

Ministério de Educação e Cultura
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Departamento de Metalurgia

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DO ZINCO A
PARTIR DE SOLUÇÕES QUE CONTÊM BAIIXAS
CONCENTRAÇÕES DESTE METAL E DE CIANETO

Tese para Prova de Habilitação à
LIVRE DOCÊNCIA

Adão Mautone

Porto Alegre, setembro de 1976

APRESENTAÇÃO

Quando se resolve escrever uma tese, a primeira questão, o assunto, em geral é difícil de escolher. Para nós isso foi fácil, graças a experiência de possuímos na área tecnológica da eletrodeposição e a predileção que adquirimos por esse assunto.

A escolha do tema específico foi mais difícil. Entretanto, partindo da premissa que a tese deveria ser atual e com finalidades tecnológicas, o problema foi simplificado.

A escolha do zinco, deve-se ao fato de que, modernamente, este metal é o mais importante no combate à corrosão.

Passando à etapa seguinte, seleção de literatura sobre eletrodeposição do zinco, dois fatos nos chamaram a atenção:

1º) Apesar da poluição hídrica, provocada por seus efluente industriais, ser um dos problemas cruciais nos processos modernos de eletrodeposição, as soluções contendo altas concentrações de cianeto continuam a ser as mais utilizadas nos Estados Unidos da América e, sem dúvida, também no Brasil. Por isso, estudar as soluções contendo baixas concentrações de cianetos — como passo preliminar para a sua eliminação futura — afigurou-nos como um tema perfeitamente adequado.

2º) Da experiência adquirida no trato de problemas industriais, criamos a convicção que a "tecnologia deve estar alicerçada em sólidos conhecimentos científicos".

Examinando a literatura selecionada, verificamos com pesar que não existe publicado no Brasil — pelo menos não é do nosso conhecimento — um trabalho sobre eletrodeposição, que aborde os seus fundamentos termodinâmicos e cinéticos, as propriedades das suas soluções e dos seus eletrodepósitos, com a profundidade necessária.

Por isso, escrevemos o primeiro capítulo "Fundamentos de Eletrodeposição" com a intenção de preencher esta lacuna.

No segundo capítulo, "Eletrodeposição do Zinco", procuramos sintetizar os conhecimentos atuais sobre este assunto, dando ênfase as soluções contendo cianeto.

Na literatura consultada, ficou ressaltado que os conhecimentos difundidos sobre soluções de baixo cianeto são de natureza tecnológica e fornecem poucas indicações sobre possíveis mecanismos atuantes.

O terceiro capítulo foi inteiramente dedicado ao trabalho experimental. Na primeira parte, descrevemos as técnicas utilizadas e, na segunda, nos dedicamos ao estudo da otimização da concentração dos eletrólitos. A terceira parte foi reservada ao estudo da solução de composição ótima, visando:

- a) verificar a influência de variáveis operacionais e microconstituintes;
- b) determinar a eficiência catódica e a densidade de corrente anódica limite;
- c) estudar a influência da polarização catódica na distribuição de corrente elétrica secundária.

Como resultado deste trabalho experimental, pretendemos:

- 1) Aprofundar o conhecimento dessas soluções, visando favorecer a sua utilização, em substituição a soluções de alto e médio cianeto, para amenizar a poluição hídrica.
- 2) Estabelecer um "roteiro" para o estudo de soluções empregadas na eletrodeposição de metais.
- 3) Familiarizar-nos com a utilização de curvas de polarização no estudo do mecanismo de soluções para a eletrodeposição.

Capítulo I

FUNDAMENTOS DE ELETRODEPOSIÇÃO

	Página	
1.1.	PRINCÍPIOS GERAIS	1
1.1.1.	Definição de Eletrodeposição	1
1.1.2.	Importância	1
1.1.3.	Características do Processo	2
1.2.	ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS	6
1.2.1.	Potencial de Eletrodo	6
1.2.2.	Curvas de Polarização	9
1.2.3.	Eficiências Catódica e Anódica	10
1.2.4.	Tipos de Polarizações	13
1.2.4.1.	Introdução	13
1.2.4.2.	Polarização de Ativação	14
1.2.4.2.1.	Influência de Complexantes	15
1.2.4.2.2.	Adsorção Específica	17
1.2.4.3.	Polarização de <u>C</u> ristalização	17
1.2.4.4.	Polarização de Resistência	18
1.2.4.5.	Polarização de Concentração	18
1.2.5.	Eletrodeposição de Ligas	20
1.2.5.1.	Introdução	20
1.2.5.2.	Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos	20
1.2.5.3.	Principais Características	21
1.3.	MECANISMO DA ELETRODEPOSIÇÃO	23
1.3.1.	Estrutura da Dupla Camada	23
1.3.2.	Mecanismo da Eletrocristalização	25
1.3.2.1.	Introdução	25
1.3.2.2.	Mecanismo	26
1.3.2.3.	Nucleação dos Cristais	27
1.3.2.4.	Crescimento dos Cristais	28
1.3.2.5.	Influência de Produtos Estranhos	29
1.3.3.	Eletrodeposição Empregando Complexos Aniônicos	30
1.3.4.	Formas Cristalinas	31
1.3.5.	Eletrodepósitos "Queimados"	33

...

	Página	
1.4.	METAL BASE	35
1.4.1.	Introdução	35
1.4.2.	Aspectos Cristalográficos	35
1.4.3.	Aspectos Metalográficos	36
1.4.4.	Superfície do Metal Base	36
1.4.5.	Tensões no Metal Base	38
1.4.6.	Preparação de Superfícies	38
1.4.6.1.	Introdução	38
1.4.6.2.	Desengraxe	40
1.4.6.3.	Decapagem e Ativação	41
1.5.	SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	43
1.5.1.	Composição	43
1.5.1.1.	Sais Simples	43
1.5.1.2.	Sais Complexos	45
1.5.1.3.	Tampões de pH	50
1.5.1.4.	Tenso-ativos	51
1.5.1.5.	Agentes para Corrosão Anódica	52
1.5.1.6.	Íons Bons Condutores	52
1.5.1.7.	Aditivos para Brilho	54
1.5.2.	Efeitos das Impurezas	57
1.5.3.	Distribuição de Espessuras nos Eletrodepósitos	61
1.5.3.1.	Distribuição de Corrente Elétrica	61
1.5.3.2.	Uniformidade de Espessuras nos Eletrodepósitos	62
1.5.3.3.	Variáveis na Distribuição dos Eletrodepósitos	63
1.5.3.4.	Nivelamento em Eletrodepósitos	66
1.5.3.5.	Efeitos do pH	68
1.5.3.6.	Efeitos da temperatura	69
1.5.3.7.	Efeitos da agitação	70
1.6.	ÂNODOS	71
1.6.1.	Introdução	71
1.6.2.	Reações anódicas	72

...

	Página
1.7.	PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS ELETRODEPÓSITOS 74
1.7.1.	Introdução 74
1.7.2.	Adesão 76
1.7.3.	Deposição por Deslocamento 78
1.7.4.	Espessura 80
1.7.5.	Resistência e Dutilidade 84
1.7.6.	Dureza 86
1.7.7.	Tensão 86
1.7.8.	Erilho 87
1.7.9.	Dano pelo Hidrogênio 88
1.7.10.	Resistência à Corrosão. 90
	Figuras 93
	Figuras 94
	Figuras 95
	Referências Bibliográficas 96

Capítulo I

FUNDAMENTOS DE ELETRODEPOSIÇÃO

1.1. PRINCÍPIOS GERAIS

1.1.1. DEFINIÇÃO DE ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição pode ser definida de diferentes maneiras, conforme o aspecto sob o qual é encarada. Do ponto de vista termodinâmico, "eletrodeposição é a reação espontânea de descarga catódica que ocorre em uma meia-pilha cujo potencial é E , com a finalidade de alcançar uma atividade de equilíbrio correspondente a E' , quando seu potencial é reduzido de E para E' ". Sob o aspecto metalúrgico de obtenção de metais, "eletrodeposição é um processo de formação de reticulados metálicos, através do emprego de corrente elétrica". Comumente a eletrodeposição é empregada como um processo de proteção contra a corrosão e/ou decorativa; assim considerada, pode ser definida como "processo para reeobrir com um revestimento metálico superfícies condutoras, empregando corrente elétrica".

1.1.2. IMPORTÂNCIA

A importância da eletrodeposição como processo tecnológico pode ser aquilatada pelos valores apresentados no quadro 1.1.2.-1, que se referem ao consumo de alguns metais por este processo nos U.S.A. .

QUADRO 1.1.2.-1

	Consumo em ton anuais	Consumo total em ton anuais	% do Consumo
Cadmio	2.200	4.000	55,0
Cromo	1.500	365.000	0,4
Cobre	5.000	1.775.000	0,3
Chumbo	1.500	1.180.000	0,1
Níquel	36.000	148.000	24,0
Prata	400	2.000	20,0
Estanho	22.000	60.000	36,6
Zinco	16.000	965.000	1,7

Esta importância deve-se a uma série de características do processo e de propriedades dos eletrodepósitos, como:

- Até 1968, a partir de soluções aquosas, era possível eletro depositar 31 elementos (2). Destes, 18 tinham importância comercial, 2 possuíam algumas aplicações e 11 não tinham ainda emprego comercial. Na Classificação Periódica dos Elementos, que é apresentada no quadro 1.1.2.-2 são identificáveis estes elementos.
- É possível eletrodepositar 2 ou mais destes elementos simultaneamente e obter-se ligas metálicas, algumas delas com importância industrial, como é o caso dos latões.
- O processo pode ser empregado para aplicar, com precisão, revestimentos metálicos com espessuras de 0,2 microns até alguns milímetros.
- Pode-se eletrodepositar estes metais com características de resistência mecânica e dureza superiores aos metais trabalhados, equivalentes.
- Um mesmo metal, dependendo da composição da solução e de condições operacionais, pode ser eletrodepositado com dureza controlada em uma faixa muito ampla (3); assim, níquel de 130 a 650 Vickers, cromo de 350 a 1000 Vickers.
- Entre os metais eletrodepositáveis encontram-se alguns muito ativos como o zinco e outros muito nobres como a platina. Por isso, tem-se à disposição para combater a corrosão, elementos metálicos com propriedades químicas dentro de uma faixa muito ampla.
- Os metais eletrodepositados podem apresentar aspecto decorativo muito variável, do fosco até o brilhante, do muito claro como a prata até o níquel ou cromo negro.
- Pode-se obter eletrodepósitos de materiais compostos: uma matriz metálica com inclusões de material inerte finamente dividido, como o carboneto de silício.

1.1.3. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO

Na eletrodeposição, o fenômeno fundamental que se verifica é o da eletrólise e nele se cumprem as leis de Faraday. O eletrólito pode estar fundido ou em solução; entretanto, em ambos é fundamental a presença, sob a forma iônica, do metal ou

metais com os quais se quer construir o reticulado metálico.

Emprega-se sais fundidos na obtenção de metais muito ativos, que não podem ser obtidos a partir de soluções aquosas. Nas soluções, o solvente pode ser orgânico — do uso muito restrito — ou simplesmente água. Na prática industrial corrente, são empregados quase que invariavelmente, soluções aquosas.

Os ânodos podem ser de dois tipos: solúveis ou insolúveis eletroliticamente na solução.

Como cátodo, emprega-se comumente peças cuja superfície é condutora — metálica ou metalizada — ou placas metálicas, como acontece quando a finalidade do processo é obter metais.

A corrente elétrica empregada é geralmente contínua, de baixo rippling. Processos especiais podem empregar corrente periódica reversa, processo PR, ou corrente alternada sobreposta à contínua, como no processo Wohlwill. A f.e.m. empregada é baixa, raramente ultrapassando 20 V. As densidades de corrente, nos processos de obtenção de metais, podem alcançar valores elevados, acima de 100 amp/dm². Entretanto, nos processos convencionais de obtenção de revestimentos metálicos, raramente ultrapassam 20 amp/dm², salvo no caso especial do cromo duro.

Como fontes de corrente contínua, podem ser empregados geradores, atualmente em desuso, e retificadores de corrente com placas de selênio ou diodos de silício.

Industrialmente a eletrodeposição se faz por três métodos:

1) Em Banho Parado

A eletrodeposição é realizada em tanques, em geral de secção retangular. Em cima do tanque, apoiados nas duas paredes mais próximas, são colocadas três barramentos em paralelo; o do centro é o catódico, e equidistante deste, o mais afastado possível, os dois anódicos. Estes barramentos estão isolados do tanque e são conectados à fonte de corrente contínua, retificador ou gerador.

Nos barramentos anódicos, estão suspensos os ânodos, mergulhados na solução eletrolítica, denominada industrialmente de "banho". No barramento catódico, suspende-se a "gancheira", que é um condutor elétrico que suporta as peças a serem "banhadas", nome que é dado a operação de eletrodeposição.

2) Em Tambor Rotativo

A eletrodeposição é realizada dentro de tambores perfurados de secção sextavada, construídos de plástico rígido. O tambor gira entre 2 a 5 rpm mergulhado no "banho" que está dentro de um tanque de secção retangular. Os cátodos estão dentro do tambor e são ligados por dois cabos isolados a contatos fora do banho, que suportam o tambor e permitem a passagem de corrente elétrica para os cátodos. Estes contatos ficam apoiados em duas sapatas, colocadas nas bordas do tanque, que estão conectadas eletricamente a fonte de corrente contínua. Dois barramentos anódicos, como no banho parado, são posicionados em cima do tanque, um de cada lado do tambor, para suportar os ânodos.

Os tambores rotativos são empregados para "banhar" peças pequenas à granel. O movimento das peças dentro do tambor, provoca uma ação de polimento mecânico que favorece a obtenção de eletrodepósitos brilhantes.

Os tanques de eletrodeposição, sejam parados ou rotativos, fazem parte de uma linha de tratamento que possui usualmente operações de desengraxe, decapagem, ativação, eletrodeposição, lavagem e secagem. As peças em gancheiras ou tambores são transferidas de tanque para tanque manualmente ou por talha, operada manual ou automaticamente.

3) Por Processo Contínuo

Estes processos são geralmente empregados para eletrodepositar metais — como zinco, estanho e cobre — em produtos siderúrgicos como tiras, arames, etc...

Os tanques, contendo as soluções de limpeza e eletrodeposição, são compridos e estreitos, colocados em sequência, e o cátodo desloca-se rápida e continuamente dentro deles. Os tanques podem alcançar comprimentos acima de 120 m e a velocidade do cátodo pode ultrapassar 30 m/min, já que as densidades de corrente utilizadas são elevadas, ultrapassando frequentemente 100 A/dm^2 .

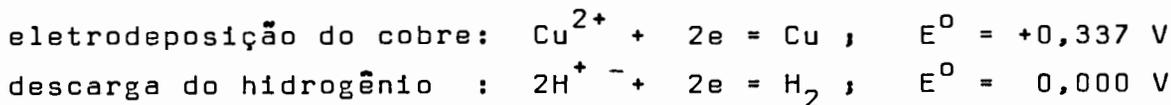
Devido as altas densidades de corrente empregadas, a condutividade das soluções é crítica, e, para amenizar o efeito térmico, o cátodo se desloca paralelamente aos ânodos a apenas alguns centímetros de distância dos mesmos.

1.2. ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS

1.2.1. POTENCIAL DE ELETRODO

Os tratamentos termodinâmicos e cinéticos das reações de corrosão são aplicáveis às reações que se verificam nos eletrodos durante a eletrodeposição. Pelos diagramas de Pourbaix, sabe-se que o equilíbrio de um metal com seus íons somente é possível na sua região de corrosão. Analisando-se o diagrama de Pourbaix, fig. 1.2.1.-1, para o sistema Cu/H₂O a 25°C, constata-se que o Cu²⁺ é perfeitamente estável em uma região de potencial >+0,3 V e pH < 4. O potencial de equilíbrio desenvolvido pelo cobre, quando imerso em uma solução de seus íons, depende de a_{Cu²⁺} nesta solução. Assim, quando a_{Cu²⁺} = 1 M e t = 25°C, tem-se o potencial padrão do sistema Cu²⁺/Cu, que é +0,337 V(*) mais positivo que o da meia pilha padrão de hidrogênio. Se nesta solução estiverem imersos dois eletrodos de cobre e ligar-se os mesmos, por um condutor eletrônico, a uma fonte de corrente contínua, através da aplicação de uma f.e.m. externa, pode-se obter eletrólise na solução.

No eletrodo negativo, cátodo, são possíveis dois tipos principais de reações, cujos equilíbrios podem ser assim expressos:

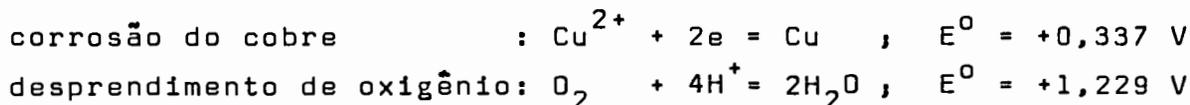


Seja a_{H⁺} = 1M e admita-se que no cátodo o potencial é reduzido para um valor igual a +0,330 V e que este valor, por hipótese, corresponda ao maior potencial catódico capaz de descarregar íons cúpricos e formar um depósito de cobre metálico. A reação de equilíbrio será deslocada para a direita, $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$, até alcançar-se uma nova concentração de equilíbrio correspondente ao potencial de +0,330 V. O íon hidrogênio presente não se descarrega, porque o potencial catódico é muito elevado. Para que houvesse descarga de íon hidrogênio, o potencial catódico deveria ser reduzido pelo menos a 0,0 V, isto sem levar em consideração a resistência ôhmica e o sobrepotencial de H₂ sobre cobre (2), que é de 0,48 V para uma densidade de corrente elétri

(*) Os valores dos potenciais padrões dos eletrodos são os apresentados em "Oxidation potentials", Latimer W.M., Prentice Hall, 1952, 2.^a edição. Os potenciais dos eletrodos em relação a seus íons na "atividade molal unitária", isto é, 1 grama-íon por 1000 g de água a 25°C.

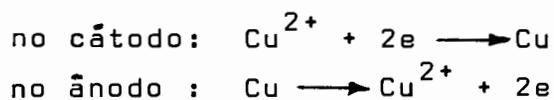
ca de $0,1 \text{ amp/dm}^2$ chegando a $0,80 \text{ V}$ para 10 amp/dm^2 (*).

No eletrodo positivo, ânodo, é possível também dois tipos principais de reações, cujos equilíbrios tem as seguintes expressões:



Neste eletrodo, se o potencial for elevado para $+0,340 \text{ V}$, por exemplo, e sendo este valor, também por hipótese, o mínimo necessário para se processar a corrosão anódica do cobre nesta solução, não se verifica desprendimento de O_2 com esta pequena elevação de potencial, pois o potencial necessário para desencadear esta reação deveria ser de, pelo menos, $+1,229 \text{ V}$, sem levar em consideração o IR da solução e o sobrepotencial do oxigênio sobre o cobre.

Observa-se, assim, que as duas reações que se processam são:



Portanto, apesar da descarga de Cu^{2+} no cátodo, que tende a levar $E^0 = +0,337 \text{ V}$ para um novo potencial $E' = +0,330 \text{ V}$ — o potencial torna-se mais ativo com a redução da atividade iônica — a corrosão do cobre no anodo compensa esta redução e mantém constante (**) a atividade do Cu^{2+} na solução. O decréscimo de potencial, $E = E^0 - E'$, fornece uma medida da afinidade ou espontaneidade desta reação, porém não dá nenhuma informação sobre a sua velocidade, que é determinada pela polarização catódica. A reação catódica é representada através de um gráfico potencial-densidade de corrente. Na fig.1.2.1.-2, apresenta-se de uma maneira esquemática esta variação do potencial catódico na eletrodeposição do cobre.

Para determinar a velocidade desta reação, é necessário conhecer a densidade de corrente de troca da reação de redução do cobre sobre o cobre e a forma da sua curva de polarização catódica. O mesmo tipo de raciocínio é válido para a reação

(*) A sobrevoltagem de hidrogênio, obtida pelo método direto, inclui o IR da solução e a polarização de concentração. Os dados apresentados foram obtidos para uma solução 2N de H_2SO_4 a 16°C , e estão nas "International Critical Tables" 6, 339, preparado por Knobel, tendo sido citado na referência 2.

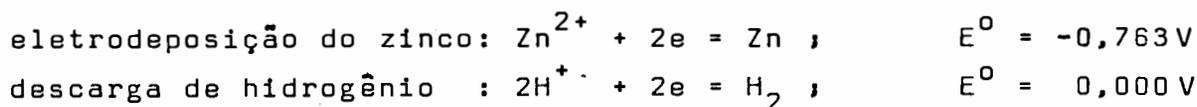
(**) A atividade do íon se mantém constante desde que as eficiências catódicas e anódicas sejam iguais. No caso da eletrodeposição do cobre em meio ácido, ambas são 100%.

de corrosão do cobre que se verifica no ânodo. Por isso, uma pequena f.e.m. aplicada — admita-se por hipótese 0,10 V — entre o ânodo e o cátodo é suficiente, não levando em consideração a queda ohmica e a sobrevoltagem, para eletrodepositar cobre no cátodo e produzir íons cúpricos no ânodo em uma solução ácida na qual $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{H}^+} = 1$:

O cobre é um metal nobre, isto é, com potencial mais positivo que o hidrogênio. Observe-se o que ocorre na eletrodeposição de um metal ativo como o zinco. O diagrama de Pourbaix, para o sistema Zn/H₂O a 25°C, mostra que o Zn²⁺ é perfeitamente estável em uma região de potencial -0,76 V e pH 5,4 .

Sejam dois eletrodos de zinco, imersos em uma solução ácida a 25°C, na qual $a_{\text{H}^+} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$. O sistema Zn²⁺/Zn adquire o seu potencial padrão, 0,763 V , mais negativo que a meia pilha de hidrogênio.

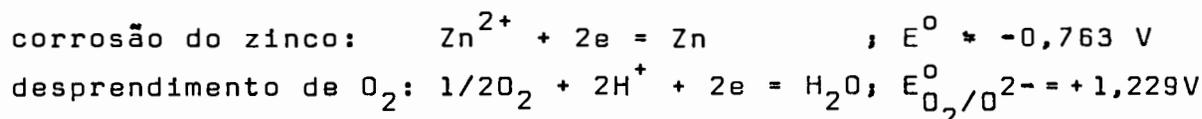
No cátodo é possível dois tipos de reações:



Sob o ponto de vista termodinâmico, as reações catódicas preferenciais são aquelas que possuem um potencial mais positivo. Analisando sob este critério, a única reação possível é a da descarga de hidrogênio. Na prática, entretanto, as duas reações se verificam concomitantemente. A explicação para este fato é que a sobrevoltagem do hidrogênio sobre o zinco tem valores elevados (2): 0,72 V para 0,1 A/dm², elevando-se de 1,06 V para 10 A/dm².

Desta maneira, torna-se possível depositar o zinco concomitantemente com a descarga de H₂ , quando se emprega densidades de corrente catódica mais elevadas, especialmente se o pH da solução for elevado para 5 ; neste pH, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,295\text{V}$.

Quanto às reações anódicas, somente a corrosão do zinco é possível, pois, no ânodo, realizam-se preferencialmente as reações de potencial mais ativo:



Nas considerações feitas até o momento, admitiu-se na solução somente a presença de aquo-íons dos metais, que se desejava eletrodepositar. Neste caso, as concentrações de íons metálicos correspondem, aproximadamente, às suas atividades .

Entretanto, quando na solução existem ligantes capazes de formar com o íon metálico ânions com energia livre de estabilização ΔG_{Estab} , muito maior que os aquo-íons, então as atividades passam a ser muito menores que as concentrações e os potenciais de equilíbrio são deslocados sensivelmente para a região mais ativa. Assim, em soluções alcalinas, contendo cianetos, empregados na eletrodeposição do zinco, a energia livre de estabilização do complexo $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ é de 116 KJ/mol. Desta maneira, o potencial de equilíbrio é deslocado no sentido mais negativo, de 0,60 V passando a -1,363 V.

1.2.2. CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A cinética das reações de eletrodo, que se verifica durante a eletrodeposição, é usualmente representada através de diagramas potencial-densidade de corrente. Na figura 1.2.2-1, são apresentadas algumas curvas de polarização. Frequentemente, as densidades de corrente são apresentadas em uma escala logarítmica.

Quando as curvas de polarização catódica se cortam ou os seus potenciais diferem de menos de 50 mV (2), nestas densidades de corrente, podem ocorrer reações catódicas simultâneas. Assim, no caso da deposição de cobre de um eletrólito contendo $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{H}^+} = 1$, pode ocorrer descarga de H_2 em altas densidades de corrente.

As polarizações catódicas e anódicas aumentam invariavelmente com a densidade de corrente. A eletrodeposição de um metal, na mesma concentração iônica e na mesma densidade de corrente, é realizada à potenciais mais negativos, isto é, com maior polarização, quanto maior for a energia livre de estabilização que os seus íons tiverem com os seus ligantes na solução.

Assim, no gráfico apresentado, a energia livre de estabilização do aquo-complexo $\text{Zn}^{2+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (63 KJ/mol) é muito menor do que do $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ (116 KJ/mol). Verifica-se também que a curva de polarização catódica para a eletrodeposição, a partir de íons complexados, possui uma inclinação muito maior.

Para aumentar a densidade de corrente é necessário elevar a f.e.m. aplicada.

1.2.3. EFICIÊNCIAS CATÓDICA E ANÓDICA

Ao analisar a eletrodeposição do cobre, a partir de uma solução ácida, na qual $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{H}^+} = 1$, sobre uma superfície de cobre, empregando ânodo também de cobre, tem-se, portanto, uma célula $\text{Cu}/\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}/\text{Cu}$. Esta célula possui duas meias células idênticas, de maneira que a eletrodeposição é, essencialmente, a transferência de cobre do ânodo para o cátodo. A f.e.m. a ser aplicada é dada pela equação:

$$E_{\text{cel}} = (\eta_{a,C} + \eta_{c,C}) + (\eta_{a,A} + \eta_{c,A}) + IR.$$

Para simplificar, admite-se que o R da solução tem um valor tão baixo que se aplicar-se uma f.e.m. muito pequena, a reação ocorrerá, porém, numa velocidade extremamente lenta.

Analisando-se o processo catódico: aumentando a densidade de corrente catódica, as suas polarizações de ativação e concentração começam a se fazer sentir, de maneira que o potencial catódico varia de E^0 para E' :

$$E' = E^0 + \eta_{a,C} + \eta_{c,C}.$$

E^0 é o potencial reversível do cobre. $E^0 = +0,337 \text{ V}$.

Sabe-se que a reação $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ tem um potencial padrão de $0,000 \text{ V}$, e quando duas reações catódicas são competitivas, realiza-se preferencialmente a que possuir o potencial mais nobre. Por convenção, admite-se que as polarizações catódicas possuam valor negativo. Por isso, o potencial catódico vai se tornando menos positivo até que, termodinamicamente, seja possível a reação de descarga de H_2 . Nestas condições, duas reações com velocidades diferentes, podem se realizar no cátodo: descarga de cobre e de H_2 . Chama-se de eficiência catódica a percentagem da corrente total aplicada, empregada na eletrodeposição do metal. Um raciocínio semelhante aplica-se ao processo anódico. Neste caso, aumentando a densidade de corrente anódica, as suas polarizações de ativação e concentração vão atuando de maneira que o potencial anódico varia de E^0 para E'' :

$$E'' = E^0 + \eta_{a,A} + \eta_{c,A}.$$

Como, por convenção, as polarizações anódicas são positivas, o potencial E'' é um potencial mais nobre.

