IONS USING HYPOPHOSPHITE AS REDUCTANT

<http://dx.medra.org/10.19228/j.cpm.2016.35.03>

J. I. Martins<sup>1,2,\*</sup>, M. C. Nunes<sup>1</sup> and P. B. Tavares<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Rua Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.

<sup>2</sup> Lab2PT, Instituto de Ciências Sociais, Universidade do Minho, Campus do Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal, [mcnunes@fe.up.pt](mailto:mcnunes@fe.up.pt)

<sup>3</sup> Centro de Química - Vila Real, ECVA, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5001-801 Vila Real, Portugal, [ptavares@utad.pt](mailto:ptavares@utad.pt)

\*A quem a correspondência deve ser dirigida, [jipm@fe.up.pt](mailto:jipm@fe.up.pt)

## ABSTRACT

The electroless copper plating using sodium hypophosphite as the reductant and sodium citrate as the chelating agent was studied by gravimetric and electrochemical measurements. The effects of temperature, pH, boric acid, citrate, hypophosphite, and cobalt catalyst concentration were evaluated.

The kinetics of the electroless copper deposition was interpreted on the basis of the dehydrogenation of the reductant, mixed potential theory, and in the ionic speciation of the bath.

Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis by energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction applied on surfaces show that the deposits are composed by binary (Cu-Co) and ternary alloys (Cu-Co-P), and that their morphology and crystallinity depends on cobalt and phosphorus content.

**Keywords:** *Electroless, Copper Plating, Sodium Hypophosphite, Ionic Speciation, Copper-Cobalt Alloys*

## DEPOSIÇÃO DE COBRE NÃO ELECTROLÍTICO NA PRESENÇA DE IÕES DE COBALTO UTILIZANDO O HIPOFOSFITO COMO REDUTOR

### RESUMO

O revestimento de cobre não electrolítico usando hipofosfito de sódio como redutor e o citrato de sódio como agente complexante foi estudado através de medições gravimétricas e electroquímicas. Avaliaram-se os efeitos da temperatura, pH, ácido bórico, citrato, hipofosfito e concentração do catalisador de cobalto.

A cinética de deposição de cobre não electrolítico foi interpretada na base da desidrogenação do redutor, teoria do potencial misto e na especiação iónica do banho.

A microscopia electrónica de varrimento, microanálise de raios X por espectroscopia de dispersão de energia e a difracção de raios-X aplicada nas superfícies mostram que os depósitos são constituídos por ligas binárias (Cu-Co) e ternárias (Cu-Co-P), e que a sua morfologia e cristalinidade depende do teor de cobalto e fósforo.

**Palavras-chave:** *Revestimento não Electrolítico, Deposição de Cobre, Hipofosfito de Sódio, Especiação Iónica, Ligas de Cobre-cobalto*

## 1. INTRODUCTION

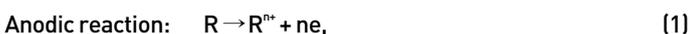
Copper electroless plating has been an important field in industry to produce articles for decorative and functional purposes, such as dielectrics [1], printed circuit boards [2], insulating substrates [3, 4] and patterns of complex geometry [5]. Autocatalytic metal plating on polymer substrates is particularly interesting on flexible and transparent device applications. The physicochemical properties of autocatalytic deposits of copper and nickel are closely dependent on the composition of the baths and respective operating conditions [6, 7]. Hence, the interest of researchers about the kinetic phenomena involved at the metal/solution interface in electroless plating systems [8-10].

Common electroless copper baths use i) formaldehyde [11], as the reducing (ii) sodium potassium tartrate (called as "Rochelle salt"), sodium malate, sodium citrate, triethanolamine (TEA), ethylenediamine (En), or ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), as complexing agents, (iii) boric acid, or succinic acid as a buffer, (iv) sulfur-containing compounds (sulfite, thiosulfates, sulfates), nitrogen-containing compounds (tetracyanoethylene, cyanides, pyridines, 2,2'-pyridil), or sulfur- and nitrogen-containing compounds (cysteines, cystines, diethyldithiocarbamates, thiosemicarbazide, thiourea) as stabilizers, and (v) cyanide or propionitrile, as additives for accelerating the reaction.

Formaldehyde baths produces high quality copper with excellent electrical and mechanical properties at low-cost and widely available. However, formaldehyde has been listed recently as a hazardous material. Therefore, many researchers have sought other electroless copper solutions using nonformaldehyde reducing agents such as sodium hypophosphite [12, 13], dimethylamine borane (DMBA) [14, 15], hydrazine [16], glyoxylic acid [17], Co(II) [18], Fe(II) [19], sodium bisulphite and sodium thiosulfate [20]. Among them, the coating process based on hypophosphite has been the subject of enough research because of its safety, low price, good bath stability, and relatively easy to control plating conditions. However, the hypophosphite-based electroless copper plating process is difficult since copper does not catalyze the oxidation of hypophosphite. One approach to perform the oxidation of the reducing agent is to add cobalt [21] or nickel [22] ions to the bath, since cobalt and nickel catalyze the oxidation of hypophosphite.

The use of complexing agents in the baths aims to control the effective availability of copper ion in the desired cathodic reaction. The stability of the bath, grain size and the composition of the binary Cu-Co or ternary Cu-Co-P alloys depend on the ionic speciation of the solution, i.e., the resulting complexes of copper ion and the ligand. The coordination numbers of copper complexes are six or four, and their geometric forms are octahedral and tetrahedral or square planar, respectively. However, on the structural perspective, it is difficult to distinguish between these three structures [23, 24].

A chemical displacement process requires that the solid side of the interface is not equipotential. Thus, there may be the occurrence of a redox couple associated with the oxidation of a reductant (R) on the anodic areas and the reduction of metallic ions ( $M^{n+}$ ) on the cathodic areas.



After soaking the solid surface in the electroless bath closes the electrochemical circuit, and the phenomena of polarization in the

cathodic and anodic areas impose opposite signal overpotentials ( $\eta$ ). In the absence of an ohmic drop in steady state, the surface is practically equipotential, i.e., works under the mixed potential ( $E_{MP}$ ).

$$\text{Anodic overpotential: } \eta_R = E_{MP} - E_R \quad (3)$$

$$\text{Cathodic overpotential: } \eta_M = E_{MP} - E_M \quad (4)$$

According to the Wagner-Traud postulate [25], the plating rate  $i_p$  is given by,

$$i_p = \sum_{j=1}^n i_{Rj} = \left| \sum_{j=1}^n i_{Mj} \right| \quad (5)$$

where  $i_{Rj}$  and  $i_{Mj}$  are the anodic and cathodic partial currents of the reactions in plating system.

The cathodic and anodic phenomena, in the absence of convection, will be interpreted as exclusively being controlled by diffusion or activation.

In diffusional control the current is independent of potential and takes the form [26]:

$$i = \frac{nFAD(C^b - C^s)}{\delta} \quad (6)$$

where  $D$  is the diffusion coefficient,  $\delta$  the diffusion layer thickness,  $A$  the area of the sample,  $n$  the number of electrons,  $F$  the Faraday constant, and  $C^b$  and  $C^s$  the concentrations of the electroactive species, respectively, in the bulk solution and on the surface.

If the concentration of the electroactive species on the metal interface is null, the expression (6) takes the form of so-called limiting current:

$$i_L = \frac{nFADC^b}{\delta} \quad (7)$$

When the electrochemical phenomena are controlled by activation under strong field, the current is related exponentially to the overpotential by Tafel equation:

$$i = i^0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta}\right) \quad (8)$$

where  $i^0$  and  $\beta$  are the Tafel parameters.

The mixed potential on the solid surface therefore depends on the type of control established in the system. Thus, in a system where cathodic and anodic reactions are under diffusion and activation control, respectively, the surface potential is:

$$E_{MP} = E_R^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_R^b + \beta_R \ln \frac{nFAD_M C_M^b}{\delta} - \beta_R \ln i_R^0 \quad (9)$$

In the case in which the cathodic reaction is controlled by activation and anodic reaction by diffusion, the surface potential is then:

$$E_{MP} = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_M^b + \beta_M \ln \frac{nFAD_R C_R^b}{\delta} + \beta_M \ln i_M^0 \quad (10)$$

The goal of this work is to study the kinetics, morphology and crystallinity of copper-cobalt alloys from electroless process with hypophosphite as reductant.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Chemicals and solutions

The standard bath solution consists of 0.024 M copper sulphate ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), 0.27 M sodium hypophosphite ( $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ), 0.052 M

sodium citrate ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 0.50 M boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), and 0.004 M cobalt sulphate ( $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), pH was adjusted to 10.0 with sodium hydroxide or sulphuric acid, and temperature 65 °C. All chemicals were reagent grade, and deionized water was used to prepare the solutions.

## 2.2. Plating procedure

A volume of 80 mL plating bath was placed in a four-neck Pyrex Quickfit vessel 120 mL capacity with a heating jacket. The temperature was controlled with accuracy  $\pm 0.5$  °C, and a spiral condenser was placed to maintain the atmospheric pressure and eliminate the water losses. The volume of the bath was considered to be enough to guarantee a system in steady state during 30 minutes of deposition. The alkalinity of the solutions was evaluated with accuracy  $\pm 0.02$  pH units using a Cryson 2002 apparatus.

Aluminium (99 %) sheets ( $1.5 \times 1.0 \times 0.3 \text{ cm}^3$ ) placed in a glass support were used as a substrate for deposits of Cu-Co alloys. The samples prior to be suspended into the plating solution were pre-treated according to the following operative sequence: clean-up with acetone; alkaline degreasing ( $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ,  $8 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $T = 80$  °C,  $t = 2-4$  min); acid pickling ( $\text{HNO}_3$  50 % v/v,  $T = 40$  °C,  $t = 2$  min); and washing with deionized water.

Metal deposition rate was determined by weight change of initial aluminium boards to the end plating process, after appropriate rinsing, immersion in ketone, and drying. The aluminum content in the end of the tests was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) using a Perkin Elmer Model 5100PC for possible correction of these measures.

## 2.3. Electrochemical procedures

The electrochemical experiments were performed in one-compartment cell with three electrodes connected to Autolab model PGSTAT20 potentiost/galvanostat with pilot integration controlled by GPES 4.4 software. The working electrode rod (1 cm diameter) was aluminium, copper or cobalt 99 %. The electrodes were mechanically polished with abrasive paper (1200-grade) and rinsed with water before each electrochemical experiment. Platinum was used as auxiliary electrode, and potentials were measured versus an Ag/AgCl (1.0 M KCl) or SCE reference electrode.

## 2.4. Microscopy, spectroscopy and X-ray diffraction analysis

The scanning electron microscopy (SEM) images and the analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were made with a FEI Quanta 400FEG, fitted with an EDAX Genesis X4M micro analysis probe, in CEMUP.

The X-ray diffraction patterns were acquired on ABS samples with copper deposits obtained at different  $[\text{Co}^{2+}]_{\text{total}} / [(\text{Co}^{2+} + \text{Cu}^{2+})]_{\text{total}}$  mole ratio in the solutions, and also at different temperatures for the standard bath composition.

ABS [polybutadiene block grafted by styrene acrylonitrile copolymer] samples were subjected to a pretreatment before the metallization process, according to the following procedure: 1) degreasing in alkaline solution -  $20 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$  +  $10 \text{ g L}^{-1}$  sodium gluconate +  $30 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_3\text{PO}_4$  +  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  sodium dodecyl (ester) sulfate, at 65 °C with stirring for 10 min; 2) washing in water at 65 °C with stirring for 5 min; 3) etching with chromic solution to provide hydrophilic and micro-roughened surface -  $375-425 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{CrO}_4$  +  $180-220 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (98 %), at 65-70 °C with stirring for 12-15 min; 4) washing with water at 25 °C with stirring for 6 min; 5) conversion of Cr (VI) to Cr (III) in  $30 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHSO}_3$  solution, at 25°C with stirring

for 2-3 min; 6) washing in water at 25° C with stirring for 4 min; 7) pre-activation in HCl (30 %) solution with stirring at 25 °C for 4 min; 8) sensitization in  $10 \text{ g L}^{-1} \text{ SnCl}_2$  +  $60 \text{ mL L}^{-1} \text{ HCl}$  (37 %), at 30-32 °C with moderate stirring for 5 min; 9) washing with water at 25 °C with moderate stirring for 1-2 min; 10) activation to produce catalytic sites that will enable chemical deposition of nickel or copper in  $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ PdCl}_2$  +  $20 \text{ mL L}^{-1} \text{ HCl}$  (37 %) at 40 °C for 5 min; 11) washing with water at 25 °C with moderate agitation for 4 min; 12) post activation or acceleration in a  $50 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (98 %) at 25 °C with moderate stirring for 2-4 min; 13) washing in water at 25 °C with moderate stirring for 4 min.

The X-ray diffraction (XRD) spectra was carried out in a PANalytical X'Pert Pro MPD equipped with a X'Celerator detector and secondary monochromator (Cu  $K\alpha = 0.154 \text{ nm}$ , 40 kV, 30 mA; data recorded with 0.017 step size, 100 s/step). The species identification was performed through the HighScore Plus software with the ICDD database. Rietveld refinement with PowderCell software (CCP14, Federal Institute for Materials Research and Testing) was used to calculate lattice parameters and crystallite size from the XRD diffraction patterns.

The content of copper, cobalt and phosphorus inside the deposit was determined directly on the coating by SEM/EDS, and also by AA after dissolving the same in nitric acid solution.

## 3. CHEMICAL MODEL TO COPPER PLATING SYSTEM

The chemical model [22] proposed for the determination of the composition of the copper plating solutions, twenty five species, includes nineteen correlations, equations (11) to (29) listed in Table 1, and the following material and charge balances:

$$\text{Citrate: } C_1 = X_1 + X_5 + X_6 + X_7 + X_{12} + X_{13} + X_{14} + X_{15} \quad (30)$$

$$\text{Boric acid: } C_2 = X_8 + X_9 + X_{10} + X_{11} \quad (31)$$

$$\text{Hypophosphite: } C_3 = X_{24} + X_{25} \quad (32)$$

$$\text{Copper: } C_4 = X_3 + X_{12} + X_{14} + X_{20} + X_{21} + X_{22} + X_{23} \quad (33)$$

$$\text{Cobalt: } C_5 = X_4 + X_{13} + X_{15} + X_{17} + X_{18} + X_{19} \quad (34)$$

$$\text{Charge balance: } 3C_1 + C_3 + X_2 + 2X_3 + 2X_4 + X_{17} + X_{20} = 3X_1 + 2X_5 + X_6 + 3X_8 + 2X_9 + X_{10} + X_{14} + X_{15} + X_{16} + X_{19} + 2X_{23} + X_{22} + 2C_4 + 2C_5 \quad (35)$$

When adjusting the pH with NaOH, the concentration of sodium ion is taken into account in equation (35).

