

Mestrado Integrado em Engenharia Química

*Optimização de soluções químicas e das
actividades do laboratório de
análises químicas*

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Nuno Filipe Magalhães Veiga

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO



Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Prof. Dr. Joaquim Luís Faria

Orientador na empresa: Eng.ª Sónia Andreia Carvalho

Julho de 2008

Agradecimentos

Quero agradecer a todos aqueles que, directa ou indirectamente, contribuíram e ajudaram na realização deste projecto de desenvolvimento.

Agradeço ao Professor Doutor Joaquim Luís Faria pela orientação e crítica durante todo o projecto.

À Eng.^a Sónia Andreia Carvalho e à Eng.^a Isabel Macedo pela orientação, confiança e disponibilidade revelada.

Agradeço a todos os que lidaram directamente comigo no decorrer do projecto, em especial a todos os operadores e engenheiros envolvidos no processo de produção pelas explicações, esclarecimentos e ajuda imprescindível à realização deste projecto.

Por fim, um agradecimento à minha família, aos meus amigos e colegas.

Resumo

Este projecto tem como objectivo a optimização e implementação de várias análises químicas de controlo actualmente em uso nas diversas fases do processo de produção e montagem de semicondutores na unidade de Vila do Conde da QIMONDA PORTUGAL SA.

Visa ainda o aperfeiçoamento das técnicas laboratoriais executadas pelos operadores no sentido de adoptarem boas práticas laboratoriais para tornar o procedimento experimental mais expedito e mais fiável.

A intervenção fez-se ao nível das análises aos banhos utilizados nos processos de galvanização *TSOP* e *RDL*. Os métodos envolvidos nessas análises envolvem titulações, voltametria cíclica e espectroscopia de UV/Vis.

No decurso deste trabalho foram implementadas 3 novas análises laboratoriais internas que deixaram de ser efectuadas fora da empresa, permitindo uma monitorização mais rápida e eficiente, possibilitando a correcção dos desvios aos valores de referência de forma mais célere.

Palavras-chave: Análises Químicas; Titulação; Voltametria Cíclica; Espectroscopia de UV/Vis; Produção e Fabrico de Semicondutores.

Abstract

In the present work are optimized several chemical analysis used to control different stages on the assemblage of semiconductors at the Vila do Conde production unity of QIMONDA PORTUGAL SA.

Suggestions towards the adoption of good laboratory practices for carrying out these analyses in a more swift and reliable way are given.

The work developed concerns particularly the analysis of baths used in the processes of plating TSOP and RDL. The methods involved in these analyses include: titration, cyclic voltammetry and UV/Vis spectroscopy.

In the course of this work 3 new in house laboratory analyses were introduced, making the unit less dependent on external third part laboratory allowing a faster and more efficient monitoring, thus enabling a prompt correction of any deviations from the reference values.

Keywords: Chemical Analysis; Titration, Cyclic Voltammetry; UV/Vis Spectroscopy; Manufacture and Fabrication of Semiconductor Devices.

Índice

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
ÍNDICE	IV
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
GLOSSÁRIO	X
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento e apresentação do projecto.....	1
1.2 Processos a intervir	1
1.2.1 Galvanização <i>TSOP</i>	2
1.2.2 Galvanização <i>RDL</i>	3
1.2.3 <i>Wet Etch RDL</i>	3
1.2.4 Boas práticas de laboratório.....	4
2 PARTE EXPERIMENTAL - MÉTODOS ANALÍTICOS.....	5
2.1 Determinação da densidade	5
2.1.1 Definições.....	5
2.1.2 Material	5
2.1.3 Procedimento	6
2.1.4 Teste do método analítico em utilização	6
2.2 Determinação do pH	6
2.2.1 Definições.....	6
2.2.2 Material e Reagentes	7
2.2.3 Procedimento	7
2.3 Determinação da concentração de hidróxido de potássio.....	8
2.3.1 Definições.....	8

2.3.2	Material e reagentes	8
2.3.3	Procedimento	8
2.3.4	Cálculos	9
2.4	Determinação da concentração de ácido metanossulfónico	9
2.4.1	Definições.....	9
2.4.2	Material e reagentes.....	9
2.4.3	Procedimento	9
2.4.4	Cálculos	10
2.5	Determinação da concentração de estanho	10
2.5.1	Definições.....	10
2.5.2	Material e reagentes.....	11
2.5.3	Procedimento	11
2.5.4	Cálculos	11
2.6	Determinação da concentração de chumbo	11
2.6.1	Definições.....	12
2.6.2	Material e reagentes.....	12
2.6.3	Procedimento	13
2.6.4	Cálculos	13
2.7	Determinação quantitativa dos aditivos <i>SC Primary</i> e <i>ST-200 Primary</i>	13
2.7.1	Definições.....	13
2.7.2	Material e reagentes.....	14
2.7.3	Procedimento	15
2.8	Determinação quantitativa dos aditivos <i>SC Secondary</i>, <i>RD</i>, <i>ST-200 Secondary</i> e <i>AO-52</i>	17
2.8.1	Definições.....	17
2.8.2	Banho de solda negro - Aditivo <i>SC Secondary</i>	17
2.8.3	Banho de solda negro - Aditivo <i>RD</i>	18
2.8.4	Banho de solda verde - Aditivo <i>ST-200 Secondary</i>	19
2.8.5	Banho de solda verde - Aditivo <i>AO-52</i>	21
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
3.1	Determinação da densidade	22
3.2	Determinação do pH	23

3.3	Determinação da concentração de hidróxido de potássio	25
3.4	Determinação da concentração de ácido metanossulfónico	27
3.5	Determinação da concentração de estanho	28
3.6	Determinação da concentração de chumbo	30
3.7	Determinação quantitativa dos aditivos <i>SC Primary</i> e <i>ST-200 Primary</i>	30
3.8	Determinação quantitativa dos aditivos <i>SC Secondary</i> , <i>RD</i> , <i>ST-200 Secondary</i> e <i>AO-52</i>	33
3.8.1	Banho de solda negro - Aditivo <i>SC Secondary</i>	34
3.8.2	Banho de solda negro - Aditivo <i>RD</i>	34
3.8.3	Banho de solda verde - Aditivo <i>ST-200 Secondary</i>	34
3.8.4	Banho de solda verde - Aditivo <i>AO-52</i>	35
3.9	Implementação de novas análises	37
3.9.1	Determinação da concentração de espécies ácidas reagentes.	37
3.9.2	Determinação da concentração de ácido sulfúrico	38
3.9.3	Determinação da percentagem volúmica de ácido fluorídrico	41
4	CONCLUSÃO	43
5	AVALIAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO	46
5.1	Objectivos realizados	46
5.2	Limitações e trabalho futuro	46
5.3	Apreciação final	46
6	REFERÊNCIAS	48
	ANEXO 1 - PRINCIPAIS FASES DE FABRICO DOS SEMICONDUTORES	50
	ANEXO 2 - ETAPAS DA GALVANIZAÇÃO TSOP	56
	ANEXO 3 - DENSIDADE DA ÁGUA	59
	ANEXO 4 - MONITORIZAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES ATRAVÉS DAS ANÁLISES IMPLEMENTADAS	60

Lista de figuras

Figura 1.1 - Representação de uma <i>wafer</i>	1
Figura 1.2 - Máquina da marca Mecco onde se processam todas as operações de galvanização <i>TSOP</i>	2
Figura 2.1 - Representação de um gráfico típico obtido no decorrer da análise, que nos indica a voltagem aplicada vs densidade da corrente medida para o eléctrodo de platina	14
Figura 3.1 - Representação da recta de calibração para a análise do aditivo <i>ST-200 Secondary</i>	35
Figura 3.2 - Representação da recta de calibração para a análise do aditivo <i>AO-52</i> ..	36
Figura A1.1 - Representação do <i>Thin Small Outline Package (TSOP)</i>	51
Figura A1.2 - Representação do <i>Board On Chip (BOC)</i>	52
Figura A1.3 - Ilustração de um produto <i>MCP</i>	53
Figura A1.4 - Ilustração da metade direita de um <i>chip</i> visto em corte após a recepção.....	53
Figura A1.5 - Ilustração da metade direita de um <i>chip</i> visto em corte após o módulo de cobertura dos fusíveis.	54
Figura A1.6 - Ilustração da metade direita de um <i>chip</i> visto em corte após a deposição de polímero fotoresistente.....	54
Figura A1.7 - Ilustração da metade direita de um <i>chip</i> visto em corte após o processo de <i>plating</i> com deposição de cobre, níquel e ouro.....	54
Figura A1.8 - Ilustração da metade direita de um <i>chip</i> visto em corte após a remoção de polímero fotoresistente, do cobre e titânio.	55
Figura A1.9 - Ilustração da metade direita de um <i>chip</i> visto em corte após deposição de polímero fotoresistente, pronto para inspecção final.	55
Figura A4.1 - Representação gráfica da concentração de espécies ácidas ao longo dos dias em diferentes pontos de recolha para a solução de pré-limpeza.	60
Figura A4.2 - Representação gráfica da concentração de ácido sulfúrico ao longo dos dias em diferentes pontos de recolha para a solução de remoção de cobre.	60
Figura A4.3 - Representação gráfica da concentração de ácido fluorídrico ao longo dos dias em diferentes pontos de recolha para a solução de remoção de titânio.	61

Lista de tabelas

Tabela 1.1 - Características da solução química de pré-limpeza a controlar.	3
Tabela 1.2 - Características das soluções químicas do processo de <i>Wet Etch</i>	4
Tabela 3.1 - Resultados referentes à densidade da água desionizada.....	22
Tabela 3.2 - Resultados referentes à densidade da solução <i>deflashing</i> padrão segundo o procedimento (ver capítulo 2.1.3).	23
Tabela 3.3 - Resultados referentes à densidade da solução de <i>deflashing</i> na máquina 1 segundo o procedimento (ver capítulo 2.1.3).....	23
Tabela 3.4 - Resultados referentes ao pH da solução de <i>deflashing</i> padrão.	24
Tabela 3.5 - Resultados referentes ao pH da solução de <i>deflashing</i> da máquina 1, estando o eléctrodo imóvel sem estar em contacto com o vidro do copo.	24
Tabela 3.6 - Resultados referentes ao pH da solução de <i>deflashing</i> da máquina 1 estando o eléctrodo imóvel mas em contacto com o vidro do copo.	25
Tabela 3.7 - Resultados referentes ao pH da solução de <i>deflashing</i> da máquina 1 estando o eléctrodo em movimento servindo de agitador mecânico.	25
Tabela 3.8 - Resultados referentes à concentração de hidróxido de potássio no padrão elaborado.....	26
Tabela 3.9 - Resultados referentes à concentração de hidróxido de potássio na solução química em utilização na máquina 1.	26
Tabela 3.10 - Resultados referentes à concentração de ácido metanossulfónico na solução padrão 1.	27
Tabela 3.11 - Resultados referentes à concentração de ácido metanossulfónico na solução padrão 2.	27
Tabela 3.12 - Resultados referentes à concentração de ácido metanossulfónico no banho de preparação da máquina 1.	28
Tabela 3.13 - Resultados referentes à concentração de ácido metanossulfónico no banho de solda verde da máquina 1.	28
Tabela 3.14 - Resultados referentes à concentração de estanho na solução padrão de banho de solda negro.	29
Tabela 3.15 - Resultados referentes à concentração de estanho na solução padrão de banho de solda verde.	29
Tabela 3.16 - Resultados referentes à concentração de chumbo na solução padrão de banho de solda negro.	30

Tabela 3.17 - Concentração dos vários componentes constituintes da solução padrão de banho de solda negro.	31
Tabela 3.18 - Resultados obtidos da análise da solução padrão de banho de solda negro.	31
Tabela 3.19 - Concentração dos vários componentes constituintes da solução padrão da solução de banho de solda verde.	31
Tabela 3.20 - Resultados obtidos da análise da solução padrão de banho de solda verde.	32
Tabela 3.21 - Resultados obtidos da análise da solução padrão de banho de solda negro com alteração de volume adicionado.	32
Tabela 3.22 - Resultados obtidos da análise da solução padrão de banho de solda negro com o procedimento utilizado para o banho de solda verde.	33
Tabela 3.23 - Resultados obtidos para a análise do banho de solda negro em utilização, com diferentes procedimentos.	33
Tabela 3.24 - Valores de concentração para os vários elementos constituintes das diferentes soluções de partida.	34
Tabela 3.25 - Valores de concentração de aditivo orgânico <i>ST-200 Secondary</i> nos vários padrões.	35
Tabela 3.26 - Valores de concentração para os vários elementos constituintes das diferentes soluções de partida.	36
Tabela 3.27 - Valores de concentração de aditivo <i>AO-52</i> nos vários padrões.	36
Tabela 3.28 - Resultados relativos à análise da concentração de espécies ácidas na solução padrão.	38
Tabela 3.29 - Resultados relativos à análise da concentração de ácido sulfúrico nas soluções padrão.	40
Tabela 3.30 - Resultados relativos à análise da percentagem volúmica de ácido fluorídrico.	42
Tabela A2.1 - Características do banho de <i>deflashing</i> a controlar.	56
Tabela A2.2 - Características do banho <i>cleaning</i> a controlar.	56
Tabela A2.3 - Características do banho <i>predip</i> a controlar.	57
Tabela A2.4 - Características do banho de solda “Galvanização negra” a controlar. .	57
Tabela A2.5- Características do banho de solda “Galvanização verde” a controlar...	58
Tabela A2.6- Características do banho <i>belt stripper</i> a controlar.	58
Tabela A3.1- Valores tabelados da densidade da água para determinada temperatura (Manual do densímetro digital).....	59

Glossário

Na indústria electrónica e do fabrico de semicondutores é utilizado um jargão muito próprio recorrendo-se correntemente a expressões anglo-saxónicas para evitar confusões desnecessárias. Tal facto complica a redacção podendo torná-la mesmo ininteligível em situações extremas. Por isso, optamos por fornecer uma lista das expressões mais correntes juntamente com aquela que achamos ser a melhor tradução e que utilizamos tanto quanto possível no texto.

Activation	Remoção de óxidos
Back End	Fase final da linha de produção
Belt stripper	Decapante da faixa
Chip*	Circuito integrado
Cleaning	Limpeza
DeDam DeJunk	Corte de ligações metálicas
Deflashing	Raspagem química
Die attach	Colagem do circuito integrado
Die bond	Colagem do circuito integrado
Front End	Fase inicial da linha de produção
Leadframe	Armação metálica
Mold	Molde
Pads	Áreas de ligação do circuito integrado
Plating	Galvanização
Predip	Preparação
Printing	Colocação de adesivo
Random Access Memory (RAM)	Memória de acesso aleatório (RAM)
ReDistribution Layer (RDL)	Redistribuição de camadas (RDL)
Reflow	Refluxo
Singulation	Individualização
Solder Ball Attach	Colocação de bolas de solda
Solder bath	Banho de solda
Solder bath black	Banho de solda negro
Solder bath green	Banho de solda verde
Sputtering	Pulverização
Trim & Form	Individualização de unidades
Virgin Make-up Solution (VMS)	Solução condicionadora livre de aditivos (VMS)
Wafer	Bolacha/disco
Wet Etch	Causticação húmida
Wire bond	Ligação do circuito integrado

* A palavra chip está consagrada pelo uso em português

1 Introdução

1.1 Enquadramento e apresentação do projecto

A unidade de Vila do Conde dedica-se ao fabrico de semicondutores e pertence ao grupo multinacional QIMONDA AG, considerado a nível mundial um dos três maiores fornecedores de memórias electrónicas.

É uma empresa essencialmente de *Back End*, ou seja, dedica-se especialmente à montagem e ao teste de produtos finais, na circunstância memórias de acesso aleatório (Random Access Memory - *RAM*).

Actualmente, existem na empresa outras áreas de processos a montante, *Front End*, que actuam sobre as *wafers* (discos) que são fatias finas e circulares constituídas inicialmente silício puro mas que ao longo do processo *Front End*, sofrem uma dopagem e uma sucessão de outras manipulações para produzir milhares de *chips*, (Figura 1.1). Estas áreas incluem o processo de redistribuição de camadas (*ReDistribution Layer* - *RDL*) e o processo de teste do disco. O *Front End* é o processo responsável pelo fornecimento das *wafers* utilizadas para desenvolver os produtos no *Back End*.

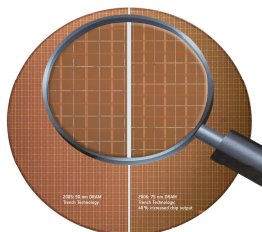


Figura 1.1 - Representação de uma *wafer* [Fonte: www.qimonda.com].