Sabe-se que quando o potencial alcança o valor de $+1,229 \text{ V}$ (dependendo do pH e do sobrepotencial), termodinamicamente é possível a decomposição da água:



Quando são possíveis duas reações anódicas, a reação preferencial é a que possui potencial mais ativo. Por isso, no caso citado, a reação que se verifica é a de corrosão do cobre. Porém, se o potencial elevar-se acima de +1,299 V, a oxidação da água também pode verificar-se.

Denomina-se de eficiência anódica, a percentagem da corrente aplicada, empregada na corrosão do ânodo.

No quadro 1.2.3.-1 são apresentadas as eficiências anódica e catódica nas principais soluções empregadas industrialmente em eletrodeposição.

Analisando-se as eficiências catódicas apresentadas nesse quadro, vê-se que quando a espécie iônica do metal em solução é do tipo $\text{M}^{z+} (\text{H}_2\text{O})_n$, a eficiência catódica é 100% ou próxima deste valor. Quanto as eficiências anódicas, quase sempre são maiores que as catódicas correspondentes, e, em geral, 100% ou próximo deste valor. No caso de soluções de estanho alcalino, a eficiência anódica é mantida, propositalmente, mais baixa para evitar a dissolução do filme anódico amarelo, que produziria passividade, o que é indesejável.

As principais variáveis que atuam na eficiência catódica são:

- 1) Densidade de Corrente Catódica (*): em algumas soluções aumenta a eficiência catódica, em geral, nas ácidas, e em outras diminui, usualmente nas alcalinas.
- 2) Energia livre de Estabilização: aumentando o G_{estab} do íon metálico com seus ligantes na solução, em geral, diminui a eficiência catódica.
- 3) Densidade de Corrente de Troca: aumentando a razão entre o i_0 da reação de descarga do íon metálico e de hidrogênio, tende a aumentar a eficiência catódica.

(*) Este assunto será abordado em detalhes no ítem 1.5.3.3. .

Metal	Composto metálico utilizado do	Espécies iônicas do metal solução	Densidade de corrente típica A/dm ²	Faixa de Eficiências em %		Valência	Densidade g/cm ³ 20°C	Peso Atômico C=12	Espessura em microns, eletrodeposicionados por 1Ah com 100% de Eficiência Catódica	
				Catódica	Anódica					
Cadmio	CdO em NaCN	$Cd(CN)_3^-$	2	85 - 98	100	2	8,65	112,40	24,25	
Cromo	CrO_3	$(CrO_4)^{2-}$, Cr^{3+}	15	6 - 40	0 (ânodo insolúvel)	6	7,14	51,996	4,53	
Cobre	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$Cu^{2+}(H_2O)_4$	2	98 - 100	100	2			13,27	
		$Cu^+(H_2O)_4$								
		$Cu(CN)_2^-$	5	10 - 99	50 - 100	1	8,93	63,54	26,55	
		$Cu(CN)_3^-$								
		$Cu(CN)_4^{3-}$								
Níquel	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	$Ni^{2+}(H_2O)_4$								
		$Ni^{2+}Cl_2(H_2O)_4$	4	95 - 99	100	2	8,8	58,7	12,44	
		$Ni(Cl)(H_2O)_3^+$								
Estanho	$SnSO_4$ $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ em NaOH $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ em KOH	$Sn^{2+}(H_2O)_4$	2	99 - 100	100	2			30,31	
		$Sn(OH)_6^{2-}$	2	60 - 90	60 - 90	4	7,3	118,6	15,16	
		$Sn(OH)_6^{2-}$	4	80 - 100	60 - 90					
Prata	AgCN em NaCN	$Ag(CN)_2^-$	1	97 - 100	100	1	10,49	107,868	38,37	
Zinco	ZnSO ₄ ·7H ₂ O ZnO em NaCN	$Zn^{2+}(H_2O)_4$	2,5	95 - 100	100					
		$Zn(CN)_3^-$	1,5	75 - 95	100	2	7,14	65,377	17,08	
		$Zn(CN)_4^{2-}$								

1.2.4. TIPOS DE POLARIZAÇÃO

1.2.4.1. INTRODUÇÃO

O estudo experimental da eletrodeposição de metais sobre eletrodos sólidos é dificultado pela variação do potencial com o tempo, devido às modificações que ocorrem na interface eletrodo-solução e sobre a superfície metálica. Para estudo deste mecanismo, é necessário utilizar uma técnica de impulsos galvanostáticos periódicos de curta duração (20).

Empregando-se esta técnica, verifica-se inicialmente um aumento rápido do potencial, devido ao carregamento da dupla camada, alcançando um máximo, seguido de uma queda lenta, até alcançar um valor constante. Os máximos desaparecem ao se repetirem os impulsos de corrente, evidenciando assim que alguma modificação processou-se. Variando a densidade de corrente aplicada, observa-se que o seu logaritmo guarda uma relação variável com o potencial, conforme mostra a fig. 1.2.4.1.-1.

Acima de uma certa densidade de corrente tem-se uma relação linear, típica de Tafel. Entretanto, em baixas densidades de corrente as variações do potencial com $\log i$ guardam uma outra relação. Em altas densidades de corrente, modifica-se igualmente, a medida que aproxima-se de i_L . Estas variações são também diferentes conforme o metal-eletrodeposicionado. Para metais de transição, especialmente dos grupos do ferro e da platina, as variações de potencial são elevadas e observa-se uma baixa densidade de corrente de troca; a presença de aditivos para brilho ou de impurezas também as influenciam.

Estas variações de potencial, que ocorrem como resultado da passagem da corrente elétrica através de um interface eletrodo-solução, são denominadas de "polarização", e um eletrodo nestas condições é dito "polarizado".

As causas da polarização são diversas, e apesar de alguns autores (20) identificarem um número maior, resolveu-se admitir quatro principais, de acordo com West (6) : de ativação, de cristalização, de resistência e de concentração que analisar-se-á a seguir.

1.2.4.2. POLARIZAÇÃO DE ATIVAÇÃO (*)

Quando um eletrodo, imerso em uma solução de seus íons, está em equilíbrio, as suas correntes parciais de dissolução anódica (\overrightarrow{i}) e de deposição catódica (\overleftarrow{i}) são numericamente iguais e de sinais opostos; as reações de eletrodo são reversíveis; o fluxo iônico, através da dupla camada, é a densidade de corrente de troca (i_0) e o potencial de equilíbrio, através desta camada, é ($\Delta\phi$).

Ligando-se o eletrodo ao polo negativo de uma fonte de corrente e aplicando-se uma f.e.m. externa ao mesmo, o seu potencial interno torna-se mais negativo, desta maneira elétrons são "puxados" para o cátodo e uma corrente catódica começa a fluir. Nestas condições, diz-se que o eletrodo está "polarizado" e a variação no potencial interno é a medida desta "polarização catódica" produzida.

Na fig. 1.2.4.2-1., apresenta-se um diagrama de variação da energia livre eletroquímica (G) com a distância do cátodo, mostrando que no potencial de equilíbrio existe uma energia livre eletroquímica de ativação ΔG_1^* que é acrescida de ΔG_2^* , cuja soma deve ser superada para os íons se electrodepositarem. Este acréscimo de (G), necessário para vencer a barreira de energia livre de ativação (de M_1 para M_2), é dado por $ze(\Delta\phi)$, isto é, o produto de um fator de quantidade ze (para 1 mol é zF) por um fator de intensidade $d(\Delta\phi)$, que é denominado de "sobrepotencial de ativação catódico" (η_{aC}).

Vê-se, assim, que este sobrepotencial controla o suprimento de íons metálicos, necessários a reação global $M^{z+} + ze = M$, e, guarda uma relação íntima com a energia livre eletroquímica de ativação (G^*) e com a densidade de corrente de troca como pode ser visto a seguir.

Tafel determinou experimentalmente que as variações na polarização de ativação catódica (η_{aC}) estão relacionadas com as densidades de corrente catódica (i_C) e de troca (i_0), através da expressão:

(*) "Polarização de ativação" é a expressão empregada na referência 6; na referência 20, é denominada de "transferência de carga" n_T ; na referência 7, refere-se como um "passo" na descarga do íon e denomina-o de "transferência iônica".

$$\eta_{aC} = b_c \log i_C/i_0 .$$

A constante de Tafel, $b_c = -2,3 RT/(1 - \beta) zF$ (*), é reduzida a $-0,059/0,5 z$, se $T = 298$, e se o coeficiente de simetria (β) for igual a $1/2$. Assim, $\eta_{aC} = -\frac{0,118}{z} \log i_C/i_0$.

Tafel verificou que a polarização catódica varia linearmente com o logaritmo da densidade de corrente catódica a partir de -30 mV do seu potencial reversível, até a região onde começa a se fazer sentir a polarização de concentração. Nesta região de potencial, em geral, o passo determinante da reação catódica é a polarização de ativação. O mesmo raciocínio aplica-se à reação anódica.

A análise da equação de Tafel mostra a importância de (i_0) na polarização de ativação. Sabe-se que (i_0) varia:

- a) com o material metálico: características cristalográficas, metalográficas e com a microtopografia.
- b) com a solução: pH, atividade do íon metálico e energia livre de estabilização com seus ligantes.

Exemplificando: é difícil eletrodepositar zinco sobre ferro fundido empregando soluções de zincato-cianeto complexo que possuem $K(Zn^{2+}) = 1,3 \cdot 10^{-17}$ e $G_{estab} = 116 \text{KJ/Mol}$, enquanto é fácil eletrodepositá-lo a partir de soluções ácidas onde $a_{Zn^{2+}} = 0,5 \text{ M}$ e o ΔG_{estab} tem um valor reduzido, pois a espécie química é Zn^{2+} . aquo. Face a sua importância na polarização de ativação, analisar-se-á a seguir a ação dos complexantes.

1.2.4.2.1. INFLUÊNCIA DE COMPLEXANTES

A redução na energia livre de um cation, devido a solvatação por moléculas de água, não é a única maneira de estabilizá-lo em solução. Muitos anions e moléculas são capazes de formar capas ao redor do cation metálico e o cation, assim complexado, pode tornar-se mais estável. Assim, o Zn^{2+} , em meio ácido, é solvatado por moléculas de água :

(*) Verificou-se que muitos íons metálicos descarregam-se aos pares, por isso, emprega-se (λ) coeficiente de transmissão em vez de (z). Desta maneira, $b_c = -\frac{0,059}{(1-\lambda)}$ (simplificado). Referência 6.

$Zn^{2+}(H_2O)_4$. Alcalinizando-se o meio, gradativamente, vê-se que começa a formar-se um precipitado de $Zn(OH)_2$, mostrando, assim, que este aquo-íon possui baixa energia livre de estabilização. Continuando-se a alcalinização, aumenta a concentração de OH^- tornando-a capaz de estabilizar o metal em solução, através da formação de um complexo aniônico $Zn(OH)_4^{2-}$, que possui uma energia livre de estabilização ΔG_{estab} bem maior, 63 KJ/mol. Adicionando-se a esta solução anions CN^- , estes deslocam os ligantes OH^- , formando o complexo aniônico $Zn(CN)_4^{2-}$ porque possuem uma ΔG_{estab} maior, 116 KJ/mol.

A fig.1.24.2.kl. mostra esquematicamente a variação de energia livre na complexação de um cation metálico.

A complexação (*) desloca o potencial reversível, tornando-o mais negativo, devido a uma dupla ação:

- 1) Redução da atividade do cation metálico. Assim, no caso de uma solução contendo Zn^{2+} 1 M, a adição de CN^- formando o complexo $Zn(CN)_4^{2-}$ cuja constante de equilíbrio é $1,3 \cdot 10^{-17}$, o potencial calculado pela equação de Nernst é deslocado de -0,60 V.
- 2) Se a energia livre de ativação, conforme pode ser visto na fig.1.24.2.l.r.l, devido a formação do complexo aumenta, então, a densidade de corrente de troca i_0 diminui e, conseqüentemente, a polarização de ativação aumenta.

A polarização de ativação aumenta quando existe um alto grau de covalência entre o cation e seus ligantes, expressos através de uma elevada ΔG_{estab} .

(*) Apesar de não se ter uma evidência experimental firmemente estabelecida, parece que a estabilidade de um complexo depende da polarizabilidade dos seus ligantes. A polarizabilidade tem um valor igual a refração molar para íons simples; para os outros íons, divide-se a refração molar pelo número de ligações. O seu valor é expresso em mm^2/mol ; aumenta com o tamanho do íon e diminui com a carga nuclear efetiva (6).

1.2.4.2.2. ADSORÇÃO ESPECÍFICA

Quando não existem íons adsorvidos no plano interno da dupla camada, então, os potenciais do metal e deste plano são os mesmos.

Quando na eletrodeposição existem anions adsorvidos, então o sobrepotencial de ativação baixa e a descarga de íons fica favorecida. Com cations metálicos, o efeito inverso se verifica.

Na dissolução anódica, os efeitos são inversos: anions dificultam a dissolução e cations a favorecem. Na fig. 1.2.4.2.2-1, vê-se um modelo simplificado desta variação.

Na prática, estes efeitos são perturbados, pois íons fortemente adsorvidos limitam a área efetiva do eletrodo, aumentando a densidade de corrente realmente aplicada. Os aditivos para brilho, especialmente os compostos orgânicos, sofrem adsorção específica na camada interna.

1.2.4.3. POLARIZAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO

Analisando-se a micro-topografia de uma superfície metálica, verifica-se a existência abundante de defeitos cristalinos superficiais, que possuem maior atividade química e por isso são denominados genericamente de sítios ativos. Estes locais tem um potencial mais ativo e, assim, a dissolução anódica ocorre preferencialmente neles.

A eletrodeposição, devido a aplicação de um potencial externo, geralmente apreciável, não é definida sob este aspecto, como a dissolução anódica.

Apesar da tendência normal da eletrocristalização ser também seletiva e ocorrer, preferencialmente, em sítios ativos, pode-se favorecer a eletrocristalização aleatória (6), através de nucleação constante com orientação variável. Desta maneira, obtêm-se cristais pequenos, ao contrário do que acontece na eletrocristalização seletiva, e o eletrodepósito obtido possui propriedades físicas e mecânicas diferentes. O potencial adicional, necessário para nuclear continuamente novos cristais, é denominado de "polarização de cristalização", simbolizada por η^* . Em baixas densidades de corrente, o valor tor-

na-se relativamente elevado, de maneira que a nucleação fica bastante difícil. Por isso, o crescimento dos grãos é favorecido e torna-se difícil obter eletrodepósitos brilhantes.

1.2.4.4. POLARIZAÇÃO DE RESISTÊNCIA

Quando um eletrodo está imerso em uma solução, geralmente possui um filme adsorvido, constituído de espécies químicas — óxidos, gases, íons ou moléculas — já existentes na solução ou produzidas por reações de eletrodo. O potencial do eletrodo não se modifica pela presença deste filme, pois o seu valor depende apenas dos estados inicial e final dos cations metálicos. Entretanto, se o eletrodo é polarizado pela passagem de uma corrente elétrica, verifica-se uma queda de potencial devido a este filme. Esta queda de potencial elétrico é denominada de "polarização de filme", simbolizada por (η^F) , que é igual a (iR_F) . Na corrosão eletroquímica, o seu valor geralmente é desprezível, entretanto, na eletrodeposição, quando a difusão de adions é o passo determinante, ou (i_C) é elevado, pode tornar-se importante.

Quando a corrente elétrica percorre uma solução, verifica-se uma queda de potencial, denominada "queda ohmica", que corresponde a IR_{S01} . No levantamento de curvas de polarização catódica, verifica-se uma queda ohmica entre a amostra e o eletrodo de referência; o seu valor pode ser apreciável quando (i_C) é elevado.

A polarização de filme (η^F) e a queda ohmica (IR_{S01}) são expressas como polarização de resistência (η_R) .

1.2.4.5. POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

Durante a eletrodeposição, aumentando-se gradativamente a densidade de corrente catódica, alcança-se um estágio em que os cations metálicos não se difundem suficientemente rápido da solução para o cátodo. Alcança-se então a densidade de corrente de difusão limite, simbolizada por $i_{L(C)}$. Durante a eletrólise, cria-se uma "camada de difusão", na qual existe um gradiente de concentração de cations metálicos, que aumenta de zero, sobre a superfície catódica, até um valor $i-$

igual a concentração do cation na solução. A formação desta camada de difusão é rápida, um segundo ou pouco mais, e a sua espessura varia de 0,1 a 0,5 mm (9), dependendo da concentração do cation metálico, agitação e temperatura.

Na fig.1.2.4.5-1., em um diagrama potencial-log da densidade de corrente, é representada esquematicamente uma curva de polarização catódica.

Em regiões de baixa densidade de corrente, atua a polarização de ativação e a variação do potencial com o log da densidade de corrente é aproximadamente linear a partir de -30 mV do potencial reversível. A partir de uma certa densidade de corrente, as reações catódicas passam a ser controladas pela polarização de concentração até alcançar $i_{L(C)}$. Na região em que a polarização de concentração é mais atuante, o potencial de descarga do cation metálico vai tornando-se mais negativo, a medida que aumenta a densidade de corrente e, então, a reação de descarga do H_2 é favorecida.

Três processos atuam na transferência de cations do seio da solução para o cátodo (2):

- a) Difusão: cuja força propulsora é a diferença de concentração de cations metálicos através da camada de difusão.
- b) Migração elétrica: devido a atuação do campo elétrico formado pela aplicação de um potencial externo; este campo favorece a migração de cations e atua em sentido contrário para os anions.
- c) Corrente de convecção: no cátodo, devido a descarga de cations e quando a eficiência catódica é menor que 100 %, auxiliada pelo efeito do "air lift" do desprendimento de hidrogênio.

Os íons transportados até o filme de difusão, principalmente por convecção, passam pela camada de difusão impelidos, especialmente, pela difusão e atravessam a dupla camada devido a atração eletrostática ou a forças de adsorção. O intenso campo elétrico criado junto ao cátodo é capaz de produzir modificações químicas ou distorções nas espécies que nele penetram.

Na região anódica, os mecanismos e fatores atuantes são os mesmos, entretanto, devido a dissolução anódica o gradiente de concentração de cations metálicos tem o sentido inverso. A fig.1.2.4.5-1, mostra também uma curva de polarização anódica.

De uma maneira geral, o aumento da concentração de cations metálicos, da temperatura e da agitação (da solução e/ou do cátodo) reduzem a polarização de concentração catódica. Enquanto na polarização de concentração anódica a temperatura, a agitação e a diminuição da concentração de cations metálicos na solução.

1.2.5. ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS

1.2.5.1. INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de ligas é governada pelas mesmas variáveis, atuando dentro dos mesmos parâmetros, que a eletrodeposição de metais individualmente. São ligas no verdadeiro sentido metalúrgico e, usualmente, possuem as mesmas fases previstas pelo diagrama de fases para os metais fundidos. Em geral, possuem propriedades físicas e mecânicas melhores que as ligas fundidas, devido principalmente aos tamanhos de grãos. Assim, a liga Ag-Pb possui cristais grandes de Ag, com Pb sob a forma dendrítica nos contornos de grãos. A liga eletrodepositada possui grãos finos, sem segregação visível ao microscópio óptico. Examinada ao raio X, mostra que o reticulado da prata expandiu-se. As ligas eletrodepositadas, quando se emprega a composição adequada, podem ser endurecidas por tratamento térmico, devido a precipitação de componentes sólidos.

Ligas eletrodepositadas, sob baixa polarização, resultam na formação de soluções sólidas, supersaturadas ou não, mesmo quando os metais não são mutuamente solúveis, de acordo com o diagrama de fases. Quando eletrodepositados sob alta polarização resultam em sistemas de duas fases.

Observou-se, no estudo de aditivos para brilho, que a codeposição de H_2 pode, provavelmente, interferir no crescimento cristalográfico. A codeposição de metais pode também levar a obtenção de eletrodepósitos brilhantes, porque os seus parâmetros cristalinos ficam variando, devido as soluções sólidas formadas: Ag + 0,3% Sb, Zn + 0,5% Hg, Ni + 10% Co são exemplos.

1.2.5.2. ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS

Para dois metais se eletrodepositarem simultaneamente é necessário que os seus potenciais difiram de menos de 50 mV, e, para que o processo seja industrial é ne-

cessário que esta diferença mantenha-se em uma larga faixa de densidades de corrente catódica.

Analisar-se-á um dos casos extremos de eletrodeposição de ligas: a do latão amarelo, Cu + 30% Zn. Os potenciais padrões do Cu e do Zn são respectivamente +0,521 V e -0,763 V, portanto, um $\Delta E = 1,284$ V. Através do efeito de complexação, consegue-se reduzir o potencial do cobre a um valor bem mais próximo daquele do zinco. Assim, em uma solução contendo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} = 0,05$ M e $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} = 0,025$ M, e as constantes de equilíbrio respectivamente $5,6 \cdot 10^{-28}$ e $1,3 \cdot 10^{-17}$, aplicando-se a equação de Nernst, o autor (2) chegou a conclusão de que os potenciais termodinâmicos são:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = -0,54 \text{ V} \quad \text{e} \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,85 \text{ V} .$$

portanto $\Delta E = 0,31$ V .

A aproximação dos valores dos potenciais termodinâmicos, conjugados a fatores cinéticos, como os apresentados a seguir, permitem a eletrodeposição simultânea dos dois metais:

- a) a energia livre de estabilização dos complexos;
- b) descarga do H_2 e dos metais e as influências mútuas nos seus potenciais de descarga.

Em soluções de sais simples não se consegue reduzir a atividade do cobre a um valor suficiente, que permita a obtenção desta liga com uma densidade de corrente razoável.

1.2.5.3. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

Na eletrodeposição de ligas, os anodos empregados podem ser solúveis ou insolúveis, como para os metais individualmente. Para os anodos solúveis, a maneira mais simples é quando se usa uma liga com a mesma composição, ou aproximada daquela que se quer eletrodepositar. Muitas vezes, devido a diferença na velocidade de ataque eletroquímico na solução, é necessário o emprego dos anodos em circuitos elétricos separados, com controle das f.e.m. aplicadas. É possível também empregar um tipo de ânodo solúvel e outro insolúvel. Quando se emprega ligas, a presença de uma ou duas fases nelas é importante, pois, quando são duas as fases, pode haver dissolução seletiva ou preferencial de uma delas.

A composição da solução na eletrodeposição é muito semelhante a dos metais individualmente. O fator mais importante na determinação do tipo de liga é a razão entre as atividades iônicas dos dois metais. Os íons dos metais, em geral, estão complexados e um excesso do anion complexante é mantido para promover corrosão anódica e para regular a atividade dos dois íons. Agentes de adição e tampões de pH, em geral, exercem ação muito específica em cada solução e tipo de liga, favorecendo ou dificultando a eletrodeposição de um dos metais. Outros constituintes, como íons condutores e íons que favorecem a corrosão, são também empregados. As variáveis do processo, densidade de corrente catódica, agitação, temperatura e pH, exercem uma ação muito importante na determinação da composição da liga eletrodepositada. A elevação da densidade de corrente, em geral, tende a aumentar a percentagem do metal menos nobre; a agitação e a elevação de temperatura, que reduzem a polarização, favorecem a eletrodeposição do metal mais nobre. O pH possui uma atuação muito específica para o tipo de liga e de composição da solução.

A eficiência catódica, na eletrodeposição de ligas, depende da sua composição e muitas vezes excede a dos metais individualmente na mesma solução.

A eletrodeposição de ligas requer um controle muito mais cuidadoso da composição e das variáveis do processo do que na eletrodeposição de metais individualmente. Quanto aos tipos de ligas, em princípio, é possível a de todos os metais eletrodepositáveis em soluções aquosas: ligas binárias, terciárias, etc... Industrialmente, algumas ligas binárias são empregadas como Cu-Zn, Cu-Sn, Sn-Zn, Sn-Ni, e algumas outras menos importantes.

1.3. MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO

1.3.1. ESTRUTURA DA DUPLA CAMADA (20)

Quando duas fases eletricamente condutoras estão em contato, como acontece quando se mergulha um metal em uma solução eletrolítica, aparece, geralmente, uma diferença de potencial entre elas. Esta diferença é devida:

- a) na superfície de qualquer condutor elétrico, existe uma capa de dipolos elétricos, capaz de originar uma diferença de potencial superficial;
- b) quando duas fases estão em contato, frequentemente aparece uma dupla camada de cargas, devido a influência recíproca das capas dipolares superficiais e a transferência direta entre elas de portadores de carga. Na superfície de contato das duas fases, o excesso de elétrons e íons na superfície de uma das fases é contrabalanceado pelo excesso equivalente na superfície da outra fase, porém, com sinal contrário. Forma-se, portanto, uma dupla camada de cargas, que, junto com as capas dipolares, constitui a dupla camada eletroquímica.

A estrutura da dupla camada eletroquímica, a concentração e os estados energéticos das substâncias que tomam parte nas reações que ocorrem no eletrodo determinam a distribuição do gradiente de potencial entre o eletrodo e a solução.

Quando se mergulha um metal em uma solução de seus íons, forma-se uma dupla camada na interface: na solução, íons solvatados de carga oposta aquelas que se concentram na superfície do metal (*). Devido a forças de atração eletrostática, as cargas tendem a ordenar-se de ambos os lados da interface, em dois planos paralelos, a menor distância possível entre ambos. Este modelo de dupla camada, semelhante a um condensador de placas planas paralelas, foi apresentado por Helmholtz e daí ser conhecido como dupla camada de Helmholtz".

A energia térmica, porém, tende a perturbar esta ordem e, da interação entre as forças eletrostáticas e a energia térmica, resulta uma distribuição de cargas de ambos os lados da interface, de maneira que apenas uma parte das cargas em excesso encontra-se nos planos paralelos. O resto das cargas dis-

(*) Se o metal adquirir potencial negativo, na sua superfície existirá concentração de elétrons, se o potencial adquirido for positivo, então o excesso será de cations.

distribuí-se dentro das fases respectivas, de uma forma difusa, com concentração decrescente.

Portanto, a dupla camada eletroquímica consta de uma parte compacta, que é a dupla camada de Helmholtz e, na solução, de uma camada difusa de íons, conhecida com "camada de Gouy-Chapman" (*). Na fase metálica, a dispersão difusa dos elétrons é desprezível, devido a condutividade elétrica. Entretanto, em semi-condutores esta parte difusa pode alcançar valores consideráveis. Na fig. 1.3.1, apresenta-se uma representação da dupla camada.

Em cinética eletroquímica, é importante conhecer o gradiente do potencial elétrico entre o eletrodo e a solução; esta diferença é conhecida como potencial de Galvani.

Quando uma corrente circula, atravessando a interface eletrodo-solução, verifica-se uma queda ohmica em geral apreciável. Apesar de sua importância, não foi possível determinar os valores absolutos do potencial de Galvani, mas apenas as suas variações em relação a um eletrodo de referência.

A adsorção específica de íons sobre um eletrodo metálico depende da sua densidade de carga e das propriedades da solução. Como atuam na adsorção forças de atração eletrostáticas, com o aumento da densidade de carga positiva sobre um eletrodo se favorecerá a adsorção de anions e se dificultará a de cations. Para eletrodos com carga negativa, o inverso sucederá.

As diferenças da adsorção de íons deve-se atribuir, principalmente as suas forças de coordenação com as moléculas do solvente. Por isso, geralmente, os íons que possuem menor energia de solvatação são adsorvidos mais fortemente.