The activity coefficients of the ionic species necessary for to know the factors  $G_i$ , Table 1, were calculated from the modified Debye-Hückel equation utilizing the modifications proposed by Robinson and Guggenheim and Bates [27]:

$$-\frac{\log f_i}{z_i^2} = \left[ \frac{0.511\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} - 0.2I \right] \quad (36)$$

where  $z_i$  is the charge of the ion, and  $I$  the ionic strength calculated by the following equation:

$$I = \sum_{j=1}^n X_j z_j^2 \quad (37)$$

**Table 1** - Chemical equilibrium in copper plating solutions.

Reaction	Notation	Equilibrium Constant
$\text{HCit}^{2-} = \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+$ equation (11)	$X_1 = \text{Cit}^{3-}; X_2 = \text{H}^+; X_5 = \text{HCit}^{2-}$	$K_1 = G_1 X_2 X_5 / X_1$ $\text{p}K_1 = 6.40$ [27]
$\text{H}_2\text{Cit}^- = \text{HCit}^{2-} + \text{H}^+$ equation (12)	$X_6 = \text{H}_2\text{Cit}^-$	$K_2 = G_2 X_5 X_6 / X_1$ $\text{p}K_2 = 4.76$ [27]
$\text{H}_3\text{Cit} = \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}^+$ equation (13)	$X_7 = \text{H}_3\text{Cit}$	$K_3 = G_3 X_5 X_7 / X_1$ $\text{p}K_3 = 3.13$ [27]
$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$ equation (14)	$X_{24} = \text{H}_2\text{PO}_4^-; X_{25} = \text{H}_3\text{PO}_4$	$K_4 = G_4 X_{24} X_{25} / X_{25}$ $\text{p}K_4 = 1.10$ [27]
$\text{HBO}_3^{2-} = \text{BO}_3^{3-} + \text{H}^+$ equation (15)	$X_8 = \text{BO}_3^{3-}; X_9 = \text{HBO}_3^{2-}$	$K_5 = G_5 X_8 X_9 / X_9$ $\text{p}K_5 = 13.80$ [27]
$\text{H}_2\text{BO}_3^- = \text{HBO}_3^{2-} + \text{H}^+$ equation (16)	$X_{10} = \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$K_6 = G_6 X_9 X_{10} / X_{10}$ $\text{p}K_6 = 12.74$ [27]
$\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$ equation (17)	$X_{11} = \text{H}_3\text{BO}_3$	$K_7 = G_7 X_{10} X_{11} / X_{11}$ $\text{p}K_7 = 9.24$ [27]
$\text{Cu}^{2+} + \text{HCit}^{2-} = \text{CuHCit}$ equation (18)	$X_3 = \text{Cu}^{2+}; X_{12} = \text{CuHCit}$	$K_8 = G_8 X_3 X_{12} / X_3 X_5$ $\log K_8 = 9.80$ [28]
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cit}^{3-} = \text{CuCit}^-$ equation (19)	$X_{14} = \text{CuCit}^-$	$K_9 = G_9 X_{14} / X_3 X_1$ $\log K_9 = 5.90$ [28]
$\text{Co}^{2+} + \text{HCit}^{2-} = \text{CoHCit}$ equation (20)	$X_6 = \text{Co}^{2+}; X_{13} = \text{CoHCit}$	$K_{10} = G_{10} X_6 X_{13} / X_6 X_5$ $\log K_{10} = 10.44$ [29]
$\text{Co}^{2+} + \text{Cit}^{3-} = \text{CoCit}^-$ equation (21)	$X_{15} = \text{CoCit}^-$	$K_{11} = G_{11} X_{15} / X_6 X_1$ $\log K_{11} = 6.19$ [29]
$\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}^+$ equation (22)	$X_{16} = \text{OH}^-$	$K_{12} = G_{12} X_{16}$ $\text{p}K_{12} = 14.00$ [27]
$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CuOH}^+$ equation (23)	$X_3 = \text{Cu}^{2+}; X_{20} = \text{CuOH}^+$	$K_{13} = G_{13} X_{20} / X_3 X_{16}$ $\log K_{13} = 7.00$ [27]
$\text{CuOH}^+ + \text{OH}^- = \text{Cu(OH)}_2$ equation (24)	$X_{21} = \text{Cu(OH)}_2$	$K_{14} = G_{14} X_{21} / X_{20} X_{16}$ $\log K_{14} = 6.68$ [27]
$\text{Cu(OH)}_2 + \text{OH}^- = \text{Cu(OH)}_3^-$ equation (25)	$X_{22} = \text{Cu(OH)}_3^-$	$K_{15} = G_{15} X_{22} / X_{21} X_{16}$ $\log K_{15} = 3.32$ [27]
$\text{Cu(OH)}_3^- + \text{OH}^- = \text{Cu(OH)}_4^{2-}$ equation (26)	$X_{23} = \text{Cu(OH)}_4^{2-}$	$K_{16} = G_{16} X_{23} / X_{22} X_{16}$ $\log K_{16} = 1.50$ [27]
$\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CoOH}^+$ equation (27)	$X_6 = \text{Co}^{2+}; X_{17} = \text{CoOH}^+$	$K_{17} = G_{17} X_{17} / X_6 X_{16}$ $\log K_{17} = 4.30$ [30]
$\text{CoOH}^+ + \text{OH}^- = \text{Co(OH)}_2$ equation (28)	$X_{18} = \text{Co(OH)}_2$	$K_{18} = G_{18} X_{18} / X_{17} X_{16}$ $\log K_{18} = 4.10$ [30]
$\text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^- = \text{Co(OH)}_3^-$ equation (29)	$X_{19} = \text{Co(OH)}_3^-$	$K_{19} = G_{19} X_{19} / X_{18} X_{16}$ $\log K_{19} = 1.30$ [30]

Symbols:  $X_i$  = molar fraction of species  $i$ ;  $G_i$  = factor relating the activity coefficient of the ionic species.

The numerical solution of the equations proposed for the chemical model has been obtained by the Newton-Raphson method [31]. In this model the cobalt and copper are distributed among ionic free form, citrate complexes and hydroxide complexes. Assuming that at the solution/metal interface the cathodic reaction related to metal deposition is a function of the respective positive ionic species in the bath,  $[\text{Cu}^{2+}]$ ,  $[\text{CuOH}^+]$ ,  $[\text{Co}^{2+}]$  and  $[\text{CoOH}^+]$ , we will consider the sum of all these concentrations to interpret the kinetics data.

$$\Sigma_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] = X_3 + X_{20} \quad (38)$$

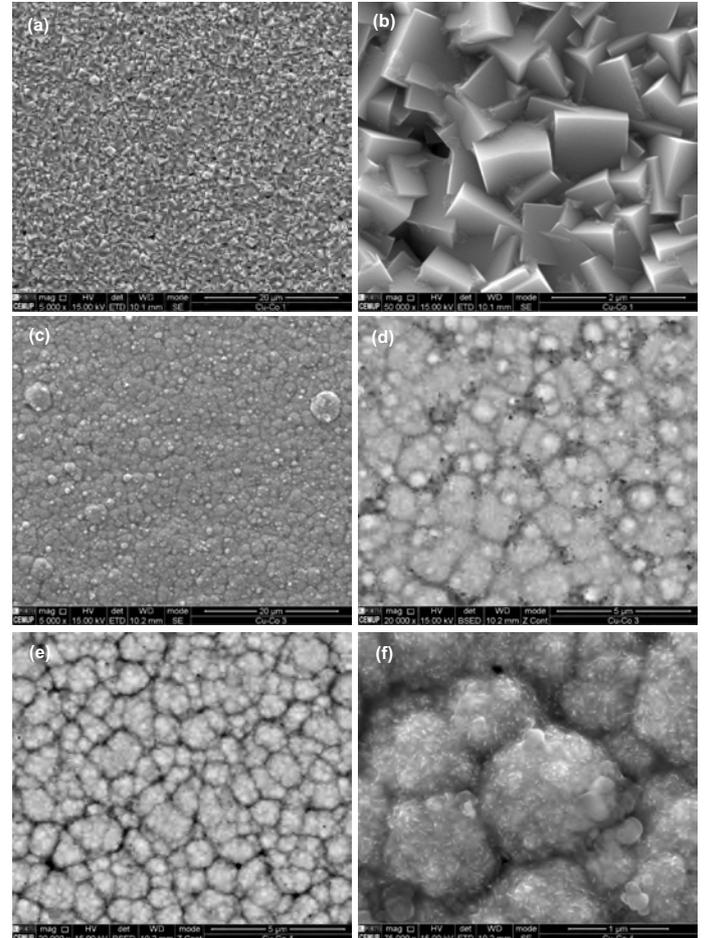
$$\Sigma_{\text{Co}} = [\text{Co}^{2+}] + [\text{CoOH}^+] = X_6 + X_{17} \quad (39)$$

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1. Morphology and crystallinity

The morphology varies significantly with operating conditions, particularly with the  $[\text{Co}^{2+}]_{\text{total}} / [(\text{Co}^{2+} + \text{Cu}^{2+})_{\text{total}}]$  mole ratio in the solutions, i.e., the metallic ratio of catalyst (MRC). Fig. 1(a) and 1(b) for MRC = 0.111 (Co1) shows a uniform cubic crystalline structure, as well as for MRC equal to 0.238 (Co2) with a grain size between 0.4  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$ . Increasing MRC to 0.500 (Co3) and 0.750 (Co4) the structure changes completely and appears a uniform globular structure (Fig. 1(c)), such as a cauliflower-like of particles with an average size of 10-30 nm (Fig. 1(d) and 1(e)) to form larger clusters

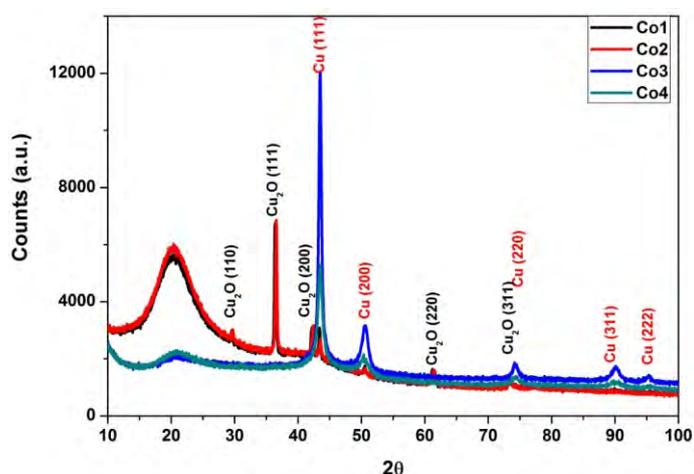
of about 0.7-1.0  $\mu\text{m}$ , Fig. 1(f)), which seems a loss in the crystallinity. Samples Co1, Co2, Co3 and Co4 showed phosphorus weight percentage, respectively, 0.32, 0.43, 1.37 and 2.23 % and the cobalt content 4.42, 5.93, 12.11 and 17.66 %. The deposits with the highest phosphorus (Fig.1(d) and 1(e)) content display some holes related to hydrogen evolution.



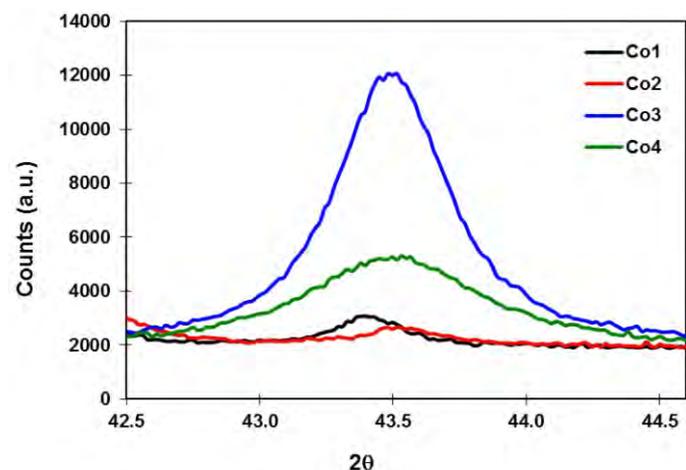
**Fig. 1** - SEM micrographs of copper deposits from standard solution with the following alterations: a), b)  $[\text{CoSO}_4] = 0.005$  M and  $[\text{CuSO}_4] = 0.040$  M, MRC = 0.111; c), d)  $[\text{CoSO}_4] = 0.020$  M and  $[\text{CuSO}_4] = 0.020$  M, MRC = 0.500; e), f)  $[\text{CoSO}_4] = 0.030$  M and  $[\text{CuSO}_4] = 0.010$  M, MRC = 0.750.

The XRD patterns of the copper films obtained for different MRC in the bath, Fig. 2, show peaks at  $2\theta = 29.8^\circ$  (110),  $36.6^\circ$  (111),  $42.3^\circ$  (200),  $61.4^\circ$  (220), and  $73.5^\circ$  (311), which according to the standard powder diffraction card of JCPDS [32] have been attributed to cuprous oxide (lattice parameter  $a = 4.288 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ), and at  $2\theta = 43.5^\circ$  (111),  $50.6^\circ$  (200),  $74.2^\circ$  (220),  $90.0^\circ$  (311) and  $95.3^\circ$  (222) attributed to copper (lattice parameter  $a = 3.621 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ). The characteristic reflections of the hexagonal cobalt structure could not be found. The magnification of the copper peak (111), Fig. 3, presents a deviation of its position from the Co1 sample to the Co4 sample with a slight increase in the lattice parameter (3.620 to 3.622  $\text{ \AA}$ ). The crystallite sizes, determined by the Williamson-Hall plot, are in the range of  $25 \pm 5$  nm for samples Co1 and Co2,  $14 \pm 3$  nm for sample Co3 and  $10 \pm 2$  nm for sample Co4. According to constitutional phase diagram [33] copper-cobalt alloys constitute mixtures of virtually pure components, but the mutual solubility of the components in solid state is only 1 % w/w. We consider that the cobalt substitutes the copper in the face-centered cubic lattice, thus pointing substitutional solid solutions, as has been already claimed by Povetkin and Devyatkova [34]. The broad peak at around 20 deg is

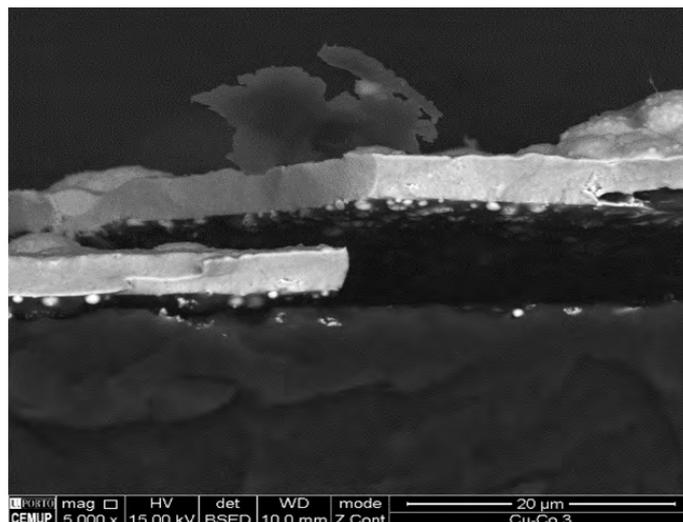
related to ABS substratum [35]. The difference in the intensity of the peaks is related to the thickness of the copper plating. The observation of the section of the sample Co3 cracked after being immersed in liquid nitrogen, shows a thickness of the order of 3 microns, Fig. 4. This finding confirms the intensity of the peaks observed in samples Co1 and Co2 to  $2\theta \cong 20^\circ$  given the EDS depth of field. The detected cuprous oxide particularly on samples Co1 and Co2 comes from their surface oxidation [36] occurred in the time interval that has elapsed between their acquisition and analysis by X-ray diffraction. The X-ray diffraction results show that the Cu-Co-P alloys retain their crystallinity for phosphorus until at least 2% (MRC = 0.75). In the case of Cu-Ni-P alloys for MRC = 0.75 the phosphorus content is about 3 times higher, and these alloys become amorphous for phosphorus content higher than 8.7 % [22].



**Fig. 2** – XRD patterns of the Cu-Co-P alloys for different ratios between  $[CoSO_4]$  and  $[(CuSO_4) + [CoSO_4]]$ , MRC: a) Co1, MRC = 0.111; b) Co2, MRC = 0.238; c) Co3, MRC = 0.500; Co4, MRC = 0.750.



**Fig. 3** – Magnification of the (111) copper peak showing the deviation of the peak position in sample Co1 to higher d space value (lower  $2\theta$ ), possible due to the formation of a solid solution with cobalt.



**Fig. 4** – SEM micrograph of the cross section of copper film deposited in the ABS for the sample Co3.

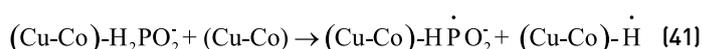
#### 4.2. Effect of electroless plating time

The thermodynamic and kinetic feasibility of the electroless process requires the adsorption of hypophosphite on the substrate surface and the breaking of P-H bond, in order to promote its oxidation. The materials able to do this interaction are the so-called catalytic materials, such as nickel, cobalt, gold, and palladium [37]. In the case of aluminum substrate, the cobalt deposition is initiated by galvanic displacement giving rise to the catalytic surface on which, thereafter, the Cu-Co electroless deposit develops. It is obvious that in this early stage of the process there is also a chemical shift of copper.

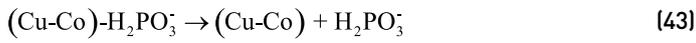
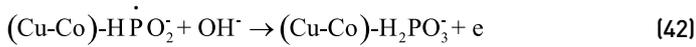
The tests with the standard composition of the bath shows that the thickness of the deposits increases linearly with time over 60 minutes. This means that the solution composition is not significantly affected during this time interval, i.e., there is no interference of composition on the phenomena of charge transfer at the solution-metal interface for anodic and cathodic areas. The average cobalt content in deposits is around 4.5 % and the phosphorus 0.2-0.3 % for time interval between 20 and 60 minutes. Therefore, all the trials have been performed during 30 minutes.