Para que seja mais claro a que nível se situam as áreas de intervenção do presente trabalho, é fornecida em anexo uma breve descrição do processo de produção dos diferentes semicondutores na unidade de Vila do Conde da QIMONDA PORTUGAL SA, (Anexo 1). Trata-se apenas de uma ilustração superficial, já que os objectivos do presente estudo se prendem sobretudo com as análises químicas dos banhos usados nos diferentes processos e não propriamente com o processo de produção dos semicondutores.

1.2 Processos a intervir

Relativamente aos processos descritos no anexo 1 (*TSOP*, *BOC* e *MCP*), pretende-se com o presente trabalho avaliar a eficiência das análises químicas

vigentes para as diferentes etapas, propondo, sempre que necessário, modificações no sentido de as otimizar, ou mesmo implementar métodos mais adequados.

1.2.1 Galvanização TSOP

Uma galvanização consistente implica boa soldagem e protecção contra agentes oxidantes, por isso requer um pré-tratamento adequado. A galvanização pode ser efectuada com 90% de estanho e 10% de chumbo (Galvanização Negra, do inglês, *Black Plating*) ou com 99.9% de estanho (Galvanização Verde, do inglês, *Green Plating*). As *leadframes*, que chegam a esta etapa, possuem para além do invólucro, excesso de resina com óxidos presentes à superfície e contaminantes orgânicos provenientes do ar e do contacto com os dedos. Por isso, não existe apenas uma solução química para a galvanização mas sim um conjunto de soluções com diferentes funções.

A operação de galvanização é efectuada em duas máquinas específicas, (Figura 1.2). Cada máquina está dividida em diferentes células abastecidas por tanques, situados na parte inferior da máquina, com diferentes soluções químicas. Algumas destas células servem apenas para a limpeza da *leadframe* através da injeção de ar e de água sob pressão. As *leadframes* são transportadas através de todas as células por um cinto de transporte. Neste momento, uma das máquinas efectua só galvanização verde e a outra galvanização negra ou galvanização verde, de acordo com as necessidades. Nesta fase a composição de todas as soluções tem de ser controlada. O presente trabalho visa a optimização dessas análises com vista a um controlo eficiente e rápido da composição.



Figura 1.2 - Máquina da marca Mecco onde se processam todas as operações de galvanização TSOP [Fonte: www.siliconfareast.com].

A galvanização TSOP engloba várias etapas caracterizadas por utilizarem diferentes tipos de banhos cujas análises serão objecto de intervenção neste estudo. Em anexo encontram-se descritas detalhadamente essas etapas e a composição dos respectivos banhos (Anexo 2).

1.2.2 Galvanização RDL

A galvanização no RDL tem como objectivo a deposição de camadas finas de cobre (7.5 μm), níquel (2 μm) e, por último, ouro (0.5 μm) na *wafer*. A deposição é efectuada através de um processo electroquímico em equipamentos destinados para o efeito. Estes equipamentos são modulares e compreendem as seguintes unidades: o módulo de processo, o módulo de armazenamento e circulação de químicos e o módulo que contém os ânodos para a electrodeposição química dos metais.

As câmaras de processo existentes têm diferentes aplicações de acordo com cada etapa. As etapas são: pré-limpeza, limpeza entre etapas, electrodeposição de cobre, electrodeposição de níquel e electrodeposição de ouro.

Neste processo a actuação centra-se na etapa de pré-limpeza, com vista à implementação de uma análise quantitativa que controle a solução química utilizada. Este controlo é efectuado actualmente através da realização de análises em laboratório externo. As restantes soluções químicas têm, desde logo, análises químicas implementadas não sendo necessária qualquer intervenção.

A etapa de pré-limpeza tem como objectivo a limpeza e a eliminação de possíveis óxidos formados durante a exposição da camada de cobre ao ar ambiente, através de uma solução química que lhe é atribuído o mesmo nome que a etapa. Se, porventura, a etapa descrita não for convenientemente realizada, a adesão da camada de cobre a ser depositada por electrodeposição química será dificultada, (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 - Características da solução química de pré-limpeza a controlar.

Composição	Concentração requerida (N)
Ácido sulfúrico	1.05 \pm 0.10
Ácido glicólico	
C8-C10 álcoois	

1.2.3 Wet Etch RDL

O *Wet Etch* é um processo que consiste na remoção por acção química e física de polímero fotoresistente, de Cobre e de Titânio. Todo este processo ocorre em câmaras destinadas para cada um dos processos de remoção, semelhantes às câmaras de galvanização RDL.

A reacção que está na base deste processo de remoção é essencialmente oxidação-redução. O processo inicia-se com a oxidação da superfície por um agente oxidante e termina com a remoção/dissolução dos componentes oxidados.

De forma a remover o polímero fotoresistente é utilizado um solvente específico para o efeito com determinada composição. Este solvente não necessita de qualquer controlo, uma vez que, é fornecido já pronto a utilizar no processo.

A remoção do Cobre é efectuada através de uma solução química que actualmente é controlada através de análise químicas realizadas em laboratório externo. Deste modo, é necessário implementar uma análise química para o controlo desta solução.

Por último, para remover o Titânio, é utilizada uma solução que de forma análoga, é necessário implementar uma análise química para o controlo da composição (Tabela 1.2).

Tabela 1.2 - Características das soluções químicas do processo de *Wet Etch*.

Solução	Composição	Concentração
Remoção de Cobre	Ácido sulfúrico	8.4±0.8 mL.L ⁻¹
	Péroxidissulfato de sódio	126±13 g.L ⁻¹
Remoção de Titânio	Ácido fluorídrico	0.50±0.05 % (v/v)

1.2.4 Boas práticas de laboratório

Os bons procedimentos no laboratório por parte do analista são essenciais para a obtenção de dados aceitáveis e em segurança.

A recolha de dados para analisar as características químicas e físicas deve ser extremamente cuidada. Os dados devem ser exactos, ou seja, devem ser reproduzíveis por outro analista e até noutra laboratório dentro de uma aceitável margem de erro. Um analista que possui boas competências e técnicas, na generalidade, obtém resultados reproduzíveis, (Beran, 1999).

O ambiente laboratorial é uma fonte de possíveis perigos para todos os que aí trabalham. O uso de materiais nocivos, inflamáveis ou corrosivos representa um risco grave podendo causar danos não só pessoais como também materiais. As pessoas que trabalham com produtos químicos devem receber formação tendo como parte integrante a tomada de consciência da segurança no trabalho e a prevenção de acidentes no laboratório. A causa dos acidentes são, na sua maioria, por descuido ou negligência, (Baptista, 1979).

Por estas razões, uma atenção cuidada aos métodos e procedimentos de recolha dos dados é de extrema importância. Esteve no âmbito do meu estágio na empresa, o contacto com os analistas no decorrer das análises com o objectivo de transferir algum conhecimento e consciencialização para a boa prática laboratorial.

2 Parte experimental - Métodos analíticos

2.1 Determinação da densidade

No processo de galvanização *TSOP*, na etapa *deflashing* (Anexo 2), é necessário determinar a densidade da solução química que se deve manter num dado valor.

2.1.1 Definições

A densidade é uma propriedade intensiva que caracteriza uma solução. O densímetro digital analisa a densidade através do princípio do tubo em U oscilatório. O tubo de vidro oco oscila com determinado período em função da amostra no interior do tubo. O período oscilante (τ) do tubo e a temperatura são analisados e é calculada a densidade (ρ) de acordo com a equação 1.

$$\rho - \rho_w = k(\tau^2 - \tau_w^2) \quad (1)$$

A variável k é um parâmetro constante que diz respeito à parte mecânica do equipamento, sendo determinada no momento da calibração. As variáveis assinaladas com w dizem respeito aos valores para a água nas mesmas condições da análise, (Bouchot e Richon, 2001; Gil, *et al.* 2008; Hnědkovský, *et al.* 2007; Eaton, *et al.* 2005a).

A densidade pode ser expressa em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ou em graus Baumé ($^{\circ}\text{Be}$). A escala Baumé, embora de uso corrente em certos processos, tem a desvantagem de possuir duas escalas distintas: uma para líquidos mais pesados que a água, outra para líquidos mais leves. No primeiro caso ($\rho > 1$) a definição correcta é:

$$^{\circ}\text{Be} = 145 - \frac{145}{\rho} \quad (2)$$

A equação 2 estabelece a relação entre os graus Baumé e a densidade para líquidos mais densos que a água, (Mohandas, *et al.* 1998).

No caso de líquidos mais leves que água ($\rho < 1$) tem-se que:

$$^{\circ}\text{Be} = \frac{140}{\rho} - 130 \quad (3)$$

2.1.2 Material

Recipiente para recolha da amostra, aproximadamente 250 mL; Densímetro digital, gama de medição $0.0000 - 2.0000 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ com um erro de $\pm 0.001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e uma resolução de $0.0001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ou $0.0 - 72.0^{\circ}\text{Be}$ com um erro de $\pm 0.1^{\circ}\text{Be}$ e uma resolução de 0.1°Be .

2.1.3 Procedimento

Diariamente, recolher a amostra de solução com o recipiente específico. Deixar repousar até à temperatura ambiente, sendo a ideal de 20°C. Ligar o densímetro digital e escolher o modo densidade nas unidades °Be. Lavar o densímetro com água desionizada. Passar a amostra pelo densímetro. Encher o densímetro com amostra garantindo que não tem bolhas de ar. Visualizar o valor de densidade e temperatura no visor.

Os valores aceites da densidade para a solução química referida são 1.07-1.10 g.cm⁻³ ou 9-13°Be. Caso a solução esteja fora da especificação, a adição de 50 mL.L⁻¹ faz aumentar a densidade em 0,6°Be.

2.1.4 Teste do método analítico em utilização

Proceder à recolha de uma amostra de água desionizada. Lavar o densímetro com água desionizada. Ligar o densímetro digital e escolher o modo densidade com as unidades g.cm⁻³. Encher o densímetro com amostra garantindo que não tem bolhas de ar. Visualizar o valor de densidade e temperatura no visor. No densímetro digital, sem retirar a amostra, mudar as unidades de densidade para °Be. Visualizar o valor da densidade e temperatura.

2.2 Determinação do pH

No processo de galvanização *TSOP*, na etapa de *deflashing* (Anexo 2), existe outro parâmetro a controlar, o pH.

2.2.1 Definições

O pH é uma propriedade intensiva que caracteriza uma solução. O pH pode ser determinado usando um medidor de pH que consiste num potenciómetro (aparelho medidor de diferença de potencial), um eléctrodo de vidro, um eléctrodo de referência e um sensor de temperatura. O eléctrodo de vidro possui uma membrana de vidro que separa a solução interna da solução externa que se pretende analisar o pH. Na interface entre a solução e o vidro ocorre transferência de protões o que origina uma diferença de potencial. O medidor de pH é normalmente um milivoltímetro com uma escala que converte o valor de potencial do eléctrodo em unidades de pH. A conversão depende da temperatura, (Garland, *et al.* 2003; Levie, 1997; Eaton, *et al.* 2005b).

$$pH = -\log_{10} [H^+] \quad (4)$$

2.2.2 Material e Reagentes

Recipiente para recolha da amostra, aproximadamente 250 mL; Copo, 200 mL; Medidor de pH.

Solução tampão ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), $\text{pH}=7,415$ a 20°C ; Solução tampão ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), $\text{pH}=4,004$ a 20°C .

2.2.3 Procedimento

Calibração: O procedimento de calibração executado foi o designado por “*ConCal*”. Todavia, existem três procedimentos de calibração.

Deitar um determinado volume de solução tampão ($\text{pH}=7$), garantindo quase a submersão do eléctrodo medidor, num copo. Garantir a temperatura de 20°C para as soluções tampão. Premir o botão *Cal* as vezes necessárias até aparecer no visor do medidor *ConCal*. Submergir o eléctrodo medidor na solução tampão ($\text{pH}=7$) e verificar a temperatura de 20°C . Premir o botão *Run/Enter*. Se for necessário corrigir o valor de pH para o valor da solução tampão, pressionar os botões \blacktriangle \blacktriangledown . Premir novamente *Run/Enter*. Assim, o valor da assimetria (mV), a mensagem *SLO* e o símbolo do sensor aparecerão no visor. Lavar o eléctrodo medidor com água desionizada. Proceder de forma análoga para a solução tampão ($\text{pH}=4$). Após este procedimento, o valor do degrau (mV/pH) aparecerá no visor assim como o símbolo do sensor que mostra a evolução da calibração e novamente a assimetria (mV). De forma a retomar o modo de medição, premir o botão *M*. Lavar o eléctrodo medidor com água desionizada

Análise do pH: Recolher com um recipiente específico uma amostra do banho a analisar. Deixar repousar até à temperatura ambiente. Para um copo, deitar um volume de amostra que garanta a submersão do eléctrodo medidor no mínimo em 2cm. Lavar o eléctrodo com água desionizada, limpar o eléctrodo com pano seco e macio. Submergir o eléctrodo medidor na amostra. Seleccionar o modo de medição premindo o botão *M*. No visor aparece o valor encontrado de pH para a amostra em análise.

Após a análise, lavar o eléctrodo com água desionizada, limpar o eléctrodo com pano seco e macio e armazenar numa solução apropriada com pH de aproximadamente 5.5.

Os valores de pH que a solução química deverá ter são entre 5 e 8, sendo que o óptimo é de 6. De forma a corrigir o pH, sabe-se que 5 mL.L^{-1} de hidróxido de potássio (200 g.L^{-1}) aumenta o pH em 0.3 unidades e 2 mL.L^{-1} de químico na forma ácido puro diminui o pH em 0.4 unidades.

2.3 Determinação da concentração de hidróxido de potássio

A determinação da concentração de KOH é necessária uma vez que, numa das etapas de galvanização *TSOP* designada por *cleaning* (Anexo 2), é utilizada uma solução química que tem de conter na sua composição 1.2 mol.L^{-1} em KOH.

2.3.1 Definições

A análise titrimétrica diz respeito à análise química quantitativa de uma substância. Esta é executada através da determinação do volume de uma solução de concentração conhecida com exactidão, necessária para reagir quantitativamente com determinado volume da solução que contém a substância a analisar. Um dos métodos de análise titrimétrica é a titulação de neutralização. Esta titulação consiste na determinação exacta da quantidade de ácido que é quimicamente equivalente à quantidade de base presente na solução ou vice-versa. O ponto de igualização das substâncias é o ponto de equivalência. Se o ácido e a base presentes forem electrólitos fortes, a solução será neutra no ponto de equivalência com pH muito próximo de 7. Se o ácido ou a base forem um electrólito fraco e o outro forte, o ponto de equivalência será ligeiramente ácido ou básico dependendo de qual espécie for a considerada forte. De forma a identificar o ponto de equivalência, são utilizados indicadores de neutralização. Estes indicadores são substâncias químicas que mudam de cor consoante a concentração de iões H^+ presentes em solução. Para soluções de electrólitos fortes com concentração 1M é possível usar qualquer tipo de indicador com zona de viragem entre pH 3 e 10,5. Para ácidos fracos devem ser titulados com o indicador fenolftaleína, timolftaleína ou azul de timol, (Mendham, *et al.* 1989; Levie, 1997; Eaton, *et al.* 2005c).

2.3.2 Material e reagentes

Recipiente para recolha da amostra; Pipeta volumétrica, 10 mL; Matraz, 300 mL; Proveta graduada, 100 mL; Bureta digital, 50 mL; Pompete.

Indicador alaranjado de metilo, pH 2.9-4.6: dissolver 1.0 g do ácido livre do indicador em 100 mL de água desionizada, para tal utilizar um aparelho de ultra sons; Ácido clorídrico, HCL 1M.

2.3.3 Procedimento

Recolha da amostra no banho a que se refere. Deixar arrefecer até à temperatura ambiente, que deve rondar os 20°C . Medir com pipeta 10 mL de banho do recipiente de recolha da amostra para o matraz. Medir 100 mL de água desionizada com uma proveta e juntar no matraz. Adicionar 5 gotas de indicador alaranjado de metilo e agitar. Titular com ácido clorídrico 1M até mudança de cor de

amarelo para vermelho. Agitar constantemente o matraz durante a titulação. Registrar o volume de ácido clorídrico 1M que foi utilizada.

2.3.4 Cálculos

$$C_{KOH} = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{amostra}} \quad (5)$$

C_{KOH} =Concentração de hidróxido de potássio, mol.L⁻¹; C_{HCl} =Concentração de ácido clorídrico, mol.L⁻¹; V_{HCl} =Volume de ácido clorídrico, mL; $V_{amostra}$ =Volume de amostra de solução química a analisar, mL.

2.4 Determinação da concentração de ácido metanossulfónico

De forma análoga a determinações anteriores, o ácido metanossulfónico é um constituinte de soluções químicas utilizadas nas etapas de galvanização TSOP (Anexo 2).

2.4.1 Definições

(ver capítulo 2.3.1).