Em muitos casos, porém, a força de união entre os íons e a superfície do eletrodo metálico está determinada pela atuação de forças covalentes, como acontece para o anion CN e para outras substâncias orgânicas contendo grupos funcionais OH, COOH, NH₂, etc... A adsorção destas substâncias depende marcadamente do potencial de Galvani; próximo do potencial de carga zero, a adsorção alcança um máximo, diminuindo de

(*) A camada de Gouy-Chapman alcança uma espessura da ordem de 1 micron para forças iônicas fracas; para forças iônicas fortes é de 10³ a 10⁴ microns, sendo, neste caso, desprezível.

forma parabólica com o sentido positivo ou negativo da densidade de carga (*) da dupla camada.

A adsorção de substâncias orgânicas pode influir de diferentes maneiras no desenvolvimento de uma reação eletroquímica:

- mudando a constante dielétrica (**), produz uma variação no gradiente de potencial da dupla camada;
- diminui a área disponível para a reação;
- aumenta a distância entre os participantes das reações eletroquímicas, devido a inclusão de moléculas entre eles.

1.3.2. MECANISMO DA ELETROCRISTALIZAÇÃO

1.3.2.1. INTRODUÇÃO

No AES Research Project nº 16, Serial nº 44 (7) e nº 55 (8), foi estudado o mecanismo da eletrocrystalização, empregando soluções de $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ de alta pureza e técnica de impulsos de curta duração (***). Este estudo, procurou elucidar as três etapas que se verificam durante a eletrodeposição:

- 1.^a) Transferência do íon na solução até a sua fixação definitiva no reticulado cristalino, - isto é, o mecanismo da descarga de íons metálicos.
- 2.^a) Nucleação dos cristais.
- 3.^a) Crescimento dos cristais.

A seguir, analisar-se-á sucintamente estas etapas:

- (*) A capacidade diferencial da dupla camada para eletrodo metálico-eletrólito varia de 5 a 50 F/cm^2 . Referência 20.
- (**) A adsorção de substâncias orgânicas diminui a capacidade elétrica da dupla camada.
- (***) O tempo do impulso é tão pequeno que não chega para eletrodepositar uma camada monoatômica sobre o cátodo; assim, as características do eletrodo são preservadas.

1.3.2.2. MECANISMO

As reações de eletrodo realizam-se através de passos consecutivos e podem ser representadas como variação da energia potencial do íon em relação a sua distância ao eletrodo. Tem-se, então, picos e vales de energia potencial nesta representação. A configuração do íon no pico mais alto — que corresponde ao número mais elevado de calorias — será a configuração relevante na determinação do passo determinante. Se as diferenças de energia entre os passos da reação são suficientemente grandes, consegue-se então determinar o caminho da reação. Em eletrodeposição, a principal dificuldade consiste em determinar o valor da energia potencial depois que o íon foi transferido da solução para o eletrodo.

Baseado (7) em considerações teóricas e dados experimentais, foi determinado que na eletrodeposição do cobre, a partir de uma solução de $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, cuja reação global é simplesmente $\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu}$, existem três passos importantes:

a) Transferência Iônica

É o movimento de um íon da posição que ele alcança antes de atravessar a dupla camada até a sua localização sobre o eletrodo como íon parcialmente hidratado. Em um diagrama potencial-log densidade de corrente, este passo é representado por uma reta, fig. 1.2.4.1-1, conforme preceitua a relação de Tafel. Em altas densidades de corrente, este é o passo determinante na reação de descarga do cobre. A transferência direta de um íon da solução para um sítio ativo, seguida da sua incorporação ao reticulado, é pouco provável. Através de estudos teóricos, chegou-se a conclusão de que a desidratação de um íon em um único passo não é favorável energeticamente.

b) Difusão dos Ad-íons

É difícil precisar exatamente um ad-íon, entretanto, entende-se como sendo um íon parcialmente hidratado e com pelo menos uma parte da sua carga, adsorvido pelo eletrodo. O ad-íon difunde na superfície do eletrodo e vai progressivamente se desidratando, ao mesmo tempo que vai aumentando a sua coordenação com os íons e elétrons do reticulado, até encontrar um sítio ativo onde se fixa. Em baixas densidades

de corrente, conforme mostra a fig. 1.3.2.1., como o número de sítios ativos é pequeno, a reação é controlada pela difusão dos ad-íons.

c) Transferência de Carga

No sítio ativo, o íon sofre a desidratação final progressivamente e recebe a carga complementar necessária a sua transformação em um íon pertencente ao reticulado do eletrodepósito. Em altas densidades de corrente, como a velocidade do processo é muito grande, não se consegue desidratar completamente o íon antes da sua incorporação ao reticulado; por isso, os eletrodepósitos assim obtidos tem pequena coesão e são ditos "queimados".

Na fig. 1.3.2. são apresentados esquematicamente estes três passos do mecanismo.

1.3.2.3. NUCLEAÇÃO DOS CRISTAIS

A nucleação não é um processo favorável energeticamente, necessita um sobrepotencial denominado de cristalização (6). Por isso, realiza-se em baixa densidade de corrente preferencialmente, em sítios ativos. Os sítios ativos são degraus monoatômicos na superfície do eletrodo ou do eletrodepósito, onde a vizinhança de átomos do reticulado é maior e, por isso, a fixação e transferência de carga de um ad-íon é favorecida.

A nucleação pode começar:

- a) em discordâncias planas ou em espiral que emergem na superfície. Em superfícies com cristais altamente tensionados, portanto com alta densidade de discordâncias, o passo determinante não é a difusão de ad-íons. Durante o processo, especialmente no seu início, o número de núcleos, devido a discordâncias, tende a aumentar;
- b) pela intersecção do contorno de uma macla com a superfície;
- c) pela formação de um embrião (8), núcleo bi-dimensional, que se forma ao redor de um ad-íon, que recebe novos ad-íons antes que possa se decompor. O tamanho destes embriões e a sua densidade por unidade de área depende criticamente do sobrepotencial.

1.3.2.4. CRESCIMENTO DOS CRISTAIS (17)

O crescimento dos cristais pode realizar-se de duas maneiras: epitaxial e não epitaxial, e em ambos pode ser influenciado pela presença de produtos estranhos.

a) Epitaxial

Se a superfície do eletrodo está limpa e os parâmetros cristalinos do metal base e do eletrodepósito são aproximados, então o crescimento é epitaxial, isto é, o eletrodepósito copia o reticulado do metal base. Foram detectados quatro tipos característicos de crescimento (8): piramidal, em blocos, macrodegraus (macrosteps) e rugas (ridges).

Até $0,5 \text{ A/dm}^2$, os eletrodepósitos são relativamente lisos e formam-se alguns macrodegraus, que diminuem com o tempo enquanto a sua altura aumenta; aparecem pirâmides ocasionais. Estes macrodegraus são cachos de microdegraus, formados devido a pequenas diferenças de orientação (fração de graus) entre o plano do substrato e o plano cristalográfico, que idealmente deveriam ser paralelos. O crescimento de pirâmides verifica-se até $1,0$ a $1,5 \text{ A/dm}^2$ e explica-se pela sucessiva nucleação e crescimento de camadas monoatômicas, umas sobre as outras; o mecanismo envolve uma discordância helicoidal. Em densidades mais elevadas, maior que 1 A a $1,5 \text{ A/dm}^2$, formam-se os blocos ou eventualmente camadas hexagonais. Os blocos são pirâmides truncadas — a discordância cessa de atuar como núcleo de crescimento — em geral devido a presença de aditivos adsorvidos. As faces da pirâmide permanecem crescendo. Em densidades de corrente mais elevadas aparecem outras formas e o eletrodepósito assemelha-se a um agregado policristalino. Quanto aos planos cristalográficos, atuam diferentemente em diversos aspectos:

- são diferentes quanto a forma de crescimento;
- quanto a sensibilidade aos aditivos;
- o plano mais compacto é menos ativo, recebe menos densidade de corrente devido a menor densidade de corrente de troca.

b) Não Epitaxial

Se a superfície do metal base está recoberta de um filme, adsorvido ou não, ou há grande diferença entre os parâmetros

cristalino do metal fase e do eletrodepósito, então o eletrodepósito tem que formar os seus próprios núcleos. Estes núcleos podem ser:

- defeitos do substrato, como contornos de grãos, etc...
- moléculas (aditivos) ou partículas estranhas.
- formação de embriões.

Se estes núcleos formam-se sobre um filme, então a adesão do eletrodepósito não é boa.

1.3.2.5. INFLUÊNCIA DE PRODUTOS ESTRANHOS

As formas cristalinas, resultantes da electrocristalização, modificam-se quando o crescimento dos cristais é perturbado pela codeposição de produtos estranhos. Estes produtos podem ser aditivos para brilho — ver 1.5.1.7. — ou soluções pouco ácidas, hidróxidos precipitados pela elevação do pH junto ao cátodo. Estes produtos são adsorvidos preferencialmente pelos sítios ativos e, assim, bloqueiam o crescimento dos cristais. Se um plano de átomos é assim impedido de espalhar-se, cresce para fora do plano formando camadas multi-atômicas; este mecanismo é denominado "bunching" que traduziu-se por "cachos".

Em eletrodepósitos de níquel, obtidos a partir da solução de Watt, os cachos são blocos tridimensionais — Three-dimensional Epitaxial Crystallites (17) — denominados pela sua abreviatura TEC. A nucleação dos TEC é feita em discordâncias e maclas, mas certos aditivos parecem nuclear também; Discordâncias e maclas são da ordem de 10^9 cm^{-2} , enquanto os TEC são da ordem de 10^{11} cm^{-2} . Observa-se uma certa relação entre densidade dos TEC, tipos de adições e variáveis da electrodeposição. Quando estes TEC coalescem para formar uma camada de níquel, havendo pequenas diferenças de orientação entre eles, então formam-se discordâncias ou maclas e, ao redor destes defeitos, verificam-se deformações elásticas, responsáveis em grande parte por tensões residuais nestes eletrodepósitos. Portanto, o crescimento dos eletrodepósitos, em presença de aditivos, realiza-se por formação e coalescência dos TEC; se o crescimento é epitaxial, em geral a aderência ao substrato é boa.

Tamanho de grão pequeno na superfície do eletrodepósito, em geral, é resultado da atuação dos aditivos;

no caso do níquel, da codeposição de enxofre. Quando a nucleação é feita por aditivos, então se desenvolve um sobrepotencial, que é típico do aditivo, e que é capaz de provocar o crescimento seletivo de um determinado plano cristalográfico.

Se o metal base é um policristal com grãos pequenos, os grãos do eletrodepósito serão também pequenos e sem orientação, mas aparecerão grãos grande colunares, devido ao crescimento mais rápido de certos planos cristalográficos que adsorvem os aditivos. Com o prosseguimento do processo, estes grãos orientados vão crescendo lateralmente e terminam por "absorver" outros grãos. Com o tempo, toda a superfície do eletrodepósito será formada por estes grãos. Se a nucleação ocorre simultaneamente, então o crescimento é rítmico e aparece uma estrutura de bandas no corte transversal. Estas bandas são reveladas no ataque pelo reativo e são os contornos dos pequenos grãos, quando interrompem o seu crescimento, e constituem planos aproximadamente paralelos ao substrato. Uma estrutura de bandas é responsável pelo nivelamento nos eletrodepósitos e é necessária na obtenção de superfícies completamente brilhantes.

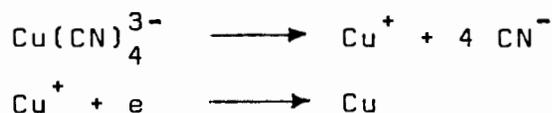
1.3.3. ELETRODEPOSIÇÃO EMPREGANDO COMPLEXOS ANIÔNICOS

Exemplos típicos de complexos aniônicos são aqueles formados em soluções alcalinas empregados na eletrodeposição de Au, Ag, Cu, Cd e Zn. Segundo a teoria clássica da eletrólise, quando se aplica uma f.e.m. a uma solução, os cations são atraídos para o cátodo. Sob este ponto de vista, seria difícil explicar a eletrodeposição de íons metálicos em complexos aniônicos. A teoria de atração interiônica de Debye e Hückel, preconizando que devido a atração eletrostática entre os íons em uma solução, cada íon apresenta-se envolvido de uma "nuvem iônica" de carga oposta, justifica a presença de anions na região catódica.

Para explicar a descarga de íons metálicos em complexos aniônicos existem, fundamentalmente, duas teorias (5):

1.ª) Dissociação progressiva do complexo iônico

Por esta teoria, os complexos aniônicos vão sofrendo dissociação progressiva, formando na última etapa cation metálico. Exemplifica-se com a eletrodeposição do cobre:



Como o Cu^+ tem uma baixa atividade $\cdot 10^{-20}$ g. íon/l, e a velocidade de dissociação do complexo é muito pequena $\cdot 10^{-25}$ seg, é pouco provável que este seja o mecanismo atuante.

2.^a) Redução direta do complexo aniônico

Esta teoria preconiza que o íon metálico se reduz diretamente do complexo aniônico no cátodo. Como suporte, apresenta o fato de que o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se reduz desta maneira. Os complexos são reduzidos no cátodo, com dificuldade crescente, quanto maior for a sua energia livre de estabilização. Em complexos no qual o anion CN^- é o ligante, quanto maior for o número de coordenação, maior a energia livre de estabilização e mais difícil a redução de íon metálico. Por isso, o chamado "cianeto livre" tem um papel importante, porque o aumento da sua concentração permite a formação de complexos de número de coordenação maior.

O aumento do número de coordenação faz com que a eletrodeposição verifique-se em potenciais mais ativos, devido a maior polarização. Como consequência, os eletrodepósitos são microcristalinos, conforme preceitua a regra de Blum, que relaciona polarização com tamanho de cristal. Esta regra está em consonância com a prática; assim, em solução de sulfato de cobre sem aditivos, a polarização é fraca e o tamanho de cristais é grande. Adições de 10^{-4} M de tiouréia a esta solução reduz a polarização e aumenta o tamanho de cristais, entretanto, elevando a adição para 10^{-3} M de tiouréia, aumenta a polarização e o eletrodepósito apresenta-se brilhante e tensionado.

1.3.4. FORMAS CRISTALINAS

Blum e Rawdon (*) estudando as diferentes formas de cristais que se formam em eletrodeposição, apresentaram uma teoria que associa tamanho e forma cristalina a polarização catódica.

As diferentes formas cristalinas podem ser reunidas em três grupos:

(*) Citado na Referência 18.

1º) Os germens cristalinos inicialmente formados continuam a se desenvolver, e não se formam novos cristais durante a eletrólise; a polarização é pequena e cresce pouco com o aumento da densidade de corrente catódica. Tem-se, neste grupo, dois sub-grupos, cada um deles apresentando duas formas cristalinas:

— cristais isolados: simétricos e aciculares;

— cristais contíguos: colunares e fibrosos.

Quando o número de germens cristalinos formados por unidade de área catódica é muito pequeno, nascem os cristais isolados. No caso dos simétricos, o número é extremamente pequeno; já nos aciculares, é um pouco maior. Como exemplo, pode-se citar a eletrólise da prata a partir de soluções de AgNO_3 : concentrada produz cristais simétricos obtidos sob baixíssima polarização; diluída produz cristais aciculares e a polarização catódica então é um pouco maior. Quando os germens cristalinos formados no início da eletrólise são capazes de cobrir inteiramente a superfície catódica, obtém-se cristais contíguos. A diferença entre colunares e fibrosos está apenas na densidade de germens formados, e, naturalmente no grau de polarização catódica. Em solução ácida de CuSO_4 com densidade de corrente catódica baixa, obtém-se cristais colunares; em solução de sulfato e fluoreto de níquel, o número de germens formados é maior, assim como a polarização, obtendo-se então cristais fibrosos.

2º) Os germens cristalinos inicialmente formados, cobrem todo o cátodo, porém, a medida que a eletrólise prossegue, vai diminuindo gradualmente o número de cristais que crescem. Tem-se duas formas; cônica e maclada.

Na cônica, a ponta está apoiada sobre a superfície catódica de maneira que a sua secção vai aumentando gradualmente a medida que prossegue a eletrólise. O crescimento preferencial de certos cristais impede o crescimento dos cristais vizinhos. Esta forma cristalina obtém-se quando se emprega solução de níquel tipo Watt.

No maclado, são faces cristalinas bem definidas que prosseguem o crescimento enquanto outras são impedidas de crescer. A eletrólise do cobre a partir de solução ácida de CuSO_4 a 8 A/dm^2 é um exemplo.

A forma maclada é obtida sob condições de polarização mais elevada do que a cônica.

3º) Os germens cristalinos inicialmente formados se desenvolvem pouco e novos cristais se formam continuamente. A polarização catódica é suficientemente elevada para permitir a nucleação contínua de cristais. O tamanho dos cristais é muito pequeno e somente podem ser observados através de raios X ou difração de elétrons. Neste grupo, tem-se três formas cristalinas: compacto, arborescente ou nodular e esponjoso. A forma compacta é obtida quando é aplicada alta densidade de corrente em soluções contendo aquo-íons, como é o caso do CuSO_4 ácido. O mesmo se consegue com soluções em que o íon metálico está complexado — exemplo: soluções contendo cianetos — sob densidades de corrente normais.

Quando o eletrodepósito vai espessando, a sua rugosidade superficial vai aumentando, desenvolvendo formas cristalinas denominadas arborescências ou nódulos. Os nódulos são projeções mais angulares, dendríticas e frágeis; as arborescências são evidentemente o resultado do crescimento preferencial de certas faces cristalográficas, possivelmente devido ao efeito de discordâncias helicoidais. A medida que a arborescência cresce, verifica-se uma maior concentração de corrente elétrica nas suas protuberâncias, aumentando desta maneira a sua velocidade de crescimento. A espessura de um eletrodepósito que pode ser obtido sem nódulos ou arborescências depende da composição da solução, da ausência de matéria em suspensão e de certas impurezas, específicas para tipo de solução. Certos aditivos são empregados com a finalidade específica de evitar este efeito.

Eletrodepósitos esponjosos são obtidos em altas densidades de corrente catódica, quando ligantes do íon metálico estão ocluídos; os cristais obtidos são muito pequenos e sem coesão.

1.3.5. ELETRODEPÓSITOS "QUEIMADOS"

Aumentando gradualmente a f.e.m. aplicada, a densidade catódica vai crescendo até um ponto em que a velocidade de descarga de cations é igual a sua velocidade de difusão até o cátodo: tem-se, neste caso, a densidade de corrente de difusão limite i_L , representado em um diagrama potencial-densidade de corrente, por uma deflexão pronunciada da curva de polarização catódica que torna-se paralela ao eixo dos potenciais.

Na eletroposição, é possível alcançar-se este i_L , entretanto, tecnologicamente considera-se como densidade de corrente limite "a maior densidade de corrente aplicada que permite obter bons eletrodepósitos"; além deste ponto, o eletrodepósito é pulverulento, sem coesão, escuro e, por isso, denominado de "queimado".

Em soluções ácidas, em que os potenciais de descarga do íon metálico e do hidrogênio estão próximos, com o aumento da densidade de corrente catódica alcança-se um ponto em que o pH do filme catódico eleva-se o suficiente para permitir a precipitação de hidróxidos metálicos e a sua oclusão no eletrodepósito, produzindo o efeito de "queimado". Adição de tampões ou de quelantes (*) permitem elevar esta densidade de corrente limite. Entretanto, em certas soluções ácidas, como o de sulfato de cobre, o "queimado" aparece em potenciais bem abaixo daquele de descarga de H_2 . Em soluções alcalinas, como a de zinco, que é anfótero, também aparece o efeito de "queimado". A elevação do pH seguida de precipitação e oclusão de hidróxidos metálicos não explica o fenômeno. O que se verifica é que a velocidade de descarga de cations supera aquela de descomplexação do complexo, e, por isso, uma percentagem de ligante é ocluído no eletrodepósito não permitindo a obtenção de cristais coesos. No caso do cobre, o ligante ocluído é água, o cobre está sob a forma de aquo-cations, enquanto no zinco podem ser anions OH^- ou CN^- . O efeito do "queimado" pode ser evitado reduzindo-se a densidade de corrente catódica e/ou aumentando a temperatura, a concentração de cations metálicos e agitação na solução.

(*) A solução tipo Watt para níquel é um bom exemplo: a adição de H_3BO_3 tem efeito quelante porque este eletrólito opera entre pH 4 e 5, e o ácido bórico atua como tampão somente em pH ao redor de 9.

1.4. METAL BASE

1.4.1. INTRODUÇÃO

As estruturas cristalográficas e metalográficas e as tensões do metal base, a micro-topografia, os defeitos superficiais e os processos empregados na preparação das superfícies metálicas tem profunda influência nos eletrodepósitos e suas propriedades. Neste subcapítulo, analisar-se-á sucintamente estas influências.

1.4.2. ASPECTOS CRISTALOGRÁFICOS

Em baixas densidades de corrente, até um certo valor crítico, os eletrodepósitos tendem a copiar a estrutura cristalográfica do metal base até uma determinada espessura(*). Este valor será maior, quanto mais próximos forem os parâmetros cristalinos do metal base e do eletrodepósito.

Em superfícies polidas não ativadas, a cristalização é muito fina e a orientação cristalográfica do eletrodepósito é independente; se ativada, segue a orientação do metal base.

A densidade de corrente crítica, acima da qual formam-se eletrodepósitos policristalinos, parece depender da polarização sob a qual o metal é eletrodepositado e terá um valor mais elevado, também, quanto mais próximos forem os parâmetros cristalinos dos metais envolvidos. Quando o eletrodepósito segue a orientação cristalina do metal base, a adesão é boa, desde que a composição da solução não promova efeitos contrários.

Em resumo, sob o aspecto de orientação cristalina, tem-se três fases no crescimento dos cristais, em eletrodepósitos: na fase inicial, segue a orientação do metal base, passa então por uma fase de transição e na última fase segue os seus hábitos cristalinos.

(*) Como resultado de estudos de difração de elétrons, a espessura determinada é de aproximadamente 40 microns, salvo para Cu e Ni sobre Fe que é da ordem de 2 microns. Referência 10.

1.4.3. ASPECTOS METALOGRAFICOS

A dificuldade de se obter eletrodepósitos aderentes depende da microestrutura do metal base. Em aços comum ao carbono, a adesão parece estar relacionada com a dificuldade de ativá-los (10) durante os tratamentos que precedem a eletrodeposição. Destes aços, o ideal seria o de baixo carbono com poucos grãos de perlita e muita ferrita; a perlita parece nuclear a ativação da superfície. Com 1% de C, estes aços são bem menos ativáveis; se temperados, com a estrutura predominantemente martensítica, então, torna-se difícil obter-se boa adesão. Um tratamento posterior, visando a precipitação de carbonetos secundários, melhora a atividade da superfície. Ferro fundido cinzento, 3 a 3,5% de C desenvolve baixa adesão; a presença de 2 a 3% de Si parece inibir a sua atividade.

Tecnologicamente, chapas finas laminadas a frio, qualidade A, acabamento b, segundo ABNT EB-295, parece ser o aço comum ao carbono, ideal para eletrodeposição. Inclusões de escoria na fabricação e de carepa na laminação são os principais responsáveis por poros e inclusões sub-superficiais, capazes de reter as soluções empregadas no processo e provocar defeitos como bolhas e descascamento. Quanto ao tamanho de grão no metal base, pouco se conhece sobre a sua influência no eletrodepósito. Sabe-se apenas que para uma mesma dureza, quanto menor o tamanho de grão melhor a trabalhabilidade do metal base.

1.4.4. SUPERFÍCIE DO METAL BASE

Observando-se a microtopografia de uma superfície metálica não polida, as suas protuberâncias, reintrâncias e frestas em geral, estão entre 13 e 130 microns.

Estas irregularidades influenciam a orientação cristalina do eletrodepósito. Assim, em alguns casos, as bordas de pites, regiões de alta densidade de corrente, podem induzir a formação de nódulos nestes locais. Projeções podem impedir a difusão nas regiões circunvizinhas, desta maneira, provocando a inclusão de compostos básicos, quando a solução é de baixa acidez. A rugosidade superficial é considerada uma das principais causas de porosidades em eletrodepósitos de níquel. As influências da microtopografia sobre os eletrodepósitos se

fazem sentir sobre espessuras maiores do que os efeitos da estrutura cristalográfica. A remoção destas irregularidades superficiais é denominada polimento. Uma superfície polida mecanicamente é nivelada em uma escala macroscópica de 1 a 10 microns (6) e brilhante, isto é, lisa, em uma escala microscópica ou atômica.

O efeito de alisamento que o polimento mecânico provoca nas superfícies metálicas é devido ao escoamento das suas protuberâncias, conseguido pela pressão conjugada à elevação de temperatura provocada pelo atrito. O material escoado tende a formar sobre a superfície do metal base uma película de aproximadamente 1 micron de espessura, denominada de "camada de Beilby". Estudos realizados com raio X e difração de elétrons mostraram que esta camada sofre recristalização e é formada de cristais extremamente pequenos. A zona de recristalização é mais profunda, e, até 4 microns (10) os cristais ainda são muito pequenos. Este tipo de estrutura não produz uma aderência tão boa quanto a obtida por ancoragem na verdadeira estrutura do eletrodepósito (*) (2). Uma boa lubrificação, baixa pressão e emprego de abrasivos de granulometria mais fina atenuam o efeito. O eletropolimento, substituindo a operação de lustro ("buffing") após o polimento mecânico, parece ser a sequência ideal na preparação de superfícies metálicas para eletrodeposição.

O eletropolimento é uma dissolução eletrolítica de uma superfície metálica. No início do processo, obtém-se nivelamento através da eliminação das suas macro protuberâncias e culmina na produção de uma superfície brilhante devido a dissolução das suas microprojeções de uma maneira não-cristalográfica. Uma superfície que sofreu eletropolimento não possui a camada de Beilby e os seus cristais superficiais tem as suas faces expostas, propiciando, assim, condições muito favoráveis para uma boa adesão do eletrodepósito. Ademais, através do eletropolimento, obtém-se um grau de alisamento superficial muito superior ao obtido por polimento mecânico.

(*) Na eletrodeposição do níquel sobre o aço comum, valores de 6.300 Kg/cm² foram obtidas removendo a camada de Beilby; com esta camada a adesão alcança valores entre 2.100 a 4.900 Kg/cm² pelo teste de Ollard. Referência 10.

1.4.5. TENSÕES NO METAL BASE

Os eletrodepósitos tem uma tendência a contrair ou expandir, dependendo da natureza do metal base, condições de sua superfície, etc...

Quando o níquel é eletrodepositado em metais como Cu e Fe, as tensões são da ordem (10) de 1×10^{-5} Kg/mm², dependendo da flexibilidade do suporte, sendo maiores em suportes rígidos.

As tensões são maiores em superfícies foscas do que em superfícies lisas. As tensões tendem a produzir eletrodepósitos mais porosos e com um menor "índice de uniformidade de espessuras" e, por isso, tem influência na sua resistência à corrosão.

1.4.6. PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS

1.4.6.1. INTRODUÇÃO

Para se obter eletrodepósitos aderentes e com propriedades satisfatórias é necessário que a superfície do metal base esteja "adequadamente" limpa. Não é preciso uma superfície "absolutamente" limpa, que seria a ausência completa de qualquer filme adsorvido, condição que é difícil de obter em laboratório e impossível industrialmente. "Adequadamente" limpo significa a presença somente de filmes adsorvidos que podem ser deslocados durante a eletrodeposição. As superfícies metálicas, em geral, encontram-se revestidas com filmes que devem ser removidos antes da eletrodeposição. Quanto a sua natureza, estes filmes podem ser divididos em:

- de produtos orgânicos: são constituídos principalmente de óleos e graxas — de origem animal, vegetal ou mineral — empregados nas operações de conformação do metal base. A sua eliminação, que deve ser a primeira fase do ciclo de preparação, é realizada através de uma operação denominada industrialmente de "desengraxe".
- de produtos de corrosão: são formados de compostos químicos do metal base, principalmente de seus óxidos. A sua remoção é feita em uma operação chamada industrialmente de "decapagem", subsequente ao desengraxe. Quando o filme de

produtos de corrosão é extremamente fino, invisível à vista desarmada ("tarnish"), então a operação de decapagem pode ser muito suave e é denominada industrialmente de "ativação".