#### 4.3. Effect of cobalt catalyst

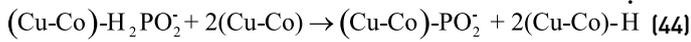
Figure 5 shows the effect of formal concentration of catalyst on the deposition rate and coating composition. There is an increase in overall rate with increasing cobalt content in deposit while the phosphorus remains practically constant. The  $\Sigma_{Co}$  profile increases with the catalyst concentration which justifies the increase in percentage of cobalt in the deposit, and therefore of the catalytic centers responsible for the oxidation of hypophosphite. The dependence of the reaction rate with the proportion of cobalt is less pronounced from  $0.003 \text{ mol L}^{-1}$ , which is associated with the alloy composition. It is concluded that the reaction is controlled electrochemically. In terms of mechanism and designating the active centers by  $[Cu-Co]$ , the controlling step of hypophosphite oxidation passes by dehydrogenation on the surface with the formation of a radical [9, 38],



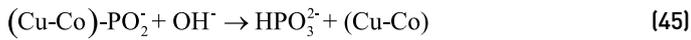
converted immediately into phosphite according to the reaction:



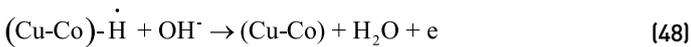
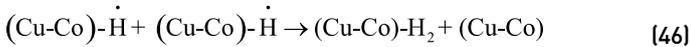
In line with Gutzeit [39] the hypophosphite dehydrogenation passes through the formation of metaphosphite anion,



followed by the formation of phosphite according to:



The atomic hydrogen may be recombined in molecular hydrogen or be oxidized to water.



The cathodic reaction will be:



**Table 2** - Influence of pH on deposition rate, ionic speciation of positive copper ions, and alloy composition, for standard bath composition.

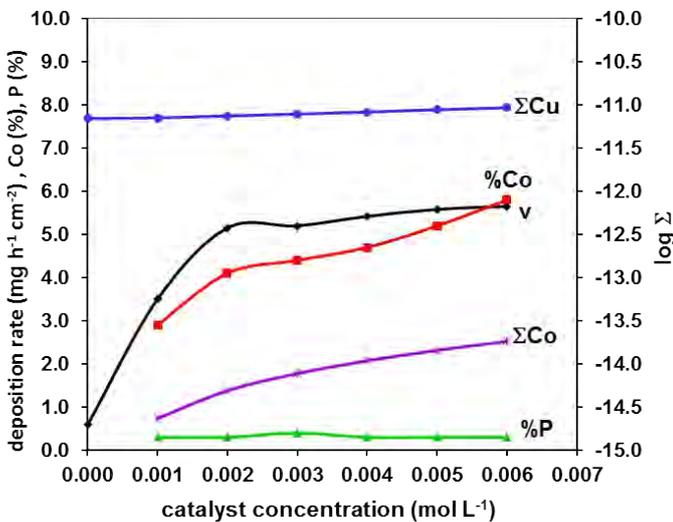
Variable	pH				
	9.5	10.0	10.5	11.0	11.5
$v / \text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$	4.1	5.4	6.13	7.3	7.6
$\Sigma_{\text{Cu}} / \text{mol L}^{-1}$	$1.6 \times 10^{-11}$	$3.3 \times 10^{-11}$	$6.0 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^{-10}$	$2.4 \times 10^{-10}$
Co / %	5.5	4.7	4.3	4.1	3.8
P / %	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2

#### 4.5. Effect of hypophosphite

Figure 6 shows a linear dependence between the concentration of the reductant and the deposition rate. Nevertheless, for higher reducing agent concentrations of 0.6 M the global reaction rate tends to a plateau indicative of a diffusional control for cathodic reaction:  $v = 8.3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ;  $\Sigma_{\text{Cu}} = 2.1 \times 10^{-11} \text{ M}$ ;  $\Sigma_{\text{Co}} = 3.1 \times 10^{-14} \text{ M}$ ; and Cu-4.60Co-0.30P composition alloy. Considering the Faraday equation and alloy composition, the limiting current density for copper deposition is  $j_L(\text{Cu}) = 6.7 \text{ mA cm}^{-2}$ . The surplus negative charge in the substrate will be consumed in the hydrogen evolution.



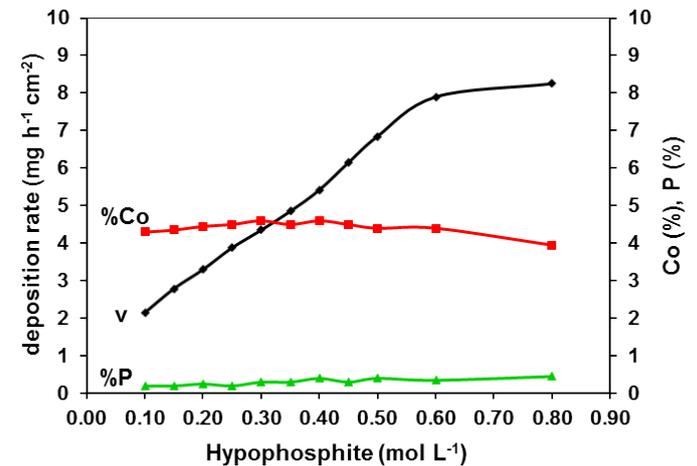
The voltammograms obtained from cyclic voltammetry performed on cobalt electrode show that the oxidation of hypophosphite for the pH between 10.0 and 10.5 is in the range of -0.65 to -0.75 V vs. Ag/AgCl, which agree well with the results of Ohno et al [37].



**Fig. 5** - Influence of catalyst concentration on deposition rate, ionic speciation of copper and cobalt positive ions, and alloy composition, for standard bath composition.

#### 4.4. Effect of pH

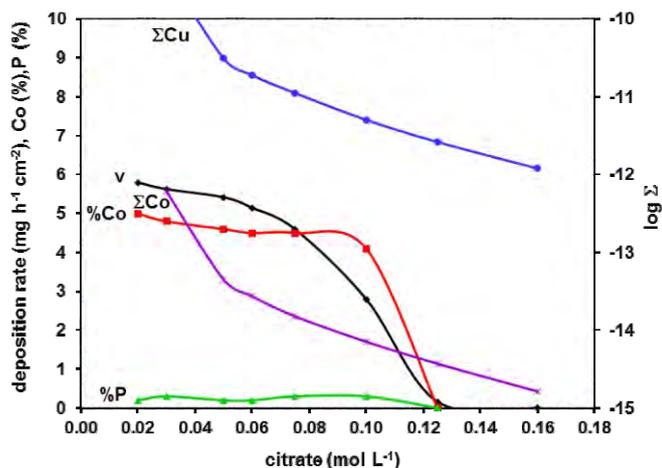
Table 2 shows that the reaction rate increases with pH, an effect of concentration on the step of hypophosphite oxidation, equations (42) or (45). The alkalinity decreases the concentration of solvated species  $\text{Cu}^{2+}$  and increase the  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  concentration, an effect of ionic distribution in the bath composition. However, as the  $\Sigma_{\text{Cu}}$  concentration of the reaction rate increases with the pH range despite the little reduction in cobalt content in the alloy, it must be admitted that the deposition rate depends on all positive ions in solution. Thus, removal of the hydroxyl ion in the metallic complexes takes place simultaneously with the step of charge transfer.



**Fig. 6** - Influence of hypophosphite concentration on deposition rate and alloy composition, for standard bath composition.

#### 4.6. Effect of citrate

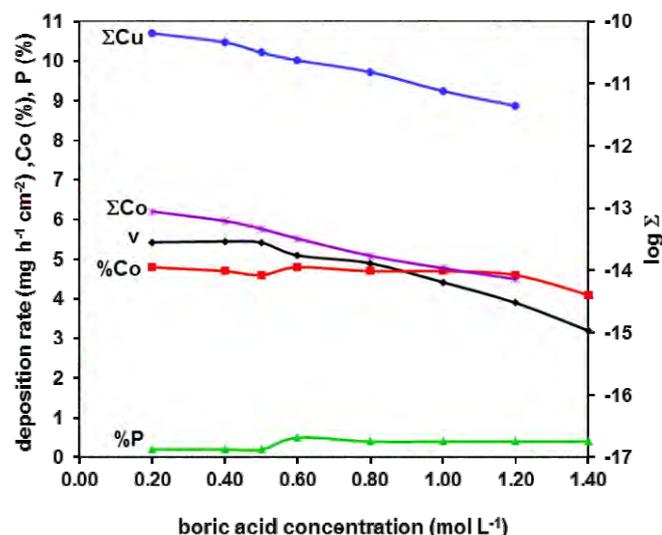
The observation of Fig.7 shows that the deposition rate decreases for citrate concentrations higher than 0.05 M in spite of the cobalt and phosphorus content remain practically constant, respectively, 4.6 % and 0.3 %. This behavior is explained by a speciation effect of citrate on the positive metallic ions in solution, i.e., in reducing  $\Sigma_{\text{Cu}}$  and  $\Sigma_{\text{Co}}$  concentrations. Thus, in those situations the system is operating under cathodic diffusional control.



**Fig. 7** - Influence of citrate concentration on deposition rate, ionic speciation of copper and cobalt positive ions, and alloy composition, for standard bath composition.

#### 4.7. Effect of boric acid

The influence of boric acid on the deposition rate is synthesised in Fig. 8. The results allow saying that the buffering action is manifested in the ionic speciation of the bath. The deposition rate decreases with the concentration of boric acid due to decreasing concentrations of  $\Sigma_{Cu}$  and  $\Sigma_{Co}$ , which is consistent with the analysis made for the citrate. Eventually some specific action of the buffer on the substrate surface may also occur [10, 40].

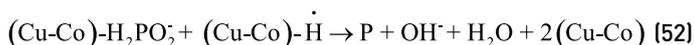


**Fig. 8** - Influence of boric acid on deposition rate, ionic speciation of copper and cobalt positive ions, and alloy composition, for standard bath composition.

#### 4.8. Effect of concentration ratio between $[CoSO_4]$ and $[CuSO_4] + [CoSO_4]$

Figure 9 shows that increasing the mole fraction of cobalt in the bath decreases the overall deposition rate. This negative effect is in agreement with the information contained therein: decrease of  $\Sigma_{Cu}$ , increase of  $\Sigma_{Co}$ , and increasing contents of Co and phosphorus in the coating.

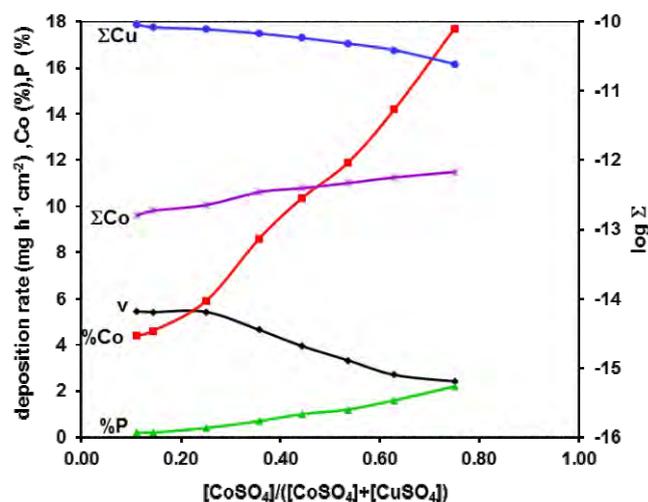
Experimentally, it has been found that increased cobalt content in the bath promotes the release of hydrogen and the co-deposition of phosphorus according to the following reaction:



This reaction indicates that alkalinity reduces the content of phosphorus in the deposit in agreement with the results already discussed for pH.

The equilibrium phase diagrams of Co-P or Cu-P exhibit basically no solid solubility of phosphorus in cobalt or copper at ambient temperatures [33, 41]. The alloy is mainly pure copper,  $\alpha$ -(Cu-Co) phase, and the possible intermetallic  $Co_2P$  and  $Cu_3P$  [42-44]. The increase of phosphorus content until 2% with the increase of MRC is responsible by appearing of a microcrystallinity.

Despite the decrease in  $\Sigma_{Cu}$ , but given that  $\Sigma_{Co}$  increases as well as the cobalt content in the deposit with MRC value, the decrease in deposition rate may be explained with the reduction in the active centers on surface due the presence of phosphorus atoms or the activation energy to promote the oxidation of hypophosphite on cobalt catalyst.



**Fig. 9** - Influence of ratio between the catalyst and the amount of the catalyst plus metal, on deposition rate, ionic speciation of copper and cobalt positive ions, and alloy composition, for standard bath composition.

#### 4.9. Effect of temperature

Table 3 shows the effect of temperature on the global deposition rate. The analyses of these results according to Arrhenius equation reveals activation energy of 51.4 kJ mol<sup>-1</sup>. This system is under electrochemical control, i.e., the anodic reaction is controlled by activation energy of the hypophosphite on the copper-cobalt alloys, which matches with the analysis performed for the MRC effect.

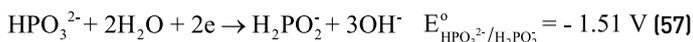
**Table 3** - Effect of bath (standard composition with  $[Co^{2+}] = 2 \times 10^{-3}$  M) temperature on the deposition rate, and on cobalt and phosphorus content in the films.

Temperature [°C] →	40	55	60	65	70	75	80	85
$v$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	1.1	3.3	4.5	5.2	7.1	7.7	8.5	9.6
% Co	3.1	3.7	3.8	4.6	4.4	4.5	4.7	4.5
% P	0.5	0.3	0.4	0.3	0.3	0.5	0.4	0.5

#### 4.10. Potential of electroless deposition

Monitoring the potential of aluminum substratum (Fig. 10), through the copper-cobalt alloy deposition from standard composition of the bath, proved the existence of three stages: 1) At first, the negative potential associated with the aluminum solubilization increases sharply to a maximum, which is associated with the deposition of copper and cobalt by chemical shift; 2)

Second, there is again a potential return to more negative values but less steeply than in the first stage to a minimum value, i.e., polarization phenomena, and at this stage the metal deposition derives from the oxidation of hypophosphite; 3) In the third step the potential remains constant, around  $-1.028$  V vs SCE, and corresponds to the mixed potential. Li and Kohl [45] have observed that the steady OCP for copper deposition from a similar bath composition using nickel as catalyst is between  $-0.981$  and  $-1.064$  V vs SCE, and Martins *et al* [22]  $-0.997$  V vs Ag/AgCl (1.0 M KCl). It should be noted that for the sample without catalyst in the bath, MRC = 0, takes place solely the first stage of deposition, i.e., no growth of the deposit. According to the electrochemistry, the standard reduction potential of copper, cobalt, phosphite and hypophosphite are shown as follows [46]:



To estimate the theoretical open circuit potential for the above reactions it has been considered that standard potential is a linear function of temperature.

$$E_T^{\circ} = E_{298}^{\circ} + (T-298.15) \left( \frac{dE^{\circ}}{dT} \right)_{298} \quad (58)$$

According to the results of the effect of time on plating rate for the standard bath composition we can say that the system is under steady-state, i.e., both bath and alloy composition are practically constant. Then, taking into account the ionic speciation of the standard bath composition ( $[\text{Cu}^{2+}] = 5.6 \times 10^{-14}$  M;  $[\text{Co}^{2+}] = 7.4 \times 10^{-15}$  M;  $[\text{H}_2\text{PO}_2^{-}] = 0.27$  M; pH = 10) and supposing a concentration of phosphide ion around  $10^{-20}$  M, it was obtained the following open circuit potentials for the above described reactions:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^* = -0.061 \text{ V}; \quad E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^* = -0.590 \text{ V}; \quad E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^* = -0.708 \text{ V};$$

$$E_{\text{H}_2\text{PO}_2^{-}/\text{P}}^* = -1.486 \text{ V}; \quad E_{\text{HPO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_2^{-}}^* = -1.729 \text{ V};$$

Assuming the validity of the mixed potential theory for electroless copper deposition, it is sketched in Fig.11 the respective Evans diagram. Clearly, the deposition of phosphorus cannot be explained by the electrode reaction (56), since its open circuit potential is lower than the deposition potential at which the system operates. Thus, reaction (52) is more consistent, i.e., the formation of phosphorus from a radical reaction: the hydrogen radical in the active centers of the Cu-Co interacts with hypophosphite and promotes the alloying of P into Cu-Co.

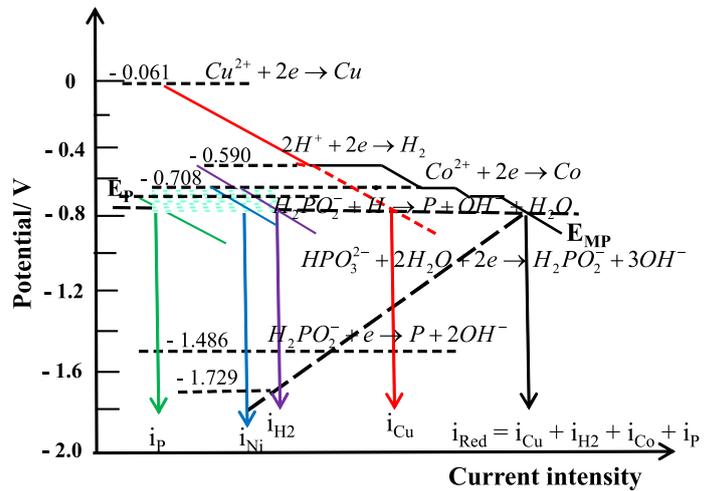


Fig. 11 - Sketch of Evans diagram for the electrode reactions in the electroless copper plating system according to the theory of mixed potential.