2.4.2 Material e reagentes

Recipiente para recolha da amostra; Pipeta volumétrica, 10 mL; Matraz, 300 mL; Proveta graduada, 100 mL; Bureta digital, 50 mL; Pompete.

Indicador fenolftaleína, pH 8.3-10.0: dissolver 1.0 g de indicador em 100 mL de etanol com ajuda do aparelho de ultra sons; Hidróxido de sódio, 1M.

2.4.3 Procedimento

Recolha da amostra no banho a que se refere. Deixar arrefecer até à temperatura ambiente, que deve rondar os 20°C. Medir com pipeta 10mL de banho do recipiente de recolha da amostra para o matraz. Medir 100 mL de água desionizada com uma proveta e juntar ao matraz. Adicionar 5 gotas de indicador fenolftaleína e agitar. Titular com hidróxido de sódio 1M até mudança de cor de incolor para carmim. Agitar constantemente o matraz durante a titulação. Registrar o volume de hidróxido de sódio, 1M utilizado.

2.4.4 Cálculos

$$C_{\text{Ácido Metanosulfónico}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (6)$$

$C_{\text{ÁcidoMetanosulfónico}}$ = Concentração de ácido metanosulfónico, mol.L⁻¹; C_{NaOH} = Concentração de hidróxido de sódio, mol.L⁻¹; V_{NaOH} = Volume de hidróxido de sódio, mL; V_{amostra} = Volume de amostra, mL.

2.5 Determinação da concentração de estanho

O elemento Estanho está presente em duas soluções químicas utilizadas na galvanização *TSOP*, são elas: o banho de solda verde e o banho de solda negro (Anexo 2). A concentração deste elemento em solução necessita de ser determinada regularmente de forma a verificar que se encontra na concentração estipulada para uma galvanização de acordo com os parâmetros estabelecidos.

2.5.1 Definições

O Estanho é o quarto elemento do grupo 14 da tabela periódica. Possui número atómico 50, massa atómica 118.710 g.mol⁻¹ (Yaws, 1999) e estados de oxidação II e IV. A titulação iodométrica directa, ou seja, titulação com uma solução padrão de iodo, é uma das técnicas utilizadas para determinar a concentração de estanho presente em solução. O iodo é reduzido a iodeto de forma rápida e completa em meio neutro ou ligeiramente ácido por redutores moderadamente fortes como Sn (II).

A detecção do ponto final da titulação é feita através da solução de amido como indicador. O amido é utilizado como indicador fotossensível, pois forma um complexo com I₂ de coloração azul intensa.

É necessário ter atenção a duas fontes de erro das titulações que envolvem iodo. As fontes de erro estão relacionadas com a perda devido à sua volatilidade e a oxidação do ião iodeto com o oxigénio do ar em meio ácido. Assim, o armazenamento da solução titulante de iodo deverá ser cuidadosamente armazenada em recipientes de vidro escuro com rolha e a titulação deverá ser expedita. De forma a eliminar o ar (oxigénio) da solução adiciona-se, antes de iniciar a titulação caso esta não seja já uma solução ácida, uma certa quantidade de ácido e hidrogenocarbonato de sódio puro de forma a produzir dióxido de carbono que, por deslocamento, remove o ar, (Mendham, *et al.* 1989).

O método de espectroscopia de absorção atómica é também utilizado para a determinação da concentração de estanho em solução. Este, é um método extremamente sensível e normalmente utilizado para a determinação de concentrações na ordem dos mg.L^{-1} , (Eaton, *et al.* 2005d; Eaton, *et al.* 2005f).

2.5.2 Material e reagentes

Recipiente para recolha da amostra, aproximadamente 50 mL; Pipeta volumétrica, 2 mL; Matraz, 300 mL; Proveta graduada, 50 mL. Pipeta volumétrica, 50 mL; Bureta digital, 50 mL; Espátula de laboratório; Pompete.

Amido (*starch*); Granulado de mármore; Ácido clorídrico 25%; Solução de iodo 0.05 M.

2.5.3 Procedimento

Recolha da amostra no banho a que se refere. Deixar arrefecer até à temperatura ambiente, que deve rondar os 20°C . Medir com a pipeta 2 mL de banho do recipiente de recolha da amostra para o matraz. Medir 50 mL de água desionizada com uma proveta e juntar ao matraz. Adicionar 1 a 2 g de amido (*starch*) e agitar. Medir 50 mL de ácido clorídrico 25% com a pipeta volumétrica e adicionar ao matraz. Adicionar 1 a 2 g de granulado de mármore e agitar vigorosamente. Titular com solução de iodo 0.05 M até mudança de cor, de incolor para azul intenso. Agitar constantemente o matraz durante a titulação. Registrar o volume de solução de iodo 0.05 M que foi utilizada.

2.5.4 Cálculos

$$C_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{C_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2} \times Ar(\text{Sn}^{2+})}{V_{\text{amostra}}} \quad (7)$$

$C_{\text{Sn}^{2+}}$ = Concentração de estanho presente na solução química, g.L^{-1} ;

C_{I_2} = Concentração de iodo, mol.L^{-1} ; V_{I_2} = Volume de solução de iodo utilizada para

titular, mL; $Ar(\text{Sn}^{2+})$ = Massa atómica relativa do elemento estanho, g.mol^{-1} ;

V_{amostra} = Volume de amostra adicionada, mL.

2.6 Determinação da concentração de chumbo

O elemento Chumbo faz parte da composição da solução química designada por banho de solda negro, (Anexo 2). A concentração de chumbo presente na solução química necessita de ser determinada regularmente, de forma a verificar que se

encontra na concentração estipulada para uma galvanização de acordo com os parâmetros estabelecidos.

2.6.1 Definições

O Chumbo é um elemento químico de símbolo (Pb), é o quinto elemento do grupo 14 da tabela periódica. Tem número atómico 82, possui massa atómica relativa de 207.200 g.mol⁻¹ (Yaws, 1999) e estados de oxidação II e IV. As titulações por complexação são usadas normalmente na determinação de diferentes catiões em solução. A maioria dessas titulações utiliza o EDTA (ácido etilenodiamino tetraacético / Titriplex III) ou substâncias semelhantes como agentes de complexação. Dos tipos de titulações com EDTA, a titulação por excesso de EDTA é utilizada quando o metal a ser analisado não pode ser determinado directamente. Ou seja, pode ocorrer precipitação no intervalo de pH em que é feita a titulação ou ocorrer a formação de complexos inertes ou ainda não dispor de um indicador adequado. A titulação por excesso consiste na adição de excesso de solução padrão de EDTA, seguindo-se uma solução tampão para estabilizar o pH no valor desejado. Assim, titula-se o excesso de EDTA com uma solução padrão de um ião metálico. Usa-se frequentemente uma solução padrão de sulfato de zinco. De forma a contribuir para o controlo do pH adiciona-se peróxido de hidrogénio antes da solução tampão.

O ponto final é detectado por um indicador de iões metálicos que reage com os iões zinco. Poderá ocorrer precipitação do hidróxido do metal (sal básico). Para evitar que tal aconteça, poder-se-á adicionar um agente complexante auxiliar como o tártaro, citrato ou a trietanolamina, (Mendham, *et al.* 1989).

Para determinações na gama dos mg.L⁻¹ existem métodos mais sensíveis para a determinação da concentração de chumbo, nomeadamente o método de espectroscopia de absorção atómica e o de voltametria anódica, (Eaton, *et al.* 2005e; Eaton, *et al.* 2005f).

2.6.2 Material e reagentes

Recipiente para recolha da amostra, aproximadamente 100 mL; Pipeta volumétrica, 2 mL; Pipeta volumétrica, 5 mL; Pipeta volumétrica, 10 mL; Pipeta volumétrica, 20 mL; Matraz, 300 mL; Proveta graduada, 100 mL; Bureta digital, 50 mL; Espátula de laboratório; Pompete.

Peróxido de hidrogénio, 30%; EDTA, 0.1 M; Trietanolamina, 20%; Solução tampão de cloreto de amónia; Indicador negro de eriocromo-T: dissolver 1.0 g de indicador em pó em 75 mL de trietanolamina e 25 mL de metanol e submeter a solução a ultra-sons de forma a dissolver todas as partículas em suspensão; Sulfato de zinco, 0.1 M.

2.6.3 Procedimento

Recolha da amostra no banho a que se refere. Deixar arrefecer até à temperatura ambiente, que deve rondar os 20°C. Medir com pipeta 10 mL de banho do recipiente de recolha da amostra para o matraz. Adicionar 2 mL de peróxido de hidrogénio 30% como uma pipeta volumétrica. Adicionar 20 mL de EDTA 0.1 M e agitar. Acrescentar com a proveta 100 mL de água desionizada. Adicionar 5 mL de trietanolamina com a pipeta volumétrica seguindo-se 10 mL de solução tampão de cloreto de amónia com a pipeta volumétrica. Adicionar três gotas de indicador negro de eriocromo-T e agitar. Titular com solução de sulfato de zinco 0.1 M até mudança de cor, de azul para violeta. Agitar constantemente o matraz durante a titulação. Registrar o volume de solução de sulfato de zinco 0.1 M que foi utilizada.

2.6.4 Cálculos

$$C_{Pb^{2+}} = \frac{(V_{EDTA} - V_{Titolante}) \times C_{EDTA} \times Ar(Pb^{2+})}{V_{amostra}} \quad (8)$$

$C_{Pb^{2+}}$ = Concentração de chumbo na amostra de banho, g.L⁻¹; V_{EDTA} = Volume de EDTA adicionado, mL; $V_{Titolante}$ = Volume de titulante adicionado, mL; C_{EDTA} = Concentração de EDTA adicionado, mol L⁻¹; $V_{amostra}$ = Volume de amostra adicionada, mL; $Ar(Pb^{2+})$ = Massa atómica relativa do chumbo, g.mol⁻¹.

2.7 Determinação quantitativa dos aditivos *SC Primary* e *ST-200 Primary*

Os aditivos orgânicos presentes nas soluções de galvanização, (Anexo 2), têm grande influência na qualidade da deposição de estanho e de chumbo. Uma concentração desajustada poderá levar a diversos problemas. Desta forma, é necessário determinar periodicamente a concentração destes aditivos. No caso presente, os aditivos em questão são designados por *SC Primary* e *ST-200 Primary* e foram determinados por Voltametria Cíclica (*Cyclic Voltametric Stripping, CVS*).

2.7.1 Definições

As análises por voltametria têm por base as relações entre voltagem, corrente e tempo durante a electrólise. A concentração é determinada indirectamente, ou seja, é determinada através da influência da concentração de aditivo orgânico no processo de galvanização (redução) dos metais presentes. O equipamento usado nesta técnica consiste numa unidade CVS, num sistema de injeção automático e três

eléctrodos. Estes são: o eléctrodo funcional (platina), o eléctrodo de referência (prata) e o eléctrodo de medida (aço). O eléctrodo de prata sofre uma variação do potencial e a corrente no circuito é controlada. Tendo em conta a polaridade do potencial, os componentes podem ser reduzidos ou oxidados. O eléctrodo de prata deverá estar completamente polarizado para que a corrente que flui através dele seja proporcional à concentração. A área do gráfico, resultante da voltagem aplicada e intensidade da corrente medida da fase de oxidação, é tanto maior quanto maior for a quantidade de metal reduzido. A quantidade de metal reduzido varia de acordo com a concentração de aditivo orgânico presente na solução. Estas relações estabelecidas resultam numa forma de determinar a concentração efectiva presente em solução de aditivo orgânico.

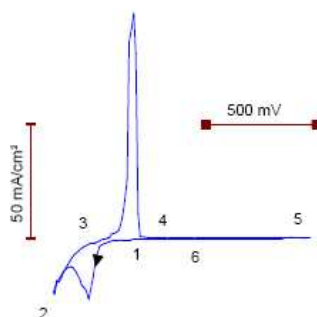


Figura 2.1 - Representação de um gráfico típico obtido no decorrer da análise, que nos indica a voltagem aplicada vs densidade da corrente medida para o eléctrodo de platina [Fonte: Bratin, *et al.* 1996].

A Figura 2.1 permite descrever o que ocorre no equipamento. Do ponto 1 até ao 3, ocorre a redução de metal à superfície do eléctrodo de platina, do ponto 3 até ao 4, ocorre a oxidação da camada depositada de metal no eléctrodo de platina. Do ponto 4 até ao ponto 6, ocorre a limpeza da superfície do eléctrodo e por último do ponto 6 até ao 1 recomeça o ciclo com a adição de aditivo orgânico, (Bratin, *et al.* 1996; Gonçalves, 1990; Mendham, *et al.* 1989; Levie, 1997).

2.7.2 Material e reagentes

Recipiente para recolha da amostra, aproximadamente 250 mL; Equipamento de CVS “QP-4000”; Copo, 100 mL.

Ácido metanossulfónico, 70%; Solução de chumbo; Solução de estanho, Aditivo orgânico *SC Primary* e *ST-200 Primary*; Aditivo orgânico *SC Secondary* e *ST-200 Secondary*; Solução interna do eléctrodo de referência (0,1 M KCl, 10% H₂SO₄, AgCl), Solução externa do eléctrodo de referência (10-50% H₂SO₄ ou ácido metanossulfónico).

2.7.3 Procedimento

Recolha da amostra no banho a que se refere. Deixar arrefecer até à temperatura ambiente, que deve rondar os 20°C.

Preparação de solução condicionadora livre de aditivos designada VMS (Virgin Make-up Solution):

Solução química negra - Num balão volumétrico de 1000 mL inserir 87 mL de solução de estanho, 16 mL de solução de chumbo, 140 mL de ácido metanossulfónico 70%, perfazer o volume com água desionizada e colocar no agitador magnético alguns minutos.

Solução química verde - Num balão volumétrico de 1000 mL inserir 18 mL de solução de estanho, 7 mL de solução de chumbo, 45 mL de ácido metanossulfónico 70%, perfazer o volume com água desionizada e colocar no agitador magnético alguns minutos.

Preparação de solução padrão para calibração:

Solução química negra - Num balão volumétrico de 500 mL inserir 50 mL de aditivo SC Primary, 3 mL de aditivo SC Secondary, perfazer o volume com solução condicionadora e colocar no agitador alguns minutos.

Solução química verde - Num balão volumétrico de 100 mL inserir 10 mL de aditivo ST-200 Primary, perfazer o volume com solução condicionadora e colocar no agitador alguns minutos.

Preparação do eléctrodo de referência:

Retirar o eléctrodo de referência do equipamento, desmontar o eléctrodo e lavar com água desionizada. Encher a parte interna do eléctrodo com solução interna (0,1 M KCl, 10% H₂SO₄), garantindo que não ficam bolhas de ar na solução. Montar o eléctrodo e encher a parte externa do eléctrodo com solução externa (10-50% H₂SO₄ ou ácido metanossulfónico). Enxaguar com água desionizada e limpar com pano seco e macio. Colocar novamente o eléctrodo no equipamento. Os eléctrodos, quando não estão em operação, deverão estar mergulhados em água desionizada.

I. Operação de condicionamento do eléctrodo de platina

Os eléctrodos deverão ser enxaguados com água desionizada. Deitar 70 mL de solução condicionadora num copo e colocá-lo no suporte de medição com os eléctrodos mergulhados. Dar início ao condicionamento no “Menu” do equipamento. Esperar que se obtenham cinco valores concordantes. Em simultâneo a esta

operação, faz-se passar pelo sistema de injeção a solução que irá ser utilizada no passo seguinte.

II. Operação de calibração

No “Menu” do sistema operativo destinado à calibração é necessário verificar alguns parâmetros. Entre os parâmetros, os mais essenciais são a concentração do padrão (100 mL.L^{-1}) em ambas as soluções e o volume a adicionar de padrão para cada ciclo é de 0.250 mL para o padrão negro e de 0.040 mL para o padrão verde.

Colocar um copo com 70 mL de solução condicionadora no suporte de medição com os eléctrodos mergulhados. Introduzir no copo a ponta do tubo de saída do sistema de injeção. A ponta de entrada do tubo do sistema de injeção deverá estar num copo com a solução padrão. Dar início à calibração através do “Menu” do equipamento. Terminada a calibração aparece no monitor o factor de calibração encontrado, sendo gravado automaticamente para posterior utilização.

III. Operação de condicionamento do eléctrodo de platina

Antes de efectuar a medida o eléctrodo deve ser de novo condicionado num procedimento semelhante ao descrito em I.

IV. Análise

No “Menu” do sistema operativo destinado à análise é necessário verificar alguns parâmetros. O parâmetro essencial a verificar é o volume a adicionar de solução a analisar que deverá ser o mesmo que o padrão correspondente adicionado na calibração.