Fundamentalmente, os processos (*) de preparação de superfícies metálicas pode ter três operações diferentes: desengraxe, decapagem e/ou ativação, formação de filme intermediário.

Em geral, todos os processos tem as operações de desengraxe e decapagem. Os materiais metálicos muito ativos como o alumínio e o magnésio, e suas ligas, necessitam de um filme intermediário entre o metal base e o eletrodepósito, por duas razões:

- 1.^a) evitar a corrosão do metal base pela solução empregada na eletrodeposição, pois, o potencial de corrosão do metal base em suas reintrâncias é muito próximo do potencial aplicado nestes locais.
- 2.^a) promover melhor aderência do eletrodepósito.

Industrialmente, na preparação do alumínio e magnésio, e suas ligas, empregam-se soluções concentradas de zincato, para se obter um filme intermediário de zinco, através de reação de deslocamento.

Os processos de preparação de superfícies para a eletrodeposição variam de acordo com os materiais metálicos, que receberão o eletrodepósito. Estes materiais, que são os usualmente utilizados, podem ser assim divididos:

- Ferrosos: aços comuns: baixo e alto carbono; ferros fundidos; aços inoxidáveis.
- Não ferrosos: cobre e suas ligas; zamac; alumínio; magnésio.

A seguir, analisar-se-á sucintamente as principais características dos processos empregados na preparação destes materiais.

(*) Denomina-se de "processo" um conjunto de condições que devem ser observadas na preparação e que se referem à composição das soluções, condições operacionais, fases e sua sequência.

1.4.6.2. DESENGRAXE

É a operação de remoção do filme de produtos orgânicos hidrofóbicos. Os princípios físico-químicos em que se baseiam são: solubilização, redução da tensão interfacial e molhamento, arraste mecânico. Baseado no princípio que atua predominantemente, a operação de desengraxe pode ser realizada por:

- Solubilização: solventes puros: fase vapor, fase líquida, duas fases; solventes emulsificados.
- Redução da tensão interfacial e molhamento: desengraxe químico: alta, média ou baixa alcalinidade.
- Arraste mecânico: eletrolítico: catódico e/ou anódico; ultra-som.

Por solubilização com solventes, que são também produtos orgânicos, não se consegue eliminar completamente o filme hidrofóbico que é profundamente nocivo (*), pois compromete a aderência do eletrodepósito. Por isso, o desengraxe com solventes deve ser complementado com desengraxe químico, eletrolítico ou por ultra-som.

O desengraxe químico é realizado em soluções aquosas, em geral alcalinas, contendo tenso-ativos. O desengraxe químico tem um mecanismo mais complexo; devido ao abaixamento da tensão interfacial dispersa o filme em gotículas, que são solubilizadas ou emulsificadas pela solução até um certo limite. Os óleos e graxas em excesso flutuam na solução devido a sua baixa densidade, formando uma película. Sobre a superfície metálica, em vez do filme hidrofóbico, fica um filme hidrofílico, rico em cations alcalinos e tenso-ativos, que evita a redeposição dos óleos e graxas removidas. Quando a eletrodeposição é feita a partir de soluções alcalinas, o desengraxe químico, em geral, é satisfatório, a não ser para aços de alto carbono.

(*) No caso do cromo, como a solução empregada é muito ácida e oxidante, e a sua eficiência catódica muito baixa, este filme é removido antes de se verificar a sua eletrodeposição.

O desengraxe eletrolítico é realizado, em geral, em soluções alcalinas, contendo tenso-ativos de baixa espuma, aplicando-se um potencial catódico ou anódico ao metal base. A remoção do filme é feita pelo arraste provocado pelo desprendimento de H_2 ou O_2 , dependendo da polaridade, gerada sobre os eletrodos pela eletrólise da solução. É um processo muito eficiente de desengraxe e deve ser empregado sempre que a eletrodeposição é feita a partir de soluções ácidas ou o eletrodepósito é muito tensionado — tensões de tração. Em lugar do filme hidrofóbico, fica sobre a superfície metálica também um filme hidrofílico rico em tenso-ativos e cations alcalinos.

O desengraxe com ultra-som é realizado, em geral, também em soluções alcalinas. O filme hidrofílico é removido pela ação das ondas de choque geradas no seio da solução, pelo "transducer" e substituído também por um filme hidrofílico. É um processo de alta eficiência, porém, muito dispendioso, por isso, o seu emprego industrial é limitado.

A alcalinidade das soluções é importante no desengraxe químico ou no eletrolítico. As soluções mais alcalinas são mais eficientes, porém, atacam os materiais não ferrosos. Por isso, como regra geral, empregam-se soluções de alta alcalinidade somente para os materiais ferrosos, de média alcalinidade para o cobre e suas ligas, e baixa alcalinidade para os outros metais não ferrosos citados. Muitas vezes, além da solução ter baixa alcalinidade é necessário ainda o emprego de inibidores de corrosão para os materiais metálicos muito ativos.

1.4.6.3. DECAPAGEM E ATIVAÇÃO

Decapagem é o processo de remoção de filmes de produtos de corrosão, formados principalmente de óxidos do metal base, sobre superfícies metálicas. A decapagem usualmente é feita somente com soluções ácidas, entretanto, pode também ser realizada com soluções alcalinas em metais anfóteros, como o alumínio. Empregando soluções alcalinas, contendo complexantes ou quelantes, pode-se, no desengraxe eletrolítico catódico, fazer também decapagem.

Quando se quer obter rugosidade uniforme e controlada da superfície metálica, para melhorar a aderência do eletrodepósito, como em aços de alto carbono, então emprega-se

1.5. SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

1.5.1. COMPOSIÇÃO

As soluções eletrolíticas aquosas, empregadas na eletrodeposição de metais, possuem composição variada. Entretanto, os seus principais constituintes, de acordo com a função mais importante exercida na eletrodeposição, podem ser assim classificados:

- a) Sais simples dos metais que serão eletrodepositados;
- b) Sais complexos dos metais que serão eletrodepositados;
- c) Tampões de pH;
- d) Tenso-ativos;
- e) Agentes para corrosão anódica;
- f) Aditivos para brilho.

A seguir, analisar-se-ã as principais características destes constituintes.

1.5.1.1. SAIS SIMPLES

Sais simples são aqueles cujos íons metálicos estão presentes nas soluções como cations, geralmente hidratados $M^{Z+}(H_2O)_n$. Quando os grupos aquo são substituídos por outros ligantes, com maior capacidade de coordenação, ainda permanecem como cations. Os sais simples solúveis dos metais comumente eletrodepositados, somente existem em meio ácido, em geral, até o pH 5,5; acima deste pH, hidrolisam. A eletrodeposição, empregando sais simples, é realizada sob baixa polarização catódica; as suas curvas potencial-densidade de corrente são pouco inclinadas.

A solução eletrolítica deve possuir uma concentração suficiente do íon metálico, para evitar que na faixa de densidade de corrente em que é empregada não se manifeste a polarização de concentração (*).

Industrialmente, as concentrações de íons metálicos variam em uma faixa ampla, usualmente 0,1 a 2,0 M. Para um anion ser utilizado nestas soluções deve satisfazer duas condições:

(*) Industrialmente, para se evitar a polarização de concentração, é comum elevar-se a temperatura da solução, quando isto não produz efeitos indesejáveis, e promover-se a sua agitação.

- a) ter estabilidade química e eletroquímica;
- b) o sal que forma com o íon metálico deve ser suficientemente solúvel.

Industrialmente, deve preencher uma terceira condição: não ter preço elevado.

Os cloretos são muito empregados porque preenchem as três condições enumeradas e ainda possuem três ou outras adicionais: alta condutividade elétrica, promovem corrosão anódica e favorecem a transferência de elétrons do cátodo para o íon metálico (2). Uma objeção ao seu emprego comercial é a alta corrosividade ao equipamento utilizado. Não são empregados na eletrodeposição do cobre em meio ácido, porque formam compostos de coordenação muito estáveis com este metal, por isso, o eletrodepósito obtido é de cloreto cuproso de caráter não metálico.

Apesar de possuírem propriedades semelhantes, brometos e iodetos não são empregados por questão de preço.

Os sulfatos preenchem as três condições e enumeradas e adicionalmente possuem baixa tendência a formar compostos de coordenação. Desta maneira é mais fácil obter-se eletrodepósitos brilhantes em soluções onde a polarização deve ser pequena, empregando sulfatos em vez de cloretos, como é o caso do níquel.

Fluorboratos, devido a sua alta solubilidade, são utilizados quando se deseja alta velocidade de eletrodeposição, ou quando os cloretos ou sulfatos do metal possuem baixa solubilidade, como é o caso do chumbo. O preço limita a sua aplicação.

Fluorsilicatos são pouco empregados em eletrodeposição, apesar do baixo custo, devido a sua menor estabilidade, são utilizados algumas vezes no eletro-refino de metais.

Os sulfamatos, como os fluorboratos possuem baixa tendência a formar compostos de coordenação; sofrem hidrólise, que é insignificante à baixas temperaturas. São empregados para eletrodepositar Pb, Zn e Ni. Sulfamato de níquel é empregado devido a excelente utilidade e baixa tensão de tração que confere aos eletrodepósitos obtidos, além de permitir o emprego de altas densidades de corrente catódica.

Alguns anions orgânicos, como os sulfonatos, por causa da sua alta solubilidade, ocasionalmente são em pregados.

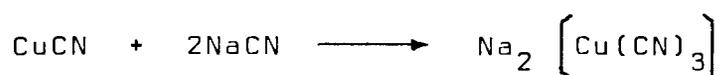
1.5.1.2. SAIS COMPLEXOS

Em meio alcalino, os íons dos metais comu mente eletrodepositados somente são solúveis quando complexa dos ou quelados. Estes compostos são muito importantes em ele trodeposição, por isso, serão analisados a seguir.

Os elementos metálicos, além de formarem compostos simples, aos quais se aplica as regras de valência, podem formar também compostos de adição. Estes compostos são formados pela união, em proporções estequiométricas, de moléculas capazes de existirem independentemente. Estes compostos são denominados "complexos" ou de "coordenação". Os cianetos complexos são exemplos típicos.

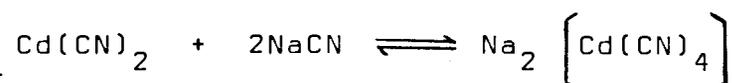
Analisando sob o aspecto limite, existem dois tipos de compostos de coordenação (*):

- De penetração ou internos, que não apresentam evidências de se dissociarem em seus componentes. As ligações são mais covalentes que iônicas e as suas energias livres de estabilização são elevadas:



$$\Delta G_{\text{estab}} \text{ do } \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} = 147 \text{ KJ/mol (6).}$$

- Normais ou externos, que se dissociam em seus componentes. As suas ligações são predominantemente iônicas; as suas energias livres de estabilização são menores.



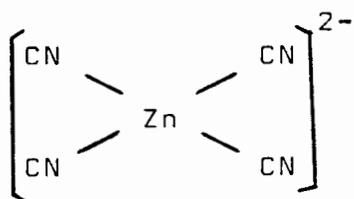
$$\Delta G_{\text{estab}} \text{ do } \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} = 108 \text{ KJ/mol (6).}$$

(*) De penetração e normais são os termos empregados na referência 11. Pauling, citado na referência 6, p. 119-20, emprega os termos: complexos com orbitais internas e complexos com orbitais externas.

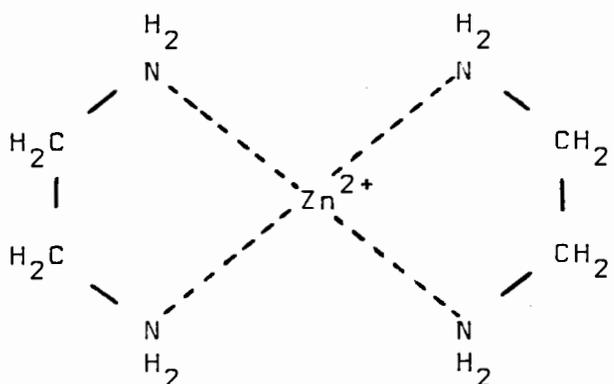
A teoria de Werner (11) explica de uma maneira satisfatória este comportamento. De uma forma sintética diz:

- Os metais possuem dois tipos de valências: primária ou iônica e secundária ou de coordenação.
- Cada metal possui um número fixo de valências secundárias chamado de "número de coordenação"; 4 e 6 são os mais frequentes.
- Nos compostos de coordenação, existem duas esferas de influência:
 - a) Interna ou de coordenação, na qual moléculas ou íons de carga oposta se agrupam em torno do íon metálico central. Convencionou-se apresentá-los entre colchetes. As ligações de coordenação são representadas por linhas pontilhadas.
 - b) Externa ou de ionização, na qual as valências primárias do íon complexo são satisfeitas por íons de carga opostas. As ligações são representadas por linhas cheias.

Denomina-se ligantes, moléculas ou íons que doando elétrons ao cation metálico, dentro da sua esfera interna de influência, criam com eles ligações de coordenação. Quando o ligante e o cation metálico formam entre si apenas uma ponte, tem-se os complexos; quando formam mais de uma ponte, tem-se os quelatos. Assim,



é um complexo (unidentado)



é um quelato (polidentado)

Nos quelatos, os anéis são disposições cíclicas entre o íon e a cadeia principal do ligante; em geral o número de anéis é 2, 3 ou 4. Membros do anel, são os átomos da cadeia principal do ligante, incluindo o íon metálico; em geral 5 ou 6 membros. No exemplo de quelato apresentado, entre Zn^{2+} e a etilenodiamina tem-se dois anéis, cada um com cinco membros.

Entre os complexos, os mais importantes são aqueles em que o ligante é o CN^- . Assim, na eletrodeposição comercial de Cu, Cd, Au, Ag e Zn, as soluções contendo cianetos complexos destes metais são largamente utilizadas. Complexos cujo ligante é OH^- são usados também para a eletrodeposição de metais como Zn e Sn^{IV} ; pirofosfatos são empregados para Cu e Zn. Na eletrodeposição do cromo, emprega-se H_2CrO_4 . No caso do cromo, o processo não é somente eletroquímico, o ácido crômico é reduzido pelo H_2 no cátodo, resultando num óxido de cromo que vai gradativamente reduzindo a sua valência, até chegar ao estado metálico.

Os compostos metálicos, empregados na eletrodeposição de metais nas principais soluções eletrolíticas comerciais, são apresentadas no quadro 1.5.1.21. Face a sua importância, far-se-ã algumas considerações sobre os cianetos.

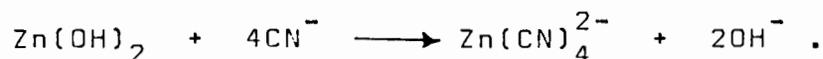
A maior parte dos cianetos complexos não são estáveis em meio ácido (*), são decompostos pelos ácidos despreendendo HCN, profundamente venenoso. Usualmente coexistem em equilíbrio na solução, complexos com número de coordenação diferentes; assim, no caso do cobre tem-se $Cu(CN)_3^{2-}$ e $Cu(CN)_2^-$, e, possivelmente, $Cu(CN)_4^{3-}$. O complexo que possui o maior ΔG_{estab} será o predominante na solução. O equilíbrio apresentado $Cu(CN)_3^{2-} = Cu(CN)_2^- + CN^-$ — no qual CN^- é denominado de "cianeto livre" ou titulável, útil para efeitos de controle analítico (**). — não tem fundamento, porque o $Cu(CN)_3^{2-}$ é um "complexo de penetração". Já o $Zn(CN)_4^{2-}$, que é um "complexo normal", dissociável, permite a titulação do Cn^- , quando se desloca o equilíbrio com a adição de OH^- : $Zn(CN)_4^{2-} + 4OH^- = Zn(OH)_4^{2-} + 4CN^-$.

(*) O cianeto complexo de ouro, apesar de ser estável em meio ácido, não é suficientemente estável neste meio para se usar em eletrodeposição. Referência 2.

(**) O "cianeto livre" favorece a corrosão anódica na eletrodeposição do Cu e latão, evitando a formação de filmes insolúveis, que polarizam o ânodo. Excesso de cianeto livre deve ser evitado, porque diminui a eficiência catódica.

Em geral, a eletrodeposição ocorre a partir de complexos que possuam o menor número de coordenação, mesmo que estes existam em pequena concentração na solução. Para que isto seja possível, admite-se que a perda de ligantes pelo íon altamente coordenado, junto a superfície catódica, tem uma cinética favorável.

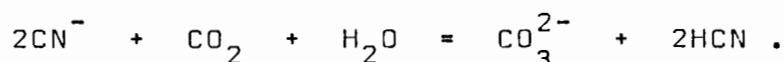
Em soluções empregadas na eletrodeposição de zinco coexistem complexos com CN^- e OH^- . Apesar dos complexos com CN^- serem mais estáveis, a eletrodeposição se procede através do Zn(OH)_2 (*), que existe somente no filme catódico, pois na solução sofre a reação:



A eletrodeposição, a partir de soluções contendo cianetos, é feita sob polarização mais elevada (**), do que a partir de soluções ácidas, por isso, os cristais obtidos são bem menores.

Devido as interações entre os diferentes complexos na superfície catódica, o resultado é que com o aumento da densidade de corrente, cresce, sensivelmente, a polarização — as curvas potencial-densidade de corrente são bastante inclinadas — e diminui a eficiência catódica. Desta maneira, obtém-se uma boa uniformização de espessura na camada eletrodepositada.

Em geral, adiciona-se um álcali, com a finalidade de aumentar a condutividade elétrica da solução e prevenir a formação de HCN, já que as soluções alcalinas reagem com o CO_2 da atmosfera:



Os carbonatos, em geral, exercem pouco efeito na eletrodeposição (***) até que a sua concentração alcance um valor tal, em função da temperatura da solução, quando cristaliza e são ocluídos no eletrodepósito, produzindo rugosidades. Os cianetos sofrem hidrólise lenta, produzindo amônia (****) e formiato: $\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HCOO}^-$; estas substâncias atuam na eletrodeposição do latão.

(*) Gerischer H.Z., Elektrochem. 57, 604 (1953). Referência 2.

(**) Os complexos de penetração, em geral, produzem polarização maior que os normais e, estes, mais que os quelatos.

(***) Na eletrodeposição de Cu e Ag, reduzem a polarização anódica.

(****) A presença de NH_4^+ favorece a eletrodeposição do latão alfa, amarelo.

QUADRO 1.5.1.2.1.

PRINCIPAIS COMPOSTOS METÁLICOS NAS SOLUÇÕES COMERCIAIS USUAIS		
METAL	SOLUÇÕES ALCALINAS	SOLUÇÕES ÁCIDAS
Cádmio	$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$	$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$
Chumbo	—	$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$; $\text{Pb}(\text{SiF}_6)_6$; $\text{Pb}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$
Cobalto	—	CoSO_4 ; CoCl_2 ; $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$
Cobre	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$; $\text{CuK}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	CuSO_4 ; $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$
Cromo	—	H_2CrO_4
Estanho	$\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	SnSO_4 ; $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$
Ferro	—	$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$; $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Índio	$\text{In}(\text{OH})_3$ + $(\text{NaCN})_n$	$\text{In}(\text{BF}_4)_2$
Níquel	—	NiSO_4 ; NiCl_2 ; $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$; $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$
Ouro	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	AuCl_3 ; $\text{KAu}(\text{CN})_2$ + $(\text{RCOOH})_n$
Paládio	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$; $\text{Pd}(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2$	—
Platina	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$; $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	H_2PtCl_6
Prata	$\text{NaAg}(\text{CN})_2$	—
Ródio	—	$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$
Rutênio	—	$\text{Ru}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_3$
Zinco	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$; $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ $\text{ZnNa}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	ZnSO_4 ; ZnCl_2 ; $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$

1.5.1.3. TAMPÕES DE pH

São eletrólitos, em geral com baixa constante de dissociação, que tendem a estabilizar o pH da solução, dentro de uma determinada faixa específica.

Na eletrodeposição a partir de soluções ácidas ou alcalinas de baixo pH, quando concomitantemente com a descarga do íon metálico, verifica-se a do H^+ , o pH da solução invariavelmente sobe, especialmente se a eficiência anódica for maior que a catódica.

Em soluções ácidas, a elevação do pH provoca hidrólise e precipitação de hidróxidos do metal, que são ocluídos no eletrodepósito, conferindo ao mesmo um aspecto não metálico, indesejável, denominado de "queimado". Um exemplo típico, é o níquel:



É prática usual, empregar o ácido bórico como tampão na eletrodeposição do níquel. Entretanto, este ácido só atua como tal numa faixa ao redor de pH 9. Realmente o efeito exercido pelo ácido bórico é de uma leve complexação do Ni^{2+} .

Na eletrodeposição de latão amarelo, empregando certas soluções que devem operar em pH ao redor de 11, é importante mantê-lo nesta faixa devido ao aspecto decorativo, pois, aumentando o pH, fica favorecida a eletrodeposição do zinco. Desta maneira, obtém-se latão beta, de cor avermelhada, que é mais rico em zinco. O emprego de sesquicarbonato de sódio atua neste caso como tampão.

O pH pode ser medido de duas maneiras diferentes:

- a) Método Eletrométrico - É medido com alta precisão por aparelhos denominados "potenciômetros de pH". O aparelho determina a f.e.m. de uma célula que contém a solução em estudo e dois eletrodos, o de referência e o indicador, e expressa o resultado na escala de pH.
- b) Método Colorimétrico - É baseado no fato que certos corantes orgânicos, denominados indicadores ácido-base, mudam a sua coloração em regiões de pH bem definido. Os papéis de pH, muito práticos, são tiras de papel filtro impregnadas com estes corantes.

1.5.1.4. TENSO-ATIVOS

Denominado também de "molhadores", são substâncias orgânicas com peso molecular mais ou menos elevado, que possuem a propriedade de baixar as tensões interfaciais, agindo especialmente no interface eletrodo-solução.

Em eletrodeposição, os tenso-ativos aniônicos são os mais empregados. Em alguns casos, empregam-se os catiônicos e os não-iônicos. Na eletrólise, devido a sua forte ação de superfície, são adsorvidos nos eletrodos, aumentando a polarização de filme. São usualmente empregados em soluções ácidas ou alcalinas que descarregam H_2 no cátodo, mas que operam com alta eficiência catódica. Como exemplos, podem ser citadas as soluções de níquel e de cobre alcalino, de alta eficiência. A presença de tenso-ativos na superfície catódica favorece o desprendimento de bolhas de H_2 que estão adsorvidas e, que, se retiradas, ficariam ocluídas no eletrodepósito provocando porosidades indesejáveis, denominadas de "pites".

Na eletrodeposição do cromo, "pites", não é um problema usual, entretanto, empregam-se tenso-ativos com alta estabilidade química — tenso-ativos especiais clorados ou fluorados — com finalidade diferente: formar uma camada de espuma, para evitar o arraste da solução pelo H_2 , que se desprende com grande intensidade na região catódica. O ácido crômico, finamente disperso na atmosfera, cria condições de alta insalubridade.

A tensão superficial de soluções empregadas em eletrodeposição é usualmente medida por um dos três métodos seguintes:

- a) Método do Capilar - Através da elevação da coluna de líquido dentro de um capilar ou entre duas placas de vidro, colocadas dentro da solução.
- b) Método do Peso da Gota - Através de um método com precisão, somente para fins práticos. Em uma bureta, deixa-se escorrer 100 (cem) gotas de água e anota-se o volume. A seguir, deixa-se escorrer o mesmo volume da solução em teste e anota-se o número de gotas. Sabendo-se o peso específico da solução, calcula-se a sua tensão superficial por uma fórmula simples:

$$T.S \text{ em dinas/cm} = \frac{73 \times 100 \times \text{p.e da solução}}{\text{n}^\circ \text{ de gotas da solução}}$$

c) Método da Balança de Torção - A tensão superficial é determinada pela força necessária para retirar de dentro da solução um anel, sob condições padronizadas.

1.5.1.5. AGENTES PARA A CORROSÃO ANÓDICA

São substâncias empregadas com a finalidade de dissolver filmes de produtos insolúveis, que tendem a formar-se no ânodo durante a eletrólise, especialmente quando se opera com densidades elevadas de corrente anódica. Cloretos para dissolver NiO, tartaratos e hidróxidos alcalinos para dissolver CuCN são exemplos. Em geral, complexantes e quelantes do metal que constitui o ânodo atuam como agentes de corrosão anódica. A presença de filmes que polarizam os ânodos, em casos extremos, pode elevar o potencial anódico a um valor tal, capaz de passivá-lo; neste caso, a única reação anódica passa a ser a descarga de oxigênio.

1.5.1.6. ÍONS BONS CONDUTORES

Em soluções, o transporte de corrente elétrica é realizado por íons resultantes da dissociação dos eletrólitos. Os eletrólitos bons condutores são aqueles que possuem uma constante de dissociação elevada e que produzem íons com alta mobilidade. Os ácidos e bases fortes preenchem estas condições. Por isso, as soluções muito ácidas ou alcalinas possuem elevada condutividade. Entretanto, o potencial elétrico necessário para aplicar uma determinada densidade de corrente vai depender também da polarização que se verifica nos eletrodos:

$$R_{\text{Total}} = R_{\text{sol.}} + \eta_A + \eta_C .$$

Quando se formam filmes de produtos de corrosão insolúveis sobre o ânodo, em geral, verifica-se elevada polarização anódica. Por isso, a adição de íons corrosivos (como os cloretos), de complexantes (como os cianetos alcalinos) ou quelantes (como certas aminas), ao solubilizarem estes filmes aumentam também a condutividade.

Em soluções eletrolíticas ácidas, a adição de ácidos fortes, além de aumentar a condutividade, impede a hidrólise de íons de metal pesado: $M^{2+} + 2H_2O = M(OH)_2 + 2H^+$.

Em soluções alcalinas, a adição de bases fortes, no caso de metais anfóteros, solubiliza-os, formando complexos aniônicos :

$$M^{2+} + 4OH^{-} = M(OH)_4^{2-} .$$

As soluções eletrolíticas empregadas em eletrodeposição tornam-se mais condutoras:

- a) quando se baixa o pH nas ácidas ou se eleva nas alcalinas;
- b) quando se aumenta a concentração do cation metálico;
- c) quando se evita a formação de filmes anódicos;
- d) aumentando o movimento relativo da solução em relação aos eletrodos;
- e) elevando a temperatura da solução.

A condutividade elétrica das soluções empregadas em eletrodeposição é especialmente importante:

- 1º) quando o processo utiliza altas densidades de corrente, por que as camadas aplicadas devem ser espessas, como acontece na eletroconformação;
- 2º) quando a elevação de temperatura da solução, devido ao efeito Joule, pode provocar efeitos nocivos: perda de brilho ou redução da dureza do eletrodepósito, que se verifica no cromo duro;
- 3º) quando o processo é contínuo — eletrodeposição em fios ou fitas — o emprego de altas densidades de corrente permite reduzir o comprimento do tanque empregado na eletrodeposição, reduzindo, desta maneira, as inversões necessárias à instalação.