## 5. CONCLUSIONS

A chemical model based on reversible reactions has been established to determine ionic speciation into electroless copper plating baths. The values of  $\Sigma_{\text{Cu}}$  and  $\Sigma_{\text{Co}}$ , associated with the alloy composition and microstructure allow understanding the influence of the plating factors on the kinetics of copper deposition.

The effect of pH on the deposition rate shows that the cathodic reaction has to be extended to the cationic complexes of copper with the hydroxyl ions. Increasing the pH decreases slightly the cobalt and phosphorus contents.

The action of the hypophosphite shows for higher concentrations that the cathodic reaction is controlled by diffusion, and that the maximum deposition rate is  $8.3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  for the following conditions:  $0.024 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.60 \text{ M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $0.052 \text{ M Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.50 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ ,  $0.004 \text{ M CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pH = 10.0 and temperature  $65^\circ\text{C}$ .

The calculated activation energy of  $51.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  shows that the system is under electrochemical control. Increasing the  $[\text{CoSO}_4] / ([\text{CoSO}_4 + \text{CuSO}_4])$  ratio above 0.25, despite the increase of  $\Sigma_{\text{Co}}$  and cobalt content in the alloy, the deposition rate is successively lower. This is due to the increase of phosphorus content in the alloy that may poison the active centers and/or the change of activation energy of hypophosphite oxidation with the alloy composition. The morphology of the alloys is changed, of a uniform cubic crystalline structure to a globular structure, with the increase of MRC value of 0.111 to 0.750, but the structure remains crystalline in spite of phosphorus content 2%.

The operating potential of the system for the standard composition of the bath is  $-1.028$  V vs SCE, but the open circuit potential for the deposition of phosphorus from phosphite, according to ionic speciation of the plating bath is  $-1.486$  V vs NHE. This confirms the electrocatalytic oxidation of hypophosphite by dehydrogenation. Thus, the deposition of phosphorus in the Cu-Co-

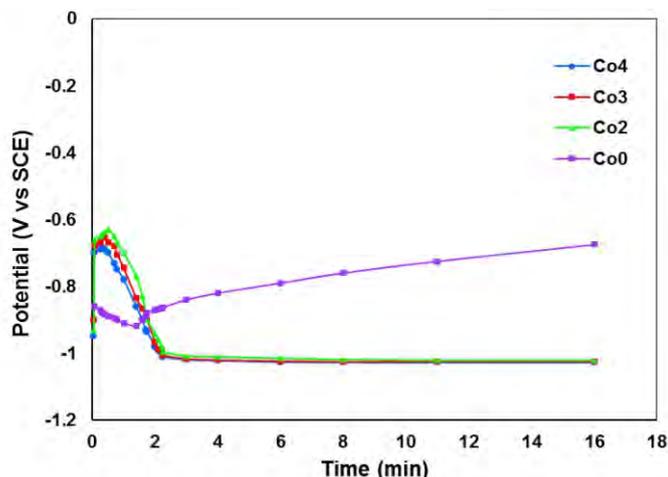


Fig. 10 - Evolution of potential along the electrodeposition of the copper-cobalt alloy: Co4, MRC = 0.75; Co3, MRC = 0.50; Co2, MRC = 0.238; Co0, MRC = 0.

P alloy can be explained by the interaction of an H atom removed from P-H bond with a new molecule of hypophosphite.

The use of cobalt ions instead of nickel ions allows obtaining copper-cobalt deposits with levels of phosphorus in the order of 0.2-0.3 %, and consequently doesn't change significantly the properties of these metallic coatings.

### Acknowledgements

The work has financial support from the UID/AUR/04509/2013 Project by FCTMEC through national funds and, where applicable, the FEDER co-financing under the new PT2020 partnership agreement. This work is dedicated to the memory of Professor Luísa Maria Abrantes.

### REFERENCES

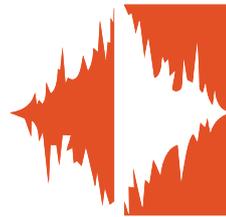
- J. Cai, M. Lan, D. Zhang and W. Zhang, Electrical resistivity and dielectric properties of helical microorganism cells coated with silver by electroless plating, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 8769-8774 (2012).
- J. F. Rohan, G. O'Riordan and J. Boardman, Selective electroless nickel deposition on copper as a final barrier/bonding layer material for microelectronics applications, *Appl. Surf. Sci.*, 185, 289-297 (2002).
- M. Bazaoui, J. I. Martins, E. A. Bazaoui, A. Albourini, R. Wang and P. D. Hong, A simple method for acrylonitrile butadiene styrene metallization, *Surf. Coat. Tech.*, 224, 71-76 (2013).
- M. Bazaoui, J. I. Martins, E. A. Bazaoui and A. Albourini, Environmentally friendly process for nickel electroplating of ABS, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 7968-7975 (2012).
- Y. Shacham-Diamand and V. M. Dubin, Copper electroless deposition technology for ultra-large-scale-integration (ULSI) metallization, *Microelectron. Eng.*, 33, 47-58 (1997).
- B. Ui, J. Li, Q. Zhao, T. Liang and L. Wang, Effect of CuSO<sub>4</sub> content in the plating bath on the properties of composites from electroless plating of Ni-Cu-P on birch veneer, *BioResources*, 9, 2949-2959 (2014).
- B. Hu, R. Sun, G. Yu, L. Liu, Z. Xie, X. He and X. Zhang, Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys, *Surf. Coat. Tech.*, 228, 84-91 (2013).
- L. M. Abrantes and J. P. Correia, On the mechanism of electroless Ni-P plating, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2356-2360 (1994).
- J. E. A. M. Van Den Meerakker, On the mechanism of electroless plating. II. One mechanism for different reductants, *J. Appl. Electrochem.*, 11, 395-400 (1981).
- A. Hung and K. M. Chen, Mechanism of hypophosphite-reduced electroless copper plating, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 72-75 (1989).
- J. Dumesic, J. A. Koutsky and T. W. Chapman, The rate of electroless copper deposition by formaldehyde reduction, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1405-1412. (1974).
- T. Anik, M. E. Touhami, K. Himm, S. Schireen, R. A. Belkhamima, M. Abouchane and M. Cissé, Influence of pH solution on electroless copper plating using sodium hypophosphite as reducing agent, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 2009 - 2018 (2012).
- R. Tuir, H. Larhzi, M. Ebnouham, M. Cherkaoui and E. Chassaing, Electroless deposition of copper in acidic solutions using hypophosphite reducing agent, *J. Appl. Electrochem.*, 36, 69-75 (2006).
- D. Plana, A. I. Campbell, S. N. Patole, G. Shul and R. A. Dryfe, Kinetics of electroless deposition: the copper-dimethylamine borane system, *Langmuir*, 26, 10334-10340 (2010).
- Y. Liao, S. Zhang and R. Dryfe, Electroless copper plating using dimethylamine borane as reductant, *Particology*, 10, 487-491 (2012).
- C. Xu, G. Liu, H. Chen, R. Zhou and Y. Liu, Fabrication of conductive copper-coated glass fibers through electroless plating process, *J. Mater. Sci.-Mater. El.*, 25, 2611-2617 (2014).
- L. You, L. Guo, R. Preisser and R. Alkolkar, Autocatalysis during Electroless Copper Deposition using Glyoxylic Acid as Reducing Agent, *J. Electrochem. Soc.*, 160, D3004-D3008 (2013).
- M. Selvam, Electroless silver deposition on ABS plastic using Co(II) as reducing agent, *Transactions of the IMF*, 88, 198-203 (2010).
- M. Sone, K. Kobayakawa, M. Saitou and Y. Sato, Electroless copper plating using Fe(II) as a reducing agent, *Electrochim. Acta*, 49, 233-238 (2004).
- C. Y. Hung, H. C. Yuan, L. F. Der Lai, R. M. Loan, C. K. Nan and Y. J. Taut, Electroless deposition of the copper sulfide coating on polyacrylonitrile with a chelating agent of triethanolamine and its EMI Shielding Effectiveness, *Thin Solid Films*, 517, 4984-4988 (2009).
- M. W. Liang, H. T. Yen and T. E. Hsieh, Investigation of electroless cobalt-phosphorous layer and its diffusion barrier properties of Pb-Sn solder, *J. Electron. Mater.*, 35, 1593-1599 (2006).
- J. I. Martins and M. C. Nunes, On the kinetics of copper electroless plating with hypophosphite reductant, *Surface Eng.*, 32,363-371 (2016).
- F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo and J. F. Quesada, Hexaaqua dipoisitive ions of the first transition series: new and accurate structures; expected and unexpected trends, *Inorg. Chem.*, 32, 4861-4867 (1993).
- P. E. M. Wijnands, J. S. Wood, J. Reedijk and W. J. A. Maaskant, Disordered Cu<sub>6</sub> Jahn-Teller centers in hexakis(1 methyltetrazole)copper(II)tetrafluoroborate: a temperature-dependent X-ray diffraction and EPR study, *Inorg. Chem.*, 35, 1214-1222 (1996).
- C. Wagner and W. Traud, The analysis of corrosion procedures through the interaction of electrochemical partial procedures and on the potential difference of mixed electrodes, *Z. Electrochim.*, 44, 391-402 (1938).
- A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: fundamental and applications*, John Wiley & Sons, Inc., Toronto (1980).
- J. A. Dean, *Lange's: Handbook of Chemistry*, 11th ed., McGraw-Hill, New York (1973).
- E. Campi, G. Ostacoli, M. Meirone and G. Saini, Stability of the complexes of tricarballylic and citric acids with bivalent ions in aqueous solution, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 553-564 (1964).
- National Institute of Standards and Technology (NIST) thermochemical database 46 version 7, 2003.
- H. Högfeldt, *Stability constants of Metal-Ion Complexes: Part A. Inorganic ligands*, Pergamon, Oxford (1982).
- K. E. Atkinson, *An Introduction to Numerical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., (1989).
- JCPDS International Center for Diffraction Data, Swarthmore, 1997, Pennsylvania, U.S.A., copper file no. 04-0836.
- M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958. Translated under the title *Struktury dvoynkh splavov*, Moscow: Metal-lurgiya, vol. 1, p. 624 (1962).
- V. V. Povetkin and O. V. Devyatkov, Codeposition of Copper and Cobalt from Trilonate Baths and the Properties of the Alloys Produced, *Prot. Met.*, 37, 314-316 (2001).
- Z. Chang, Y. Chang, J. Xu, Z. Wu, J. Xu, H. MA and Z. Lei, Structures and properties characterization of acrylonitrilebutadiene-styrene /organo-palygorskite clay composites, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 27, 1068-1071 (2012).
- C.M.B. Martins and J. I. Martins, Mechanism of corrosion of roman coins from Senhora do Castelo, *Corros. Prot. Mater.*, 28, 126-133 (2009).
- I. Ohno, O. Wakabayashi and S. Haruyama, Anodic oxidation of reductant in electroless plating, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2323-2330 (1985).
- Y. Zeng, Y. Zheng, S. Yu, K. Chen and S. Zhou, An ESR study of the electrocatalytic oxidation of hypophosphite on a nickel electrode, *Electrochem. Commun.*, 4, 293-295 (2002).
- G. Gutzeit, An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution. Part (IV), *Plating*, 47, 63-70 (1960).
- Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes, Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath, *J. Appl. Electrochem.*, 32, 629-634 (2002).
- D. T. Hawkins and R. Hultgren, *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 8, Lyman, Taylor, American Society for metals (1973).
- I. Kosta, A. Vicenzo, C. Müller and M. Sarret, Mixed amorphous-nanocrystalline cobalt phosphorous by pulse plating, *Surf. Coat. Techn.*, 207, 443-449 (2012).
- K. M. Nam, J. H. Shim, H. Ki, S. I. Choi, G. Lee, J. K. Jang, Y. Jo, M. H. Jung, H. Song and J. T. Park, Single-crystalline hollow face-centered-cubic cobalt nanoparticles from solid face-centered-cubic cobalt oxide nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 9504-9508 (2008).
- Hui-Sheng Yu, Shou-Fu Luo and Yong-Rui Wang, A comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits, *Surf. Coat. Tech.*, 148, 143-148 (2001).
- J. Li and P. A. Kohl, The deposition characteristics accelerated nonformaldehyde electroless copper plating, *J. Electrochem. Soc.*, 150, C558-C562. (2003).
- S. G. Bratsch, Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 1-21 (1989).

PROJECTO   CONSULTORIA   MONITORIZAÇÃO   MATERIAL   ESTUDOS

PROTEÇÃO CATÓDICA  
PREVENÇÃO CATÓDICA  
REALCALINIZAÇÃO  
DESSALINIZAÇÃO

ZETACORR LDA  
Rua Joaquim Maria Simões, 8  
2560-281 Torres Vedras  
Tel. / Fax +351 261 324 406  
email: zetacorr@zetacorr.com

[www.zetacorr.com](http://www.zetacorr.com)



# DURABILIDADE DE COLETORES SOLARES TÉRMICOS: INSPEÇÃO E ANÁLISE DE FALHA EM FUNÇÃO DA CORROSIVIDADE AMBIENTAL

<http://dx.medra.org/10.19228/j.cpm.2016.35.02>

Teresa C. Diamantino<sup>1\*</sup>, Maria João Carvalho<sup>1</sup>, Ana Nunes<sup>1</sup> e Cristina Ferreira<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I. P., Estrada do Paço do Lumiar, 1649-038 Lisboa, Portugal  
[mjoao.carvalho@lneg.pt](mailto:mjoao.carvalho@lneg.pt), [cristina.ferreira@lneg.pt](mailto:cristina.ferreira@lneg.pt)

\* A quem a correspondência deve ser dirigida, [teresa.diamantino@lneg.pt](mailto:teresa.diamantino@lneg.pt)

## RESUMO

Portugal é um país com grande potencial de aproveitamento da energia solar térmica, devido ao elevado recurso solar. No entanto, este facto, aliado a uma extensa linha de costa, tem um forte impacto na durabilidade dos materiais utilizados nos coletores, quer sejam metálicos ou poliméricos, resultando na diminuição do seu tempo de vida útil.

Com base num inquérito e em visitas de inspeção realizados a nove instalações existentes em Portugal de média e grande dimensão, pretendeu-se identificar os danos existentes nos coletores solares térmicos, quais os componentes com maiores danos e verificar se existe correlação entre o nível de degradação observado nos materiais metálicos, a proximidade da orla marítima e a corrosividade ambiental.

Muitos dos problemas encontrados não se deveram apenas a inadequadas especificações dos materiais mas também se deveram a deficiente projeto e/ou fabrico dos coletores, assim como da própria montagem das instalações. No entanto, os resultados obtidos apontam para a existência de uma correlação entre a proximidade do mar/categoria de corrosividade e o grau de degradação observado nos diferentes componentes metálicos. Este trabalho permitiu também concluir que é fundamental integrar ensaios adequados de qualificação dos materiais nos esquemas de certificação de coletores, nomeadamente ao nível da superfície absorvedora e dos materiais elastoméricos, assim como um sistema de avaliação da ventilação do coletor.

**Palavras-Chave:** Coletor Solar Térmico, Desempenho, Componentes, Durabilidade, Corrosão Atmosférica

## DURABILITY OF SOLAR THERMAL COLLECTORS IN ENVIRONMENTS WITH DIFFERENT CORROSIVITY: INSPECTION AND FAULT ANALYSIS

### ABSTRACT

Portugal is a country with great potential for the use of solar thermal energy due to the high solar resource. However, this fact, combined with an extensive coastline, has a strong impact on the durability of the materials used in the collectors, whether metallic or polymeric, resulting in the reduction of their lifetime.

Based on a survey and on inspection visits made to nine medium and large dimension installations existing in Portugal it was intended to identify the damages in the solar thermal collectors and the components with greater damages and also to verify if a correlation exists between the degradation level observed in the metallic materials, the proximity to the coast and the environmental corrosivity.

Many of the problems found were due not only to inappropriate specification of the materials but also to deficient design and/or manufacture of the collectors as well as assembly of the installations. However, the results obtained point to the existence of a correlation between the proximity of the sea/corrosivity category and the level of degradation observed in the different metallic components. This work allowed also to conclude that is fundamental to integrate adequate qualification tests of the materials in collectors certification schemes particularly regarding the absorber and elastomeric materials, as well as a procedure to evaluate collector ventilation.