Colocar um copo com 70 mL de solução condicionadora no suporte de medição com os eléctrodos mergulhados. Introduzir no copo a ponta do tubo de saída do sistema de injeção. A ponta de entrada do tubo do sistema de injeção deverá estar num copo com a solução a analisar. Dar início à análise através do “Menu” do equipamento. Terminada a análise aparecerá no monitor a concentração de aditivo *SC Primary* ou *ST-200 Primary*, dependendo da solução que se esteja a analisar, em mL.L^{-1} .

V. Operação de condicionamento do eléctrodo de platina

Ao terminar deve-se condicionar novamente o eléctrodo de platina do modo descrito atrás em I.

2.8 Determinação quantitativa dos aditivos *SC Secondary*, *RD*, *ST-200 Secondary* e *AO-52*

Como já referi no capítulo anterior, os aditivos orgânicos têm grande influência na qualidade da galvanização e, como tal, é necessário garantir que a concentração permaneça dentro da especificação. São efectuadas análises para determinar a concentração seguindo-se procedimentos de acordo com o resultado. Para os aditivos *SC Secondary*, *RD*, *ST-200 Secondary* e *AO-52* utiliza-se espectroscopia de UV/Vis.

2.8.1 Definições

O método espectroscópico é baseado na absorção por parte da amostra de radiação com comprimentos de onda (λ) na região do ultravioleta e visível. A análise quantitativa de uma amostra tem como base a lei de Lambert-Beer simplificada (equação 9). Esta lei relaciona a concentração de determinada substância a analisar com a absorvância medida. A absorvância é uma medida de diferença entre a potência da radiação emitida e a potência da radiação refractada.

$$A = \varepsilon \times b \times C \quad (9)$$

A = Absorvância medida; ε = Coeficiente de absortividade, $L \cdot mL^{-1} \cdot cm^{-1}$;

b = caminho óptico percorrido, cm; C = Concentração de espécie absorvente, $mL \cdot L^{-1}$.

O coeficiente de absortividade (ε) é uma propriedade da substância e o caminho óptico percorrido (b) normalmente é a espessura da célula de medida. De realçar que as moléculas orgânicas possuem uma banda da absorção electrónica característica, que nem sempre é bem definida. Deve-se assim, no momento da análise, escolher com cuidado o comprimento de onda a usar na determinação, (Ewing, 1998; Gonçalves, 1990).

2.8.2 Banho de solda negro - Aditivo *SC Secondary*

2.8.2.1 Material e reagentes

Recipiente para recolha da amostra, aproximadamente 250 mL; Pipetas graduadas, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 10.00 mL, 25 mL; Provetas graduadas, 50 mL, 100 mL, 250 mL; 5 Seringas descartáveis, 20 mL; 5 Ampolas de decantação; 5 Filtros de spray “Spartan 30/B”; 5 Filtros de pregas; 4 Balões volumétricos, 500 mL; Balão volumétrico, 2000 mL; 2 Copos, 50 mL; 3 Células de medida em vidro de quartzo, 10 mm; Espectrofotómetro de radiação UV/VIS.

Álcool n-amílico; Ácido metanossulfónico 70%; Solução de chumbo; Solução de estanho, Aditivo *SC Primary*; Aditivo *SC Secondary*; Água desionizada.

2.8.2.2 Procedimento

Preparação das soluções padrão para calibração do equipamento.

É efectuada uma calibração com quatro soluções padrão com diferentes concentrações de aditivo *SC Secondary*.

A solução de partida, livre de aditivo *SC Secondary*, é preparada em balão volumétrico de 2000 mL contendo 360 mL de solução de estanho, 440 mL de ácido metanossulfónico 70%, 32 mL solução de chumbo, 200 mL de aditivo *SC Primary* e água desionizada até perfazer o volume.

As soluções padrão são preparadas em balão de 500 mL. O padrão 1 é constituído apenas por solução de partida, o padrão 2, 3 e 4 contém 2, 3 e 4 mL de aditivo *SC Secondary*, respectivamente, perfazendo o volume com solução de partida.

Preparação das amostras e padrões para análise.

Filtrar 10 mL de solução, padrão ou banho, com uma seringa descartável através de um filtro de spray para um copo. Retirar 5 mL da solução anterior para uma ampola de decantação e adicionar 10 mL de álcool n-amílico. Agitar vigorosamente durante 5 minutos. Esperar que as fases se separem de forma a retirar a fase aquosa inferior. Filtrar esta fase com um filtro de pregas para um cuvete. Este procedimento é equivalente para as soluções padrão e para o banho.

Operação no equipamento

Verificar o valor ao comprimento de onda de 422 nm. Efectuar o zero utilizando duas células de medida com álcool n-amílico. Proceder à calibração através da leitura das soluções padrão. Novamente, efectuar o zero e seguir para a análise da amostra. A análise e calibração têm como referência uma célula de medida com álcool n-amílico.

2.8.3 Banho de solda negro - Aditivo *RD*

2.8.3.1 Material e reagentes

Pipeta graduada, 1.00 mL, 3.00 mL, 6.00 mL, 9.00 mL, 12.00 mL, 10.00 mL; Proveta graduada, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL; 6 Seringas descartáveis, 20 ml; 6 Filtros de spray “Spartan 30/B”; 6 Balões volumétricos, 100 mL; 5 Balões volumétricos, 500 mL; 1 Balão volumétrico, 2500 mL; 2 copos, 50 mL; 3 Células de medida em vidro de quartzo, 10 mm; Espectrofotómetro de radiação UV/VIS.

Ácido acético glacial; Solução de nitrito de sódio; Solução de hidróxido de potássio 50%; Ácido metanossulfónico 70%; Solução de chumbo; Solução de estanho, Aditivo *SC Primary*; Aditivo *SC Secondary*; Aditivo *RD*; Água desionizada.

2.8.3.2 Procedimento

Preparação das soluções padrão para calibração do equipamento.

É efectuada uma calibração com cinco soluções padrão com diferentes concentrações de aditivo orgânico *RD*.

A solução de partida, livre de aditivo *RD*, é preparada num balão volumétrico de 2500 mL contendo 450 mL de solução de estanho, 550 mL ácido metanossulfónico, 40 mL solução de chumbo, 10 mL de aditivo *SC Secondary* e água desionizada até perfazer o volume.

As soluções padrão são preparadas em balão de 500 mL. O padrão 1 é constituído apenas por solução de partida, padrão 2, 3, 4 e 5 contém 3, 6, 9 e 12 mL de aditivo *RD*, respectivamente, perfazendo o volume com solução de partida.

Preparação das amostras para análise.

Num balão volumétrico de 100 mL colocar 1 mL de solução (padrão ou banho), 1 mL de ácido acético glacial, 1 mL de nitrito de sódio. De seguida agitar e deixar repousar durante quinze minutos (agitar ocasionalmente). Adicionar 10 mL de hidróxido de sódio 50% e 50 mL de água desionizada, agitar e repousar durante cinco minutos. Passados os cinco minutos, perfazer o volume com água desionizada e agitar durante três minutos. Num copo colocar 30 mL de solução anterior e filtrar 10 mL com uma seringa descartável através de um filtro de spray para uma célula de medida. Este procedimento é equivalente para as soluções padrão e para o banho.

Operação no equipamento

Verificar o valor ao comprimento de onda de 504 nm. Efectuar o zero utilizando duas células de medida com água desionizada. Proceder à calibração através da leitura das soluções padrão. Novamente, efectuar o zero e seguir para a análise da amostra. A referência para a análise e calibração é uma célula de medida com água desionizada.

2.8.4 Banho de solda verde - Aditivo *ST-200 Secondary*

2.8.4.1 Material e reagentes

Pipeta graduada, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 10.00 mL, 15.00 mL, 20.00 mL; Proveta graduada, 100 mL; Espátula; 5 Seringas descartáveis, 20 mL; 4 Ampolas de decantação; 4 Balões volumétricos, 500 mL; Balão volumétrico, 2000 mL; 2 Copos,

50 mL; 3 Células de medida em vidro de quartzo, 10mm; Espectrofotómetro de radiação UV/VIS.

Álcool n-amílico; Ácido metanossulfónico 70%; Solução de estanho, Aditivo *ST-200 Primary*; Aditivo *ST-200 Secondary*; Aditivo *AO-52*; Ácido clorídrico; Cloreto de sódio; Sulfato de sódio; Água desionizada.

2.8.4.2 Procedimento

Preparação das soluções padrão para calibração do equipamento.

É efectuado uma calibração com quatro soluções padrão com diferentes concentrações de aditivo *ST-200 Secondary*.

A solução de partida, livre de aditivo *ST-200 Secondary*, é preparada num balão volumétrico de 2000 mL contendo 430 mL de solução de estanho, 600 mL de ácido metanossulfónico, 200 mL de aditivo *ST-200 Primary*, 10 mL aditivo *AO-52* e água desionizada até perfazer o volume.

As soluções padrão são preparadas em balão de 500 mL. O padrão 1 é constituído apenas por solução de partida, o padrão 2, 3 e 4 contém 1, 2 e 4 mL de aditivo *ST-200 Secondary*, respectivamente, perfazendo o volume com solução de partida.

Preparação das amostras para análise.

Numa ampola de decantação colocar 10 mL de solução, padrão ou banho, 15 mL de ácido clorídrico e agitar bem. Adicionar 20 mL de água desionizada, 2 g de cloreto de sódio, 10 mL de álcool n-amílico e agitar bem durante um minuto. Aguardar cinco minutos para que as soluções formem duas fases distintas de forma a retirar para outra ampola a fase que fica por baixo. Nesta última, colocar 20 mL de álcool n-amílico e agitar bem durante um minuto. Aguardar cinco minutos para que as soluções formem duas fases distintas de forma a retirar a parte de baixo que segue para esgoto. Juntar o conteúdo das duas ampolas, adicionar 4 g de sulfato de sódio e agitar. Depositar o conteúdo num copo e deixar repousar durante cinco minutos. Recolher com uma seringa a parte de cima do líquido para uma célula de medida. Este procedimento é equivalente para as soluções padrão e para o banho.

Operação no equipamento

Verificar o valor do comprimento de onda para esta análise, 430 nm. Efectuar o zero utilizando duas células de medida com álcool n-amílico. Proceder à calibração através da leitura das soluções padrão. Novamente, efectuar o zero e seguir para a análise da amostra. A análise e calibração são efectuadas tendo como referência uma célula de medida com álcool n-amílico.

2.8.5 Banho de solda verde - Aditivo AO-52

2.8.5.1 Material e reagentes

Pipeta graduada, 5.00 mL, 10.00 mL, 15.00 mL, 25.00 mL; Proveta graduada, 100 mL; 5 Seringas descartáveis de 20 mL; 5 Filtros de spray “Spartan 30/B”; Balão volumétrico, 100 mL, 2000 mL; 4 Balões volumétricos, 500 mL; 2 Copos, 50 mL; 3 células de medida em vidro de quartzo, 10 mm; Espectrofotómetro de radiação UV/VIS; Medidor de pH.

Ácido bórico; Ácido metanossulfónico 70%; Solução de estanho; Aditivo *ST-200 Primary*; Aditivo *ST-200 Secondary*; Hidróxido de sódio 1 M; Água desionizada.

2.8.5.2 Procedimento

Preparação das soluções padrão para calibração do equipamento.

É efectuado uma calibração com quatro soluções padrão com diferentes concentrações de aditivo AO-52.

A solução de partida, livre de aditivo AO-52, é preparada num balão volumétrico de 2000 mL contendo 430 mL de solução de estanho, 600 mL de ácido metanossulfónico 70%, 200 mL de aditivo *ST-200 Primary*, 10 mL de aditivo *ST-200 Secondary* e água desionizada até perfazer o volume.

As soluções padrão são preparadas em balão de 500 mL. O padrão 1 é constituído apenas por solução de partida, padrão 2, 3 e 4 contém 5, 10 e 15 mL de aditivo AO-52, respectivamente, perfazendo o volume com solução de partida.

Preparação das amostras para análise.

Num copo de 100 mL colocar 25 mL de ácido bórico, 5 mL de solução (padrão ou banho), perfazer até os 50 mL com água desionizada e colocar o medidor de pH. Adicionar NaOH até atingir um pH de 8,5. Verter a solução anterior para um balão de 100 mL e perfazer com água desionizada. Verter novamente para o copo e deixar repousar durante cinco minutos. Recolher com uma seringa uma amostra do líquido para filtrar através de um filtro de spray para uma célula de medida. Este procedimento é equivalente para as soluções padrão e para o banho.

Operação no equipamento

Verificar o valor do comprimento de onda para esta análise, 300 nm. Efectuar o zero utilizando duas células de medida com água desionizada. Proceder à calibração através da leitura das soluções padrão. Novamente, efectuar o zero e seguir para a análise da amostra. A análise e a calibração são efectuadas tendo como referência uma célula de medida com água desionizada.

3 Resultados e discussão

3.1 Determinação da densidade

Para verificar a precisão e a exactidão do densímetro digital procedeu-se de acordo com o ponto 2.1.4. Os resultados obtidos estão compilados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Resultados referentes à densidade da água desionizada.

Exp.	d (g.cm ⁻³)	t (°C)	d (°Be)	t (°C)
1	0.997(9)	19.3	0.5	19.4
2	0.998(0)	19.3	0.5	19.3
3	0.997(9)	19.3	0.5	19.3
4	0.998(0)	19.4	0.5	19.3
Média	0.998(0)	19.3	0.5	19.3
Desvio Padrão	0.0001	0.0	0.0	0.0
Erro Absoluto	0.0001	0.1	0.0	0.1

Os resultados obtidos para a densidade da água através do densímetro digital nas unidades de g.cm⁻³ quando comparados com os tabelados (Anexo 3), consideram-se aceitáveis tendo em conta que a água desionizada utilizada não é padronizada. A sensibilidade requerida para a análise, apenas com duas casas decimais, demonstra que o densímetro digital obtém resultados aceitáveis para a análise pretendida. A utilização de graus *Baumé* pode reduzir a sensibilidade do método contudo para a gama de valores requerida pela análise é perfeitamente aceitável.

Um padrão da solução química *deflashing* foi preparado de forma a verificar o valor de densidade num estado inicial de operação da solução. O padrão foi executado no laboratório num balão volumétrico de 1000 mL. O volume de químico puro foi de 500 mL, sendo o restante volume de água desionizada.

Tabela 3.2 - Resultados referentes à densidade da solução *deflashing* padrão segundo o procedimento (ver capítulo 2.1.3).

Exp.	d (g.cm ⁻³)	t (°C)	d (°Be)	t (°C)
1	1.084(3)	21.0	12.1	21.0
2	1.084(3)	20.9	12.1	20.9
3	1.084(9)	20.9	12.2	20.9
4	1.085(0)	20.9	12.2	20.9
Média	1.084(6)	20.9	12.2	20.9
Desvio Padrão	0.0004	0.1	0.1	0.1
Erro Absoluto	0.0006	0.1	0.1	0.1

Tabela 3.3 - Resultados referentes à densidade da solução de *deflashing* na máquina 1 segundo o procedimento (ver capítulo 2.1.3).

Exp.	d (g.cm ⁻³)	t (°C)	d (°Be)	t (°C)
1	1.088(1)	19.8	12.4	19.9
2	1.088(1)	19.8	12.4	19.9
3	1.088(1)	19.8	12.4	19.9
4	1.088(1)	19.8	12.4	19.9
Média	1.088(1)	19.8	12.4	19.9
Desvio Padrão	0.0000	0.0	0.0	0.0
Erro Absoluto	0.0000	0.0	0.0	0.0

Os resultados obtidos e presentes nas tabelas 3.2 e 3.3 demonstram que a análise efectuada com o densímetro digital é bastante precisa.

Deve ter-se em conta, como já referi, o intervalo dos valores aceites de densidade e a sensibilidade desses mesmos valores. Desta forma, verifica-se que os valores obtidos para o padrão estão de acordo com a especificação. A título de exemplo, a análise efectuada à solução química da máquina 1 origina resultados também dentro da gama de especificação.

3.2 Determinação do pH

A solução padrão de *deflashing* utilizada no ponto anterior foi novamente utilizada nesta determinação. A determinação do pH seguiu o procedimento descrito no capítulo 2.2.3.

Tabela 3.4 - Resultados referentes ao pH da solução de *deflashing* padrão.

Exp.	pH	t (°C)
1	5.22	20.9
2	5.21	20.9
3	5.20	20.8
4	5.20	20.8
Média	5.21	20.9
Desvio Padrão	0.01	0.1
Erro Absoluto	0.02	0.1

O resultado obtido, (Tabela 3.4), é ligeiramente inferior ao valor considerado óptimo, segundo o fabricante. Mas encontra-se satisfatoriamente na gama de especificação.