As determinações de condutividade das soluções podem ser feitas de três maneiras:

- a) aplicando corrente alternada de alta frequência em uma célula adequada, empregando uma ponte de Wheatstone para as medidas;
- b) para maior precisão, empregando uma célula padronizada de vidro com eletrodos de platina e aplicando corrente alternada para eliminar os efeitos da polarização;
- c) através de um método simples e prático, no qual a resistência elétrica determinada inclui também as polarizações: medindo a queda de potencial, em função da densidade de corrente, em uma célula padronizada.

1.5.1.7. ADITIVOS PARA BRILHO

Um aditivo é uma substância adicionada em quantidades relativamente pequenas a uma solução eletrolítica, com a finalidade de conferir certas propriedades físicas ou mecânicas ao eletrodepósito, como brilho, nivelamento, dureza, alívio de tensões, etc... Estes aditivos, quanto a sua natureza, podem ser reunidos em três grandes grupos:

- a) Produtos naturais como gelatina, licorite, extrato de madeira, etc... Modernamente evita-se empregar estes produtos, porque sendo sua composição complexa torna-se difícil o seu controle;
- b) Substâncias orgânicas;
- c) Cations metálicos.

Analisar-se-á, neste item, especificamente os aditivos para brilho, importantíssimos na obtenção de eletrodepósitos com finalidades decorativas. As substâncias orgânicas que atuam como aditivos para brilho — nos produtos naturais a atuação é apenas de uma ou mais substâncias bem específicas — possuem grande atividade de superfície devido a presença de grupos polarizáveis. Assim, no caso do níquel, tem-se o grupo Ar-SO_2 entre os primários e o grupo $-\text{C}\equiv\text{C}-$ entre os secundários.

A maior parte dos aditivos para brilho foram descobertos empiricamente. São específicos para cada tipo de solução eletrolítica e atuam satisfatoriamente somente dentro de uma faixa de concentrações e densidades de corrente bem definidas e sob condições operacionais controladas.

Usualmente, apenas um aditivo para brilho não é satisfatório. Por isso, é comum encontrar-se referências sobre abrilhantadores "primários" e "secundários". O "secundário" é o verdadeiro abrilhantador, porém, geralmente induz altas tensões no eletrodepósito e a obtenção de uniformidade de brilho é muito crítica. O abrilhantador "primário" controla as propriedades indesejáveis do "secundário". Desta maneira, os dois tipos de aditivos atuam sob efeito sinérgico. Estes aditivos usualmente são ocluídos no eletrodepósito de alguma maneira:

- a) Os cations metálicos, através de simples codeposição. Ex: adições de chumbo no eletrodepósito de níquel;

b) Os compostos orgânicos simplesmente como substâncias. Ex: benzotrial no cobre, ou como resíduos de decomposição de suas moléculas, como acontece no níquel brilhante que apresenta oclusões de carbono e enxôfre.

Apesar de descobertos empiricamente, atualmente muito progresso tem sido feito no estudo dos mecanismos pelo qual atuam estes aditivos.

Sabe-se que é mais fácil obter-se eletrodepósitos brilhantes quando estes são formados de cristais pequenos. A tendência natural na eletrocristalização é a formação de cristais grandes, pois a nucleação não é um processo favorável energeticamente. Com o auxílio da polarização, consegue-se obter cristais pequenos, entretanto, somente isto não basta, é necessário, adicionalmente, que os germens cristalinos se formem aleatoriamente (6).

Os aditivos para brilho tornam o processo de nucleação e crescimento de cristais aleatórios:

- a) envenenando os sítios ativos pela adsorção seletiva de espécies químicas orgânicas ou de hidrogênio atômico; cátions metálicos podem atuar no i_0 de reação de descarga de H_2 .
- b) formando filmes de difusão, líquidos ou sólidos, sobre as superfícies catódicas, fazendo com que o processo se desenvolva sob controle misto da transferência de íons e da difusão de ad-íons.

Existem diferentes teorias que procuram explicar a atuação destes aditivos no abrilhantamento dos eletrodepósitos. Parece, entretanto, que mais de um tipo de mecanismo pode atuar, dependendo do aditivo e da solução eletrolítica.

A seguir analisar-se-á quatro mecanismos diferentes:

- 1º) A adsorção de grupos ativos aniônicos sobre o cátodo reduz o potencial interno da dupla camada e, conseqüentemente, o sobrepotencial catódico (6). Desta maneira, as diferenças de energia livre na superfície catódica são reduzidas e a transferência de cations, através da dupla camada, é favorecida; cations com atividade superficial intensa como aminas R_3NH^+ são adsorvidos preferencialmente nos sítios ativos. Fica assim inibida a nucleação e o crescimen

to cristalográfico. Esta seria uma explicação da razão de abrilhantadores primários e secundários atuarem em pares. Deve-se considerar que na região catódica existem condições para estimular a dissociação e/ou redução de moléculas orgânicas; por isso, usualmente os componentes ativos são produtos de decomposição dos abrilhantadores.

Estas considerações aplicam-se especialmente ao níquel brilhante, cuja eletrodeposição ocorre sobre controle misto da transferência de íons e da difusão de ad-íons.

- 2º) A deposição do cobre, a partir de soluções ácidas de sulfato de cobre, apresenta o seguinte mecanismo (5): o íon predominante é o $\text{Cu}_{\text{aqu}}^{2+}$, em equilíbrio com uma pequena atividade de $\text{Cu}_{\text{aqu}}^{+}$ ($\sim 10^{-3}$ g.íon/l) devido a reação de desproporção seguinte: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} = 2\text{Cu}^{+}$. A redução do íon cúprico é feita em duas etapas consecutivas:



A fase a é determinante, sob polarização mais elevada $\eta_a > 0,1 \text{ V}$. Os íons do cobre no filme catódico formam quelatos com o ácido parafenol sulfônico, que atua como abrilhantador. Quando o Cu^{+} descarrega no cátodo, libera o seu ligante que, por razões estéricas, impede a descarga de Cu^{+} nas vizinhanças do sítio ativo. Desta maneira, a tendência é formar-se um filme de difusão sobre o cátodo.

- 3º) Na eletrodeposição do níquel, traços de um cation metálico, como o Pb^{2+} , podem provocar abrilhantamento. O mecanismo atuante tem ligação com a densidade de corrente de troca de hidrogênio. Sabe-se que a reação $2\text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ tem i_0 muito mais baixo sobre o Pb do que sobre o níquel. A codeposição do Pb em certos locais faz com que a sua vizinhança adsorva átomos de hidrogênio, impedindo desta maneira a eletrodeposição do níquel nestes locais e impedindo, assim, o crescimento dos cristais (6).
- 4º) É possível obter-se eletrodepósitos brilhantes pela difusão através de filmes sólidos adjacentes à superfície catódica. Um exemplo é a eletrodeposição de cromo (6). O cromo deposita-se a partir de soluções concentradas a quente de CrO_3 , com baixa eficiência catódica. Devido ao forte

desprendimento de H_2 , a região catódica é alcalinizada levando a formação de um filme de óxido de cromo hidratado, $Cr_2O_x \cdot H_2O$. Para haver eletrodeposição de cromo é necessário a presença de anions SO_4^{2-} , F^- ou SiF_6^{2-} . Estes anions são denominados catalisadores erradamente, pois são consumidos durante o processo.

A função do "catalisador" é discutível. Uma teoria estabelece que a sua função é regular a espessura do filme sólido em uma ou duas moléculas, permitindo assim a difusão dos íons de cromo. Outra teoria preconiza que o catalisador contamina o filme passivo tornando-o condutor a estes mesmos íons.

É pouco provável que a eletrodeposição do cromo seja feita diretamente do cromo hexavalente, porque o CrO_4^{2-} é um complexo interno, bastante estável. É mais provável que a redução seja através de Cr^{3+} e Cr^{2+} , mais fácil de se realizar em estado sólido, porque nestas condições o rearranjo eletrônico é favorável. Em reforço deste mecanismo, tem-se o fato que, para haver eletrodeposição do cromo, é necessário a presença de pequenas quantidades de Cr^{3+} .

1.5.2. EFEITOS DAS IMPUREZAS

Impurezas são usualmente introduzidas nas soluções eletrolíticas através dos seus constituintes utilizados como compostos químicos, ânodos e pela água. Durante a eletrodeposição formam-se produtos adicionais, devido a reações secundárias, que são classificadas também como impurezas. O arraste de soluções empregadas no ciclo preparatório à eletrodeposição e aos metais solubilizados pelo ataque aos cátodos (*), são também impurezas usuais.

De uma maneira geral, pode-se classificar as impurezas em benéficas, prejudiciais e inócuas. Entretanto, as concentrações existentes são importantes para se fazer esta distinção. Assim, na solução tipo Watt para o níquel (12), o ca-

(*) Em reentrâncias profundas nas peças processadas, o potencial catódico é muito próximo do Ecor do metal base, por isso, pode advir corrosão nestes locais quando a solução é agressiva ao metal base.

tion zinco é inócuo até 10 ppm, atua como abrillantador entre 20 e 60 ppm e, acima deste valor, produz riscas negras que prejudicam o aspecto decorativo do eletrodepósito de níquel.

De uma maneira didática, pode-se dividir as impurezas, quanto a sua natureza, em três grupos: metálicas, inorgânicas e orgânicas.

As impurezas metálicas podem ser metais que codepositam ou não. Assim, na solução para o níquel tipo Watt, zinco e cádmio codepositam com o níquel, enquanto o cromo hexavalente não. Os metais que não codepositam podem atuar de diferentes maneiras. O Cr^{6+} na solução citada, sendo forte oxidante, baixa a eficiência catódica e também atua no eletrodepósito de níquel, produzindo manchas e bolhas, e comprometendo a sua adesão ao substrato. Já cations, como Na^+ , K^+ ou NH_4^+ , atuam na dupla camada, produzindo tensões no eletrodepósito. O ferro, um contaminante que continuamente é introduzido nas soluções ácidas, mantém-se em solução como aquo-cation, podendo sofrer reações redox $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} +$ e nos eletrodos, reduzindo as eficiências catódica e anódica.

As impurezas inorgânicas, anions diferentes daqueles dos constituintes da solução, podem exercer atuação variável. Assim, nitratos reduzem a eficiência catódica e alteram a estrutura do eletrodepósito, quando o seu potencial é mais nobre do que o do metal que se está eletrodepositando. Fosfatos, fluoretos e carbonatos — carbonatos só em soluções alcalinas — em grandes concentrações, podem provocar precipitações de íons metálicos, que são ocluídos nos eletrodepósitos provocando rugosidades. Cloretos ou outros halogenetos, podem produzir eletrodepósitos não metálicos em solução ácida de sulfato de cobre, ou em outras soluções que podem afetar a polarização catódica, alterando as tensões internas do eletrodepósito.

As impurezas orgânicas, em geral, provenientes da decomposição de produtos orgânicos empregados como abrillantadores (*), alteram a polarização e, assim, afetam as tensões in

(*) Outra fonte são os tenso-ativos, inibidores e outros aditivos empregados no ciclo preparatório e arrastados pelas peças processadas.

ternas, reduzem a adesão e tendem a produzir eletrodepósitos manchados, com bolhas e com falta de uniformidade no brilho.

Os processos de remoção de impurezas podem ser gerais ou específicos do tipo de solução.

Os processos gerais de purificação de soluções eletrolíticas mais utilizados são:

- a) Filtração, para a eliminação de partículas em suspensão. Estas partículas, ocluídas no eletrodepósito, atuam como centros de cristalização, tendendo a formar nódulos ou arborescências, que produzem rugosidades.
- b) Tratamento com oxidantes, para oxidar substâncias orgânicas indesejáveis favorecendo a sua remoção posterior por adsorventes, ou oxidando íons metálicos, que na forma reduzida são prejudiciais, como é o caso de estanho em solução alcalina de estanho.
- c) Tratamento com redutores, para eliminar oxidantes nocivos, como acontece com o Cr^{6+} em solução tipo Watt para níquel.
- d) Tratamento eletrolítico, empregando baixa densidade de corrente catódica, como se faz na remoção do Cu^{2+} e Zn^{2+} em soluções empregadas para a eletrodeposição de níquel.
- e) Tratamento de precipitação, seguido de filtração, que é uma prática empregada na remoção de excesso de carbonatos — precipitação com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — em soluções alcalinas.
- f) Tratamento com adsorventes enérgicos, como carvão ativo e argilas ativadas, para remoção de impurezas orgânicas ou excesso de abrilhantadores orgânicos.

No estudo da cinética da eletrodeposição, a remoção de impurezas é crítica, porque algumas delas, na concentração de alguns ppm (*), podem provocar variações apreciáveis na polarização catódica e, desta maneira, influenciar profun-

(*) Somente para avaliação de ordem de grandeza, é interessante o seguinte: calculando a área da molécula do ácido oleico, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ pelo raio atômico dos elementos que a compõem, obtém-se uma área de 110 \AA^2 . Aplicando-se o número de Avogadro, obtém-se que $\frac{1}{2}$ ppm (1 mg/l) de ácido oleico ocupa uma área de $2,34 \text{ m}^2$.

damente a estrutura do eletrodepósito. Aliás, baseado neste fa
to é que se introduz nas soluções micro-adições com finalida -
des benéficas ao eletrodepósito ou ao processo.

1.5.3. DISTRIBUIÇÃO DE ESPESSURA NOS ELETRODEPÓSITOS

1.5.3.1. DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE ELÉTRICA

É muito difícil obter-se eletrodepósitos de espessura uniforme, salvo em cátodos de formas simples e sob condições especiais de eletrodeposição. Nas bordas e projeções, as densidades de corrente são mais elevadas que na superfície em geral, enquanto em concavidades e reentrâncias, pelo contrário, são menores. O coeficiente desta variação, em relação a espessura média do eletrodepósito, está dentro de uma faixa ampla, dependendo da geometria do cátodo.

A distribuição de corrente elétrica em ausência de polarização é denominada "primária" e prevalece somente nos primeiros instantes da eletrólise, pois logo se manifestam os efeitos da polarização.

A distribuição de corrente primária depende da forma e dimensões dos eletrodos e dos espaços entre eles e as paredes do recipiente. É independente das dimensões totais do recipiente e das características da solução. Pode ser calculada a partir da teoria dos potenciais elétricos, porém os cálculos são complexos e somente viáveis para eletrodos de formas simples. Pode ser determinada experimentalmente em células adequadas, empregando corrente alternada de alta frequência, para eliminar os efeitos da polarização.

Passado os primeiros instantes da eletrólise, começa a atuar a polarização: tem-se, então, a "distribuição de corrente secundária". O cálculo desta distribuição é muito complexo e, quando realizado, necessita correções para o efeito de agitação na solução. Pode ser determinado experimentalmente em uma célula adequada, medindo-se as espessuras do eletrodepósito, conhecendo-se a variação da eficiência catódica com a densidade de corrente catódica, para efeito de correção. Para o estudo de distribuição de corrente no ânodo, determina-se as espessuras de camada dissolvida e corrige-se com a variação da eficiência anódica, que é função da densidade de corrente anódica aplicada.

A polarização catódica, que aumenta com a densidade de corrente aplicada, tende a uniformizar a distribuição de corrente. Os seus efeitos dependem da condutividade elétrica da solução e da forma e dimensões do cátodo.

Entretanto, o importante realmente em eletrodeposição é conhecer-se a distribuição de espessura nos eletrodepósitos, o que analisar-se-á a seguir.

1.5.3.2. UNIFORMIDADE DE ESPESSURA NOS ELETRODEPÓSITOS

Como a resistência à corrosão e, frequentemente, o aspecto decorativo de um objeto que recebeu um eletrodepósito dependem fundamentalmente dos locais que receberam a menor espessura de camada, o estudo da sua uniformidade passa a ter grande significado tecnológico.

A uniformidade na distribuição de eletrodepósitos pode ser determinada experimentalmente de diferentes maneiras; as mais simples e difundidas são através da célula de Haring e da célula de Hull.

A célula de Haring consiste, essencialmente, em um recipiente de secção retangular contendo a solução em estudo e dois cátodos e um ânodo de mesmas dimensões, construídos de tela metálica. Os cátodos são posicionados paralelamente ao ânodo, um de cada lado, à distâncias diferentes, em geral 5:1. Feitas as conexões elétricas necessárias e aplicada uma f.e.m., um fluxo de corrente contínua atravessa a célula, a uma densidade de corrente catódica definida, por um tempo estabelecido. Os eletrodepósitos são determinados por pesagem e por meio de expressões matemáticas (*), como a de Field:

$$T.P. = \frac{L - M}{L + M - 2} \cdot 100$$

Calcula-se a distribuição de eletrodepósito, que é expressa como "throwing power". Nesta fórmula, M é a razão m_2/m_1 dos pesos dos eletrodepósitos; L é a relação das distâncias l_1/l_2 dos cátodos ao ânodo. "Throwing power" (T.P.), que pelo seu significado poderia ser traduzido como "índice de uniformidade de espessuras", depende, fundamentalmente, de três propriedades eletoquímicas, admitindo-se, naturalmente, que o ensaio seja

(*) São conhecidas diversas fórmulas, como a de Haring e Blum, a de Field e a de Heathley. A de Field é especificada na B.S. 205, Part 5, 1943, porque oferece a vantagem do T.P. variar de +100% até -100%.

realizado sob condições padronizadas quanto aos eletrodos e dimensões da célula: polarização catódica, condutividade elétrica da solução e eficiência catódica.

Hoar e Agar (*) estudaram este assunto e demonstraram que:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{C_2 R_1 - \Delta E_c / \Delta i}{C_1 R_2 - \Delta E_c / \Delta i} ,$$

onde C_2 e C_1 são as eficiências catódicas; R_1 e R_2 as resistências elétricas da solução entre os cátodos e o ânodo, e $\Delta E_c / \Delta i$ (**) a inclinação da curva que expressa a variação do potencial catódico com a densidade de corrente catódica aplicada.

Analisando-se esta fórmula, observa-se que a distribuição do eletrodepósito melhora se a resistência elétrica da solução é pequena, quando a eficiência catódica diminui com o aumento da densidade de corrente catódica, e a polarização catódica é elevada. O tamanho da célula também é importante, pois quando l_1 e l_2 são grandes, R_1 e R_2 também o são e, portanto, os efeitos da eficiência e da polarização catódicas são menos sensíveis.

Esquemáticamente, na fig. 1.5.3.2, é apresentada a célula de Haring.

O outro método citado de determinação da distribuição de eletrodepósitos é através da célula de Hull, que foi empregada no presente trabalho e, por isso, será detalhadamente exposto no capítulo que trata da parte experimental.

1.5.3.3. VARIÁVEIS NA DISTRIBUIÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

Segundo Hoar e Agar, anteriormente citados, a distribuição dos eletrodepósitos na célula de Haring depende essencialmente de três fatores, que analisar-se-á em maiores detalhes a seguir.

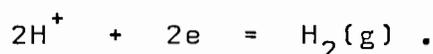
(*) Hoar T.P. e Agar S.N. - Faraday Soc. Discussion n° 1, 1947. Referência 5.

(**) A polarização catódica aumenta com a densidade de corrente catódica. A representação desta função é, aproximadamente, uma reta em um gráfico semi-log.

Eficiência Catódica

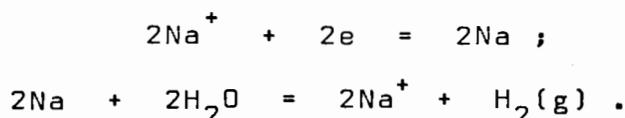
A eficiência catódica na eletrodeposição de um metal varia com a densidade de corrente aplicada, a esta variação pode afetar sensivelmente o "índice de uniformidade de espessuras" do eletrodepósito. Evidentemente, quando a eficiência é de 100%, esta influência não se verifica, entretanto, quando é menor, duas tendências antagônicas podem manifestar-se:

- 1) Em soluções ácidas, geralmente o cation metálico está apenas solvatado, como é o caso do Ni^{2+} aquo, elevando a densidade de corrente catódica, aumenta a eficiência catódica. Uma possível justificativa desta fato é a seguinte: na eletrodeposição do níquel, como de um grande número de outros metais, verifica-se a competição entre duas reações de descarga de íons metálicos e de hidrogênio. Em meio ácido, pH entre 3,5 e 4,5, que é a faixa para o níquel, a a_{H^+} está entre $10^{-3,5}$ e $10^{-4,5}$ M, e é suficiente para que a reação de descarga de hidrogênio se verifique diretamente:



Com a descarga contínua de H^+ , há tendência a diminuir a sua concentração no filme catódico, no que é contrabalanceada pela difusão de H^+ do seio da solução. Entretanto, aumentando a densidade de corrente, torna-se mais difícil substituir os H^+ descarregados e, como consequência, a polarização devido a esta reação se faz sentir intensamente. Com os íons solvatados do metal que existem em grande concentração na solução (0,1 a 2 M), este efeito é atenuado. Portanto, elevando a densidade de corrente aplicada, a reação de descarga do hidrogênio polarizará mais que a do metal e, como consequência, a eficiência catódica aumentará.

- 2) Em soluções alcalinas, o íon metálico está complexado, é muito pequena a a_{H^+} , ao redor de 10^{-14} M, quando aumenta a densidade de corrente catódica, diminui a eficiência catódica. Uma explicação possível seria que em meio alcalino, a descarga do H^+ se faz via cation alcalino:



Desta maneira, a elevação da polarização desta reação com o aumento da densidade de corrente não é muito acentuado. Quanto ao metal, a descarga é feita diretamente de complexos aniônicos, cuja elevação da polarização catódica é bastante sensível com o aumento da densidade de corrente aplicada. Neste caso, portanto, aumentando a densidade de corrente catódica, a polarização da reação de descarga do metal cresce mais rápido que a do hidrogênio e, como consequência, a eficiência catódica diminui.

Em qualquer dos casos, porém, a redução da eficiência catódica melhora o "índice de uniformidade de espessuras" do eletrodepósito.

Condutividade Elétrica

Aumentando a condutividade de uma solução, através de modificações na sua composição — aumento da a_{Mz^+} , variação do pH, adição de íons bons condutores — melhora o "índice de uniformidade de espessuras" do eletrodepósito. A agitação e a temperatura também melhoram a condutividade elétrica, porém, como atuam também na polarização e na eficiência catódicas, geralmente os efeitos são inversos. Assim, em uma solução de zincato-cianeto complexo, a elevação de temperatura aumentará a condutividade, porém, reduzirá a polarização e a eficiência catódica e, como consequência, irá diminuir o seu "índice de uniformidade de espessuras".

Polarização Catódica

Aumentando a polarização catódica, melhora o "índice de uniformidade de espessuras", desde que não se manifeste um efeito secundário contrário, como o aumento da eficiência catódica. O aumento da polarização pode ser feito através de modificações na solução como o emprego de aditivos, redução da temperatura ou da agitação e aumento da densidade de corrente catódica. Quando o aumento da polarização coincide com a redução da eficiência catódica — como acontece em soluções alcalinas — então melhora o "índice de uniformidade de espessuras". Entretanto, se houver aumento da eficiência catódica — como se verifica em soluções ácidas — então o efeito depende

da magnitude destas duas variáveis. Da atuação destas três variáveis analisadas, pode-se concluir que o "índice de uniformidade de espessura", em uma solução, melhora quando:

- pela modificação da sua composição, aumenta a sua condutividade elétrica;
- diminui a eficiência catódica;
- aumenta a polarização catódica, devido principalmente a reação de descarga de hidrogênio.

Além destas variáveis atuantes nas células de Haring e de Hull, outras, que se referem a forma e dimensões dos cátodos e seus posicionamentos em relação aos ânodos, atuam na eletrodeposição industrial.

Como regra geral, o afastamento entre ânodos e cátodos, o emprego de ânodos auxiliares em reentrâncias profundas, de "ladrões" ou anteparos em bordas ou protuberâncias, melhoram o "índice de uniformidade de espessuras".

1.5.3.4. NIVELAMENTO DE ELETRODEPÓSITOS

Analisou-se no item anterior uma propriedade eletroquímica das soluções, responsável pela aplicação de eletrodepósitos uniformes sobre uma superfície com macro-irregularidades, denominada de "throwing power" que, pelo seu significado, foi traduzida como "índice de uniformidade de espessuras".

Uma outra propriedade eletroquímica das soluções é aquela de eletrodepositar em micro-irregularidades de superfícies, menores que 0,25 mm, tais como arranhões e poros, denominada de "micro throwing power"(*). Não existe uma distinção muito nítida entre esta propriedade e a denominada "levelling". Por isso, face ao seu significado, traduzir-se-á estas propriedades por "nivelamento de eletrodepósitos".

(*) Esta propriedade adquiriu importância tecnológica atualmente, face a necessidade de eletrodepositar metais em peças produzidas pela metalurgia do pó, em obter alta fidelidade em réplicas de discos mestres obtidos por eletroconformação, ou depositar em recessos de peças de geometria intrínca. Referência 13.

O "índice de uniformidade de espessuras" e o nivelamento de eletrodepósitos" são, para uma mesma solução, propriedades antagônicas. Assim, as soluções alcalinas contendo cianetos, em geral possuem um bom "índice de uniformidade de espessuras" e baixo "nivelamento de eletrodepósito". O inverso acontece, geralmente, com a solução de sulfato de cobre e outras soluções ácidas.

Esta propriedade "nivelamento de eletrodepósitos" é governada pela espessura do filme de difusão catódica. Quando espesso — em geral produz alta polarização — pode acompanhar as macro-irregularidades catódicas, porém, sendo aproximadamente da mesma ordem de grandeza das micro-reentrâncias, torna-se mais espesso nestes locais, dificultando a eletrodeposição. Portanto, as condições operacionais ou variações de composição que reduzem a espessura do filme de difusão catódica, geralmente favorecem o "nivelamento do eletrodepósito".

Esta propriedade é profundamente afetada pelos abrilhantadores que tendem a ser adsorvidos preferencialmente em micro-protuberâncias, conforme Beacom e Riley (*) demonstraram empregando traçadores radioativos.

O mecanismo básico da atuação dos abrilhantadores, inibindo a eletrodeposição nas micro-protuberâncias, é desconhecido. Teorias diversas explicam-no através de diferenças ôhmicas, de potencial ou interferência da migração de íons adsorvidos (**). A maneira como se desenvolve a sua atuação parece ser a seguinte: os abrilhantadores e/ou seus produtos de decomposição são adsorvidos inicialmente nas micro-protuberâncias, bloqueando o crescimento dos cristais nestes locais. A medida que vai se processando o nivelamento do eletrodepósito, as áreas cobertas pelo material adsorvido vai gradativamente aumentando, terminando por formar um filme que cobre toda a superfície. Alcança-se então um estágio em que a nucleação de

(*) Beacom, S.E. e Riley, B.S. - General Motors Research Lab. Report n° 325. Referência 2.

(**) A camada de difusão é influenciada também pelo retorno de anions complexantes, como o CN^- liberados após a eletrodeposição. Esta é uma maneira de explicar o baixo "nivelamento de eletrodepósitos" em soluções alcalinas contendo cianetos.

cristais novos é aleatório e o seu crescimento prossegue até formar-se um novo filme adsorvido. Cada ciclo é repetido, e o filme de material adsorvido fica ocluído entre as camadas, produzindo-se um eletrodepósito em bandas. Estas bandas são da ordem de 0,35 a 0,62 microns para o níquel e necessitam em média de 1 minuto para a sua formação.