**Keywords:** Solar Thermal Collector, Performance, Components, Durability, Atmospheric Corrosion

## 1. INTRODUÇÃO

No início do século XXI verificou-se uma grande expansão do mercado dos coletores solares térmicos (CST) a qual sofreu algum abrandamento a partir de 2011/2012 devido à crise económica observada em Portugal e também na Europa. Apesar de atualmente ser comercializada uma grande variedade de produtos, a área do solar térmico está ainda numa fase tecnológica expansiva, procurando-se produzir novos coletores com melhor desempenho e de menor custo, tanto para baixas temperaturas (80 °C) como para a gama de médias temperaturas (80-250 °C) [1-3]. Sendo equipamentos de custo relativamente elevado, espera-se que tenham elevada durabilidade, rendimento e fiabilidade.

Nos últimos anos as políticas públicas deram incentivos à instalação de CST, quer através de apoios financeiros diretos, quer através de legislação que impõem a sua utilização para obtenção de água quente em novos edifícios. A estimativa de CST instalados e em funcionamento correspondia, no final de 2013, a uma área de cerca de 905000 m<sup>2</sup> e a uma potência de pico de 633 MWt [4]. Este valor está longe ainda do que foi considerado o potencial exequível de instalação de CST em Portugal, 2800000 m<sup>2</sup>, tendo as aplicações industriais um grande potencial ainda não explorado [5].

Um coletor deve cumprir 3 funções distintas: captação de energia pelo absorvedor, transferência de energia do absorvedor para o fluido circulante e transporte de energia pelo fluido circulante através das tubagens. Além destas, podem ainda considerar-se outras duas secundárias: confinamento e resistência estrutural (degradação física, química, mecânica e dinâmica) [6].

É neste contexto que se enquadra a corrosão, com um elevado impacto económico, ambiental e de segurança na sociedade, que pode ser quantificado através da análise dos seus custos diretos e indiretos. Um estudo encomendado pelo Congresso Americano, realizado de 1999 a 2001 nos EUA, estimou que os custos diretos da corrosão são 3,1 % do PIB americano e que 20 % a 30 % desses custos são evitáveis [7]. Em Portugal, tendo em conta este estudo e o nosso grau de industrialização os custos da corrosão podem ser estimados entre 3-4 % do PIB. Considerando que 20 % são custos evitáveis, estes traduzem-se em valores, de acordo com o PIB de 2014, entre 1040-2000 milhões de euros, onde a corrosão atmosférica é a que mais contribui para os custos da corrosão [8].

Portugal é um país com grande potencial de aproveitamento da energia solar térmica, devido ao elevado recurso solar. Este facto, aliado a uma extensa linha de costa, tem um forte impacto na durabilidade dos materiais utilizados nos coletores, quer sejam metálicos ou poliméricos e, conseqüentemente, uma diminuição do seu tempo de vida útil.

Existem várias metodologias de ensaio para a qualificação e certificação de coletores solares térmicos [9]. No entanto, não estão integradas neste processo as metodologias de ensaio dos diferentes materiais/componentes desses sistemas, embora existam referenciais normativos para os componentes elastoméricos, comumente utilizados como vedantes, ISO 9808:1990 [10] e ISO 9553:1997 [11], assim como a norma ISO 22975-3: 2014 [12] para a qualificação de superfícies absorvedoras solares em termos de durabilidade. Nas duas primeiras assume-se que os principais factores ambientais que contribuem para a degradação dos componentes elastoméricos são a temperatura e o ozono. No entanto, é também largamente conhecida a importância da radiação UV como uma das causas de degradação destes materiais. Na norma ISO 22975-3:2014 [12] assume-se que os principais

factores ambientais que afetam a durabilidade de uma superfície absorvedora solar são: temperatura, humidade relativa e a contaminação por dióxido de enxofre.

Encontra-se descrito e internacionalmente normalizado que os factores responsáveis por uma maior corrosividade ambiental são: a temperatura, a humidade relativa, a poluição por dióxido de enxofre e a salinidade [13, 14]. No entanto, para a qualificação de superfícies absorvedoras solares apenas o dióxido de enxofre é considerado como o contaminante principal. Esta consideração é discutível quando se trata de ambientes com uma forte influência marítima como acontece em Portugal e muitos Países do Sul e do Norte da Europa [15, 16]. No entanto, são estas zonas costeiras as mais adequadas para a implantação dos sistemas de energia solar atendendo à maior densidade populacional [17] e aos níveis de radiação aí existentes, especialmente nas regiões de baixas latitudes [18].

Portugal, tendo em conta a sua extensa linha de costa tem ambientes de alta (categoria de corrosividade C4), muito alta (C5) e de extrema corrosividade (CX) devido principalmente à temperatura, humidade relativa, ao dióxido de enxofre mas fundamentalmente devido ao elevado teor de cloretos [14, 15].

Assim, urge a necessidade de quantificar o impacto das atmosferas salinas em coletores solares térmicos por forma a melhorar as especificações dos materiais e a se reduzirem os riscos dos investimentos e os custos de manutenção destes sistemas.

Os objetivos deste trabalho são identificar os danos existentes nos diferentes componentes dos coletores solares térmicos e verificar se existe correlação entre o nível de degradação observado e a corrosividade ambiental de Portugal tendo por base um inquérito e visitas de inspeção realizados às instalações existentes em Portugal de média e grande dimensão, com tempos similares de funcionamento (13-17 anos).

## 2. METODOLOGIAS

A partir da década de 80 existiram programas financiados pelo Governo Português para a instalação deste tipo de sistemas. Tendo por base a informação da localização e a descrição das características destas instalações, foi preparado e enviado um inquérito para os proprietários destas instalações para caracterizar as suas condições de funcionamento. O inquérito era composto por duas partes, a primeira sobre a caracterização da instalação e a segunda sobre os dados cronológicos. Na tabela 1 estão indicadas as principais questões colocadas no inquérito relativamente à caracterização da instalação. Após a recolha das respostas aos inquéritos, foram planeadas as visitas aos locais tendo sido considerados 3 grupos definidos pela distância à orla marítima, a ausência de fontes de poluição industrial/microclimas e o tempo de funcionamento (Figura 1).

**Tabela 1** - Questões colocadas no inquérito para a caracterização das instalações.

**QUESTÕES COLOCADAS**

**Tipo de Coletor**

Plano

CPC

Tubos de Vácuo

Outro

**Fabricante**

**Nº de Coletores instalados**

**Finalidade da Instalação**

Balneários

Cozinha

Lavandaria

Piscina

Outro

**Tipo de instalação solar**

Circulação forçada

Termosifão

**Sistema de apoio**

Eléctrico

Gás

Outro

**Data de montagem da instalação**

**Periodicidade da manutenção**

**Tabela 2** - Principais características das instalações visitadas.

Referência	Local	Distância aproximada da Linha de Costa (km)	Nº Colectores Instalados	Data instalação/anos em funcionamento	Tipo de coletor	Manutenção	Categoria Corrosividade estimada [14, 15]
A	Tábua	69	30	1997 / 16	CPC (s.)	2x por ano	C2-C3
B	Seia	93	27	1996 / 17	CPC (s.)	2x por ano	C2-C3
C	Alcains	127	18	1999 / 14	Flat Plate (n. s.)	1x por ano	C2-C3
D	Olivais-Lisboa	31	10	2000 e 2008 / 13 e 5	Flat Plate (s.)	2x por ano	C3
E	Alcochete	44	39	2000 / 13	Flat Plate (s.)	2x por ano	C3
F	Alcácel do Sal	25	60	1998 / 15	CPC (s.)	1x por ano	C3
G	Albufeira	0	110	2000 / 13	Flat Plate (n.s.)	1x por ano	C4
H	Albufeira	0	200	1998 / 15	Flat Plate (s.)	1x por ano	C4
I	Albufeira	0	4	1999 / 14	Flat Plate (s.)	1x por ano	C4

Nota: n.s - absorção não seletivo; s. - absorção seletivo

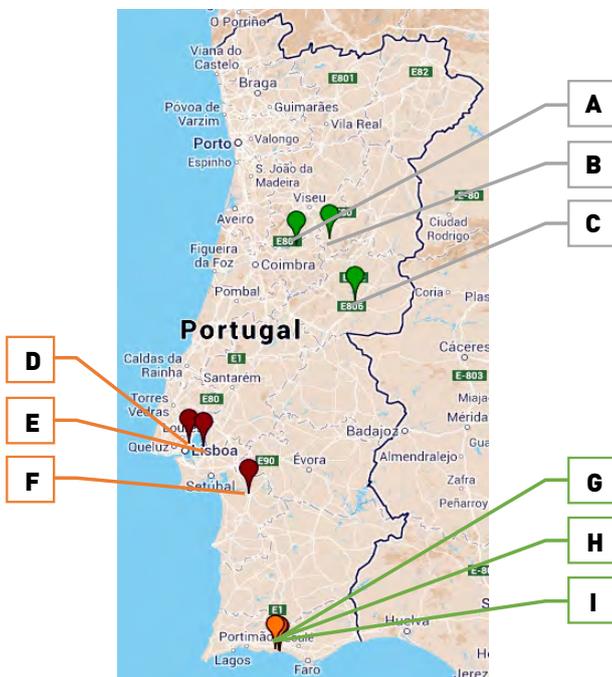
As inspeções foram realizadas de modo a obter informação sobre o estado geral do sistema e sobre o estado dos componentes metálicos e elastoméricos. Na tabela 3 estão indicados os parâmetros que foram avaliados durante as visitas, sempre que possível. A avaliação dos componentes foi também efectuada tendo por base o Grau de Severidade descrito e adotado pela IEA-SHC Task 27 [1] (tabela 4).

**Tabela 3** - Avaliações efetuadas durante as visitas realizadas às instalações.

AVALIAÇÃO GERAL	COMPONENTES
Correta posição da sonda de comando	<b>Caixa do coletor</b>
Existência de proteção mecânica do isolamento	1.Fissuração
Existência de isolamento nas tubagens	2.Empenamento
Ligação permanente do circuito primário à rede	3.Corrosão
Circuito equilibrado	4.Penetração de chuva
Disfunção do sistema de comando	<b>Acessórios de montagem/ estrutura de suporte</b>
Purgador de ar mal colocado/inexistente	1.Falta de resistência
Vaso de expansão corretamente colocado	2.Falta de segurança
Fugas no circuito primário	<b>Revestimento do absorção</b>
Manutenção periódica	1.Delaminação
Estabelecimento de prioridade ao sistema solar em relação ao apoio	2.Fissuração
Correta impermeabilização nos locais onde a canalização atravessa a placa	3.Empolamentos
Boa integração arquitetónica, se aplicável	4.Corrosão/Degradação
Edifícios próximos com efeito de proteção	5.Alteração de cor
Orientação e Inclinação	<b>Tubagens, suportes do absorção e adutores</b>
Área instalada e Capacidade	1.Corrosão
Ventos dominantes	2.Deformação
Barreiras naturais aos ventos dominantes	3.Fugas
Indústrias nas imediações	4.Perdas de ligação
Microclima	<b>Vedantes / Juntas</b>
Elevadas temperaturas de funcionamento do sistema	1.Fissuração
	2.Falta de aderência
	3.Falta de elasticidade
	<b>Cobertura / Refletor</b>
	1.Fissuração
	2.Fendilhação
	3.Encurvamento
	4.Laminação
	5.Empenamento
	6.Desgaseificação
	<b>Isolamento</b>
	1.Retenção da água
	2.Desgaseificação
	3.Degradação

**Tabela 4** - Critério de avaliação do modo de falha/processo de degradação dos componentes.

Severidade(S)	Grau
Nenhum efeito no componente	1
Efeito menor no produto mas nenhum efeito no funcionamento no sistema	2-3
Risco de falha de funcionamento	4-6
Certeza de falha no funcionamento do produto	7-9
Falha que pode afetar a segurança	10



**Fig. 1** - Localização geográfica das instalações visitadas

No contexto de uma iniciativa pública denominada "Água Quente Solar para Portugal", havia já sido realizado um inquérito às diferentes instalações de CST em 2003-2004. Os autores tiveram acesso a estes dados que contêm informação muito relevante sobre os modos de falha mais comuns nas instalações de coletores solares térmicos [6]. As principais características das instalações visitadas estão indicadas na tabela 2, sendo coincidentes com as inspeccionadas em 2003-2004, permitindo perceber a evolução da degradação dos sistemas nos últimos 10 anos.

**3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nas figuras 2-5 são apresentados os registos fotográficos que ilustram as instalações globalmente, assim como os diferentes componentes observados. Tendo em conta o objetivo deste trabalho, os resultados apresentados incidem na degradação dos materiais metálicos e elastoméricos.



**Fig. 2** - Visão global das instalações visitadas.



**Fig. 3** - Registos da degradação observada nos componentes elastoméricos (vedantes, juntas e passa-tubos).

A tabela 5 sintetiza o grau de severidade atribuído aos componentes observados.

As avaliações da degradação dos componentes foi dificultada por não se dispor de informação sobre os materiais/revestimentos colocados. No que respeita aos componentes metálicos das estruturas de suporte, as estruturas electrozincadas / galvanizadas apresentavam-se muito mais corroídas nas instalações mais próximas da costa. Relativamente às caixas dos colectores o facto de a grande maioria serem de alumínio anodizado tornou difícil de quantificar a corrosão por picadas. As superfícies absorptoras observadas do Sul do País (H-I) apresentavam claramente um elevado grau de degradação relativamente aos absorptores seletivos das outras instalações, o que não se verificou com as superfícies absorptoras não seletivas. No que diz respeito às tubagens, suporte do absorptor e adutores observaram-se problemas que podem estar associadas a uma incorreta especificação dos materiais, uma vez que são observados problemas de corrosão galvânica. Relativamente aos componentes elastoméricos, destaca-se a retração dos vedantes, observada frequentemente. Foi também observada fissuração em passa-tubos. Observou-se também em muitos sistemas um embaciamento acentuado devido, em alguns casos à deficiente conceção do sistema de ventilação do coletor (orifícios de respiro de grande dimensão permitindo fácil entrada de água ou contaminantes), mas também derivado de alterações físicas na caixa do coletor (surgimento de frestas nos cantos da caixa do coletor), assim como da redução dimensional dos vedantes com conseqüente redução da estanquicidade dos mesmos e aumento da corrosão/degradação do absorptor.

Globalmente, as superfícies absorptoras e os vedantes foram os que apresentaram maior degradação.

**Tabela 5** - Grau de severidade estimado para os componentes metálicos e elastoméricos nas diferentes instalações de CST.

Instalação	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
Anos de funcionamento	16	17	14	13	13	15	13	15	14	
Distância da orla marítima (Km)	69	93	127	31	44	25	0	0	0	
Distância média da orla marítima (Km)	96			33			0			
Categoria de corrosividade (estimada)	C2-C3			C3			C4			
<b>Componentes Metálicos</b>		<b>Grau de Severidade (S)</b>								<b>Média componentes (S)</b>
Caixa do coletor	4,0	1,7	3,0	3,7	4,0	5,0	4,0	4,3	3,7	3,7
Estrutura de suporte do coletor	2,7	3,0	2,3	2,7	2,3	4,0	3,0	4,3	3,7	3,1
Absorptor	3,0	X	1,0	5,0	4,0	3,3	4,7	7,0	5,3	<b>4,2</b>
Tubagens, suporte do absorptor e adutores	2,3	X	1,7	2,7	5,0	5,0	3,7	4,7	3,0	3,5
Média/Grau de Severidade	3,0	2,3	2,0	3,5	3,8	4,3	3,8	5,1	3,9	3,5
<b>Materiais elastoméricos</b>										
Vedantes/Juntas	4,3	X	3,7	4,3	4,3	4,7	4,0	4,3	2,3	<b>4,0</b>

**SEVERIDADE(S)**

Refª	Estrutura de suporte	Caixa Coletor	Absorvor	Tubagens, suporte do absorvor e adutores
<b>A</b>				
<b>B</b>			Não há registo fotográfico	
<b>C</b>				
<b>D</b>				
<b>E</b>				
<b>F</b>				
<b>G</b>				
<b>H</b>				
<b>I</b>				

**Fig. 4** - Registos da degradação observada nos diferentes componentes metálicos.

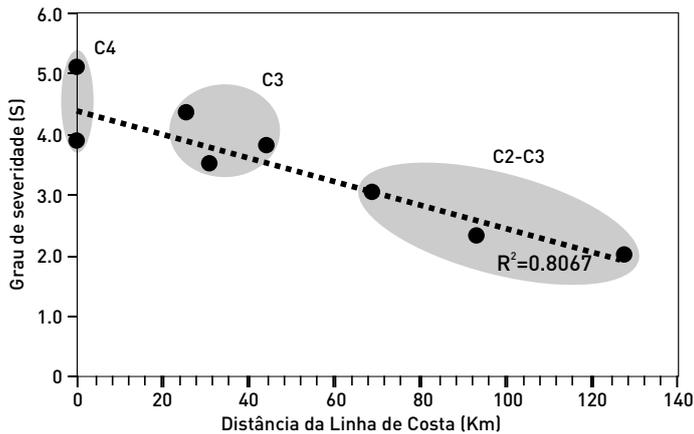


Fig. 5 - Correlação entre o grau de severidade e a distância da costa para as 9 instalações.