O manuseamento do eléctrodo de pH nem sempre é o mais aconselhado por parte dos operadores. De forma a verificar desvios no resultado devido ao mau manuseamento do eléctrodo, procedeu-se a uma série de análises com diferentes modos de manusear o eléctrodo: eléctrodo imóvel sem estar em contacto com o vidro do copo (Tabela 3.5), eléctrodo imóvel mas em contacto com o vidro do copo (Tabela 3.6) e eléctrodo em movimento servindo de agitador mecânico (Tabela 3.7).

Tabela 3.5 - Resultados referentes ao pH da solução de *deflashing* da máquina 1, estando o eléctrodo imóvel sem estar em contacto com o vidro do copo.

Exp.	pH	t (°C)
1	6.57	19.1
2	6.59	19.1
3	6.57	18.9
4	6.59	18.9
Média	6.58	19.0
Desvio Padrão	0.01	0.1
Erro Absoluto	0.02	0.2

Tabela 3.6 – Resultados referentes ao pH da solução de *deflashing* da máquina 1 estando o eléctrodo imóvel mas em contacto com o vidro do copo.

Exp.	pH	t (°C)
1	6.63	19.8
2	6.59	19.7
3	6.59	19.7
4	6.58	19.6
Média	6.60	19.7
Desvio Padrão	0.02	0.1
Erro Absoluto	0.04	0.1

Tabela 3.7 – Resultados referentes ao pH da solução de *deflashing* da máquina 1 estando o eléctrodo em movimento servindo de agitador mecânico.

Exp.	pH	t (°C)
1	6.59	18.8
2	6.59	18.9
3	6.61	18.9
4	6.60	19.0
Média	6.60	18.9
Desvio Padrão	0.01	0.1
Erro Absoluto	0.02	0.1

Os resultados obtidos, presentes nas tabelas acima, demonstram que o diferente manuseamento do eléctrodo em nada afecta o valor do pH.

3.3 Determinação da concentração de hidróxido de potássio

Preparou-se uma solução padrão com a concentração em hidróxido de potássio de 1.2 mol.L^{-1} . Procedeu-se à sua titulação nas mesmas condições da análise das soluções de trabalho, tal como descrito no capítulo 2.3.3, tendo sido efectuadas oito repetições para a mesma amostra.

Tabela 3.8 - Resultados referentes à concentração de hidróxido de potássio no padrão elaborado.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de KOH (mol.L ⁻¹)
1	11.80	1.18
2	11.79	1.18
3	11.78	1.18
4	11.82	1.18
5	11.78	1.18
6	11.77	1.18
7	11.80	1.18
8	11.77	1.18
Média	11.79	1.18
Desvio Padrão	0.02	0.00
Erro Absoluto	0.01	0.00

Como esperado a concordância entre os valores com o valor esperado é ótima, Tabela 3.8. De notar que a solução padrão foi preparada usando o químico utilizado na preparação dos banhos e não recorrendo à pesagem de KOH sólido.

As análises às soluções em uso no processo foram então efectuadas do mesmo modo.

Tabela 3.9 - Resultados referentes à concentração de hidróxido de potássio na solução química em utilização na máquina 1.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de KOH (mol.L ⁻¹)
1	11.06	1.11
2	10.99	1.10
3	10.83	1.08
4	10.85	1.09
5	10.90	1.09
6	10.86	1.09
7	10.79	1.08
8	10.82	1.08
Média	10.89	1.09
Desvio Padrão	0.09	0.01
Erro Absoluto	0.08	0.01

Através dos resultados da Tabela 3.9, observa-se um défice da concentração de hidróxido de potássio devendo ser reposta a concentração no valor exigido.

3.4 Determinação da concentração de ácido metanossulfónico

Duas soluções padrão foram elaboradas no sentido de analisar a sua concentração verificando se a análise estaria a ser bem executada. A solução padrão 1 é semelhante à solução química designada de preparação, sendo a concentração de ácido, neste caso, de $0.9 \pm 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução padrão 2 é semelhante à solução química designada de banho de solda, sendo a concentração de ácido, neste caso, de $3.0 \pm 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$. A determinação seguiu o procedimento descrito no capítulo 2.4.3, efectuando quatro repetições.

Tabela 3.10 - Resultados referentes à concentração de ácido metanossulfónico na solução padrão 1.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de ácido (mol.L^{-1})
1	7.72	0.77
2	7.68	0.77
3	7.68	0.77
4	7.70	0.77
Média	7.70	0.77
Desvio Padrão	0.02	0.00
Erro Absoluto	0.03	0.00

Tabela 3.11 - Resultados referentes à concentração de ácido metanossulfónico na solução padrão 2.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de ácido (mol.L^{-1})
1	13.41	2.68
2	13.45	2.69
3	13.42	2.68
4	13.62	2.72
Média	13.48	2.70
Desvio Padrão	0.10	0.02
Erro Absoluto	0.16	0.03

Os resultados referentes à concentração do padrão estão de acordo com o esperado tendo em conta a margem de erro estipulada.

Tabela 3.12 - Resultados referentes à concentração de ácido metanossulfónico no banho de preparação da máquina 1.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de ácido (mol.L ⁻¹)
1	6.48	0.65
2	6.49	0.65
3	6.42	0.64
4	6.50	0.65
Média	6.47	0.65
Desvio Padrão	0.04	0.00
Erro Absoluto	0.06	0.01

Tabela 3.13 - Resultados referentes à concentração de ácido metanossulfónico no banho de solda verde da máquina 1.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de ácido (mol.L ⁻¹)
1	14.10	2.82
2	14.13	2.83
3	14.10	2.82
4	14.06	2.81
Média	14.10	2.82
Desvio Padrão	0.03	0.01
Erro Absoluto	0.05	0.01

Os resultados encontrados na Tabela 3.11 e na Tabela 3.12 revelam que as concentrações encontradas estão no intervalo pretendido.

3.5 Determinação da concentração de estanho

A solução química a ser analisada é preparada inicialmente com determinada quantidade de solução de estanho entre outros químicos. Após essas adições, a concentração de estanho deverá ser de $60 \pm 4 \text{ g.L}^{-1}$ para o banho de solda negro e de $65 \pm 4 \text{ g.L}^{-1}$ para o banho de solda verde.

Foram então preparados dois padrões em que foi adicionada uma quantidade semelhante de solução de estanho de forma a obter a mesma concentração do banho de solda negro e do banho de solda verde. A determinação da concentração de estanho segue o procedimento descrito no capítulo 2.5.3.

Tabela 3.14 - Resultados referentes à concentração de estanho na solução padrão de banho de solda negro.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de Sn (g.L^{-1})
1	19.24	57.10
2	20.35	60.39
3	20.46	60.72
4	20.48	60.78
Média	20.13	59.75
Desvio Padrão	0.60	1.77
Erro Absoluto	0.95	2.82

Tabela 3.15 - Resultados referentes à concentração de estanho na solução padrão de banho de solda verde.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de Sn (g.L^{-1})
1	21.81	64.73
2	21.68	64.34
3	21.72	64.46
4	21.00	62.32
Média	21.55	63.96
Desvio Padrão	0.37	1.10
Erro Absoluto	0.59	1.76

Verificou-se que as análises efectuadas obtiveram os resultados esperados para as soluções padrão analisadas, Tabela 3.14 e Tabela 3.15. De realçar que, em ambas as análises, ocorreu um valor um pouco fora do esperado. Este valor provavelmente foi originado devido a um erro do operador.

3.6 Determinação da concentração de chumbo

A solução padrão de banho de solda negro preparada e utilizada no ponto anterior é novamente utilizada nesta determinação. A concentração de chumbo deverá ser de $6 \pm 1 \text{ g.L}^{-1}$ tal como na solução química do processo. A determinação da concentração de chumbo segue o procedimento descrito no capítulo 2.6.3.

Tabela 3.16 - Resultados referentes à concentração de chumbo na solução padrão de banho de solda negro.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de Pb (g.L^{-1})
1	17.43	5.33
2	17.33	5.53
3	17.30	5.59
4	17.15	5.91
Média	17.30	5.59
Desvio Padrão	0.12	0.24
Erro Absoluto	0.18	0.38

Os resultados obtidos são um pouco abaixo do esperado, contudo são aceitáveis pois a solução de chumbo não é padronizada, podendo ter uma concentração ligeiramente inferior, Tabela 3.16. Além disso, a concentração obtida está compreendida no intervalo aceitável de concentração de chumbo ($6 \pm 1 \text{ g.L}^{-1}$).

3.7 Determinação quantitativa dos aditivos *SC Primary* e *ST-200 Primary*

Foram elaboradas 2 soluções padrão com as características dos banhos em estudo. Estas foram analisadas segundo o procedimento descrito no capítulo 2.7.3.

Tabela 3.17 - Concentração dos vários componentes constituintes da solução padrão de banho de solda negro.

Constituinte	Concentração		Volume	
Aditivo SC Primary	95	mL.L ⁻¹	95	mL
Aditivo SC Secondary	8	mL.L ⁻¹	8	mL
Aditivo RD	8	mL.L ⁻¹	8	mL
Ácido metanossulfónico	280	mL.L ⁻¹	280	mL
Solução de chumbo	6	g.L ⁻¹	13	mL
Solução de estanho	60	g.L ⁻¹	200	mL
Água desionizada			396	mL
Volume total			1000	mL

Para análise da solução banho de solda negro a concentração do padrão é de 100 mL.L⁻¹, tendo sido adicionado um volume de 0.250 mL, em 24 adições, a que corresponde um factor de calibração de 5.29 mL.L⁻¹.

Tabela 3.18 - Resultados obtidos da análise da solução padrão de banho de solda negro.

Exp.	Volume adicionado (mL)	Nº de adições	Concentração de SC Primary (mL.L ⁻¹)
1	0.250	23	103.6
2	0.250	24	98.7

Tabela 3.19 - Concentração dos vários componentes constituintes da solução padrão da solução de banho de solda verde.

Constituinte	Concentração		Volume	
Aditivo ST-200 Primary	100	mL.L ⁻¹	100	mL
Aditivo ST-200 Secondary	5	mL.L ⁻¹	5	mL
Aditivo AO-52	20	mL.L ⁻¹	20	mL
Ácido metanossulfónico	210	mL.L ⁻¹	210	mL
Solução de chumbo	0	g.L ⁻¹	0	mL
Solução de estanho	65	g.L ⁻¹	216	mL
Água desionizada			449	mL
Volume total			1000	mL

Para análise da solução banho de solda verde a concentração do padrão é de 100 mL.L⁻¹, tendo sido adicionado um volume de 0.040 mL, em 10 adições, a que corresponde um factor de calibração de 0.424 mL.L⁻¹.

Tabela 3.20 - Resultados obtidos da análise da solução padrão de banho de solda verde.

Exp.	Volume adicionado (mL)	Nº de adições	Concentração de ST-200 Primary (mL.L ⁻¹)
1	0.040	9	97.9
2	0.040	9	99.0

Os resultados expressos acima estão em conformidade com o previsto, contudo o tempo de análise exigido para o banho de solda negro é muito superior ao de verde. Com o objectivo de diminuir este tempo de análise e conseguir resultados da mesma forma válidos procedeu-se uma alteração no volume adicionado no momento de análise. Assim, para análise da solução banho de solda negro e para uma concentração do padrão de 100 mL.L⁻¹, foi adicionado um volume de 0.300 mL, em 18 adições, a que corresponde um factor de calibração de 4.96 mL.L⁻¹.

Tabela 3.21 - Resultados obtidos da análise da solução padrão de banho de solda negro com alteração de volume adicionado.

Exp.	Volume adicionado (mL)	Nº de adições	Concentração de SC Primary (mL.L ⁻¹)
1	0.300	21	83.4
2	0.300	21	85.1

Os resultados obtidos são claramente inferiores ao que seria previsto.

Dado tratar-se de uma análise que se baseia no efeito que a concentração do referido aditivo exerce sobre o processo de galvanização, não parece ser influente a diferença entre as soluções utilizadas de condicionamento (ver capítulo 2.7.3). Estas soluções condicionadoras não representam as concentrações presentes na solução química do processo.

Procedeu-se à análise da solução padrão de banho de solda verde utilizando como solução condicionadora, uma solução idêntica à solução utilizada no processo mas sem aditivo *ST-200 Primary*.

A resposta do equipamento foi de “OVERLOAD”. A concentração de químico estaria demasiado elevada e teria de se ajustar outros parâmetros podendo até nem ser exequível.

Dado que a análise ao banho de solda verde tem resultados mais rápidos, procedeu-se à análise do banho de solda negro utilizando a solução condicionadora de banho de solda verde (ver capítulo 2.7.3). A solução padrão utilizada seria de apenas 100 mL.L⁻¹ de aditivo *SC Primary* e o volume a adicionar de solução seria de

0.040 mL. Ou seja, o procedimento idêntico utilizado para a solução verde apenas com o aditivo diferente que as distingue. O número de adições baixou para 9 e o factor de calibração encontrado foi de 0.374 mL.L⁻¹.

Tabela 3.22 - Resultados obtidos da análise da solução padrão de banho de solda negro com o procedimento utilizado para o banho de solda verde.

Exp.	Volume adicionado (mL)	Nº de adições	Concentração de SC Primary (mL.L ⁻¹)
1	0.040	9	95.1
2	0.040	9	100.1

Os resultados aparentam ser da mesma forma aceitáveis e o tempo de execução é bastante menor em relação ao anterior procedimento.

Ainda no sentido de verificar a validade da alteração, procedeu-se à análise da solução de banho de solda negro, no momento em utilização, através do procedimento para a solução negro (Exp. 1) e através do novo procedimento equivalente à da solução verde (Exp.2).

Tabela 3.23 - Resultados obtidos para a análise do banho de solda negro em utilização, com diferentes procedimentos.

Exp.	Volume adicionado (mL)	Nº de adições	Concentração de SC Primary (mL.L ⁻¹)
1	0.250	24	183.9
2	0.040	8	110.2

Os resultados revelam uma grande diferença de valores obtidos para as diferentes análises, (Tabela 3.23). Indiciando que o procedimento utilizado na solução verde não pode ser utilizado para a solução de negro. Constata-se ainda que a concentração de aditivo no momento da análise está bastante elevada.

3.8 Determinação quantitativa dos aditivos SC Secondary, RD, ST-200 Secondary e AO-52

Para estas determinações foram elaborados padrões das respectivas soluções, banho de solda negro (Tabela 3.17) e banho de solda verde (Tabela 3.19). As determinações são neste caso por espectrofotometria de UV/Vis.

3.8.1 Banho de solda negro - Aditivo *SC Secondary*

Foi efectuada uma análise à solução padrão de banho de solda negro seguindo o procedimento (ver capítulo 2.8.2.2), com objectivo de verificar a fiabilidade dos valores obtidos de concentração do respectivo aditivo.

A concentração obtida nesta análise foi de 7.45 mL.L^{-1} de aditivo orgânico, verificando-se assim uma conformidade do resultado obtido.

3.8.2 Banho de solda negro - Aditivo *RD*

De forma análoga à análise anterior, foi efectuada uma análise à solução padrão de banho de solda negro segundo o procedimento (ver capítulo 2.8.3.2.).

A média dos valores obtidos de concentração presente no padrão foi de 9.83 mL.L^{-1} . Este valor de concentração encontrado está de acordo com o esperado, verificando-se uma análise da amostra fiável.

3.8.3 Banho de solda verde - Aditivo *ST-200 Secondary*

Foi efectuada uma análise à solução padrão segundo o procedimento (ver capítulo 2.8.4.2) com objectivo de verificar a concordância da análise.

A média dos valores obtidos de concentração presente no padrão foi de 2.20 mL.L^{-1} . O valor obtido é cerca de metade do valor esperado, revelando o desajuste da análise.

Foram então reajustadas as concentrações da solução de partida utilizada para a calibração e feita nova recta de calibração.

Tabela 3.24 - Valores de concentração para os vários elementos constituintes das diferentes soluções de partida.

Constituinte	Solução de partida		Solução de partida - experimental	
		Concentração		Concentração
Aditivo <i>ST-200 Primary</i>	100	mL.L^{-1}	100	mL.L^{-1}
Aditivo <i>ST-200 Secondary</i>	0	mL.L^{-1}	0	mL.L^{-1}
Aditivo <i>AO-52</i>	5	mL.L^{-1}	20	mL.L^{-1}
Ácido metanossulfónico	300	mL.L^{-1}	210	mL.L^{-1}
Solução de chumbo	0	g.L^{-1}	0	g.L^{-1}
Solução de estanho	65	g.L^{-1}	65	g.L^{-1}

Tabela 3.25 - Valores de concentração de aditivo orgânico *ST-200 Secondary* nos vários padrões.