As flutuações cíclicas de corrente ou potencial, devido a este efeito, em geral são mascaradas por variações de outras fontes. Na eletrodeposição de níquel brilhante, os abrilhantadores se decompõem produzindo hidrocarbonetos que se desprendem no cátodo junto com o H_2 formado, enquanto C e S ficam ocluídos no eletrodepósito. A formação destes produtos, não é uma simples decomposição ou redução catódica, é o resultado de reações complexas que se verificam durante a eletrodeposição. Ademais, esta adsorção somente se verifica quando o cátodo está carregado. Estes produtos de decomposição são adsorvidos pelo cátodo em uma velocidade adequada, inicialmente nas micro-protuberâncias e quando o eletrodepósito está nivelado como um filme sobre toda a sua superfície.

1.5.3.5. EFEITOS DO pH

O pH que é a maneira usual de precisar a_{H^+} em uma solução. Exerce uma atividade importante na eletrodeposição quando se emprega soluções ácidas ou levemente alcalinas. O potencial da meia pilha de hidrogênio, $2H^+ + 2e = H_2$, varia com o pH, conforme mostra a equação $E_{H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$. Observa-se que a elevação do pH torna o potencial desta meia pilha mais ativo, dificultando, desta maneira, a reação catódica de descarga do H^+ . Quando a eficiência anódica é maior que a catódica, nas soluções citadas, o pH tende a aumentar.

Em soluções ácidas, como a de níquel, a elevação do pH para a região de 5,8 provoca a precipitação do hidróxido de níquel, que desidratado e ocluído no eletrodepósito, torna o seu aspecto não metálico, denominado comumente de "queimado".

Em soluções alcalinas contendo cianetos, com pH ajustado ao redor de 11, empregadas para a eletrodeposição de latão, a elevação do pH favorece a eletrodeposição do zinco, tendendo, desta maneira, a mudar a estrutura de latão alfa para beta.

A variação no pH pode modificar também a capacidade do cátodo em adsorver aditivos, influenciando, assim, o brilho do eletrodepósito. Finalmente, quando se empregam ânodos insolúveis, usualmente a única reação anódica passa a ser a de decomposição da água: $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$. Desta maneira, a tendência é o abaixamento do pH. Isto acontece na obtenção eletrolítica de zinco, a partir de soluções de sulfato de zinco. Para regular o pH, é então necessário adições frequentes de óxido ou carbonato de zinco.

1.5.3.6. EFEITOS DA TEMPERATURA

O aumento da temperatura em uma solução eletrolítica, exerce efeitos consideráveis na eletrodeposição como:

- a) permite o emprego de soluções mais concentradas do eletrólito metálico — a solubilidade aumenta com a temperatura — e aumenta a sua dissociação, elevando a condutividade elétrica da solução e a cinética das reações. Deste modo, pode-se empregar densidades de corrente catódica mais elevadas sem produzir eletrodepósitos "queimados". Em soluções mais concentradas no íon metálico a eficiência catódica em geral é maior (*);
- b) reduz a espessura dos filmes de difusão catódico e anódico, reduzindo, assim, as suas polarizações respectivas, favorecendo, desta maneira, a corrosão anódica e a reação de descarga do íon metálico;
- c) favorece o desprendimento de H_2 molecular adsorvido sobre o cátodo, permitindo a obtenção de eletrodepósitos com menos porosidades;
- d) tende a reduzir o "índice de uniformidade de espessuras" e aumentar o "nivelamento de eletrodepósito", devido a ação sobre as variáveis que atuam sobre estas propriedades. Entretanto, a elevação de temperatura acima de um certo valor, tem efeitos nocivos:

(*) No caso da eletrodeposição do cromo convencional, passa por um máximo, cujo valor depende das outras variáveis operacionais.

- favorece a decomposição de abrillantadores;
- em certas soluções, como a de zincato-cianeto, dificulta a obtenção de eletrodepósitos brilhantes.

1.5.3.7. EFEITOS DA AGITAÇÃO

A agitação da solução, ou o movimento dos eletrodos, provoca alguns efeitos na eletrodeposição, semelhantes aos obtidos pela elevação da temperatura:

- a) reduz a espessura dos filmes de difusão catódico e anódico, e, conseqüentemente, as suas polarizações respectivas.
- b) eleva a densidade de difusão limite das soluções, permitindo, desta maneira, aumentar as densidades de corrente catódica e anódica.

1.6. ANODOS

1.6.1. INTRODUÇÃO

Na eletrodeposição podem ser utilizados dois tipos de ânodos: solúveis e insolúveis.

Com ânodos solúveis, a célula pode ser assim representada: $M | M^{Z+} \text{aq} | M$. Tem-se dois eletrodos reversíveis idênticos e o processo é essencialmente a transferência de metal do ânodo para o cátodo. A f.e.m. aplicada é dada por:

$$E_{\text{célula}} = (\eta_{aC} + \eta_{cC}) + (\eta_{aA} + \eta_{cA}) + IR.$$

Assim, no caso da eletrodeposição do zinco, tem-se a célula: $Zn | Zn^{2+} \text{aq} | Zn$, o zinco sendo capaz de sofrer corrosão eletrolítica na solução.

Na prática industrial de obtenção de revestimentos metálicos por eletrodeposição, emprega-se ânodos solúveis, exceto para o cromo. Quando se emprega ânodos insolúveis, a reação anódica predominante é a de oxidação da água. No caso de ânodo insolúvel ser platina, e na solução $a_{Cu^{2+}} = a_{H^+} = 1$, então esta célula terá a seguinte representação: $Pt | Cu^{2+} \text{aq} | Cu$, e a sua f.e.m. será dada por:

$$E_{\text{célula}} = E_r + (\eta_{aC} + \eta_{cC}) + (\eta_{aA} + \eta_{cA}) + IR.$$

E_r é a f.e.m. termodinâmica das reações catódicas e anódicas da célula.

Reação Catódica: eletrodeposição do cobre sobre o cátodo de cobre: $Cu^{2+} + 2e = Cu$, cujo potencial é +0,337V.

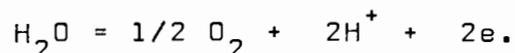
Reação Anódica: desprendimento de O_2 sobre a platina: $H_2O = 1/2 O_2 + 2H^+ + 2e$, cujo potencial é +1,229V.

E_r é igual, portanto, a $+1,229 - (+0,337) = 0,892V$.

Observa-se, assim, que quando se emprega ânodos insolúveis, a f.e.m. necessária para desencadear o processo deverá ser sempre maior do que quando se usa ânodos solúveis. No caso da célula $Pt | Cu^{2+} \text{aq} | E$ é +0,892V.

1.6.2. REAÇÕES ANÓDICAS

No ânodo, o metal usualmente se dissolve no menor estado estável de oxidação, entretanto, o cation metálico pode formar compostos insolúveis no meio, se o potencial anódico se elevar suficientemente (*) tornando-se passivo. Neste estado, apesar de conduzir a corrente elétrica, não se verifica a corrosão anódica, porque não há acesso da solução ao ânodo. A única reação possível passa a ser então a oxidação da água.



Como consequência desta reação, baixa a concentração de íons metálicos na solução e aumenta a sua acidez. O fenômeno de passividade anódica pode se verificar quando o potencial do ânodo ultrapassa o potencial de estabilidade da água, que é função do pH: $E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$. Entretanto, as reações de descarga do oxigênio são acompanhadas, em geral, de elevado sobrepotencial que varia conforme o metal e a solução em que se realizam.

O fenômeno de passividade anódica pode ser observado em solução ácida de níquel, quando a concentração de íons cloretos fica muito reduzida. Em ânodos insolúveis, como é o caso do ânodo de chumbo em solução de ácido crômico, forma-se normalmente um filme de PbO_2 que passiva o chumbo.

A corrosão anódica, mesmo dos metais mais puros, não é uniforme. Em geral, verifica-se uma velocidade maior de ataque intergranular, levando a destacar partículas metálicas do ânodo, que ficam em suspensão na solução, produzindo no eletrodepósito nódulos ou arborescências. Por isso, na prática da eletrodeposição, empregam-se sacos ou diafragmas para confinar os ânodos, ou filtração contínua para evitar os efeitos descritos.

Em certas soluções, os ânodos sofrem ataque químico durante o período em que não estão em operação. Este efeito, às vezes é desejável para compensar as perdas de íon metálico

(*) Através dos diagramas de Pourbaix, pode-se saber qual o tipo de óxido formado em função do pH. Entretanto, para outros tipos de produtos químicos insolúveis, estes diagramas não fornecem indicações.

por arrastamento da solução. O ataque químico depende do tipo da solução e, em geral, da sua concentração em íons com propriedades complexantes ou quelantes. Assim, em soluções contendo cianetos, a concentração do "cianeto livre" ou "cianeto titulável", usualmente é uma medida da agressividade da solução aos ânodos.

Quando a eficiência anódica é bem maior que a catódica, verifica-se uma tendência a aumentar a concentração de íons metálicos na solução, desequilibrando a sua composição ou provocando a cristalização de sais metálicos, que são efeitos indesejáveis. É comum, neste caso, tentar reduzir-se a concentração do íon metálico através do emprego de ânodos insolúveis. Entretanto, esta prática não tem sentido se os ânodos insolúveis estiverem no mesmo potencial dos solúveis, porque o potencial necessário para liberar oxigênio é, pelo menos, 1 V mais elevado. Consequentemente, toda a corrente irá fluir dos ânodos solúveis, se não houver passivação dos mesmos, tornando os ânodos insolúveis inoperantes. O recomendável é empregar-se um circuito elétrico separado, com potencial mais elevado, controlável, para os ânodos insolúveis.

1.7. PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS ELETRODEPÓSITOS

1.7.1. INTRODUÇÃO

O propósito de um revestimento metálico é interpor entre o metal base e um determinado meio, uma barreira fina adequada, com propriedades mecânicas e/ou de resistência à corrosão. Entretanto, raramente o revestimento é o único responsável por uma boa performance, pois os seus poros e descontinuidades permitem um contato entre o metal base e o meio, e, então, efeitos galvânicos podem se fazer sentir.

De uma maneira geral, a porosidade diminui com a espessura do eletrodepósito.

Evidentemente, a uniformidade da camada é um fator fundamental. Por isso, todas as especificações sobre eletrodepósitos falam em "espessura mínima".

As propriedades físicas e mecânicas dos eletrodepósitos dependem das características de sua estrutura. Os eletrodepósitos são cristalinos, da mesma maneira que os metais trabalhados, isto é, são formados de células unitárias que se repetem nas três dimensões. Possuem grãos, regiões com a mesma orientação cristalina, e contornos de grãos. Em geral, cristalizam nos três tipos de reticulados como os metais trabalhados: cúbico de corpo centrado, cúbico de faces centradas e hexagonal compacto.

A eletrocristalização difere marcadamente da solidificação, devido aos seguintes aspectos:

- 1) A eletrocristalização é restringida pelo plano do cátodo, por isso, apresenta grande anisotropia. O crescimento perpendicular é maior do que paralelo ao cátodo, por isso, em casos extremos, como o da prata eletrodepositada a partir de soluções de nitrato de prata e do chumbo eletrodepositado a partir de acetato de chumbo, apresenta cristais em forma de agulhas. Quando esta tendência é menos pronunciada, então o depósito é colunar, como acontece no caso da eletrodeposição de Cu, Pb, Sn, Ni, Cd, etc. a partir de aquo cations.
- 2) Quando a eletrodeposição é a partir de soluções em que o íon metálico está presente como um anion complexo — ex. soluções contendo cianetos, cromo como cromato... — então, os

cristais são submicroscópicos e somente podem ser detectados por raio X ou difração de elétrons. No caso da eletrodeposição do cromo, a partir do ácido crômico, é da ordem de 80 a 140 Å⁰.

- 3) A rugosidade de um eletrodepósito não é, necessariamente, indicativa do seu tamanho de grão. Assim, na eletrodeposição do cobre, a partir de solução ácida de sulfato de cobre em baixa densidade de corrente, obtém-se um eletrodepósito rugoso, constituído de grãos grosseiros. Entretanto, em alta densidade de corrente, obtém-se um eletrodepósito "queimado", também rugoso, cujos nódulos são constituídos de cristais extremamente pequenos.
- 4) Os eletrodepósitos, em geral, possuem inclusões no reticulado e nos contornos de grãos, que afetam marcadamente as suas propriedades.
- 5) Em muitos eletrodepósitos, as faces são orientadas preferencialmente, e a sua orientação depende da composição da solução empregada na eletrodeposição. Assim, no cobre eletrodepositado, a partir de soluções ácidas de sulfato ou fluoborato, a orientação preferencial é a 111 e na de cianeto, a alta temperatura, é o 200.

Em geral, os eletrodepósitos aceitáveis possuem tamanho de grão muito pequeno, entre 80 e 100 Å⁰, muito menores do que aqueles que se obtém em metais trabalhados. Além disso, quanto menor o tamanho de grão, maior a percentagem de material de contorno de grão.

Tamanho muito pequeno de grão, percentagem elevada de material de contorno de grão, muitas inclusões nos grãos e em seus contornos, e marcada anisotropia, são os principais fatores responsáveis pelas diferenças de propriedades entre os metais eletrodepositados e os metais trabalhados.

É possível também, através da eletrodeposição, obter-se metais em certas formas alotrópicas a temperatura ambiente, o que não se consegue pelas técnicas tradicionais. O manganês, por exemplo, pode ser eletrodepositado na forma gama, com estrutura cúbica, possuindo alta ductilidade. Infelizmente, o metal sofre transformações alotrópicas, evoluindo para uma forma estável a temperatura ambiente, que tem muito pouca ductilidade.

Ligas também podem ser obtidas por eletrodeposição. Do estudo dos seus diagramas de equilíbrio pode-se, para uma determinada composição, prever as fases que serão obtidas. Em geral, verificam-se as previsões. Entretanto, as exceções são muitas e difíceis de explicar. Assim, no sistema Ni-Sn, o composto intermetálico NiSn, aparece no eletrodepósito, mas está ausente na liga trabalhada.

Muitas ligas são frequentemente eletrodepositadas como soluções super-saturadas e, por aquecimento, se transformam em duas fases. Como exemplos, tem-se certas ligas Co-Cu, Ni-Ag e Ag-Zn.

Pela experiência, sabe-se que metais possuindo grãos grandes são dúteis, pouco duros e resistentes, enquanto metais com grãos pequenos são duros, resistentes e quebradiços. Estas generalizações, entretanto, podem ter inúmeras exceções. Assim, níquel eletrodepositado a partir de soluções contendo diferentes aditivos para brilho pode variar a sua resistência à tração de 70 a 158 kg/mm²; sem aditivos, o eletrodepósito é constituído de grãos grandes, a sua resistência à tração é ao redor de 53 kg/mm² e varia muito pouco.

1.7.2. ADESÃO

Não há uma justificativa aceitável para dividir forças interatômicas ou intermoleculares em forças físicas ou químicas; é mais razoável admitir que todas são químicas em sua natureza. Admite-se que a magnitude de uma força aumenta com decréscimo da distância sob a qual atua. Por isso, as maiores forças atuam no átomo, a seguir, em magnitude, entre átomos na molécula, comumente denominadas forças atômicas, de valência ou forças químicas. Menores que as anteriores, são as forças moleculares ou de coesão. Finalmente, de menor grandeza entre as citadas, estão as entre moléculas diferentes, denominadas forças de adesão.

No reticulado cristalino dos metais somente existem átomos, por isso, todas as forças envolvidas, incluindo as de superfície, são pela sua natureza atômicas ou químicas. Desta maneira, a adesão dependerá de quão íntimo for o contato entre os átomos do substrato e do metal eletrodepositado. Em alguns casos, este contato pode ser de tal natureza que as forças de adesão sobrepujem as de coesão. Isto significa que o fator mais

importante em uma ligação perfeita é um substrato limpo. Entretanto, isto não significa que a superfície do substrato deva ser "absolutamente" limpa, pois sendo as forças de adesão muito ativas, são capazes de deslocar material adsorvido ou mesmo reduzir, quando há desprendimento de H_2 , películas muito finas de óxidos.

A adesão é quantificada através de ensaios "como uma força capaz de separar um eletrodepósito de um substrato, independente se a fratura ocorre na interface ou em outra região". Analisada sob este aspecto, que é o tecnológico, a adesão depende do processo de preparação do substrato (*), do tipo de ensaio de adesão (**), empregado, da resistência mecânica do substrato, e do metal eletrodepositado.

O quadro 1.7.2-1 mostra valores de ensaios de adesão do níquel sobre diferentes metais, sob condições específicas.

QUADRO 1.7.2-1.

Metal	Condição	Adesão em kg/mm^2	Local da fratura
Aço doce	Laminado	44,1	Aço
Cobre	Extrudado	29,1	Cobre
Latão 70:30	Extrudado	37,1	Latão
Alumínio	Extrudado	5,6	Alumínio
Estanho	Filme fundido	2,8	Estanho
Chumbo	Filme eletrodepositado sobre aço	1,7	Chumbo

Este quadro mostra que, nos exemplos citados, as forças de adesão são maiores que as de coesão.

Como as forças de adesão são atômicas, a ligação mais perfeita se obtém quando os átomos do eletrodepósito conseguem continuar o modelo de reticulado da superfície do substrato. Poderia-se dizer que a adesão é perfeita quando atuam as

(*) Assim, no polimento mecânico é criada uma região tensionada de aproximadamente 1 micron de profundidade, denominada região de Beilby, que compromete a adesão.

(**) Testes que envolvem deformação do substrato são influenciados pelas suas propriedades mecânicas.

"forças de cristalização" (*). Por isso, o eletropolimento, que é capaz de revelar a verdadeira estrutura metalográfica de um metal, é o processo ideal de preparação de superfícies metálicas para a eletrodeposição.

Na tecnologia de eletrodeposição, dois aspectos são especialmente cuidados, para se obter boa adesão:

- 1) limpeza adequada da superfície metálica;
- 2) um leve ataque, com a finalidade de obter uma microrugosidade uniforme e, assim, aumentar o interface de contato. Este tipo de tratamento é crítico em eletrodepósitos altamente tensionados, especialmente quando se aplica camadas espessas, como é o caso do chamado "cromo duro".

1.7.3. DEPOSIÇÃO POR DESLOCAMENTO

Quando um metal é imerso em uma solução contendo somente os seus íons desenvolve rapidamente um potencial reversível, que é mais negativo quanto menor for a atividade dos seus íons. Quando na solução, os íons metálicos existentes são diferentes dos seus, o potencial que se desenvolve é irreversível. Se o metal imerso é mais ativo que o metal cujos íons existem em solução, então, "é possível" que se verifique uma reação de deslocamento. Para que esta reação se verifique efetivamente, é necessário que a meia pilha dos íons em solução possua um potencial reversível mais nobre do que aquele que o metal imerso desenvolve na solução.

Assim, ao imergir-se uma peça de aço doce (**) em uma solução alcalina contendo cianetos, empregada na eletrodeposição de cobre, não se verificará reação de deslocamento. Entretanto, se a imersão for feita em uma solução ácida de sulfato de cobre, verifica-se reação de deslocamento. Analisando-se estas situações, sob o aspecto termodinâmico, tem-se:

(*) Deve-se levar em consideração que as forças de atração máximas são específicas para cada par de metais e que, portanto, os seus parâmetros cristalinos as influenciam.

(**) Admitiu-se, para efeito de cálculo, que o potencial do aço doce seja igual ao do elemento ferro.

1) Solução alcalina

Aplicando a equação de Nernst, tem-se:

$$-0,44 < +0,521 + \frac{0,059}{1} \log a_{\text{Cu}^{+}} , \quad a_{\text{Cu}^{+}} > 10^{-16,3}$$

Para se verificar a reação de deslocamento a $a_{\text{Cu}^{+}}$ deve ser maior que $10^{-16,3}$ g.ion/l. Entretanto, quando complexado pelo CN^{-} a $a_{\text{Cu}^{+}}$ é $\sim 10^{-20}$; isto explica porque não se verifica a reação de deslocamento.

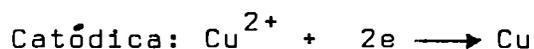
2) Solução ácida

Admita-se uma solução de CuSO_4 M.



Observa-se que o potencial de meia pilha de cobre é bem mais nobre que o do ferro e, portanto, se verifica a reação de deslocamento.

Reduzindo a concentração da solução para 0,01M, o novo potencial será +0,278 V, ainda muito nobre e, por isso, a reação de deslocamento continuará se realizando. As reações de deslocamento tem um mecanismo eletroquímico e, por isso, são divididas em duas reações parciais, independentes e que ocorrem simultaneamente. No caso do cobre:



As duas reações se verificam sobre a peça de aço, que se recobre rapidamente de uma película esponjosa de cobre, não aderente; a reação cessa quando a superfície está inteiramente cobreada. Tem-se, então, um potencial de equilíbrio entre o cobre e os seus íons. A força propulsora do processo é a diferença de potencial das reações catódicas e anódicas. Como esta diferença é grande — para CuSO_4 M : $0,337 - (-0,44) = 0,777 \text{ V}$ — e a transferência de elétrons é feita pelo ferro, em curto circuito, a densidade de corrente alcançada aproxima-se do i_L da reação catódica de descarga de cobre e, portanto, o tipo de depósito (*) obtido é o denominado "queimado", que é pouco aderente.

(*) Utilizou-se o termo "depósito" para diferenciar de eletrodepósito, que é obtido quando se aplica uma f.e.m. externa.

Pode-se limitar a densidade de corrente do processo reduzindo a sua diferença de potencial. Isto se consegue, reduzindo a atividade do íon metálico em solução, através do efeito de "quelação". Adicionando um quelante à solução de sulfato de cobre, em concentração adequada, consegue-se depósitos de cobre semi-abrilhante e aderente. Os depósitos obtidos por deslocamento são de espessura limitada, raramente excedem 10 microns para os compactos — estanho sobre alumínio é da ordem de 5 microns (2) — enquanto para depósitos esponjosos e não aderentes, como é o caso do cobre sobre zinco, podem alcançar maiores espessuras.

Como a maior parte dos depósitos obtidos por deslocamento não são aderentes, deve-se evitá-los como base para eletrodepósitos. Por isso, não se eletroposita cobre, a partir de soluções ácidas, sobre ferro e suas ligas; aplica-se previamente um eletrodepósito de cobre, empregando uma solução alcalina contendo cianetos.

Quando as diferenças de potencial entre o substrato e a solução é pequena, como é o caso da solução do níquel ácido tipo Watt e o ferro e suas ligas, basta introduzir o cátodo na solução com a corrente ligada para evitar reações de deslocamento.

As reações de deslocamento tem aplicação em eletrodeposição na purificação de soluções contaminadas com íons metálicos mais nobres. Assim, na solução alcalina para a eletrodeposição de zinco, emprega-se pó de zinco para eliminar, por deslocamento, contaminações de cobre e níquel.

1.7.4. ESPESSURA

Eletrodeposição é provavelmente o método mais eficiente para depositar metais em uma espessura controlada sobre uma superfície equipotencial. A espessura aplicada é função do material metálico a ser protegido, das características do meio, do tipo de revestimento e de aspectos econômicos.

No quadro 1.7.4-1 são apresentadas as espessuras mínimas de eletrodepósitos, usualmente aplicadas.

As espessuras referem-se à áreas significativas (*), em outras áreas, pode-se tolerar espessuras menores.

Em eletrodepósitos anódicos ao substrato, quanto mais espessa a camada, maior o tempo de proteção de sacrifício. Nos catódicos ao substrato, a espessura do revestimento aumenta a resistência à corrosão, porque os poros são mais longos dificultando o processo corrosivo.

Existem diversos métodos para se determinar a espessura de camada, que podem ser reunidos em dois grandes grupos: destrutivos e não destrutivos.

Os principais métodos destrutivos são por microscopia, ataque químico ou eletroquímico. Por microscopia, o espécimen é inutilizado ao ser cortado o corpo de provas, que inclui substrato e revestimento; é montado de acordo com as técnicas metalográficas usuais, para ser medido ao microscópio com o auxílio de um "vernier". Nos métodos químicos e eletroquímicos, uma área determinada do revestimento é solubilizada por um reativo seletivo. No método químico, o teor de metal solubilizado é determinado por análises química ou instrumental e os resultados expressos em espessura de camada. No método eletroquímico, o reativo também é seletivo e, quando a dissolução alcança o metal base, verifica-se uma variação de potencial, que aciona um dispositivo que interrompe o processo, anotando o tempo; curvas de espessura de camada-tempo de ataque fornecem o valor da espessura. Os principais métodos não destrutivos empregados são:

- a) Magnéticos: Força de atração e Relutância;
- b) Correntes parasitas;
- c) Raios Beta.

Os métodos magnéticos somente podem ser aplicados para medir camadas eletrodepositadas sobre substratos magnéticos. O primeiro destes métodos é baseado na força de atração entre um magneto e o substrato, que diminui com a espessura da camada; um dispositivo com mola ou solenoide destaca o magneto da amostra.

(*) Considera-se como áreas significativas, aquelas que devem ser efetivamente protegidas contra a corrosão, abrasão, etc.

No segundo método, dois polos de um magneto são colocados sobre a superfície da amostra; a relutância do circuito magnético é função da espessura da camada.

No método por correntes dispersas (eddy-currents), emprega-se um sensor contendo uma bobina na qual passa uma corrente de alta frequência. O sensor é contactado com a amostra, e o seu campo magnético induz correntes dispersas que penetram muito pouco no substrato. O campo magnético das correntes dispersas modifica a impedância da bobina, e esta variação é medida em um circuito adequado. Se a condutividade elétrica do revestimento é diferente daquela do substrato, então, a magnitude das correntes dispersas e da impedância da bobina variam com a espessura do revestimento.

O método empregando raios beta é baseado no seguinte princípio: uma fonte radioativa Sr-90 ou Co-60 emite raios beta que, entrando no revestimento, colidem com seus átomos, e são refletidos para a fonte onde a sua intensidade é medida por um detector. Esta intensidade é função da espessura do revestimento, desde que o número atômico do metal do revestimento seja suficientemente diferente daquele do substrato.

Os métodos não destrutivos tem uma série de vantagens sobre os destrutivos, entre elas a simplicidade e rapidez de operação. A precisão de medidas é de $\pm 5\%$ e a reprodutibilidade, em geral, é maior que $\pm 5\%$.

QUADRO 1.7.4-1.

METAIS E LIGAS COMUMENTE ELETRODEPOSITADAS

Metal ou Liga	Principais Aplicações	Espessura mínima em microns		
		Condições Severas	Condições Moderadas	Condições Suaves
Latão	Decoração	-	-	7,6
Cádmio	Decoração e proteção; atmosfera marítima e equipamento elétrico.	10,2	7,6	5,1
Cromo	Decoração sobre níquel.	0,25	0,25	0,25
Cobre	Base para níquel no aço e zamac. Base para Sn-Ni sobre aço. Base para coloração.	7,6 12,7 -	7,6 12,7 -	7,6 12,7 7,6
Ouro	Decoração	-	-	2,5
Níquel	Decoração e proteção do aço. Para aço sobre 7,6 microns de cobre. Decoração e proteção de cobre e ligas. Decoração e proteção de zamac, sobre 7,6 microns de cobre.	30,5 25,4 15,2 25,4	20,3 15,2 7,6 15,2	10,2 10,2 7,6 7,6
Ródio	Proteção da Prata contra a oxidação para resistência ao desgaste.	-	-	2,5
Prata	Decoração de artigos domésticos.	15,0	à	31,8
Especulum (Ni-Cu)	Decoração de aço. Decoração de cobre e ligas.	- -	25,4 12,7	- 7,6
Estanho	Proteção de aço (utensílio de cozinha). Proteção de metais não ferrosos; soldabilidade.	30,5 30,5	20,3 7,6	5,1 7,6
Estanho-Níquel	Decoração e proteção sobre 12,7 microns de cobre. Decoração de cobre e ligas.	30,5 15,2	20,3 7,6	10,2 7,6
Estanho-Zinco	Decoração e proteção de aço.	12,7	12,7	12,7
Zinco	Proteção do aço; decoração laqueando para manter o brilho.	25,4	7,6	5,1

1.7.5. RESISTÊNCIA E DUTILIDADE

A resistência à tração e à ductilidade são importantes nos eletrodepósitos, pelo menos em dois tipos de aplicações:

- a) Na resistência à corrosão de eletrodepósitos em exteriores, um mecanismo que frequentemente atua é o do trincamento devido a corrosão-tensão. A resistência e, especialmente, a ductilidade são propriedades fundamentais no eletrodepósito para freiar este mecanismo.
- b) Tiras ou fios eletrodepositados, geralmente, sofrem operações subsequentes de conformação muito severas. Nestes casos também a resistência e a ductilidade são fatores importantes.