#### 4. CONCLUSÕES

Muitos dos problemas encontrados não se devem apenas a inadequadas especificações dos materiais mas também se devem a deficiente projeto e/ou fabrico dos coletores, assim como da própria montagem das instalações. Contudo, a separação das causas da degradação observada nem sempre é fácil porque muitas vezes existem sinergias entre as mesmas. Um deficiente funcionamento por incorreções na instalação dos sistemas pode conduzir à rápida perda de desempenho dos coletores.

No entanto, os resultados obtidos sugerem existir uma correlação entre a proximidade do mar/categoria de corrosividade e o grau de degradação observado nos diferentes componentes metálicos. Algumas instalações com 15 anos apresentavam risco de falha do sistema, nomeadamente as localizadas no Sul do País. Também nas instalações mais próximas da orla marítima foi constatado o maior grau de insatisfação dos proprietários, assim como de componentes inoperacionais. Estes resultados corroboram os resultados recentemente publicados [16, 19].

Relativamente aos componentes elastoméricos, verificou-se, em particular no caso dos vedantes, a inadequação frequente do material à aplicação, concluindo-se ser fundamental a qualificação destes componentes e que esta inclua a avaliação do efeito da radiação UV [20] além dos efeitos da temperatura e do ozono.

Este trabalho evidencia como o desempenho dos coletores solares térmicos depende da durabilidade dos seus componentes, em particular da superfície absorvedora e dos componentes elastoméricos, bem como do sistema de ventilação do coletor. Conclui-se assim que é fundamental integrar ensaios de qualificação dos materiais daqueles componentes nos sistemas de certificação de coletores, assim como um sistema de avaliação da ventilação do coletor. É ainda fundamental que todos os materiais metálicos dos restantes componentes sejam especificados em função da corrosividade ambiental dos locais onde vão ser instalados.

#### Agradecimentos:

Agradece-se à Fundação da Ciência e Tecnologia pelo Financiamento concedido através do Projeto DURASOL - Durabilidade de Coletores Solares Térmicos (FCOMP-01-0124-FEDER-027507 (Ref. FCT RECI/EMS-ENE/0170/2012)). Agradece-se também aos proprietários das instalações visitadas todo o apoio prestado, receptividade e acolhimento.

#### Referências

- 1 Performance and Durability Assessment. Optical Materials for Solar Thermal Systems. (M. Köhl, B. Carlsson, G. J. Jorgensen and A. W. Czanderna, Editors), Elsevier (2004) (ISBN 0-08-044401-6).
- 2 B. Carlsson, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1338-1349 (2007). (<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.011>).
- 3 IEA SHC - task 33 and Solar PACES - Task IV, subtask C: Solar Heat for industrial processes - Medium temperature collectors, Eds. W. Wei, M. Rommel, AEE Intec, Austria (2005). ([http://www.iea-ship.org/documents/Medium\\_Temperature\\_Collectors\\_Task33-IV\\_email.pdf](http://www.iea-ship.org/documents/Medium_Temperature_Collectors_Task33-IV_email.pdf)).
- 4 Franz Mauthner, Werner Weiss, Monika Spörk-Dür, 2015, "Solar Heat Worldwide - Markets and Contribution to the Energy Supply 2013" IEA Solar Heating & Cooling Programme (<http://www.iea-shc.org/data/sites/1/publications/Solar-Heat-Worldwide-2015.pdf>).
- 5 Forum das energias renováveis em Portugal, Uma contribuição para os objetivos de política energética e ambiental. (H. Gonçalves, A. Joyce, L. Silva, Ed.) (2002). (<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>).
- 6 M. Lopes Prates, A. Neves, M. J. Carvalho, J. Farinha Mendes e S. Spencer, (Análise dos resultados da inspeção visual de instalações solares em operação, da inspeção final no processo de qualificação de coletores e da avaliação do risco dos seus potenciais modos de falha), *Procedimentos CIES 2006 - XIII Congresso Ibérico e VIII Congresso Ibero-Americano de Energia Solar*, 9-10 de Novembro, Lisboa (2006).
- 7 <https://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf> (15/12/2015).
- 8 C. Guedes Soares, Y. Garbatov, A. Zayed and G. Wang, *Corros. Sci.*, 51, 2014-2026 (2009). (<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.028>).
- 9 ISO 9806:2013. (Solar energy - Solar thermal collectors -- Test methods), ISO, Geneve, Switzerland (2013).
- 10 ISO 9808:1990. (Solar water heaters - Elastomeric materials for absorbers, connecting pipes and fittings - Method of assessment), ISO, Geneve, Switzerland (1990).
- 11 ISO 9553:1997. (Solar energy - Methods of testing preformed rubber seals and sealing compounds used in collectors), ISO, Geneve, Switzerland (1997).
- 12 ISO 22975-3:2013. (Solar energy -- Collector components and materials -- Part 3: Absorber surface durability), ISO, Geneve, Switzerland (2013).
- 13 ISO 9223:2012. (Corrosion of metals and alloys -- Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation), ISO, Geneve, Switzerland (2012).
- 14 Corrosão Atmosférica. Mapas de Portugal. (M. Elisabete M. Almeida e M. G. S. Ferreira, Ed.), INETI, Lisboa, 438pp, (1997). (ISBN: 972-676-161-1).
- 15 Karolina Slamova, Rüdiger Glaser, Christian Schill, Stefan Wiesmeier and Michael Köhl. *J. Photon. Energy*. 2(1), 022003, (2012). (<http://dx.doi.org/10.1117/1.JPE.2.022003>).
- 16 Karolina Slamova, Ines Duerr, Thomas Kaltenbach and Michael Koehl, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 147, 246-254 (2016).
- 17 Eurostat Regional Yearbook 2011. Publication of the European Union, Luxembourg (2011).
- 18 [http://energiasrenovaveis.com/DetailheConceitos.asp?ID\\_conteudo=47&ID\\_area=8&ID\\_ub\\_area=27](http://energiasrenovaveis.com/DetailheConceitos.asp?ID_conteudo=47&ID_area=8&ID_ub_area=27) (3/12/2015).
- 19 T. Kaltenbach, E. Klimm, T. Meier, M. Köhl and K.-A. Weiß, *Energy Procedia*, 48, 731 - 738 (2014).
- 20 A. R. I. G. Rosado, "Avaliação do envelhecimento de componentes elastoméricos de EPDM de um coletor solar térmico plano", Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica, FCT/UNL, Caparica, Portugal (2015).



# PITTING CORROSION OF 304 STAINLESS STEEL IN AN ACTIVATED CARBON FILTER

<http://dx.medra.org/10.19228/j.cpm.2016.35.01>

J.I. Martins<sup>1,2\*</sup> and C.M.B. Martins<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Rua Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

<sup>2</sup> Universidade do Minho, Instituto de Ciências Sociais, Lab2PT- Laboratório de Paisagens, Património e Território, Campus do Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal, [carlamariabrazmartins@gmail.com](mailto:carlamariabrazmartins@gmail.com)

\* A quem a correspondência deve ser dirigida, [jipm@fe.up.pt](mailto:jipm@fe.up.pt)

## CORROÇÃO POR PICADA DE UM AÇO INOXIDÁVEL 304 NUM FILTRO DE CARVÃO ACTIVADO

### RESUMO

Fugas de água de uma cor laranja foram encontradas na zona de soldadura transversal e corpo de um filtro de carvão activado usado numa estação de tratamento de águas residuais. A análise do teor de cloreto no fluxograma da planta mostrou que o equipamento foi submetido a uma concentração de cloreto inadequada para a resistência do aço inoxidável 304 à corrosão por picada. O interior mostra perfurações distribuídas aleatoriamente a partir de cerca de 20 cm acima da zona de soldadura da saída inferior do equipamento. A reabilitação do equipamento foi feita através da substituição da parte cilíndrica danificada e aplicando um revestimento interior de um compósito com matriz polimérica. Foi sugerido a eliminação da entrada de oxidantes no filtro e um melhor controlo da saturação do carvão.

**Palavras-chave:** Aço Inoxidável 304, Corrosão por Picada, Filtro de Carvão activado, Hipoclorito, Soldadura, Compósitos

### ABSTRACT

Water leakages of an orange color were found in the cross welding zone and barrel of an activated carbon filter used in a wastewater treatment plant. The analysis of the chloride content in the plant flowsheet showed that the equipment was subjected to unsuited chloride concentration for 304 stainless steel resistance to pitting corrosion. The inside shows holes distributed randomly from about 20 cm above the welding zone to the lower outlet port of the equipment.

The rehabilitation of the equipment was made by replacing the damaged cylindrical part and performing an inner liner of polymer matrix composite.

It was recommended to eliminate the entry of oxidants in the filter, and a better control of coal saturation.

**Keywords:** Stainless Steel 304, Pitting Corrosion, Activated Carbon Filter, Hypochlorite, Welding, Composites

## 1. INTRODUCTION

Activated carbon is a material obtained from natural products subjected to a pyrolysis (400-600°C) in the absence of oxygen followed by a physical or chemical treatment. The first stage is aimed to convert the raw-material in elemental carbon, and the second to open and multiply the pores. This last phase confers a large specific surface area, in addition to forming functional groups responsible for the charcoal active sites [1, 2], which makes it suitable in wastewater treatment for removing organic substances [3, 4], metal cations and residual chlorine [5].

The manufacture of active carbon filters equipment is usually performed with special-mixed fiberglass, AISI 304 or 316 SS or carbon steel with rubber lining or epoxy resin against corrosion.

Austenitic stainless steels have high corrosion resistance in several aqueous medium, attributed to the presence of a thin invisible film and passive characterized by stability, durability, adhesion and self-repairs [6]. However, in chloride environments [7-10] these stainless steels may undergo pitting corrosion, according to concentration level of chloride. Once initiated, the rate of pitting corrosion is quite serious, since it continues to grow even when the adjacent area remains intact. The hypochlorite ion ( $\text{ClO}^-$ ) is also a key factor in pitting, particularly in dry-wet situation as has been showed by Martins et al. [11]. In this case, the residual chlorine content must not exceed 2 ppm or 5 ppm, respectively, for 304L and 316L stainless steels (AWWA Standards C651 / 65).

The crack or crevice corrosion in water is rare in stainless steels at a pH above 6 and ambient temperature, which is mostly the typical situation of industrial waste effluents. Under severe conditions, for example, narrow slits, low pH, high temperature, low flow rates, and other situations where there is a risk of a localized concentration of chloride, stainless steel 304L and 316L should be used for chloride content up to 50 ppm and 250 ppm, respectively.

Weld decay is a corrosion process that may occur in austenitic stainless steels as a result of sensitization in the heat affected zones (HAZ) of metal during welding operations [12]. At temperature range of 425-815 °C the stainless steels may have a depletion in chromium, as the result of chromium carbide formation along the grain boundaries of the austenitic structure. Thus, the region adjacent to the grain boundary [13] becomes sensitive to intergranular corrosion attack, particularly in the presence of chlorides. Usually, the stainless steels of low carbon content are immune to sensitization.

This article analyzes the causes responsible for stainless steel 304 failure in an activated carbon filter equipment used in a wastewater treatment plant.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

The steel was analyzed by emission spectrometry using a Spectrolab equipment, Table 1, and the composition shows a stainless steel 304.

**Table 1** - Chemical composition of stainless steel 304.

STEEL TYPE	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr
304	0.03	1.65	0.50	0.03	0.03	8.04	18.31

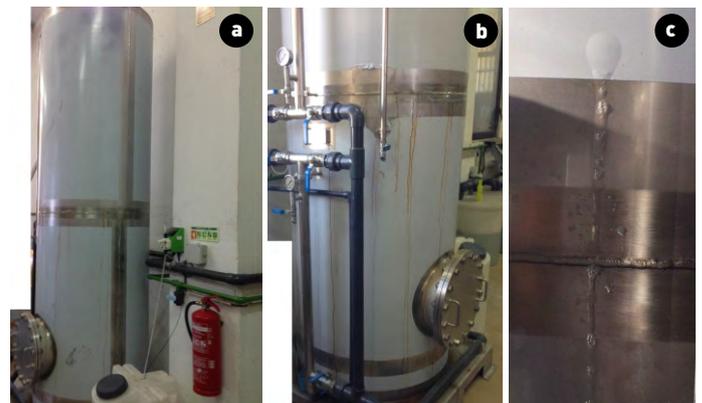
The scanning electron microscopy (SEM) images and the analysis by energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS) were made

with a FEI Quanta 400FEG equipment, fitted with a probe for micro analysis EDAX Genesis X4M. The pressure inside the chamber was about  $6 \times 10^{-3}$  Pa. The distance between the objective lens and the sample, ranged between 6 mm and 15 mm. The SEM filament was operated at variable current and at 15 kV voltage. The SEM/EDS analysis has been performed in CEMUP (Materials Centre of the Oporto University).

Radiographs were performed using the equipment XRS-3 with a pulsed X-ray source and the Vidisco imaging system. The analysis of chloride in the effluent was performed by volumetric and potentiometric titration.

## 3. ASSESSMENT OF THE SITUATION

It is an activated carbon filter used in the installation of wastewater treatment of a cosmetic industry, Fig. 1a), showing leakages in the region of circumferential weld seam, Fig. 1b), and under the plastic coating to protect the equipment against scratches on shipping, Fig. 1c).

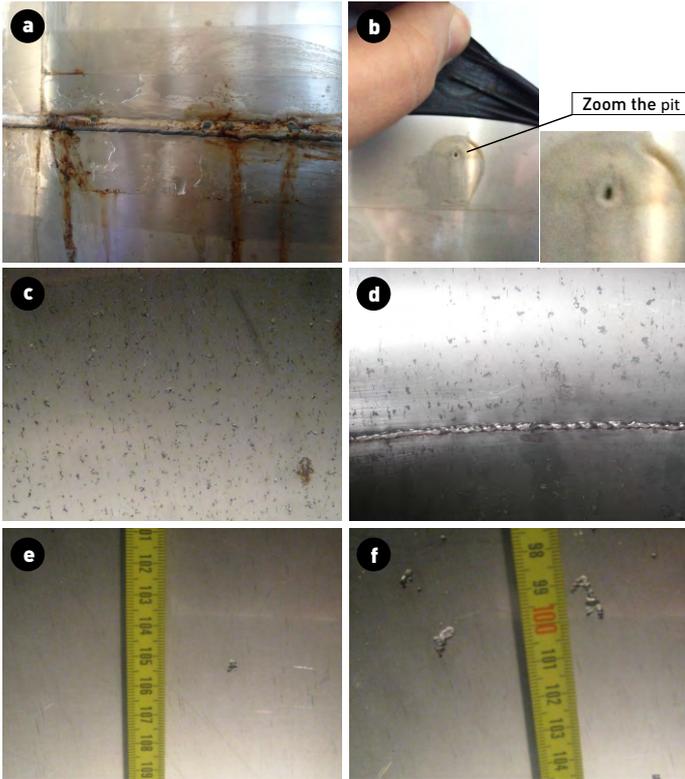


**Fig. 1** - Activated carbon filter.

- a)** Equipment: h = 2.80 m, D = 0.90 m, e = 2 mm (body) and 2.5 mm (top and bottom); material, stainless steel 304;  
**b)** Leakages with orange color in the welding zone;  
**c)** Bubble with leakages under the plastic lining.

After removing the activated carbon, plastic lining and cleaning the inside of the equipment, it was possible to gather more information inserted in Fig.2. With all this information, we can reach the following conclusions:

- The device is coated with plastic on the cylindrical portion except the area adjacent to the circumferential weld bead, Fig. 1a).
- The water leakages of orange color on the cylindrical body emanate from the welding bead, Fig. 1b) and Fig. 2a), and from non-visible holes under the plastic, Fig.1c) and Fig. 2b).
- The plastic removal in zone 30 cm from the bottom outlet of the equipment showed several perforations originating from the inside to the outside.
- Pits have a variable size from 0.7 to 2.5 mm, and tend to aggregation.
- Control valves do not show the presence of pits.



**Fig. 2 - a)** Detail of the weld zone; **b)** Hole under the plastic; **c)** Area inside the filter below the welding; **d)** Area in the vicinity of the circumferential weld seam; **e)** and **f)** Inside areas below the welding with a reference scale.

**4. FLOWSHEET OF WASTEWATER TREATMENT**

Fig. 3 shows the processing wastewater plant diagram with the flow rates and the respective composition of chlorides. The information set on flowsheet show the following:

- The chlorides are present in the raw wastewater and consequently their concentration is not increased significantly from the primary antifoam coagulant used in the physico-chemical unit to promote flocculation.