Padrão	Concentração <i>ST-200 Secondary</i> (mL.L ⁻¹)	
		Experimental
1	0	3
2	2	4
3	4	5
4	6	6

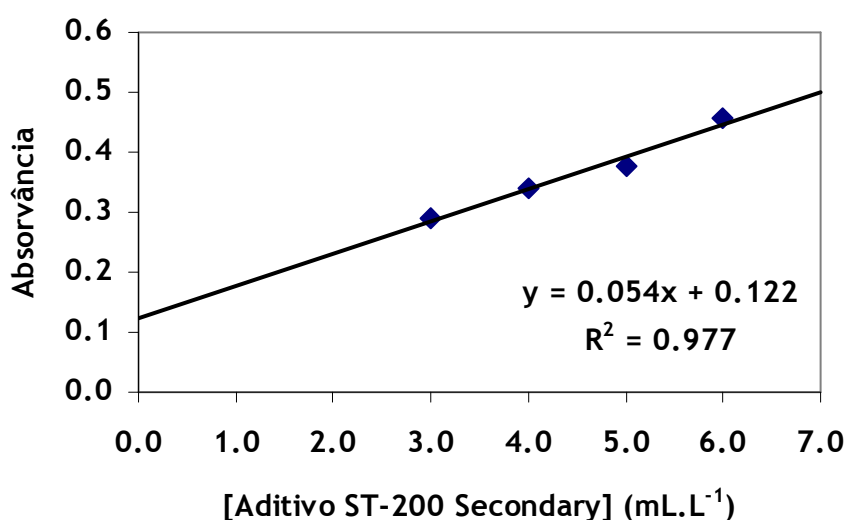


Figura 3.1 - Representação da recta de calibração para a análise do aditivo *ST-200 Secondary*.

A média de valores correspondentes à concentração de *ST-200 Secondary* no padrão, obtidos numa nova análise utilizando nova recta de calibração, é de 5.47 mL.L⁻¹. Este resultado já corresponde à real concentração do aditivo presente no padrão.

3.8.4 Banho de solda verde - Aditivo *AO-52*

A análise ao padrão, seguindo o procedimento (ver capítulo 2.8.5.2), obteve 15.92 mL.L⁻¹ como média de concentrações para o aditivo *AO-52*. O resultado obtido é inferior ao esperado, evidenciado um desajuste da análise.

No sentido de otimizar a análise, foram reajustadas as concentrações da solução de partida utilizada na elaboração dos padrões de nova recta de calibração.

Tabela 3.26 - Valores de concentração para os vários elementos constituintes das diferentes soluções de partida.

Constituinte	Solução de partida		Solução de partida - experimental	
		Concentração		Concentração
Aditivo ST-200 Primary	100	mL.L ⁻¹	100	mL.L ⁻¹
Aditivo ST-200 Secondary	5	mL.L ⁻¹	5	mL.L ⁻¹
Aditivo AO-52	0	mL.L ⁻¹	0	mL.L ⁻¹
Ácido metanossulfónico	300	mL.L ⁻¹	210	mL.L ⁻¹
Solução de chumbo	0	g.L ⁻¹	0	g.L ⁻¹
Solução de estanho	65	g.L ⁻¹	65	g.L ⁻¹

Tabela 3.27 - Valores de concentração de aditivo AO-52 nos vários padrões.

Padrão	Concentração AO-52 (mL.L ⁻¹)	
		Experimental
1	0	10
2	10	15
3	20	20
4	30	25
5		30

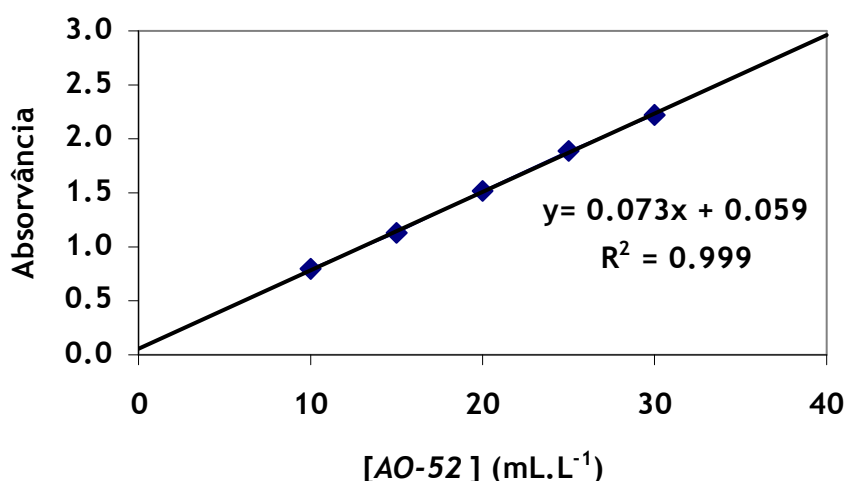


Figura 3.2 - Representação da recta de calibração para a análise do aditivo AO-52.

A análise efectuada à mesma solução padrão, agora com nova recta de calibração, obteve 18.12 mL.L⁻¹ de aditivo AO-52. Verifica-se uma melhoria no valor do resultado obtido, aproximando-se do resultado esperado.

3.9 Implementação de novas análises

Como referido forma introduzidas 3 novas análises no processo RDL. A sua implementação foi feita recorrendo a material já existente no laboratório, o que constitui uma vantagem económica para a empresa. São essas análises que se descrevem de seguida em detalhe.

3.9.1 Determinação da concentração de espécies ácidas reagentes.

A solução de pré-limpeza do processo galvanização RDL (ver capítulo 1.2.2) tem na sua composição química várias espécies químicas. A especificação para esta solução é ter uma concentração de espécies ácidas reagentes de 1.05 ± 0.10 N. Esta determinação é necessária implementar como rotina do processo de controlo.

3.9.1.1 Definições

A concentração pode ser expressa de várias maneiras em termos de unidades. Uma forma de exprimir a concentração é em termos de normalidade (N). Em que N diz respeito ao número de moles de espécies disponíveis para reagir, num litro de solução, (Levie, 1997).

Sendo as espécies químicas de interesse ácidas, uma análise titrimétrica é mais usual para a determinação. Tendo em conta as definições anteriores (ver capítulo 2.3.1), procedeu-se à seguinte análise.

3.9.1.2 Material e reagentes

Balão volumétrico, 500 mL; Pipeta volumétrica, 50 mL; Matraz, 300 mL; Proveta graduada, 100 mL; Bureta digital, 50 mL; Pipetador automático, Pipeta volumétrica, 10 mL;

Solução de químico concentrado “Preposit Spray Cleaner”; Indicador fenolftaleína, pH 8.3-10.0: dissolver 1.0 g de indicador em 100 mL de etanol com ajuda do aparelho de ultra sons; Hidróxido de sódio, NaOH 1 N.

3.9.1.3 Procedimento

Preparação de solução padrão

Num balão volumétrico de 500 mL com alguma água desionizada, adicionar 50 mL de solução de químico concentrado “Preposit Spray Cleaner” e perfazer o volume com água desionizada. Agitar até dissolução completa.

Análise

Medir com a pipeta 10 mL de solução para o matraz. Medir 100 mL de água desionizada com uma proveta e juntar ao matraz. Adicionar 5 gotas de indicador fenolftaleína e agitar. Titular com hidróxido de sódio 1 N até mudança de cor de

incolores para carmim. Agitar constantemente o matraz durante a titulação. Registrar o volume de hidróxido de sódio 1N que foi utilizado. Efectuar a análise em duplicado.

3.9.1.4 Cálculos

$$C_{\text{espécies}_\text{ácidas}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (8)$$

$C_{\text{espécies}_\text{ácidas}}$ = Concentração de espécies ácidas, N; C_{NaOH} = Concentração de hidróxido de sódio, N; V_{NaOH} = Volume de hidróxido de sódio, mL; V_{amostra} = Volume de amostra, mL.

3.9.1.5 Resultados

Tabela 3.28 - Resultados relativos à análise da concentração de espécies ácidas na solução padrão.

Exp.	Volume titulante (mL)	Concentração de espécies ácidas (N)
1	10.46	1.05
2	10.56	1.06
3	10.53	1.05
4	10.55	1.06
5	10.52	1.05
6	10.52	1.05
7	10.49	1.05
8	10.49	1.05
Média	10.52	1.05
Desvio Padrão	0.03	0.00
Erro Absoluto	0.04	0.00

Os resultados obtidos são claramente satisfatórios, indicando que a análise traduz os resultados desejados, (Tabela 3.28). No anexo 4 (Figura A4.1) pode observar-se um gráfico de monitorização da concentração de espécies ácidas ao longo dos dias em diferentes pontos de recolha para a solução de pré-limpeza.

3.9.2 Determinação da concentração de ácido sulfúrico

Esta determinação é necessária implementar como rotina de controlo de processo de *Wet Etch RDL* (ver capítulo 1.2.3).

3.9.2.1 Definições

O ácido sulfúrico é um ácido forte, de massa molecular $98,079 \text{ g.mol}^{-1}$ e densidade de $1,833 \text{ g.cm}^{-3}$ à temperatura de 25°C (Yaws, 1999), é comumente determinado através de uma análise titrimétrica. Como tal, e tendo em conta as definições utilizadas em determinações anteriores (ver capítulo 2.3.1), procedeu-se à seguinte análise.

3.9.2.2 Material e reagentes

Balão volumétrico, 1000 mL; Micropipeta volumétrica, 5000 μm ; Matraz, 300 mL; Proveta graduada, 100 mL; Bureta digital, 50 mL; Pipetador automático, Pipeta volumétrica, 20 mL;

Ácido sulfúrico 96%; Peróxido dissulfato de sódio; Indicador alaranjado de metilo, pH 2.9-4.6: dissolver 1.0 g do ácido livre do indicador em 100 mL de água desionizada, para tal utilizar um aparelho de ultra sons; Hidróxido de sódio, 1 N.

3.9.2.3 Procedimento

Preparação de solução padrão

Padrão 1: Num balão volumétrico de 1000 mL com alguma água desionizada adicionar 8,7 mL de ácido sulfúrico 96% e perfazer o volume com água desionizada. Agitar até dissolução completa.

Padrão 2: Num balão volumétrico de 1000 mL com alguma água desionizada adicionar 8,7 mL de ácido sulfúrico 96%, 126 g de peróxido dissulfato de sódio e perfazer o volume com água desionizada. Agitar até dissolução completa.

Análise

Medir com a pipeta 20 mL de solução para o matraz. Medir 100 mL de água desionizada com uma proveta e juntar ao matraz. Adicionar 5 gotas de indicador alaranjado de metilo e agitar. Titular com hidróxido de sódio 1N até mudança de cor de vermelho para laranja. Agitar constantemente o balão durante a titulação. Registrar o volume de hidróxido de sódio 1 N que foi utilizado. Efectuar a análise em duplicado.

3.9.2.4 Cálculos

$$C_{H_2SO_4} = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH} \times Mr_{H_2SO_4}}{2 \times d_{H_2SO_4} \times V_{amostra}} \quad (9)$$

$C_{H_2SO_4}$ =Concentração de ácido sulfúrico, mL.L⁻¹; C_{NaOH} =Concentração de hidróxido de sódio, mol.L⁻¹; V_{NaOH} =Volume de hidróxido de sódio, mL; $Mr_{H_2SO_4}$ =Massa molecular do ácido sulfúrico, g.mol⁻¹; $d_{H_2SO_4}$ =Densidade do ácido sulfúrico, g.mL⁻¹; $V_{amostra}$ =Volume de amostra, mL.

3.9.2.5 Resultados

Tabela 3.29 - Resultados relativos à análise da concentração de ácido sulfúrico nas soluções padrão.

Data	Padrão 1		Padrão 2	
	Titulante (mL)	Conc. ác. (mL.L ⁻¹)	Titulante (mL)	Conc. ác. (mL.L ⁻¹)
Dia de preparação dos padrões	6.32	8.42	6.28	8.36
	6.30	8.39	6.25	8.32
	6.30	8.39	6.33	8.43
	6.31	8.40	6.27	8.35
Média	6.31	8.40	6.28	8.37
Desvio Padrão	0.01	0.01	0.03	0.05
Após 7 dias de preparação dos padrões	6.33	8.43	7.64	10.17
	6.35	8.46	7.62	10.15
	6.30	8.39	7.64	10.17
	6.31	8.40	7.61	10.13
Média	6.32	8.42	7.63	10.16
Desvio Padrão	0.02	0.03	0.01	0.02
Após 14 dias de preparação dos padrões	6.32	8.42	8.76	11.66
	6.34	8.44	8.75	11.65
	6.34	8.44	8.79	11.70
	6.35	8.46	8.75	11.65
Média	6.34	8.44	8.76	11.67
Desvio Padrão	0.01	0.02	0.02	0.03

Os resultados obtidos indicam uma boa concordância da concentração de ácido. Contudo verificou-se que o padrão 2 (que contém o peróxido dissulfato de sódio), não era estável ao longo do tempo, observando-se um aumento da concentração de ácido sem que a solução tivesse sido alterada. Este facto resulta da decomposição do ião peróxido dissulfato de sódio na presença do ácido sulfúrico,

catalisando a formação de mais ácido, (Tabela 3.29). No anexo 4 (Figura A4.2) pode observar-se um gráfico de monitorização da concentração de ácido sulfúrico ao longo dos dias em diferentes pontos de recolha para a solução de remoção de cobre.

3.9.3 Determinação da percentagem volúmica de ácido fluorídrico

O ácido fluorídrico, massa molecular de $20,006 \text{ g.mol}^{-1}$ e densidade $1,260 \text{ g.cm}^{-3}$ à temperatura de 25°C (Yaws, 1999), é um constituinte de uma solução química do processo de *Wet Etch RDL* (ver capítulo 1.2.3). Esta determinação é necessária implementar como rotina de controlo de processo. Esta análise foi efectuada a uma amostra recolhida no tanque de mistura de químicos. Era extremamente perigoso ser um operador a preparar um padrão para análise tendo como reagente ácido fluorídrico a 50%.

3.9.3.1 Definições

O ácido fluorídrico é um ácido moderadamente fraco e pode ser determinado por uma análise titrimétrica. Desta forma e com base nas definições anteriores (ver capítulo 2.3.1), procedeu-se à seguinte análise.

3.9.3.2 Material e reagentes

Recipiente para recolha da amostra; Pipeta volumétrica, 20 mL; Matraz, 300 mL; Proveta graduada, 100 mL; Bureta digital, 50 mL; Pipetador automático.

Indicador fenolftaleína, pH 8.3-10.0: dissolver 1.0 g de indicador em 100 mL de etanol com ajuda do aparelho de ultra sons; Hidróxido de sódio, NaOH 1 N.

3.9.3.3 Procedimento

Recolha da amostra no tanque de mistura de químicos a que se refere. Medir com pipeta 20 mL de banho do recipiente de recolha da amostra para o matraz. Medir 100 mL de água desionizada com uma proveta e juntar ao matraz. Adicionar 5 gotas de indicador fenolftaleína e agitar. Titular com hidróxido de sódio 1 N até mudança de cor de incolor para carmim. Agitar constantemente o balão durante a titulação. Registrar o volume de hidróxido de sódio 1 N que foi utilizado. Efectuar a análise em duplicado.

3.9.3.4 Cálculos

$$\%_{HF} = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH} \times Mr_{HF} \times 100}{V_{amostra} \times d_{HF} \times 1000} \quad (10)$$

$\%_{HF}$ = Percentagem de ácido fluorídrico presente no banho; Mr_{HF} = Massa molecular de ácido fluorídrico, g.mol^{-1} ; d_{HF} = Densidade do ácido fluorídrico, g.mL^{-1} ; C_{NaOH} = Concentração de hidróxido de sódio, mol.L^{-1} ; V_{NaOH} = Volume de hidróxido de sódio, mL; $V_{amostra}$ = Volume de amostra, mL.

3.9.3.5 Resultados

Tabela 3.30 - Resultados relativos à análise da percentagem volúmica de ácido fluorídrico.

Exp.	Volume titulante (mL)	ácido fluorídrico % (v/v)
1	6.03	0.48
2	6.02	0.48
3	5.98	0.47
4	6.02	0.48
5	6.04	0.48
6	6.01	0.48
7	6.00	0.48
8	6.06	0.48
Média	6.02	0.48
Desvio Padrão	0.02	0.00
Erro Absoluto	0.03	0.00

Os resultados obtidos no laboratório da empresa têm precisão elevada demonstrada pelo desvio padrão e erro absoluto, (Tabela 3.30). No anexo 4 (Figura A4.3) pode observar-se um gráfico de monitorização da concentração de ácido fluorídrico ao longo dos dias em diferentes pontos de recolha para a solução de remoção de titânio.

De forma a poder comparar os resultados obtidos e dado não ter sido executado um padrão, recorreu-se aos resultados do laboratório externo para uma amostra recolhida no mesmo dia. O laboratório externo determina a percentagem de ácido fluorídrico através da concentração de fluoretos. A concentração de fluoretos encontrada foi de 5.8 g.L^{-1} o que corresponde a 0.49% (v/v) de ácido fluorídrico presente na amostra. Os resultados dos dois laboratórios são iguais, comprovando assim a análise realizada.