A resistência à tração em eletrodepósitos varia em uma faixa ampla, dependendo da composição da solução e das condições operacionais. Em geral, os metais eletrodepositados em relação aos metais trabalhados, em igualdade de pureza, possuem uma resistência duas a três vezes maior. Assim, no cobalto, obtido a partir da solução tipo sulfato-cloreto, a resistência à tração pode variar de 54 a 121 kg/mm², enquanto no cobalto recozido, a resistência é de apenas 26 kg/mm².

O quadro 1.7.5-1 mostra valores de resistência à tração e de alongação para diversos metais eletrodepositados ou trabalhados.

QUADRO 1.7.5-1.

Metal	Tipo de solução	Eletrodepositado		Solidificado, recozido e trabalhado	
		Resistência à tração kg/mm ²	Elongação %	Resistência à tração kg/mm ²	Elongação %
Cromo	Ácido crômico	10 - 56	0,1	8,4	0
Cobalto	Sulfato-cloreto	54 - 121	1	26	-
Cobre	Cianeto, fluorborato ou sulfato	18 - 66	3 - 35	35	45
Ouro	Cianeto, cianeto-citrato	12,7 - 21,2	22 - 45	13,5	45
Chumbo	Fluorborato	1,4 - 1,6	50 - 53	1,85 - 2,1	42 - 50
Níquel	Sulfato-cloreto	35 - 107	5 - 35	32,2	30
Prata	Cianeto	24 - 34	12 - 19	16 - 19	50 - 55

O tamanho de grão é a principal razão deste comportamento. Não se consegue, através de tratamento mecânico, tamanho de grão tão pequeno quanto ao obtido por eletrodeposição. Entretanto, em geral, a resistência de eletrodepósitos de grão grosseiro, que tem uma estrutura colunar, é menor que aquela de grãos grandes, em metais trabalhados. Por isso, deve-se evitar em eletrodeposição, condições que levam a formação de grãos colunares.

Quanto a ductilidade dos eletrodepósitos, varia em uma faixa ampla e não guarda uma relação com a resistência à tração, como normalmente acontece em materiais metálicos trabalhados.

O quadro 1.7.5:2, que apresenta valores de dureza, resistência e ductilidade para o zinco, confirma esta assertiva.

QUADRO 1.7.5:2.

Material	Dureza Knoop 400 g de carga	Resistência à tração kg/mm ²	Dutibilidade %
Eletrodepositado (8 amostras)	35 - 67	4,9 - 11,2	1 - 2
Eletrodepositado (4 amostras)	36 - 42	6,3 - 10,5	12 - 51
Zinco laminado	55	21,8	10
Zinco recozido	47	9,1	32

Observa-se que as duas séries, de 8 a 4 amostras, possuem resistências à tração dentro da mesma faixa, porém as ductilidades variam amplamente. As soluções empregadas tem a mesma composição (*) quanto aos macro-constituintes. Entretanto, a segunda série de amostras foi tratada com KMnO_4 que é um forte oxidante, portanto, alguma transformação nos constituintes da solução, provavelmente nos seus produtos orgânicos, foi responsável por essa modificação profunda.

(*) Foram preparadas amostras de 0,762 mm de espessura. A solução empregada foi do tipo sulfato ácido, contendo licorite para refinar os grãos. As condições operacionais foram: pH 2,5 a 4,0; temperatura 25 a 40°C; densidade de corrente 1,5 amp/dm². Referência 15.

1.7.6. DUREZA

Apesar de haver muitas exceções, em geral, a resistência à tração e a dureza variam no mesmo sentido em eletrodepósitos. É comum associar-se dureza com resistência ao desgaste ou à abrasão. As discrepâncias encontradas podem ser atribuídas a fatores suplementares, como resistência à fricção e à escoriação (galling), e a defeitos estruturais.

Existe muita discrepância nos dados apresentados na literatura técnica sobre dureza, seja por diferenças de métodos empregados, de cargas utilizadas ou por conversões impraticáveis.

Apesar disso, valores de dureza são úteis na avaliação de ligas eletrodepositadas, pois indicam possíveis variações na composição ou na estrutura.

A microdureza dos metais eletrodepositados, varia em uma faixa muito ampla, em geral, são mais duros que os metais trabalhados correspondentes.

A figura 1.7.6.-1 mostra as durezas típicas de alguns metais eletrodepositados, comparando-as com as de metais trabalhados.

É importante salientar, entretanto, que a composição da solução e condições operacionais exercem profundas influências na dureza.

1.7.7. TENSÃO

Distorções nos reticulados cristalinos causam altas tensões nos eletrodepósitos. Altas tensões internas são indesejáveis, porque reduzem a resistência às solicitações mecânicas em serviço, à fadiga, e podem provocar empenamentos e variações dimensionais. Estas considerações são importantes para eletrodepósitos espessos, aplicados com finalidades estruturais. Altas tensões reduzem a resistência à corrosão dos eletrodepósitos, por isso, nas aplicações usuais, com finalidades decorativas e/ou de resistência à corrosão, também são nocivas.

Tensões em eletrodepósitos variam em uma faixa muito ampla, conforme pode-se observar no quadro 1.7.7-1. .

QUADRO 1.7.7-1.

Metal	Variação da Tensão(*) (kg/mm ²)
Cádmio	-0,35 a 2,1
Cobre	-4,2 a 5,5
Duro	-0,6 a 1,1
Chumbo	-2,8 a 0,2
Prata	1,5 a 2,5
Zinco	-0,7 a 9,0
Níquel	-10 a 85
Cromo	-80 a 110

(*) Valores negativos referem-se às tensões de compressão, enquanto os positivos às de tração.

Dos metais eletrodepositados, o cromo é aquele que apresenta maior faixa de variação de tensões. Para eletrodepósitos com espessura menor que 1 micron, pode apresentar tensões de compressão de até 80 kg/mm², enquanto em eletrodepósitos obtidos a 60-70°C, com espessura maior que 25 microns, pode alcançar tensões de tração de 110 kg/mm². Elevando a temperatura para 75-90°C, as tensões de tração são reduzidas para valores abaixo de 4,2 kg/mm².

Tensões em cromo, níquel e outros eletrodepósitos, são reduzidas quando a espessura aumenta e, usualmente, alcançam um valor de equilíbrio ao redor de 30 microns.

Eletrodepósitos altamente tensionados, como os de cromo e ródio, usualmente aliviam as suas tensões por trincamento. O grau de trincamento varia com a composição da solução e as condições operacionais.

1.7.8. BRILHO E ESTRUTURA (17)

Superfícies brilhantes possuem alta reflexão especular e baixa reflexão difusa. Para que uma superfície tenha alta reflexão especular, é necessário que seja lisa, isto é, que não tenha protuberâncias ou reentrâncias maiores que 0,15 microns. Este valor, que é próximo ao do comprimento de onda da luz visível, foi selecionado, porque, nos eletrodepósitos de

níquel brilhante, os seus desvios são menores.

Percentagens de rugosidade ou de desvios do plano, maiores que 0,15 microns, definem superfícies foscas, semi-brilhantes ou quase brilhantes.

Superfícies com 90% ou mais de rugosidades

A superfície é áspera, os grãos são grandes e ligados por planos inclinados, menos de 10% da superfície está no plano. O aspecto é fosco ou de baixo brilho.

Superfícies com 60 a 90% de rugosidades

A superfície é mais lisa que a anterior, porque houve um decréscimo na altura das protuberâncias e na profundidade das reentrâncias. O aspecto é semi-brilhante.

Superfícies com 10 a 30% de rugosidades

A superfície é quase brilhante; o eletrodepósito tem uma aparência leitosa devido a presença de frestas na sua superfície, cujas profundidades são maiores que o comprimento de onda da luz visível. Má distribuição, ou excesso de aditivos de brilho, são causas apontadas na produção deste efeito. Na cromagem, relações não otimizadas entre concentração de CrO_3 , temperatura e densidade de corrente, podem produzir eletrodepósitos leitosos.

Quando as frestas são profundas, as regiões entre elas são montículos arredondados, resultando, assim, que uma percentagem muito pequena da superfície fica no plano. Eletrodepósitos deste tipo, apesar de formados por grãos pequenos, não são brilhantes, portanto, tamanho de grão e brilho não estão necessariamente relacionados.

Industrialmente, é muito difícil se obter eletrodepósitos brilhantes quando a sua estrutura é formada de cristais grandes. Cristais pequenos, com a diferença de altura entre os seus centros e as bordas menor que o comprimento de onda da luz visível, e sem frestas entre eles, são as características físicas usuais dos eletrodepósitos brilhantes.

1.7.9. DANO PELO HIDROGÊNIO

Na decapagem e ativação com ácidos, no desengraxe e letrólito catódico — que são processos preparatórios à eletro-

deposição, frequentemente empregados — e na eletrodeposição, quando a eficiência catódica é menor que 100%, verifica-se desprendimento de hidrogênio sobre os cátodos. O hidrogênio atômico, gerado em qualquer um destes processos, devido ao seu pequeno diâmetro, é capaz de difundir, através do reticulado metálico, acumulando-se em determinadas regiões e provocando o que se denomina genericamente de "dano pelo hidrogênio". Este dano pode se manifestar de três maneiras:

1) Empolamento

O hidrogênio atômico difunde através do reticulado e se acumula em vazios, passando a forma molecular, que, devido ao seu diâmetro, não pode mais difundir. A pressão de equilíbrio entre o hidrogênio atômico e o molecular é de algumas centenas de atmosferas. Por isso, o acúmulo de hidrogênio, nestes locais, pode gerar pressões capazes de fazer escoar o material metálico; a presença de empolas na superfície metálica determina os locais onde verificou-se este escoamento.

2) Bolhas e descascamento

Quando o eletrodepósito não possui suficiente adesão ao substrato, o hidrogênio, que se acumula em microvazios na interface, pode destacar o eletrodepósito, produzindo bolhas e, em casos extremos, o seu descascamento total.

3) Fragilização

Há controvérsias sobre o seu mecanismo. Uma das explicações é que, como toda a estrutura metálica possui trincas no seu interior ou na sua superfície, o hidrogênio atômico difundido através do reticulado seria adsorvido pelas superfícies da trinca, reduzindo a sua tensão interfacial, ao mesmo tempo que é solubilizado significativamente na região plástica do vértice da trinca, aumentando, desta maneira, a suscetibilidade do material a esforços aplicados. Quando são aplicados esforços mecânicos, é acionado um mecanismo que leva ao trincamento progressivo do material e que culmina em uma fratura do tipo frágil.

O ataque pelo hidrogênio se manifesta mais em processos de decapagem ácida e na eletrodeposição com eletrólitos contendo

cianetos (*). Metais relativamente impermeáveis ao hidrogênio, como zinco e cádmio, quando recobrimo aço de alto carbono, que foi decapado sem inibidor, têm também agravado o seu problema de fragilização.

Decapagem com inibidores adequados, desengraxe anódico em vez de catódico, e recozimento longo à temperatura mais elevada possível e que não provoque revenimento do material metálico, são as medidas aconselháveis para aços de alta resistência, que são materiais críticos à problemas de fragilização e de falta de adesão em eletrodeposição.

1.7.10. RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Eletrodepósitos podem ser aplicados com quatro finalidades:

1) Decorativa

O eletrodepósito deve conferir à peça metálica um aspecto atraente durante a sua vida útil.

2) Proteção e funcionalidade

O eletrodepósito, além de proteger, deve induzir ou melhorar propriedades do metal base como: condutividade elétrica, soldabilidade, reflectância, etc.

3) Proteção

O eletrodepósito deve proteger o metal base sem preocupação com o aspecto decorativo.

4) Diversas

O eletrodepósito pode conferir ou melhorar no metal base as mais diversas propriedades — condutividade elétrica, resistência à abrasão, coeficiente de atrito, etc. — dependendo da aplicação, "recuperar" peças desgastadas ou mesmo fabricar peças (eletroconformação), sem preocupações quanto aos aspectos decorativos e de proteção.

(*) Cianetos e certas outras substâncias parecem reduzir a velocidade de formação de hidrogênio molecular, aumentando, desta maneira, o tempo de contato do hidrogênio atômico com a superfície metálica.

Analisar-se-á, neste ítem, os aspectos fundamentais da resistência à corrosão dos eletrodepósitos.

O valor protetor de um eletrodepósito é a medida da sua habilidade em proteger o metal base da corrosão. Isto depende de diversos fatores interrelacionados como:

- a) Características do meio ao qual o metal base protegido pelo eletrodepósito está exposto;
- b) Resistência à corrosão do eletrodepósito e do metal base ao meio;
- c) Espessura e porosidade do eletrodepósito;
- d) Características do par metal base-eletrodepósito no meio.

A atmosfera é o meio em que geralmente os eletrodepósitos são expostos. As características corrosivas da atmosfera podem variar amplamente, dependendo de condições climáticas e da presença e concentração de certos contaminantes. Por isso, costuma-se dividir as atmosferas, para o estudo da corrosão, primariamente em: exteriores e interiores.

As exteriores são por sua vez divididas em: industrial ou urbana, marítima, tropical e rural. A atmosfera industrial, em geral, é a mais agressiva devido a presença de gases de enxofre, fuligem e poeira. Em ordem decrescente de agressividade, tem-se a atmosfera marítima, devido a presença de cloretos; segue-se a tropical, por causa da alta umidade relativa. Quanto as interiores, geralmente são menos agressivas, salvo em locais de alta umidade relativa.

Seja qual for o eletrodepósito aplicado, a corrosão atua através de porosidades e de descontinuidades do revestimento. Quanto ao mecanismo atuante, pode-se dividir os eletrodepósitos em dois grandes grupos:

a) Anódicos ao metal base

Dos eletrodepósitos aplicados industrialmente sobre os materiais ferrosos, tem-se o zinco e o cádmio. Estes elementos promovem proteção de sacrifício ao metal base, em descontinuidades e porosidades do revestimento, e os seus produtos de corrosão, que são volumosos, atuam também como barreira. O tempo de proteção, por ação de sacrifício, está diretamente relacionado com a espessura aplicada.

b) Catódicos ao metal base

Os outros eletrodepósitos, utilizados industrialmente, comportam-se catodicamente quando aplicados sobre os materiais ferrosos. A corrosão inicia através de porosidades e descon^{tin}uidades e, a princípio, é lenta no metal base, devido ao efeito de barreira (*). Entretanto, uma vez localizada, é a celerada devido ao revestimento eletrodepositado que atua como cátodo. A proteção destes revestimentos depende da sua espessura; acima de 40 a 50 microns, em geral, não existem porosidades, que vão da superfície do eletrodepósito ao metal base.

(*) A corrosão em poros é mais lenta devido a razões geométricas; a resistência elétrica aumenta com o quadrado do raio do poro, e os produtos de corrosão, nos poros, reduzem a área efetiva.

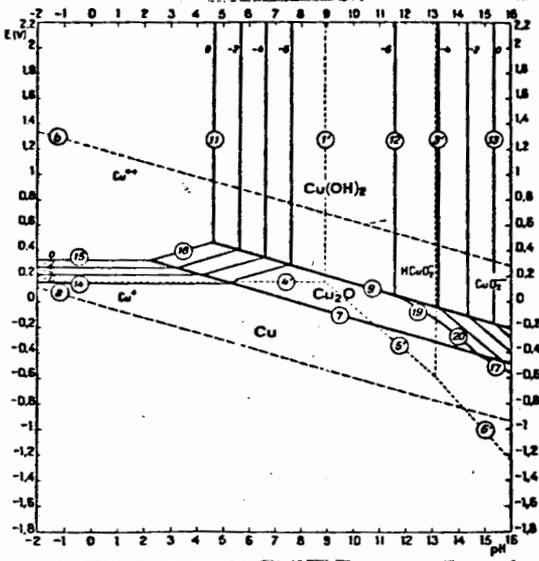


Fig. 1.2.1-1 Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu/H₂O a 25°C (4).

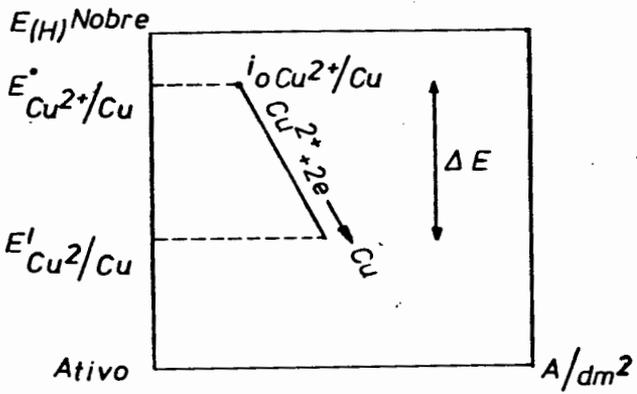


Fig. 1.2.1-2 Curva de Polarização catódica (esquemática) quando $E^{\circ} \rightarrow E'$.

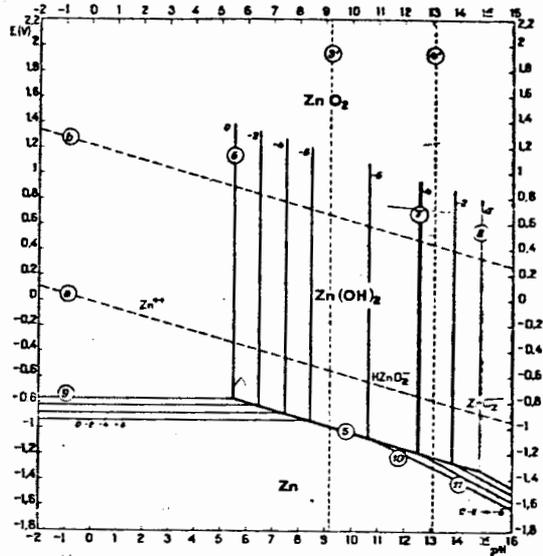


Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn/H₂O a 25°C.

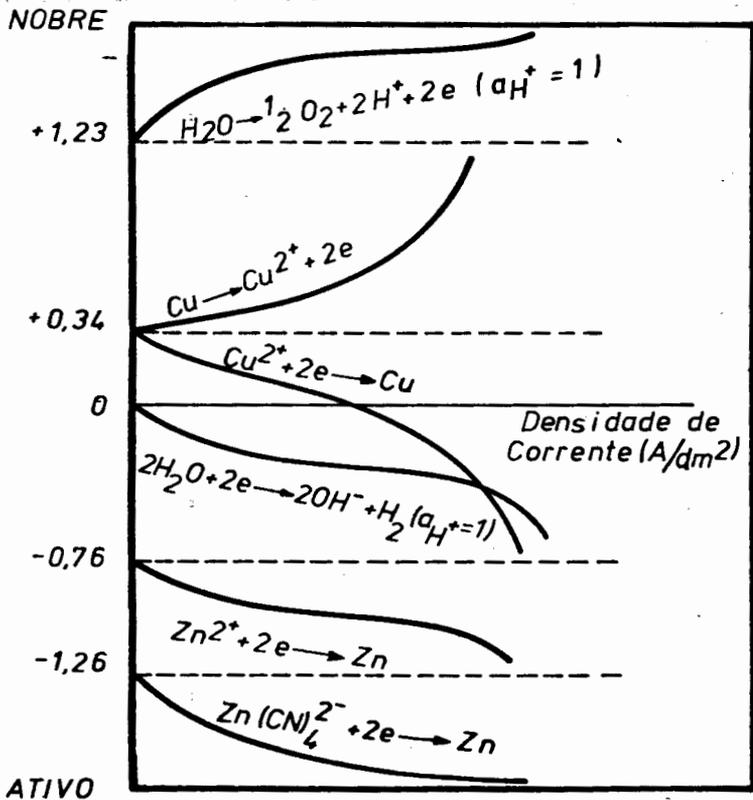


Fig. 1.2.2-1 Curvas de Polarização Catódica (esquemática). (2)

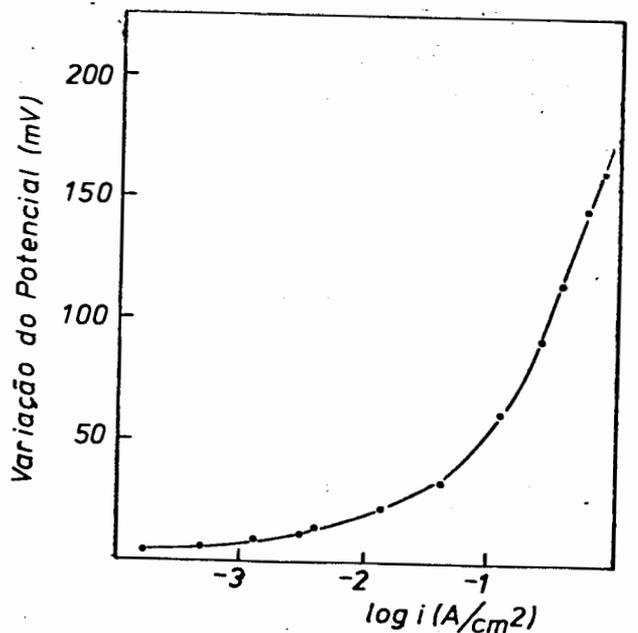


Fig. 1.2.4.1-1 Curva típica de Tafel na eletrodeposição/de cobre sobre um eletrodo policristalino de cobre (8).

FIGURAS

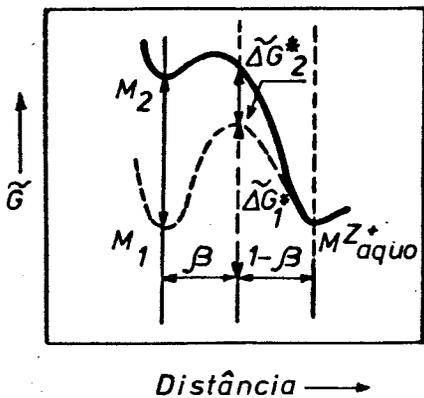


Fig. 1.2.4.2-1 Variação da Energia Livre Eletroquímica com a distância do cátodo (6).

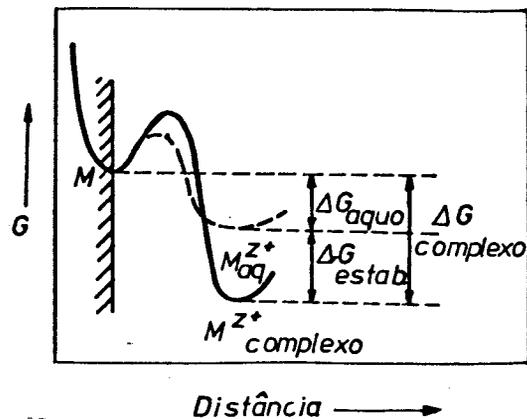


Fig. 1.2.4.2.1-1 Variação da Energia Livre de um cátion metálico (6).

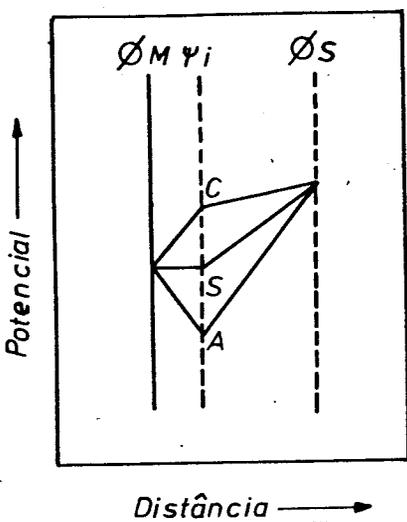


Fig. 1.2.4.2.2-1 Influência de ions adsorvidos (6).

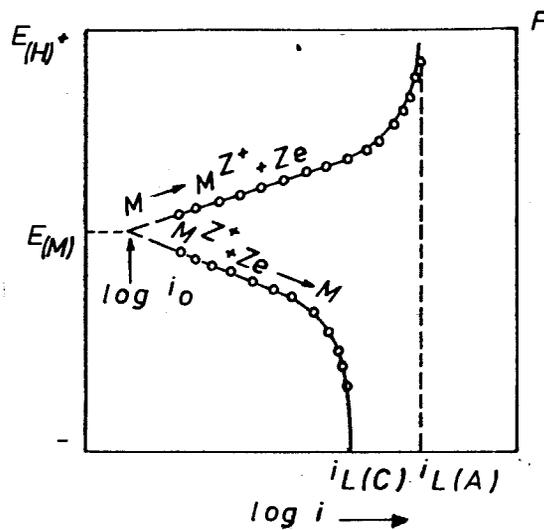


Fig. 1.2.4.5-1 Curvas de Polarização Catódica e Anódica (6).

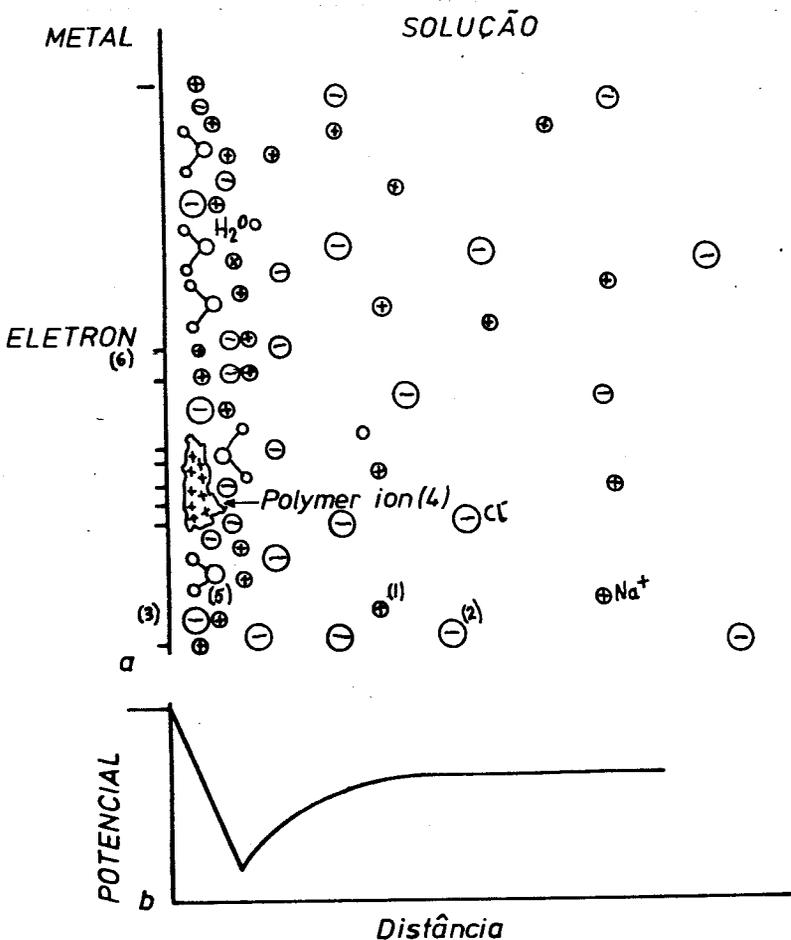


Fig. a) - Distribuição de íons e dipolos na dupla camada. 1) cations; 2) anions; 3) anions especificamente adsorvidos; 4) aditivos adsorvidos; 5) água (dipolos) adsorvidos; 6) eletrons.