- It is added to the effluent treatment plant, before adsorption unit, a flow of 10,000 L d<sup>-1</sup> with a chloride concentration of 36 mg L<sup>-1</sup> from a factory osmosis unit that uses the public water previously dechlorinated and decalcified for protecting the osmosis polymeric membrane.
- The incoming flow in the adsorption unit is 11,000 L d<sup>-1</sup> with 177.1 mg L<sup>-1</sup> chloride content.
- Microfiltration unit periodically needs to promote the cleansing of the ceramic membrane with a closed loop system using the following operative sequence: 1) washing with water; 2) cleaning with an alkaline solution of sodium hydroxide (0.5 %) and sodium hypochlorite (2,000 ppm); 3) washing with water; 4) washing with citric acid solution; 5) washing with water. Thus, from time to time it is introduced into the treated water storage tank, an effluent with residual chlorine (not determined) from the remaining hypochlorite.
- The hypochlorite handling for the recovery of ceramic membrane is in the vicinity of the activated carbon adsorption unit, wherein the storage tank sewage drains by gravity to the hand-tight tank feeding the adsorption unit.

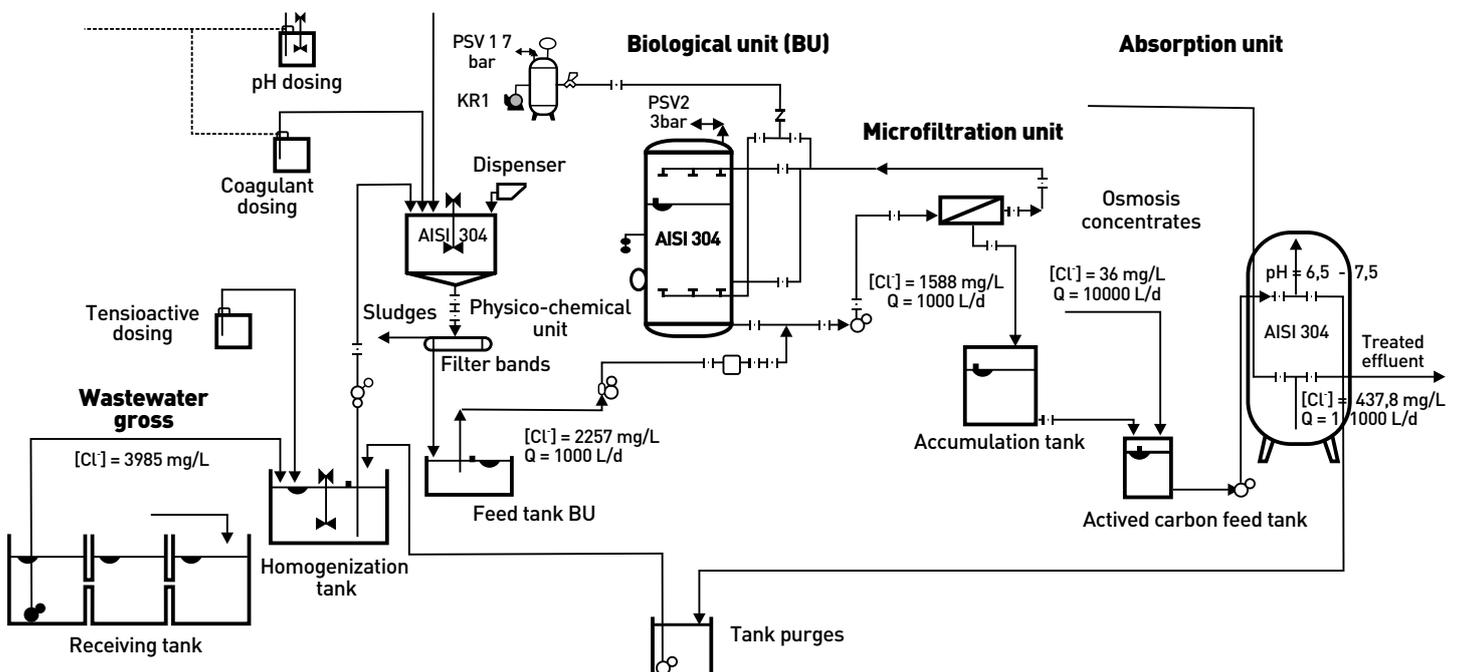
Taking into account the composition of the input and output streams, a material balance of chlorides in the adsorption unit gives:

$$(437.8 - 177.1) \text{mg L}^{-1} \times 11,000 \text{L d}^{-1} = V \times [\text{Cl}^-]_s \tag{1}$$

V = volume of solution within the adsorption unit, assumed as 40% of equipment capacity, V = 712 L.

[Cl]<sub>s</sub> = chloride concentration in the solution inside the equipment.

The equation (1) shows that [Cl]<sub>s</sub> = 4,028 ppm, which means a passage of chloride ions from activated carbon to the effluent. Thus, the interior of the equipment has been subjected to a high chloride concentration at neutral pH and room temperature.



**Fig. 3 - Flowsheet of the wastewater treatment.**

## 5. TREATMENT OF WASTEWATER WITH ACTIVATED CHARCOAL

Activated carbon is commonly used in drinking water treatment or wastewater, for color removal, odor, and bad taste, through an adsorption mechanism.

Chemicals such as chlorine and hypochlorite employed in disinfection or organic material oxidation in the water are removed by a process somewhat different from the simple adsorption. In this case there is a catalytic decomposition of the oxidizing agent on the surface of the activated carbon according to the following reactions:



According to reactions (2) and (3), the cleaning of the ceramic membrane of the microfiltration unit will be an operation responsible for the chloride concentration increasing in the tank inside the adsorption unit.

The adsorption isotherms establish the relationship between the amount or concentration of adsorbed on the adsorbent ( $q_e$ ), and the equilibrium concentration of the adsorbate in the solution ( $C_e$ ). The equilibrium data for plotting this relationship, Fig. 4a), are obtained from "batch" experiments using the following expression:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{M} \quad (5)$$

$V$  = volume of the solution used in the test (L).

$C_o$  = initial concentration of adsorbate in the solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$C_e$  = concentration of adsorbate in equilibrium in the solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$q_e$  = concentration of the adsorbate in the adsorbent in equilibrium with the solution ( $\text{mg g}^{-1}$  of adsorbent).

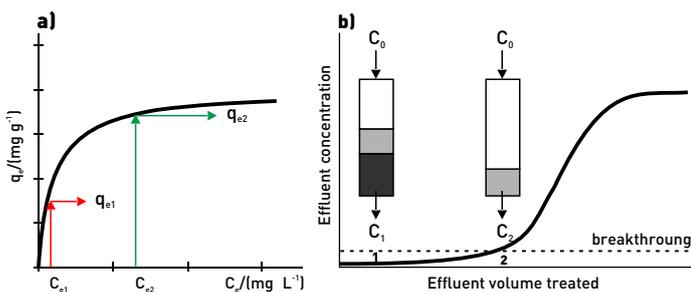


Fig. 4 - a) Isothermal of carbon adsorption; b) Breakthrough curve.

After some time, the loading of the carbon increases, the available adsorption places are filled, and breakthrough of the chloride in the effluent occurs, Fig. 4b). However, there may be chloride transfer from the solid phase to the effluent even when the adsorbent is not saturated. The inverse behavior of the activated carbon is explained by analyzing the equilibrium adsorption isotherm data, Fig. 4a). Indeed, it is only necessary that the input effluent to the adsorption unit has a chloride concentration ( $C_{e1}$ ) smaller than the equilibrium concentration ( $C_{e2}$ ) related with the content accumulated in the adsorbent ( $q_{e2}$ ). In this case it is established a concentration gradient of chloride ion that will impose on the system an evolution for a pseudo equilibrium

position with chloride concentrations  $q_{es}$  and  $C_{es}$ , respectively, to the adsorbent and solution, so that it satisfies the following material balance:

$$(q_{e2} - q_{es}) \times M_c = V \times C_{es} \quad (6)$$

$V$  = volume of solution within the adsorption unit (L).

$C_{es} = [\text{Cl}^-]_s$  = chloride concentration in the solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$M_c$  = total mass of activated carbon inside de filter (g).

$q_{es}$  = concentration of the adsorbate in the adsorbent at pseudo equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$  of carbon).

$q_{e2}$  = concentration of the adsorbate in the adsorbent at point 2 in equilibrium isotherm ( $\text{mg g}^{-1}$  of carbon).

According to the transcript about the flowsheet of the wastewater plant this situation can occur several times.

## 6. RESULTS

### 6.1 Radiographs of weld

The radiographs in the welding zone of the equipment, Fig. 5 a), show a good penetration and uniform bead, even in the place where holes have been observed. As holes were found in areas outside the welding zone we must conclude that the material failure is not due to welding, but instead to the high aggressiveness of the environment for the steel alloy in question.

### 6.2 Chemical analysis by SEM/EDS

The chemical analysis performed from the fusion zone until the parent metal, Fig. 5, shows a chromium content according to passivation.

The chromium content ranges from about 19.0 % in the fusion zone to 18.3 %, and nickel from 8.7 % to 8.0 %.

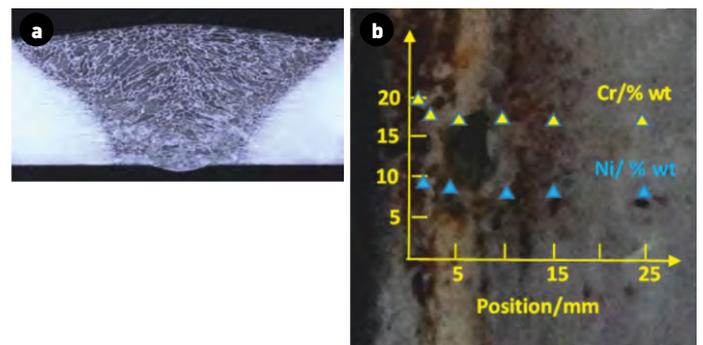


Fig. 5 - Welding area. a) Macrograph; b) Chromium and nickel content from fusion zone to parent metal.

## 7. DISCUSSION

The interior of the filtration unit is constituted by a diffuser plate positioned slightly above the bottom outlet, on which 25 cm of sand and an activated carbon bed with about 1.8 - 2.0 m thick are placed. The pressure drop in the unit is in the order of 0.8 bar. Despite the existence of an expansion chamber in the system, there will always be preferential paths in the effluent percolating through the filter bed. This occurrence originates differential cell concentration responsible for localized attack [14], which is also associated with the composition of the effluent. This parameter with regard to the

chloride content is essential, in view of the adverse effect of this anion on the 304 stainless steel passivation. The concentration of sodium chloride may increase inside the filter unit when the activated carbon is close to saturation by one of the following ways:

1 - When cleaning the ceramic membrane microfiltration unit, since residual chlorine in contact with activated coal is converted into the chloride according to reaction 2) and 3);

2 - When the concentration of chlorides in the input chloride effluent has a lower value corresponding to the equilibrium saturation of carbon. In this case, it is noted that the interior material was subjected to a concentration (4,028 ppm) much greater than the value taken as acceptable. The aggressiveness of the hypochlorite ion in the stainless steel is also associated to its cathodic behavior besides the reduction reaction of oxygen [11].



In order to solve the problems in the activated carbon the following actions were taken:

1 - Eliminate chlorine in the input stream of the filter unit coming from the ceramic membrane cleaning. The discharge of the downstream effluent must be made to a tank containing a reducing agent (e.g., sodium bisulfite) for limiting the residual chlorine content to 0.01 ppm before entering the public network.

2 - Remove the plastic coating, which is only performed for protection of the equipment during road or railway transport.

3 - Control the chloride content in the input stream and output of adsorption unit to set the breakthrough of chlorides suitable to avoid the inversion of the adsorption mechanism of the activated carbon.

4 - Avoiding the stainless steel 304 contact with the effluent proceeding to its coating with a polymer (polyester) matrix composite, Fig. 6. In this mode the stainless steel only provides the mechanical properties.



**Fig. 6** - Activated carbon filter. **a)** Equipment after repair; **b)** Top interior view; **c)** Bottom interior view; **d)** Flange.

## 8. CONCLUSIONS

According to the observations and experimental results it is concluded the following:

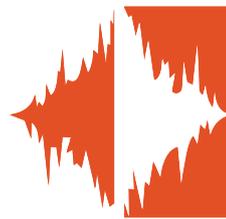
1 - The perforations observed on the metal surface of the 304 stainless steel activated carbon filter develop from the inside to the outside of the equipment.

2 - The radiographs performed on the welding zone don't show technical deficiencies in its execution.

3 - The interior of the filtration unit was subjected to a chloride content which is incompatible with the pitting corrosion resistance of stainless steel 304, in the order of 4,000 ppm.

## References

- 1 H. Teng, J. A. Ho and Y. F. Hsu, *Carbon*, 35, 275-283 (1997).
- 2 N. R. Khalili, M. Campbell, G. Sandi and J. Golas, *Carbon*, 38, 1905-1915 (2000).
- 3 C. Moreno-Castilla, *Carbon*, 42, 83-94 (2004).
- 4 G. M. Mwangi and G. B. Oguntimein, *West Indian Journal of Engineering*, 35, 65-71 (2013).
- 5 M. I. Yusufu, C. C. Ariahu, N.N. Nkpa and B. D. Igbabul, *J. Chem. Eng. Mater. Sci.*, 3, 23-29 (2012).
- 6 J. Sedriks (Corrosion of Stainless Steels), 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, USA (1996).
- 7 A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto and T. Bacci, *Corros. Sci.*, 48, 1513-1527 (2006).
- 8 Q. Yang and J. L. Luo, *Electrochim. Acta*, 46, 851-859 (2001).
- 9 E. A. Abd El Meguid, N. A. Mahmoud and S. S. Abd El Rehim, *Mater. Chem. Phys.*, 63, 67-74 (2000).
- 10 S. S. El-Egamy and W. A. Badway, *J. Appl. Electrochem.*, 34, 1153-1158 (2004).
- 11 C. M. B. Martins, J. L. Moreira and J. I. Martins, *Engineering Failure Analysis*, 39, 65-71 (2014).
- 12 M. Song and K. Guan, *Engineering Failure Analysis*, 18, 1613-1618 (2011).
- 13 D. A. Jones (Principles and Prevention of Corrosion), MacMillan, New York. pp. 115, 200 and 291 (1992)
- 14 J. I. Martins and M. C. Nunes, *Electrochim. Acta*, 52, 552-559 (2006).



## NOVIDADES

# REVESTIMENTOS DE FRASCOS DE VIDRO PARA APLICAÇÕES MÉDICAS

Os frascos de vidro para conterem medicamentos injetáveis (*vials*) são amplamente utilizados na Indústria Farmacêutica. Os problemas de delaminação do vidro e a criação de partículas e flocos visíveis e subvisíveis nos medicamentos comercializados têm aumentado significativamente nos últimos anos e originado numerosas recolhas do mercado. Os ingredientes farmacêuticos ativos (APIs), particularmente os biológicos, utilizados nas terapias modernas são cada vez mais complexos e requerem formulações mais complexas. Os APIs e os excipientes podem interagir e aderir ao vidro não tratado, provocando a sua delaminação. Os fabricantes de *vials* e as empresas farmacêuticas têm vindo a tomar diversas medidas para resolver este problema. Uma solução efetiva que tem sido utilizada é o revestimento interior dos *vials*.

Infelizmente, a delaminação do vidro é frequentemente detetada só depois de vários meses de armazenamento dos medicamentos em vials de vidro. Nesta situação, a única solução é a recolha dos produtos do mercado. Para complicar a situação, não existe uma causa direta para a delaminação do vidro e conseqüentemente não existem métodos simples para prever e triar este problema. De facto, a delaminação resulta de um ataque químico da superfície do vidro. Isto pode causar a formação de partículas, conduzindo a interações com o medicamento e a uma diminuição da sua eficácia bem como causar possíveis efeitos secundários devido à lixiviação de elementos do vidro para a formulação do medicamento. Por exemplo, a adsorção de proteínas pode levar à redução da estabilidade dos medicamentos biológicos sensíveis. A lixiviação de iões metálicos do vidro pode, entretanto, afetar o pH das formulações dos medicamentos e reduzir a sua estabilidade e possivelmente a eficácia da bioterapêutica.

As reações químicas que ocorrem nos frascos de vidro são determinadas pelos seguintes fatores: tipo de recipiente de vidro, composição do vidro, gama de pH, tipo de medicamento, formulação do medicamento, tempo e temperatura de armazenamento, condições de fabrico do recipiente e processo de esterilização. Uma pequena alteração numa destas variáveis pode influenciar a reatividade da superfície de vidro. O vidro é atacado no caso dos medicamentos ácidos, pelos sistemas aquosos através da permuta iónica e, no caso dos medicamentos básicos, pela dissolução. A permuta iónica envolve a difusão da água através do vidro, conduzindo à lixiviação (permuta de hidrogénio com iões alcalinos). A dissolução envolve a destruição da cadeia de silicato pelos iões hidroxilo. Ambos os mecanismos podem resultar na formação de uma camada lixiviada que se pode destacar rapidamente da superfície de vidro. Os fosfatos utilizados nos medicamentos formulados com soluções tampão baseadas em fosfatos podem também reagir com o vidro, levando à formação de camadas que podem descamar.