4 Conclusão

Este trabalho visava a optimização e implementação de análises químicas de algumas soluções intervenientes no processo de fabrico de semicondutores.

No que diz respeito ao processo de galvanização *TSOP*, não foi considerada a necessidade de implementar novos métodos de análise. Apenas foi considerada uma optimização de alguns métodos e procedimentos analíticos.

A determinação da densidade e do pH são análises para o controlo da composição da solução de *deflashing*.

A determinação da densidade não sofreu qualquer modificação, visto os resultados obtidos estarem dentro da especificação exigida através de um método simples e rápido.

A determinação do pH, da mesma forma, utiliza um método simples e expedito obtendo resultados satisfatórios. Contudo, o manuseamento do eléctrodo é um ponto a destacar, pois este nem sempre é manuseado da forma mais adequada (utilizado como agitador manual, falta de cuidado no contacto com as paredes do recipiente, medidas sem que a solução esteja em repouso). No entanto, os resultados obtidos nestas condições não apresentam desvios significativos relativamente aos efectuados nas condições correctas de manuseamento. Assim, sendo certo que o procedimento adequado não traz uma vantagem óbvia para a qualidade da medida, é também de esperar que estes manuseamentos diminuam a vida útil do eléctrodo. É ainda importante salientar a necessidade de efectuar a calibração do eléctrodo com regularidade o que não se verifica actualmente. Impõe-se assim, dadas as numerosas análises efectuadas e manuseamentos menos adequados, a execução de uma calibração com um intervalo de tempo mais curto.

O hidróxido de sódio e o ácido metanossulfónico presentes nas soluções do processo *TSOP* são determinados através de titulações ácido/base comuns, obtendo-se resultados de acordo com as especificações. Contudo, com objectivo de eliminar eventuais erros fortuitos, seria desejável que se efectuasse pelo menos uma repetição de cada medida.

Os elementos chumbo e estanho são determinados por métodos titrimétricos, sendo o chumbo através de uma titulação complexométrica e o Estanho por uma titulação iodométrica. Em ambos os casos e face às quantidades a determinar, o método adequa-se ao pretendido e obtêm-se resultados satisfatórios face à exigência da especificação. Considera-se conveniente a repetição da análise, no mínimo em

duplicado, pois é necessário precaver os erros fortuitos uma vez que a titulação iodométrica é bastante sensível.

As determinações dos aditivos orgânicos designados por *Primary* em ambas as soluções, verde e negro, apresentam resultados satisfatórios. Porém, a determinação para a solução de negro possuía um tempo de análise bastante elevado.

Efectuaram-se uma série de experiências, no sentido de otimizar o tempo da análise, mas estas não revelaram nenhuma melhoria a considerar.

A determinação dos aditivos orgânicos através da espectroscopia de UV/Vis é um método aceitável para a determinação pretendida. Contudo, é um método aproximado com uma margem de erro considerável como se verifica com os resultados obtidos. Como tal, no sentido de otimizar a análise, deve-se ter especial atenção às rectas de calibração. Estas deverão ser elaboradas com bastante rigor. Os padrões elaborados devem conter as concentrações de químico idênticas à de uma solução do processo com excepção da substância a analisar. Deverão ser elaborados cinco padrões, em que as concentrações de substância a analisar deverão se aproximar da concentração que a solução em condições iniciais deverá ter.

No processo de *RDL* foram implementadas três novas análises.

Na etapa de galvanização *RDL* pretendia-se determinar o número de espécies ácidas presentes na solução designada de pré-limpeza. A especificação dada pelo fabricante para a diluição de 1:10 de químico que constitui este banho é de 1.05 ± 0.10 N. A análise implementada, que consiste numa titulação ácido/base, revela ser adequada dados os resultados observados.

Na etapa de *Wet Etch* foi implementada uma análise à solução de remoção de cobre, com a determinação da concentração de ácido através de uma titulação ácido/base. Os resultados obtidos para soluções padrão demonstram a fiabilidade da análise após preparação da solução. Foi possível ainda através desta análise, detectar que ao longo do tempo a decomposição do ião peroxidissulfato de sódio na presença de ácido sulfúrico catalisa a formação de mais ácido. Tal facto, pode originar problemas no processo. Por isso, a implementação desta análise revela-se de extrema importância, pois assim pode-se controlar o banho de forma rápida e fiável. Fica ainda por implementar a determinação do outro constituinte do banho, o peroxidissulfato de sódio, que seria determinado através de espectroscopia de absorção atómica, que devido ao atraso no fornecimento da lâmpada específica para a determinação, não foi implementada.

Ainda na etapa de *Wet Etch RDL*, para solução de remoção de titânio também foi implementada com sucesso uma análise para controlo da composição da solução. A análise consiste, da mesma forma que as anteriores, numa titulação ácido/base.

Comparados os resultados obtidos na empresa com os adquiridos por um laboratório externo para uma mesma amostra, verificou-se uma concordância dos mesmos.

Por último, a optimização das actividades de laboratório foi significativa, uma vez que o contacto permanente com os analistas foi aproveitado para a formação de boas práticas laboratoriais. O aperfeiçoamento de técnicas laboratoriais traduz-se de imediato em resultados mais rápidos, mais fiáveis e obtidos com maior segurança.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos realizados

O objectivo do trabalho proposto visava a optimização das actividades laboratoriais e optimização e implementação das análises químicas de soluções.

Os trabalhos iniciaram-se com uma indução à empresa tendo em conta todo o processo produtivo e logística associados. Seguiu-se uma familiarização mais aprofundada dos processos sobre a qual recaiu o meu estudo.

Terminada a fase de reconhecimento, deu-se início ao acompanhamento das análises do processo de galvanização *TSOP*, analisando a possibilidade de melhoramentos. Em simultâneo estudou-se a possibilidade de implementação de análises a soluções do processo de *RDL*.

Por último, concretizou-se alguns melhoramentos nas análises do processo de galvanização *TSOP* e implementaram-se 3 análises a soluções do processo *RDL*.

De referir ainda, o trabalho contínuo junto dos analistas no sentido de aperfeiçoamento das técnicas utilizadas em laboratório, com vista a optimização da análise e segurança no laboratório.

5.2 Limitações e trabalho futuro

Na solução de remoção de cobre, que possui em sua composição o elemento sódio, ficou por implementar a análise a este elemento. Tal facto deveu-se a um atraso na compra da lâmpada específica para a detecção de sódio através do método de espectroscopia de absorção atómica. Fica assim, como recomendação para trabalho futuro, a implementação da análise ao elemento sódio para ser possível controlar a composição do peroxidissulfato de sódio presente na solução de remoção de cobre.

5.3 Apreciação final

Este projecto, elaborado no âmbito do curso de Mestrado Integrado em Engenharia Química, permitiu-me um enriquecimento tanto a nível pessoal como profissional, na medida em que a envolvência com o meio industrial sensibilizou-me para algumas das minhas capacidades, competências e limitações. Estas aptidões e dificuldades prenderam-se com as relações inter-pessoais da organização geral e hierárquica da empresa e do meio académico, assim como dos conhecimentos técnicos.

Contudo, a prática na empresa, bem como a reflexão sistematizada deste projecto, possibilitou um franco desenvolvimento e aperfeiçoamento de certas atitudes profissionais e de vários conhecimentos essenciais e tecnológicos que se mostraram muito úteis na formulação de hipóteses e na resolução de certas questões que dizem respeito à Engenharia. Permitiu ainda o exercício e o desenvolvimento de alguma destreza empírica e a resposta instantânea, directa e fiável no aferir dos métodos analíticos.

Em suma, a reflexão deste projecto e o contacto com o meio industrial facilitou a aquisição e o desenvolvimento de amplos conhecimentos e apresentou as vastas oportunidades profissionais concedidas pelo curso de Mestrado Integrado em Engenharia Química.

6 Referências

(1984) “*Chemical Handbook Fundamental Version - Rev.3*”; Mettler Toledo, Schwerzenbach, Switzerland, Table 5.2 (Manual do equipamento).

Baptista, M.J. (1979) “Segurança em Laboratórios Químicos” Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.

Beran, J.A. (1999) “*Laboratory Manual for Principles of General Chemistry*” John Wiley and Sons, New York, 6th Ed, Laboratory Safety, Laboratory Techniques.

Bouchot, C.; Richon, D. (2001) “*An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters*” *Fluid Phase Equilibria* 191:189-208.

Bratin, P.; Chalyt, G.; Pavlov, M.; Gluzman, R. (1996) “*Control of Tin and Tin/lead Electroplating Solutions by Cyclic Voltammetric Stripping*” Printed Abstract from 1996 IPC Printed Circuits Expo, San Jose, CA, pp. S16-1-1 a S16-1-14.

Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Eugene, W.R.; Greenberg, A.E. (2005a) “*Standard Methods for examination of water & wastewater*” Baltimore, Maryland, American Public Health Association, 21st Ed, Centennial Ed. Method 2520C, pp. 2-50.

Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Eugene, W.R.; Greenberg, A.E. (2005b) “*Standard Methods for examination of water & wastewater*” Baltimore, Maryland, American Public Health Association, 21st Ed, Centennial Ed. Method 4500-H⁺, pp. 4-90 a 4-94.

Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Eugene, W.R.; Greenberg, A.E. (2005c) “*Standard Methods for examination of water & wastewater*” Baltimore, Maryland, American Public Health Association, 21st Ed, Centennial Ed. Method 2310, pp. 2-24 a 2-25.

Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Eugene, W.R.; Greenberg, A.E. (2005d) “*Standard Methods for examination of water & wastewater*” Baltimore, Maryland, American Public Health Association, 21st Ed, Centennial Ed. Method 3500-Sn, pp. 3-103.

Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Eugene, W.R.; Greenberg, A.E. (2005e) “*Standard Methods for examination of water & wastewater*” Baltimore, Maryland, American Public Health Association, 21st Ed, Centennial Ed. Method 3500-Pb, pp. 3-79 a 3-80.

Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Eugene, W.R.; Greenberg, A.E. (2005f) “*Standard Methods for examination of water & wastewater*” Baltimore, Maryland, American Public Health Association, 21st Ed, Centennial Ed. Method 3111, pp. 3-15.

Ewing, G.W. (1998) “*Métodos instrumentais de análise química*” Edgard Blücher, S. Paulo, vol. 1., cap 3.

Garland, C.W.; Nibler, J.W.; Shoemaker, D.P. (2003) “*Experiments in Physical Chemistry*” Mc Graw-Hill, New York, 6th Ed, Cap 10.

Gil, L.; Otín, S.F.; Embid, J.M., Gallardo, M.A.; Blanco, S.; Artal, M.; Velasco, I. (2008) “*Experimental setup to measure critical properties of pure and binary mixtures and their densities at different pressures and temperatures. Determination of the precision and uncertainty in the results*” Journal of Supercritical Fluids 44:123-138.

Gonçalves, M. L. (1990) “*Métodos instrumentais para análise de soluções - Análise quantitativa*” Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2^a Ed, cap.2 e 9.

Hnědkovský, L.; Königsberger, E.; Cibulka, I.; Königsberger, L.; Schro1dle, S.; Levie, R. (1997) “*Principles of Quantitative Chemical Analysis*” Mc Graw-Hill International Editions, New York, cap 1, 4, 5 e 16.

Mendham, J.; Denney, R.C.; Barnes, J.D.; Thomas, M.J.K. (1989) “*Vogel- Análise química quantitativa*” LTC Editora, Rio de Janeiro, 6^a Edição, cap.10 e 13.

Mohandas, V.P.; Gohil, S.J.; Gomkale, S.D. (1998) “*Fractional crystallization of salts from subsoil brines - I*” International Journal of Salt Lake Research 6:331-351.

Yaws,C.L.; (1999) “*Chemical Properties Handbook*” Mc Graw-Hill, New York, cap 1 e 8.

Anexo 1 - Principais fases de fabrico dos semicondutores

O fabrico de semicondutores inicia-se pela produção dos *chips* cujas principais fases são as seguintes:

- **Desenho do *chip*** - são planeadas as várias fases da construção e do funcionamento surgindo assim uma espécie de planta do processo de fabrico do *chip*. É nesta fase que se inicia o *Front End*.
- **Fabrico da *wafer*** - aqui se produzem os transístores e os condensadores directamente no silício. Estes são os elementos fulcrais pelo funcionamento do *chip*, por isso esta é a fase mais importante no fabrico do *chip*.
- **Teste da *wafer*** - testa o bom funcionamento dos transístores de forma a segregar o maior número de falhas.
- **Pré-montagem do *chip*** - desbaste da *wafer* com o objectivo da diminuição do tamanho do *chip* e individualização dos mesmos. É nesta fase que se inicia o *Back End*.
- **Montagem** - dá a forma ao *chip*, isto é, procede-se à junção de todos os constituintes que envolvem o *chip*.
- **Testes** - depois de concluído todo este processo, o *chip* é minuciosamente testado a fim de se verificar o seu bom funcionamento. Desta forma é realizada uma triagem da qualidade do produto.

Terminada a produção do *chip* passa-se aos semicondutores. De seguida, são apresentados três tipos de semicondutores. Estes são fabricados de forma semelhante e somente se distinguem pelas tecnologias de montagem.

➤ Semicondutores do tipo TSOP

O *Thin Small Outline Package (TSOP)*, (Figura A1.1), consiste na fixação do chip a uma *leadframe* e ao encapsulamento com uma resina, ficando o *chip* acessível apenas através dos pinos.



Figura A1.1 - Representação do *Thin Small Outline Package (TSOP)* [Fonte: www.qimonda.com].

Para a operação de montagem do *TSOP*, são realizadas diversas etapas:

- **Die Bond** - os *chips* são removidos da *wafer* e colocados um a um na *leadframe*.
- **Wire Bond** - as áreas que estabelecem o contacto eléctrico dos *chips* são ligadas à *leadframe* através de um fio de ouro.
- **Mold** - os *chips* e a *leadframe* necessitam de uma protecção para as operações seguintes e para o aumento da sua vida útil. Essa protecção é feita através da injeção de uma resina à pressão e temperatura controlada num molde onde está inserida a *leadframe*.
- **DeDam DeJunk** - ocorrência de uma operação mecânica que consiste no corte de uma zona da *leadframe* não necessária.
- **Plating** - o objectivo é dotar a *leadframe* de soldabilidade e protecção contra a oxidação, assim como remover excessos de resina e sujidades subjacentes às etapas anteriores. Estas características são obtidas através da galvanização (do inglês, *plating*) da *leadframe*. Esta é uma das etapas onde o projecto tem mais incidência, por essa razão, será abordado com mais pormenor no decorrer deste projecto.
- **Trim & Form** - é uma operação mecânica que consiste na individualização dos chips. Esta é a última etapa do processo de montagem, seguindo-se as operações de teste do chip.

➤ **Semicondutores do tipo BOC**

A tecnologia *Board On Chip (BOC)* ou também designada *Fine Pitch Ball Grid Array (FBGA)* está na base de vários produtos produzidos pela Qimonda AG.

Este empacotamento distingue-se do *TSOP* pelo substrato fino baseado em polímero onde é fixado o *chip* e pelo modo de acesso ao interior do *chip*. Neste caso, as bolas de solda situadas na parte inferior do *chip* são as responsáveis pela acessibilidade do *chip*, (Figura A1.2).



Figura A1.2 - Representação do *Board On Chip (BOC)* [Fonte: www.qimonda.com].

Nesta fase, para a operação de montagem do *chip*, são realizadas diversas etapas:

- **Printing** - fixação de adesivo no substrato.
- **Die Attach** - adesão do *chip* ao substrato.
- **Wire Bond** - é equivalente à tecnologia *TSOP*. Esta etapa consiste no estabelecimento de uma ligação entre o substrato e o *chip* por intermédio de um fio de ouro.
- **Mold** - fase de encapsulamento do conjunto *chip* e substrato.
- **Solder Ball Attach** - aplicação das bolas de solda. Estas têm a mesma função dos pinos do *TSOP*.
- **Reflow** - assegura a fixação das bolas de solda através de um forno a temperatura controlada.
- **Singulation** - os *chips* são individualizados nesta etapa.

Concluída a montagem do *chip*, estes seguem para as operações de teste.