A composição do vidro e os seus processos de fabrico podem ter impacto na capacidade da sua superfície resistir a essas interações. Todos os medicamentos injetáveis têm que ser armazenados em vidro Tipo 1 e satisfazer os requisitos de resistência eletrolítica.

Contudo, mesmo assim, a composição do vidro pode variar significativamente de fabricante para fabricante.

Uma grande variedade de revestimentos têm sido explorados para promover a resistência química dos *vials* de vidro utilizados para aplicações farmacêuticas. O sulfato de amónio é, algumas vezes, utilizado nos *vials* para reduzir a alcalinidade da superfície de vidro. Em alternativa, um revestimento fino de quartzo é, algumas vezes, usado para inibir a difusão da água. Um revestimento de quartzo quimicamente uniforme pode atuar como uma barreira efetiva às interações entre APIs biológicos e as superfícies de vidro, minimizando a absorção de proteínas e aumentando a estabilidade. O fabricante de vidro, Schott, tem utilizado a técnica *plasma impulse chemical vapor deposition* (PICVD) para aplicar diversas camadas de moléculas de dióxido de silício (com uma espessura entre 100 e 200 micrómetros) nas superfícies de vidro. Estas finas camadas não afetam as dimensões dos *vials* farmacêuticos e fornecem uma barreira de difusão efetiva. De acordo, com esta empresa, o revestimento, que é aplicado como parte de um processo validado e permanentemente controlado, reduz a adsorção de produtos radioativos e proteínas e melhora a resistência química e estabilidade do material. Por outro lado, este revestimento reduz a lixiviação de iões da superfície do vidro para níveis abaixo dos limites de deteção.

A Schott tem desenvolvido revestimentos hidrofóbicos para os frascos de vidro farmacêuticos. Estes revestimentos repelentes à água têm uma superfície extremamente suave o que é ideal para prolongar a estabilidade dos medicamentos sujeitos à liofilização. *Vials* com revestimentos hidrofóbicos têm superfícies muito homogêneas e evitam a aderência de substâncias liofilizadas nas suas paredes internas. De acordo com a empresa, os produtos liofilizados têm uma aparência agradável e tendem a redissolverem-se mais rapidamente em água.

Entretanto, num projeto financiado pela UE denominado "Adhesion and Cohesion at Interfaces in High Performance Glassy Systems" foram desenvolvidas tecnologias de revestimento inovadoras para modificar as forças nas interfaces com os materiais de vidro, de modo a prever efeitos indesejáveis. No âmbito deste projeto, foi usada uma técnica de modelagem para desenvolver simulações atomísticas de adsorção de proteínas em interfaces entre dióxido de silício, dióxido de titânio e água. Foram ainda desenvolvidos estudos de propriedades mecânicas e químicas de interfaces de finas camadas de vidro envolvidas na propagação de fissuras. Os estudos experimentais foram feitos conjuntamente com as avaliações teóricas. No desenrolar deste projeto, foi criado um revestimento plasma anti-aderente para *vials* de vidro destinados a aplicações farmacêuticas baseado num tipo de polietileno glicol (PEG). Este revestimento tipo PEG apresenta, em condições ótimas, uma adsorção significativamente mais baixa do que os *vials* padrão.



## REGULAMENTAÇÃO

E-GAR: GUIAS ELECTRÓNICAS DE  
ACOMPANHAMENTO DE RESÍDUOS

Acompanhando o progresso tecnológico de uma sociedade em constante evolução e com o intuito de reduzir a carga burocrática das empresas, previu-se já em 2011 a desmaterialização das Guias de Acompanhamento de Resíduos (GAR), com a publicação do Decreto-Lei n.º 73/2011 (artigo 21.º) de 17 de julho, relativo ao transporte de resíduos.

As guias de acompanhamento de resíduos surgiram com a publicação do Regime Geral de Gestão de Resíduos (RGGR), com o Decreto-Lei n.º 239/97 de 9 de setembro e da Portaria que o regulamenta, Portaria n.º 335/97 de 16 de maio. Com esta legislação tornou-se obrigatória para o transporte rodoviário, ferroviário, marítimo e aéreo em território nacional, a utilização de dois modelos de formulário da Imprensa Nacional da Casa da Moeda (INCM), que distinguem os resíduos intitulados de uso geral (modelo n.º 1428) dos resíduos hospitalares G.III e G.IV (modelo n.º 1429).

Atualmente, com o Sistema Integrado de Registo Eletrónico de Resíduos (SIRER), as empresas cumprem as obrigações legais em matéria ambiental através de uma plataforma informática, Siliamb. Nesta plataforma encontram-se vários módulos como o MIRR (Mapa Integrado de Registo de Resíduos), o MRRU (Mapa de Registo de Resíduos Urbanos), o SILOGR (Sistema de Informação de Operadores de Gestão de Resíduos), o MTR-LV e o MTR-LL (relativo aos Movimentos Transfronteiriços de Resíduos), aguardando-se para início de 2017 o lançamento do módulo das e-GAR.

As novas Guias Eletrónicas substituirão assim as atuais guias de acompanhamento de resíduos (GAR), as guias de acompaña-

mento de resíduos hospitalares (GARH) e as guias de acompanhamento de resíduos de construção e demolição (GARCD), baseando-se nas regras e estrutura do modelo INCM n.º 1428 das atuais GAR. A emissão das mesmas ficará ao cargo do produtor ou de outro interveniente, como o transportador ou o operador de gestão de resíduos (desde que validadas pelo produtor), permitindo que acompanhem o transporte em território nacional em formato físico (papel impresso) ou formato digital. Esta ferramenta de gestão permitirá assim, a rastreabilidade e a fiscalização do movimento de resíduos deste a sua origem (produtor) até ao seu destino final.

Aguarda-se a publicação de uma portaria conjunta dos membros do Governo responsáveis pelas áreas do ambiente e dos transportes que regulamenta estas guias eletrónicas, ficando as e-Gar disponíveis no dia seguinte à referida publicação. Os seis meses seguintes à publicação da portaria assumem-se como um período transitório e de adaptação às novas guias, onde podem ser utilizados os modelos antigos da INCM ou as e-GAR. Terminado este período, serão apenas válidas para transporte de resíduos as guias de acompanhamento de resíduos emitidas na plataforma informática Siliamb.

Mais informações sobre este tema podem ser encontradas no website da **Agência Portuguesa do Ambiente (APA)** que tem promovido sessões de apresentação do projeto e prevê realizar sessões de informação, divulgação e formação sobre as e-GAR após a publicação da portaria.

## NOTÍCIAS BREVES

# 7<sup>as</sup> JORNADAS DE CORROSÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS

O Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), com o apoio da Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM), organizou no dia 17 de novembro de 2016, em Lisboa, as 7<sup>as</sup> Jornadas de Corrosão e Proteção de Materiais. Registou-se a presença de 153 participantes provenientes de empresas, universidades, institutos públicos e institutos privados. As 20 apresentações orais estiveram distribuídas por 4 sessões temáticas dedicadas aos temas "Corrosão Metálica", "Monitorização e Técnicas de Caracterização", "Novos Materiais e Revestimentos" e "Conservação e Restauro de Património e Casos Reais".

A conferência plenária, proferida pelo Sr. Doutor Florian Sutter, trouxe-nos um tema de grande atualidade e enorme relevância como é o da durabilidade dos materiais e revestimentos nas centrais solares de concentração.

Antes da Sessão de Encerramento tivemos a intervenção da Senhora Professora Fátima Montemor, na sua qualidade de

Presidente da Federação Europeia de Corrosão, que nos falou sobre as estratégias de intervenção da FEC no combate à corrosão.

À semelhança do verificado nas duas edições anteriores, em 2008 e 2011, voltou a realizar-se o Concurso de Fotografia. Foram apresentadas 28 fotografias a concurso. Foram atribuídos prémios às 3 fotografias mais votadas.

O "Prémio Jovem Investigador" já faz parte da "imagem de marca" das Jornadas. Pela primeira vez nas suas 7 edições, este incentivo a jovens investigadores teve o patrocínio do LNEG e da SPM. O "Prémio de Jovem Investigador" foi atribuído ao trabalho "*Remoção química de revestimentos orgânicos em aeronaves militares - Estudo da eficiência dos decapantes químicos à base de álcool benzílico*" de Vanessa Baião, Jorge Correia e Cláudia Magalhães.

Parabéns à vencedora do Prémio 2016 mas igualmente aos que tiveram o mérito de se apresentar a concurso.



## INFORMAÇÕES

## CALENDÁRIO 2017

TÍTULO	LOCAL	DATA	CONTACTOS
Seminário Associação Portuguesa de Tintas	Portugal, Luso	24 março	<a href="http://www.aptintas.pt/noticiaExpandida.aspx?idCategoria=40&amp;idConteudo=706">http://www.aptintas.pt/noticiaExpandida.aspx?idCategoria=40&amp;idConteudo=706</a>
Corrosion 2017	EUA, New Orleans, Louisiana	26 a 30 março	<a href="http://nacecorrosion.org/">http://nacecorrosion.org/</a>
Curso Controlo de Qualidade, Inspeção e Normalização em Corrosão e Proteção de Materiais	Portugal, Lisboa	março e outubro (a definir) (2 dias)	<a href="http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao">http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao</a>
Materiais 2017	Portugal, Aveiro,	12 a 19 abril	<a href="http://materiais2017.web.ua.pt/index.htm">http://materiais2017.web.ua.pt/index.htm</a>
AETOC 2017 - 10 <sup>th</sup> International Workshop on Application of Electrochemical Techniques to Organic Coatings	Alemanha, Billerbeck	25 a 28 abril	<a href="http://gfkorr.de/aetoc2017.html">http://gfkorr.de/aetoc2017.html</a>
Dia Mundial da Sensibilização para a Corrosão	Portugal, Porto	26 abril	<a href="http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao">http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao</a>
Curso de Corrosão e Proteção de Materiais	Portugal, Lisboa	Junho (4 dias)	<a href="http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao">http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao</a>
68 <sup>th</sup> Annual ISE Meeting	EUA, Providence, RI	27 agosto a 1 setembro	<a href="http://annual68.ise-online.org/">http://annual68.ise-online.org/</a>
EUROCORR 2017	República Checa, Praga	3 a 7 de setembro	<a href="http://www.prague-corrosion-2017.com/">http://www.prague-corrosion-2017.com/</a>
EUROMAT 2017	Grécia, Thessaloniki,	17 a 22 setembro	<a href="http://euromat2017.fems.eu/">http://euromat2017.fems.eu/</a>
ISES Solar World Congress 2017	Emirados Árabes Unidos, Abu Dhabi	29 outubro a 2 novembro	<a href="https://ises.org/news/latest-news/single/artikel/save-the-date-ises-solar-world-congress-2017/">https://ises.org/news/latest-news/single/artikel/save-the-date-ises-solar-world-congress-2017/</a>
14 <sup>th</sup> International Conference on Functional Energy Materials	EUA, Atlanta	6 a 7 dezembro	<a href="http://energymaterials.conferenceseries.com/">http://energymaterials.conferenceseries.com/</a>
Curso de Técnicas Electroquímicas em Corrosão	Portugal, Lisboa	Dezembro (2 dias)	<a href="http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao">http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao</a>



## INFORMAÇÕES

INSTRUÇÕES  
PARA OS AUTORES**TIPOS DE CONTRIBUIÇÕES**

Serão considerados para publicação pela Direcção Editorial artigos originais, comunicações breves, artigos de revisão e outros conteúdos especiais (e.g. casos reais, formação) que se integrem no domínio científico da corrosão/degradação e protecção de materiais.

**MANUSCRITOS**

Os manuscritos podem ser escritos em português, inglês ou espanhol e enviados por e-mail (revista.cpm@lneg.pt). O ficheiro deve ser elaborado em formato de documento "word". Os manuscritos não devem exceder 25 páginas A4, incluindo tabelas e figuras, com espaçamento duplo entre linhas e escritos no tipo e tamanho de letra "Arial 12". As margens das folhas devem ter uma dimensão de 2,0 cm. A paginação deve ser feita de forma sequencial, incluindo a primeira página e ao centro.

Os artigos devem ter, por ordem sequencial, os seguintes itens:

- Título curto e explícito, com letra a negrito, em maiúsculas e com dimensão 12.

- Autores (texto centrado) com asterisco indicando o autor a quem deve ser dirigida a correspondência. A afiliação deve ser indicada para todos os autores e incluir o nome da instituição a três níveis (Ex: Universidade, Faculdade e Departamento/Centro), o código postal, a cidade, o país e o endereço de e-mail. No caso do autor de correspondência, deverá acrescentar-se a respectiva morada completa. A afiliação deve ser numerada e colocada sequencialmente em nota de pé de página ((1), (2),...).

- O Resumo não pode exceder 125 palavras e com espaçamento simples entre linhas.

- As Palavras-chave (máximo 6 palavras) com texto a negrito, em itálico e alinhado à esquerda. Se o manuscrito for escrito em Inglês ou Espanhol, os autores devem acrescentar o título, resumo e palavras-chave em Português. Se for escrito em Português os autores devem escrever o título, resumo e palavras-chave em Inglês.

- Na Introdução os autores devem enquadrar adequadamente o artigo no seu contexto científico ou tecnológico, bem como o objectivo do trabalho. Por exemplo, devem indicar, de forma resumida e com referências, qual a literatura existente nessa área específica, evidenciando desse modo a contribuição do artigo para o conhecimento.

- Nos itens Metodologias Experimentais, Resultados e Discussão todas as unidades devem ser especificadas de acordo com o sistema SI. As figuras e as tabelas devem ser apresentadas centradas no texto, de um modo claro e, tanto quanto possível, compreensíveis sem ter de recorrer a outra informação. Os cabeçalhos das tabelas devem ser centrados e a negrito. Todos os gráficos, desenhos, fotografias e simbologia especial deverão ser apresentados em boa qualidade (600 dpi) e enviados separadamente do

documento "Word" em formato jpg, bmp ou tif. As figuras devem ser legendadas como "Fig".

- Os manuscritos devem terminar com conclusões claras, exceto nos casos onde isso não é apropriado (e.g. artigos de revisão).

- Os Agradecimentos não devem exceder 5 linhas com tamanho de letra 10.

- As Referências devem ser numeradas sequencialmente, tal como surgem no texto, entre parênteses rectos [1] e apresentadas no fim do manuscrito, incluindo sempre os autores, o título do trabalho referido (ou livro), o título da revista em itálico, abreviado, seguido do número do volume, páginas e ano de publicação entre parênteses ou, no caso dos livros, o editor, a cidade e o ano.

As abreviaturas das revistas devem estar de acordo com as seguintes indicações:

Index Medicus journal abbreviations:

<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lji.html>;

List of title word abbreviations:

<http://www.issn.org/2-22661-LTWA-online.php>;

CAS (Chemical Abstracts Service):

<http://www.cas.org/sent.html>.

**EXEMPLO:****Revistas:**

[63] D. Wang and G. P. Bierwagen, Prog. Org. Coat., 64, 327- 338 (2009).

**Livros:**

[64] E. Almeida (Corrosão Atmosférica do Aço), in Corrosão Atmosférica. Mapas de Portugal (M. E. M. Almeida e M. G. S. Ferreira, ed.), INETI/IMP/LTR, Lisboa, Portugal, pp. 15-38 (1997).

**"Proceedings":**

[65] C. Arroyave, F. Echeverria and F. Herrera (NO<sub>2</sub> Measurements in Atmospheric Corrosion Studies) in *Proceedings* of Symposium on Outdoor Atmospheric Corrosion, May, Phoenix, USA (2001).

**Normas:**

[66] ISO 9227: 2012. (Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests), ISO, Geneve, Switzerland (2012).

Os títulos mencionados anteriormente devem ser escritos a negrito, com o texto alinhado à esquerda, numerados e em maiúsculas (e.g. 1. INTRODUÇÃO, 2. METODOLOGIAS, etc.).

Todos os manuscritos submetidos para publicação serão enviados à avaliação por pares. Uma vez recebido o manuscrito, a Direcção Editorial reserva-se o direito de indicar aos autores qualquer outra recomendação aqui não mencionada. Os autores devem verificar cuidadosamente as provas e enviar as versões corrigidas por e-mail (revista.cpm@lneg.pt), durante os dois dias imediatos ao da recepção das referidas provas.