➤ **Semicondutores do tipo MCP**

Com o objectivo de responder às exigências de alguns nichos de mercado, surgiu na Qimonda AG uma tecnologia cujo produto final é designado por *Multi Chip Package (MCP)*. O *MCP* é caracterizado pela sobreposição de dois ou mais *chips* de tecnologia *BOC* que permite multiplicar a capacidade total do *chip*. Para que tal aconteça, é necessário redistribuir para a periferia do *chip* as suas áreas activas (do inglês, *pads*). Assim possibilita que os vários *chips* constituintes sejam interligados como se de um só dispositivo se tratasse. A tecnologia responsável por essa redistribuição designa-se por *ReDistribution Layer (RDL)*, que consiste na transferência de acesso dos *pads* do meio do *chip* para a periferia de forma a efectuar a interligação, (Figura A1.3). O processo de fabrico é, por isso, semelhante ao do *chip* de tecnologia *BOC*, com excepção da etapa de *RDL* que diz respeito à fase de fabrico da *wafer*.

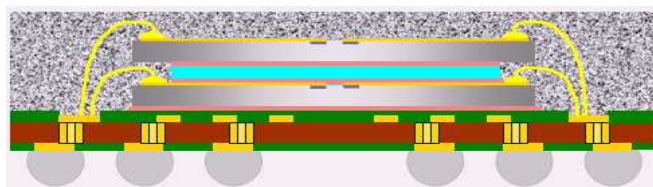


Figura A1.3 - Ilustração de um produto *MCP*.

O processo de fabrico inicia-se com a recepção de *wafers* do *Front End*, tal como seriam recebidas no caso de seguirem para processo de montagem de outra tecnologia.

Segue-se uma breve descrição das etapas que compõem todo o fluxo produtivo.

- **Recepção** - etapa de logística com o objectivo de aferir a qualidade das *wafers* recebidas, (Figura A1.4).



Figura A1.4 - Ilustração da metade direita de um *chip* visto em corte após a recepção.

- **Módulo de cobertura dos fusíveis** - esta etapa tem como objectivo o revestimento da *wafer* com um polímero fotoresistente que fará parte da estrutura

final. O polímero tem como função revestir os fusíveis deixando a descoberto apenas as zonas dos *pads*, (Figura A10.5).



Figura A10.5 - Ilustração da metade direita de um *chip* visto em corte após o módulo de cobertura dos fusíveis.

- **Módulo de formação de pista metalizada** - formação de uma pista que permite que o *pad* se transfira para a periferia do *chip*. Esta etapa inicia-se com um processo de pulverização (do inglês, *sputtering*) onde a *wafer* é revestida por uma camada fina de titânio e depois por uma camada de cobre. Segue-se, de forma análoga à etapa anterior, um processo de fotolitografia em que a *wafer* é revestida com um polímero seguindo-se uma exposição à radiação ultravioleta de forma a delimitar o local onde será efectuada a pista metalizada, (Figura A1.6).



Figura A1.6 - Ilustração da metade direita de um *chip* visto em corte após a deposição de polímero fotoresistente.

A pista metalizada será constituída por uma camada de cobre, outra de níquel e ainda uma de ouro. A deposição destes metais será efectuada por um processo electroquímico designado por galvanização *RDL* (*Plating RDL*), (Figura A1.7).



Figura A1.7 - Ilustração da metade direita de um *chip* visto em corte após o processo de *plating* com deposição de cobre, níquel e ouro.

Sucedem-se um processo designado por *Wet Etch* que consiste na remoção do polímero fotoresistente, do cobre e do titânio que não fazem parte da pista metalizada, (Figura A1.8).

Os processos de *Plating RDL* e *Wet Etch* serão abordados em maior detalhe nas secções seguintes.



Figura A1.8 - Ilustração da metade direita de um *chip* visto em corte após a remoção de polímero fotoresistente, do cobre e titânio.

- **Módulo de revestimento**- revestimento de todo o *chip* com o polímero fotoresistente com excepção da nova área ligante, (Figura A1.9).



Figura A1.9 - Ilustração da metade direita de um *chip* visto em corte após deposição de polímero fotoresistente, pronto para inspecção final.

- **Inspecção Final** - finaliza todo este processo de *RDL*, isto é, inspecciona visualmente a *wafer* e verifica a conformidade da mesma relativamente aos parâmetros de qualidade pré-estabelecidos.

As *wafers* dirigem-se para um teste eléctrico e serão reencaminhadas para a linha produtiva de montagem *MCP* que é semelhante ao de *BOC*.

Anexo 2 - Etapas da galvanização TSOP

Em seguida encontram-se descritas detalhadamente as etapas e a composição dos respectivos banhos da galvanização TSOP.

- **Deflashing**

Esta etapa possui uma solução química que é designada pelo mesmo nome e tem como função retirar o excesso de resina proveniente da etapa anterior. Existe a necessidade de retirar este excesso pois é considerado um defeito estético do produto para além de prejudicar os processos seguintes. O modo de remoção é electroquímico e tem como produto de reacção a libertação de hidrogénio. A formação constante de bolhas deste gás entre a *leadframe* e a resina em excesso origina a separação da *leadframe* da resina. Esta fica unida apenas ao empacotamento, permanecendo mais frágil. A passagem por jactos de água e ar a alta pressão ajudam finalmente à remoção da resina, (Tabela A2.1).

Tabela A2.1 - Características do banho de *deflashing* a controlar.

Composição	Concentração (%)	Parâmetro de controlo	Valor aceite	Regularidade do controlo
(s)-etil-2-hidroxiopropanoato	5 - 12.5	pH e Densidade	pH = 6.5; Densidade= 11°Be	Diariamente
2-amino-2-metilpropanol	<1.2			
Água desionizada	86.2 - 95			

- **Cleaning**

O objectivo deste banho é remover gorduras e outras substâncias orgânicas da superfície da *leadframe*. A reacção que ocorre é de saponificação electrolítica que se espera rápida e eficaz na remoção dos contaminantes, (Tabela A2.2).

Tabela A2.2 - Características do banho *cleaning* a controlar.

Composição	Concentração (mol.L ⁻¹)	Método analítico de controlo	Valor aceite (mol.L ⁻¹)	Regularidade do controlo
Hidróxido de potássio	1.2±0.2	Titulação ácido/base	1.2±0.2	A cada 2 dias

- **Activation**

Este banho tem como objectivo a remoção adequada e eficaz dos óxidos de ferro e níquel presentes à superfície. A reacção responsável pela remoção é designada usualmente por decapagem, neste caso, catiónica. É preparado novo

banho a cada 4 dias, não sendo por isso executado qualquer procedimento de controlo.

- **Predip**

Esta solução serve para preparar a *leadframe* para a galvanização. Se não existisse, o produto entrava no banho com uma película de água envolvente. Assim, perder-se-ia muito tempo para romper esse estado e o estanho e o chumbo dissociavam-se e hidrolisavam antes da galvanização dar início, (Tabela A2.3).

Tabela A2.3 - Características do banho *predip* a controlar.

Composição	Concentração (mol.L ⁻¹)	Método analítico de controlo	Valor aceite (mol.L ⁻¹)	Regularidade do controlo
Ácido metanossulfónico	0.9±0.2	Titulação ácido/base	0.9±0.2	A cada 2 dias

- **Banho de solda “Galvanização negra”**

A galvanização da *leadframe* com estanho e chumbo é efectuada neste banho através de um processo electroquímico que provoca a deposição destes elementos. O banho, para além de possuir na sua composição os elementos a depositar, possui também aditivos que serão catalisadores da reacção de deposição, (Tabela A2.4).

Tabela A2.4 - Características do banho de solda “Galvanização negra” a controlar.

Composição	Concentração	Método analítico de controlo	Valor aceite	Regularidade do controlo
Ácido metanossulfónico	3.0±0.4 mol.L ⁻¹	Titulação ácido/base	3.0±0.4 mol.L ⁻¹	A cada 2 dias
Estanho	60±4 g.L ⁻¹	Titulação iodométrica directa	60±4 g.L ⁻¹	A cada 2 dias
Chumbo	6±1 g.L ⁻¹	Titulação por complexação	6±1 g.L ⁻¹	A cada 2 dias
Aditivo <i>SC Primary</i>	95±10 mL.L ⁻¹	CVS*	95±10 mL.L ⁻¹	A cada 2 dias
Aditivo <i>SC Secondary</i>	8±1 mL.L ⁻¹	UV/Vis	8±1 mL.L ⁻¹	A cada 2 dias
Aditivo <i>RD</i>	8±1 mL.L ⁻¹	UV/Vis	8±1 mL.L ⁻¹	A cada 2 dias

*Voltametria Cíclica (*Cyclic voltametric stripping, CVS*), ver Cap. 2.7.1

- **Banho de solda “Galvanização verde”**

Este banho tem o objectivo e o processo electroquímico semelhante ao banho referido anteriormente, mas neste caso não possui chumbo na sua composição, (Tabela A2.5).

Tabela A2.5 - Características do banho de solda “Galvanização verde” a controlar.

Composição	Concentração	Método analítico de controlo	Valor aceite	Regularidade do controlo
Ácido metanossulfónico	3.0±0.4 mol.L ⁻¹	Titulação ácido/base	3.0±0.4 mol.L ⁻¹	A cada 2 dias
Estanho	65±4 g.L ⁻¹	Titulação iodométrica directa	65±4 g.L ⁻¹	A cada 2 dias
Aditivo ST-200 Primary	100±10 mL.L ⁻¹	CVS*	100±10 mL.L ⁻¹	A cada 2 dias
Aditivo ST-200 Secondary	5±1 mL.L ⁻¹	UV/Vis	5±1 mL.L ⁻¹	A cada 2 dias
Aditivo AO-52	20±2 mL.L ⁻¹	UV/Vis	20±2 mL.L ⁻¹	A cada 2 dias

*Voltametria Cíclica (*Cyclic voltametric stripping, CVS*), ver Cap. 2.7.1

- **Belt stripper**

Este banho tem como função remover qualquer camada de estanho e chumbo que se tenha depositado na faixa de transporte, (Tabela A2.6).

Tabela A2.6 - Características do banho *belt stripper* a controlar.

Composição	Concentração (mol.L ⁻¹)	Método analítico de controlo	Valor aceite (mol.L ⁻¹)	Regularidade do controlo
Ácido metanossulfónico	1.4±0.4	Titulação ácido/base	1.4±0.4	A cada 2 dias

Anexo 3 - Densidade da água

Tabela A3.1 - Valores tabelados da densidade da água para determinada temperatura (Manual do densímetro digital).

t (°C)	d (g.cm⁻³)
18	0.99860
19	0.99841
20	0.99821

Anexo 4 - Monitorização das concentrações através das análises implementadas

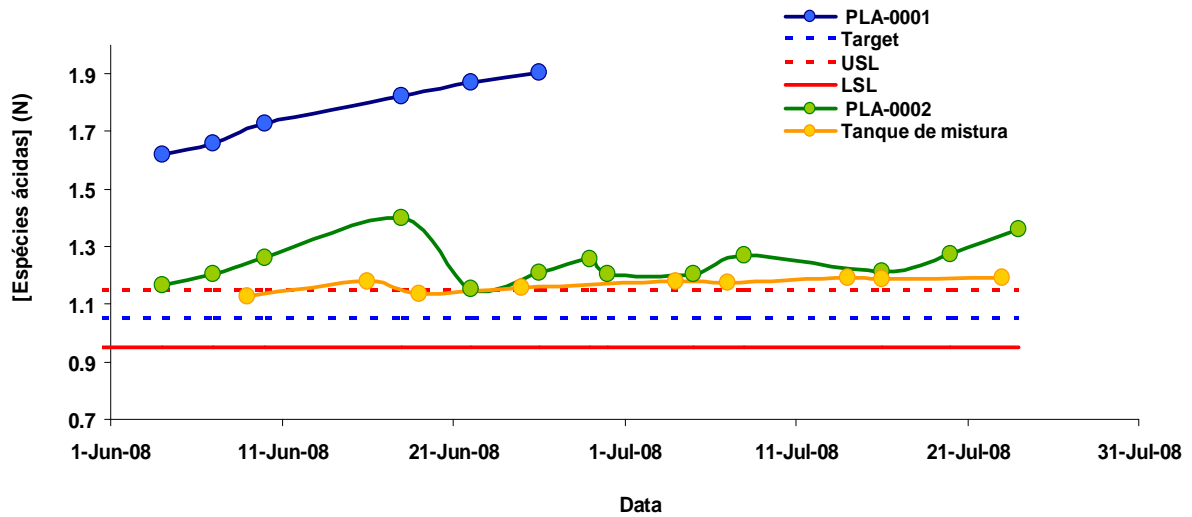


Figura A4.1 - Representação gráfica da concentração de espécies ácidas ao longo dos dias em diferentes pontos de recolha para a solução de pré-limpeza.

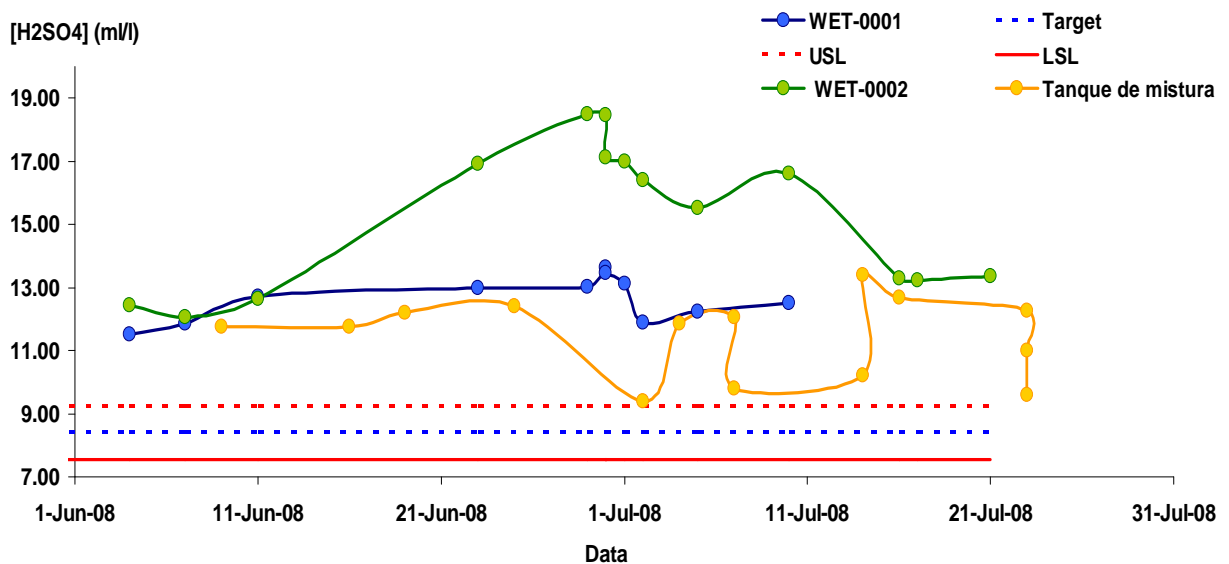


Figura A4.2 - Representação gráfica da concentração de ácido sulfúrico ao longo dos dias em diferentes pontos de recolha para a solução de remoção de cobre.

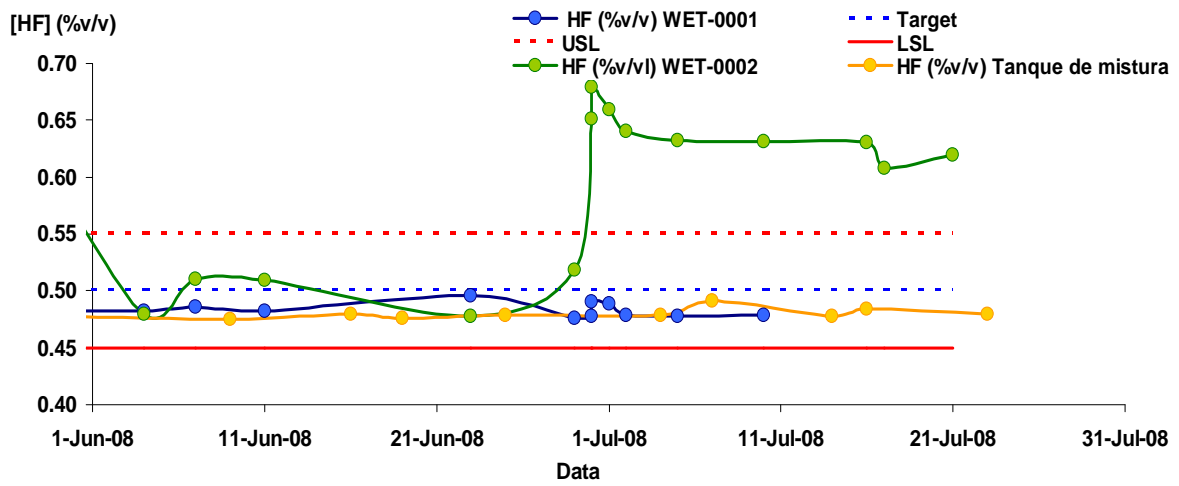


Figura A4.3 - Representação gráfica da concentração de ácido fluorídrico ao longo dos dias em diferentes pontos de recolha para a solução de remoção de titânio.