Fig. b) - Potencial em função da distância, na dupla camada (8).

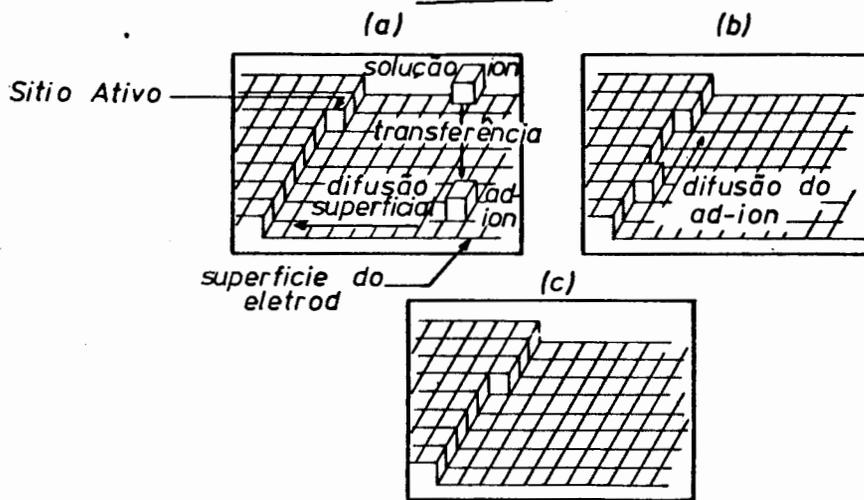


Fig. 1.3.2.2-1 Ilustração do caminho percorrido por um íon metálico na eletrodeposição (8).

Fig. 1.5.3.2-1 Célula de Haring (esquemática).

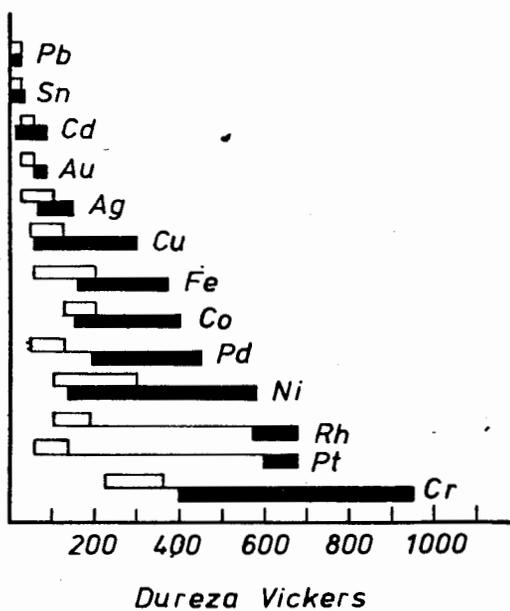
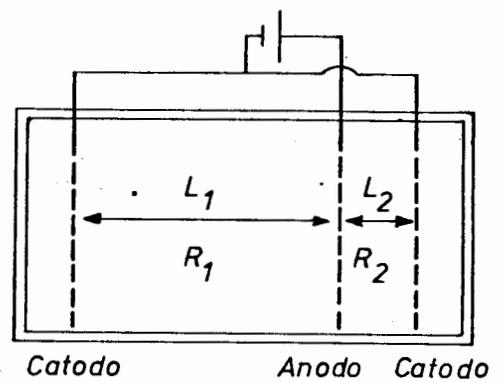


Fig. 1.7.6-1 Durezas típicas de eletrodeposições (5).

□ Recozido ou laminado

■ Eletrodepositado

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MURPHY, J.A. - *Surface Preparation and Finishes for Metals*, Mc Graw Hill, 1971.
2. LOWENHEIM, F.A. - *Modern Electroplating*, John Wiley e Sons, 2.^a Ed., 1968.
3. A.E.S. - *Selection of Electrodeposited Coatings*.
4. POURBAIX, M. - *Atlas D'Équilibres Electrochimiques*, Gauthier Villars, 1963.
5. SHREIR, L.L. - *Corrosion*, Wiley, 2.^o Vol., 1963.
6. WEST, J.M. - *Electrodeposition and Corrosion Processes*, Van Nostrand Reinhold, 2.^a Ed., 1970.
7. A.E.S. - *Research Report, Serial n.^o 41, An Introduction to Fundamental Research on the Mechanism of the Electrodeposition of Metals*.
8. A.E.S. - *Research Report, Serial n.^o 55, On the Mechanism of Metal Electrocrystallization*.
9. BLUM, W. and HOGABOOM, G.B. - *Principles of Electroplating and Electroforming*, Mc Graw-Hill, 3.^a Ed., 1949.
10. A.E.S. - *Research Report, Serial n.^o 30, Effect of Basis Metal Condition on Plating*.
11. OHLWEILER, O.A. - *Introdução à Química Geral*, Ed. Globo, 1967.
12. BRUGGER, R. - *Nickel Plating*, Robert Draper Ltd., 1970.
13. A.E.S. - *Research Report, Serial n.^o 37, Microthrowing Power*.
14. LATIMER, V.M. - *Oxidation Potentials*, 2.^a Ed., Prentice Hall, 1952.
15. SAFRANEK, W.H. - *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys*, Elsevier Publishing, 1974.
16. A.E.S. - *Research Report, Serial n.^o 1, The Adhesion of Electrodeposits*.

...

17. WEIL, R. - *Structure, Brightness and Corrosion Resistance of Electrodeposits, Plating*, Vol. 61, n° 7, 1974.
18. SALAUZE, J. - *Traité de Galvanoplastie*, Dunod, 1950.
19. A.E.S. - *Research Report, Serial n° 38, 44, 48, Influence of the Physical Metallurgy and Mechanical Metallurgy and Mechanical Processing of the Basis Metal on Electroplating*.
20. FORKER, W. - *Cinética Electroquímica*, Eudeba Editorial Universitária de Buenos Aires. Traduzido de *Elektrochemische Kinetik*, Akademie, Verlag, Berlin, 1966.

Capítulo II

ELETRODEPOSIÇÃO DO ZINCO

		Página
2.1.	GENERALIDADES	1
2.1.1.	Introdução	1
2.1.2.	Processos de Recobrimento com Zinco	2
2.1.3.	Histórico da Eletrodeposição do Zinco	2
2.2.	SOLUÇÕES ÁCIDAS	5
2.2.1.	Introdução	5
2.2.2.	Quimismo	7
2.2.3.	Soluções de Sulfato de Zinco	7
2.2.4.	Soluções de Cloreto de Zinco	8
2.2.5.	Soluções de Fluorborato de Zinco	9
2.3.	SOLUÇÕES ALCALINAS	11
2.3.1.	Introdução	11
2.3.2.	Soluções de Pirofosfato de Zinco	12
2.3.3.	Soluções de Hidroxozincato	12
2.3.3.1.	Quimismo	12
2.3.3.2.	Composição das Soluções	13
2.3.4.	Soluções de Cianeto-Hidroxozincato	15
2.3.4.1.	Introdução	15
2.3.4.2.	Quimismo	16
2.3.4.3.	Soluções de Alto-Cianeto	17
2.3.4.4.	Soluções de Médio-Cianeto	19
2.3.4.5.	Soluções de Baixo-Cianeto	20
2.3.4.6.	Superfícies Catódicas	21
2.3.4.6.1.	Introdução	21
2.3.4.6.2.	Preparação de Superfícies	23
2.3.4.6.3.	Reações Catódicas	25
2.3.4.7.	Âodos	26
2.3.4.7.1.	Composição	26
2.3.4.7.2.	Reações Anódicas	28
2.3.4.8.	Impurezas e sua Remoção	29
2.3.4.9.	Eletrodepósitos Brilhantes	35
2.3.5.10.	Tratamentos Posteriores	37
2.3.5.11.	Controle das Soluções	41
2.3.5.12.	Especificações e Ensaio Acelerados de Corrosão	43
2.3.5.13.	Poluição	46
2.3.5.14.	Custo e Desempenho	48

	Página
Figuras	56
Figuras	57
Figuras	58
Figuras	59
Referências Bibliográficas	60

Capítulo II

ELETRODEPOSIÇÃO DO ZINCO

2.1. GENERALIDADES

2.1.1. INTRODUÇÃO

O Zinco é um metal bastante ativo, $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763$, possuindo uma elevada sobrevoltagem para o H_2 — em H_2SO_4 2 N a $16^{\circ}C$ varia de 0,72 V ($0,1 A/dm^2$) a 1,06 V ($10 A/dm^2$) (1). É um metal anfótero, por isso, o seu emprego está restrito a uma faixa de pH próximo da neutralidade, conforme se pode observar na fig. 2.1.1.-1 (2)

Os revestimentos de zinco são empregados, primariamente, na proteção dos ferros fundidos e aços comuns expostos aos meios usuais: atmosferas, águas e solos.

Inicialmente, o aspecto decorativo do zinco era secundário; modernamente, a aplicação de tratamentos posteriores, como cromatização e/ou lacas transparentes, realçou o seu aspecto decorativo e melhorou a sua resistência à corrosão. Em muitos meios, os revestimentos de zinco apresentam uma relação linear com o tempo. Entretanto, a velocidade de corrosão varia com o meio a que está exposto. Assim, em atmosferas rurais, geralmente se forma um filme protetor de carbonato de zinco, de maneira que a velocidade de corrosão é pequena, da ordem de 0,7 microns/ano. Em atmosferas industriais, devido a presença de gases de enxofre, a velocidade é bem mais alta -5,1 microns/ano. Em atmosferas tropicais — temperaturas acima de $30^{\circ}C$ e umidades relativas maiores que 70% — a velocidade de corrosão é intermediária às apresentadas e formam-se produtos de corrosão brancos e volumosos. Para estas condições, tratamentos de cromatização e lacas transparentes são especialmente indicados.

Devido ao seu potencial muito ativo, revestimentos de zinco, protegem catodicamente o metal base; arranhões e falhas no revestimento de até $1 cm^2$ são, desta maneira, protegidos.

2.1.2. PROCESSOS DE RECOBRIMENTO COM ZINCO

Revestimentos de zinco são aplicados industrialmente, em especial em ferros fundidos e aços comuns, por cinco processos principais (3):

1) Galvanização Térmica

Consiste na aplicação de revestimentos com espessura entre 20 e 100 microns, através de imersão em zinco fundido. No interface zinco-ferro forma-se uma liga Fe-Zn de composição variável, mais rica em zinco, a medida que se afasta da interface.

2) Sherardização

Consiste na aplicação de um revestimento de difusão de até 50 microns de espessura, através do tamboreamento do material metálico com pó de zinco e óxido de zinco, aquecidos a 350-400°C.

3) Metalização

Revestimento com espessura, em geral, até 75 microns, obtido pela pulverização de zinco fundido, projetado sob a forma superplástica, sobre a superfície a ser revestida.

4) Metalização a Vácuo

Revestimento, com espessura variável, em geral, alguns microns, obtido pela deposição de zinco sublimado em uma câmara de vácuo aquecida.

5) Eletrodeposição

Que está sendo abordado em detalhes no presente trabalho.

2.1.3. RESUMO HISTÓRICO DA ELETROEPOSIÇÃO DO ZINCO (4)

No século XIX, o ferro e o aço começaram a ser empregados intensivamente e logo foi constatado que o seu enferrujamento era um sério problema.

Em 1829, Dr. John W. Revere, de New York, apresentou no Liceu de História Natural, desta cidade, amostras de pequenas chapas de aço zincado ligadas à madeira, que estiveram imersas em água do mar desde 1827, mostrando a excelente prote

ção que o zinco ofereceu ao aço. As referências de Revere, ao processo empregado para aplicar o zinco, dão a entender que houve eletrodeposição.

Foi em 1800, que Nicholson e Carlisle observaram pela primeira vez a eletrólise da água. A pilha empregada nesta experiência possuía eletrodos de zinco e prata. Pouco depois, Humphry Davy dedicou-se a pesquisa em eletroquímica. Este trabalho foi até fins de 1807 e incluía indicações que um metal poderia ser eletrodepositado sobre outro. O nome do primeiro homem que eletrodepositou o zinco sobre aço não é conhecido, entretanto, a época em que tal fato aconteceu, deve ter sido anterior a 1827, data em que Revere fez referências à proteção oferecida pelo zinco eletrodepositado.

As primeiras patentes sobre eletrodeposição do zinco apareceram em 1852 na Inglaterra. A fonte de corrente eram pilhas eletroquímicas. A primeira solução do tipo zincato-cianeto complexo foi patenteada em 1855, porém, somente adquiriu importância industrial em 1916. Um dos grandes entraves ao desenvolvimento da eletrodeposição nos seus primórdios foram as fontes de corrente elétrica contínua. Naquela época, empregou-se pilhas de Daniel; 6 destas pilhas, colocadas em série-paralelo, eram capazes de fornecer 120 ampères/hora em 10 horas ; corrente elétrica capaz de eletrodepositar apenas 79,4 g de zinco, com 54% de eficiência catódica. Modernamente, um retificador de 2000 A, operando 10 horas, é capaz de eletrodepositar 22 kg de zinco, com 90% de eficiência catódica.

Até o aparecimento do primeiro dínamo prático, ao redor de 1880, houve pouco desenvolvimento na eletrodeposição de zinco. Entretanto, o tipo de dínamo adequado para eletrodeposição deveria ter grande capacidade em ampères, fornecidos sob baixa voltagem, o que somente foi conseguido em mais de 20 anos de pesquisas, aproximadamente. Enquanto as pesquisas no desenvolvimento de um dínamo adequado à eletrodeposição prosseguiam, começaram a aparecer patentes sobre eletrodeposição do zinco na Inglaterra, França, Alemanha e USA. No período de 1880 a 1903 apareceram, nestes países, acima de 49 patentes. Apesar disso, as densidades de corrente catódica não ultrapassavam a 2 A/dm^2 , de maneira que a eletrodeposição era lenta. O pouco conhecimento do processo tornava o seu controle difícil; os eletrodepósitos obtidos eram foscos, não-uniformes e com baixa resistência à corrosão.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Nos primórdios do século XX, houve uma aceleração no processo de crescimento da eletrodeposição do zinco. Novos processos apareceram e cuidados especiais foram tomados para se obter superfícies metálicas limpas e, assim, garantir uma aderência satisfatória.

Em 1905, apareceu o processo Meaker, o primeiro a ter sucesso industrial; empregava uma solução ácida de sulfato de zinco. Em 1932-1933, o processo Taiton, para eletrodepositar zinco em fios de aço, empregava altas densidades de corrente catódica, 100 a 200 A/dm², ânodos insolúveis de Pb-Ag, e a solução era de ZnSO₄, altamente purificada, obtida pelo tratamento com H₂SO₄ de concentrados de minérios de zinco.

O primeiro processo de eletrodeposição do zinco, com largo emprego industrial, foi o processo Herman, desenvolvido na Alemanha. Empregava uma solução de ZnSO₄, ânodos de zinco e densidades de corrente catódica entre 5-10 A/dm².

O processo Hubbell-Weisberg, desenvolvido em 1940, tem como característica, o emprego de ânodos insolúveis de grafite, e a solução é alcalina, obtido por dissolução em NH₄Cl e NH₄OH, do zinco contido na borra da galvanização térmica, no fumo condensado da fundição de latão, etc...

O processo de Zinco Rápido foi desenvolvido nos Estados Unidos da América e emprega como eletrólitos ZnCl₂ e Zn(CH₃COO)₂. As correntes catódicas aplicadas estão entre 4-100 A/dm². Emprega ânodos com adições de alumínio, que evita a dissolução química do zinco na solução.

A eletrodeposição do zinco industrial, como revestimento decorativo, tomou impulso quando, no período de 1937 a 1945, um grupo de pesquisadores da du Pont Corporation — Wernlund C.E., Westbrook L., Hull R.O., Hoffman R., Hoff C. e outros — desenvolveram o processo de zinco brilhante empregando soluções de zincatos-cianetos complexos (5). Na primeira década após a 2.^a Guerra Mundial, este processo e outros, então desenvolvidos, expandiram-se de tal maneira que, modernamente, a eletrodeposição de zinco é um dos processos industriais mais importantes de proteção e decoração de peças de aço comum não polido.

2.2. SOLUÇÕES ÁCIDAS

2.2.1. INTRODUÇÃO

Até 1964, -99% dos eletrodepósitos de zinco decorativo eram obtidos de soluções alcalinas contendo cianetos (5). As soluções ácidas era reservadas para a eletrodeposição em produtos siderúrgicos, como arames, tubos, tiras, etc..., e na obtenção de zinco eletrolítico.

Modernamente, com o desenvolvimento de novos processos que permitem a eletrodeposição brilhante, na Alemanha, onde esses processos foram desenvolvidos, 20 a 25% do zinco decorativo já é obtido a partir de soluções ácidas.

Os processos empregando soluções ácidas, apesar de terem sido os primeiros a serem desenvolvidos, não eram aplicados com finalidades decorativas por duas razões:

- 1º) Baixo "índice de uniformidade de espessuras";
- 2º) Não se obtinha eletrodepósitos brilhantes.

Com o desenvolvimento de soluções ácidas contendo $ZnCl_2$ e NH_4Cl , conseguiu-se obter eletrodepósitos extremamente brilhantes e com um "índice de uniformidade de espessuras" próximo daquele obtido em soluções alcalinas de zincato-cianeto, e com uma propriedade adicional: "nivelamento de eletrodepósito" superior ao obtido em soluções alcalinas.

As soluções ácidas modernas — contendo $ZnCl_2$ e NH_4Cl — em relação às alcalinas, possuem as seguintes vantagens e desvantagens:

Vantagens:

- 1) Baixa resistividade elétrica (-2,6 ohm.cm a 55°C) (1). Por isso, podem operar com baixas voltagens e, assim, com menor consumo de energia elétrica por unidade de peso de zinco eletrodepositado. Além disso, o efeito térmico é menor, o que é muito importante, quando se usa altas densidades de corrente.
- 2) Eletrodeposição fácil em ferros fundidos, aços comuns de alto carbono e carbonitretados.
- 3) Eletrodepósitos com brilho e nivelamento de eletrodepósito superior.

- 4) Baixa fragilização pelo H_2 em aços comuns de alto carbono, devido a elevada eficiência catódica, prescindindo frequentemente de tratamento térmico posterior (6).
- 5) Como a polarização catódica produzida pelos aditivos é muito grande em relação à produzida pelo H_2 , pode-se obter um índice de uniformidade de espessuras elevado, sem perda apreciável da eficiência catódica (7).
- 6) Os problemas de poluição hídrica são atenuados em relação às soluções alcalinas de zincato-cianeto complexo.
- 7) Elevada eficiência catódica, próximo de 100%.

Desvantagens:

- 1) Alta corrosividade ao equipamento e regiões nas peças em que o potencial catódico é muito próximo do E_{cor} do metal base. Solução retida em tubos, canais, reentrâncias e frestas produzem sérios problemas depois de algum tempo, nas peças zincadas armazenadas (5).
- 2) Requerem limpeza mais perfeita do metal base e controle mais preciso de processo. Excesso de aditivos para brilho produz bolhas e redução da utilidade (8). São mais sensíveis à impurezas orgânicas e metálicas (9).
- 3) Apresentam maior dificuldade para eletrodepositar em reentrâncias.
- 4) As soluções contendo NH_4^+ , apresentam problemas no tratamento dos seus efluentes.
- 5) Em geral, necessitam de quantidades grandes de aditivos para brilho e que são de preço bem mais elevado.
- 6) Devido a elevada eficiência catódica, necessitam agitação, catódica ou da solução, para evitar pites.

As soluções ácidas empregadas industrialmente podem ser divididas em três tipos, de acordo com o anion que possuem em maior percentagem: de sulfato, de cloreto ou de fluorborato.

Outras soluções, como de sulfamato, acetato e sílico-fluoreto de zinco, raramente são utilizadas (7).

2.2.2. QUIMISMO

Em soluções ácidas, em presença de anions sulfato e fluorborato, que possuem baixa capacidade de coordenação, o íon zinco existe sob a forma de aquo-cation $Zn^{2+}(H_2O)_4$. Em presença de cloretos pode formar complexos aniônicos do tipo $ZnCl_3^-$ e $ZnCl_4^{2-}$, pouco estáveis (10). O $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763$ V. Em presença de NH_4^+ forma o equilíbrio $Zn(NH_3)_4^{2+} = Zn^{2+} + 4NH_3(aq.)$ onde $K = 2,6 \cdot 10^{-10}$ e cujo $E^0 = -1,04$ V para a equação $Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e = Zn + 4NH_3(aq.)$ (11).

É interessante comparar estes potenciais com aqueles do zincato ($E^0 = -1,216$ V) e de cianeto complexo ($E^0 = -1,26$ V), bastante mais ativos. Por isso, a eletrodeposição em pregando soluções ácidas de zinco se realiza com eficiência catódica mais elevada que para as soluções de zincato e zinco-cianeto; das ácidas, nas soluções de sulfato e de fluorborato, o zinco eletrodeposita com eficiência catódica mais elevada do que nas de cloreto (7).

2.2.3. SOLUÇÕES DE SULFATO DE ZINCO

Apesar de terem sido as primeiras soluções empregadas na eletrodeposição do zinco, não eram utilizadas para eletrodeposição decorativa por duas razões principais:

- 1º) Os aditivos empregados até então — licorite, gelatina, dextrina, etc... — permitiam apenas obter eletrodepósitos macroscopicamente lisos.
- 2º) O seu índice de uniformidade de espessuras era muito baixo — na célula de Haring —, -3 a +4% (1).

Modernamente, apesar de ter sido desenvolvido soluções de sulfato de zinco, que produzem eletrodepósitos brilhantes, o principal campo de aplicação destas soluções é em produtos siderúrgicos. Entretanto, devido a menor corrosividade do anion sulfato, muita pesquisa está sendo realizada no sentido de desenvolver soluções de sulfato ácido adequadas à zincagem decorativa.

No quadro 2.2.3.-1, são apresentadas composições típicas destas soluções e suas variáveis operacionais.

QUADRO 2.2.3.-1

Composição (g/l)	(1)	(12)	(5)	(7)
Sulfato de zinco	240	180	360-600	300
Sulfato de alumínio	30	-	30	-
Sulfato de amônio	-	-	-	20
Cloreto de amônio	15	-	30	-
Acetato de sódio	-	45	-	-
Ácido bórico	-	-	30	23
Aditivos	1	Sim	-	Sim
Aditivos para brilho	-	-	1-5	Sim
<u>Condições Operacionais</u>				
pH	3,5-4,5	3,0-4,5	1,5-4,0	4
Temperatura °C	24-30	27-49	25-60	21-36
Densidade Catódica (A/dm ²)	1-3	9-27	até 60	3-32

As soluções de sulfato possuem uma resistividade específica entre 18-23 ohm.cm, a 25°C, e a polarização catódica (sem aditivos para brilho) em geral é baixa, menos que 100 mV (1).

2.2.4. SOLUÇÕES DE CLORETO DE ZINCO

Até 1974, foram utilizadas quase que exclusivamente para a eletrodeposição em produtos siderúrgicos. A partir de 1965, devido ao desenvolvimento de abrilhantadores para suas soluções, passaram a ser empregadas na eletrodeposição decorativa. No ítem 2.2.1., observa-se as vantagens e desvantagens destas soluções.

Devido a presença de grandes concentrações do íon amônio, apareceram problemas nos tratamentos das águas residuais (*), de maneira que modernamente existe muita pesquisa no sentido de mudar a sua composição básica (5):

- (*) O íon amônio apresenta uma série de problemas em águas:
- 1) Complexa o Cu²⁺ e Ni²⁺, dificultando a sua eliminação por precipitação.
 - 2) Reage com o cloro, formando cloroaminas, que são desinfetantes menos energéticos.
 - 3) É tóxico para os peixes, porque reduz o O₂ disponível(5).

a) Substituindo o NH_4Cl por KCl . Os sais de potássio são, em geral, mais condutores que os de Na;

b) Reduzindo o teor de NH_4Cl para 8 a 10 g/l.

Uma das características destas soluções é a sua elevada condutividade elétrica: uma solução contendo 100 g/l de ZnCl_2 e 150 g/l de NH_4Cl tem uma resistividade de 2,6 ohm.cm, a 55°C (1).

No quadro 2.2.3.-2, são apresentadas composições típicas e condições operacionais destas soluções:

QUADRO 2.2.3.-2

Composição em g/l	(1)	(6)	(7)
Cloreto de zinco	135	100	65
Cloreto de amônio	-	200	200
Cloreto de sódio	230	-	-
Cloreto de alumínio	22,5	-	-
Abrilhantador (ml/l)	-	45	Sim
<u>Condições Operacionais</u>			
pH	3-4	5-5,5	5,5
Densidade catódica (A/dm ²)	até 50	até 6,5	1-6,5
Densidade anódica (A/dm ²)	-	-	1-5,4
Temperatura °C	25-65	18-38	18-30

2.2.5. SOLUÇÕES DE FLUORBORATO DE ZINCO

Tem um emprego limitado pelas seguintes razões:

- Os fluorboratos são bem mais dispendiosos que os sulfatos e cloretos;
- Possuem um "índice de uniformidade de espessuras" baixo, semelhante ao das soluções de sulfato;
- Apresentam problemas nos tratamentos das águas residuais(7); Possuem baixa resistividade elétrica e por isso são empregados na eletrodeposição de produtos siderúrgicos, em processos que operam com alta densidade de corrente catódica;

No quadro 2.2.5.-1, são apresentadas composições típicas e condições operacionais destas soluções.

QUADRO 2.2.5.-1

Composição g/l	(1)	(12)
Fluorborato de zinco	300	225-375
Cloreto de amônio	27	30- 37,5
Fluorborato de amônio	35	30- 40
Aditivo	1	0,7-1,5
<u>Condições Operacionais</u>		
pH	3,5-4,0	3,5-4,0
Temperatura °C	27-38	ambiente ou acima
Densidade de corrente (A/dm ²)	2,5-85	0,5-30

2.3. SOLUÇÕES ALCALINAS

2.3.1. INTRODUÇÃO

Até 1964, quando foram desenvolvidas as soluções ácidas modernas, quase 100% da eletrodeposição decorativa do zinco era obtida de soluções alcalinas do tipo zincato-cianeto complexo. Os problemas de poluição de rios, especialmente na Europa, levou os legisladores a promulgar leis severas, que estabeleceram níveis muito baixos de poluentes em efluentes industriais. Desta maneira, as indústrias do campo da eletrodeposição foram obrigadas a fazer instalações dispendiosas para tratar os seus efluentes. Apareceu então uma motivação econômica — não havia técnica, porque as soluções de zincato-cianeto eram plenamente satisfatórias — no sentido de eliminar os cianetos, principais poluentes destas soluções alcalinas. Como resultado de pesquisas intensivas, que ainda se realizam, foram obtidas diferentes soluções capazes de produzir eletrodepósitos brilhantes de zinco:

- a) Soluções ácidas, com ou sem sais de amônio;
- b) Soluções alcalinas com teores baixos de cianeto;
- c) Soluções alcalinas isentas de cianeto, como de zincato e de pirofosfato.

Um estudo estimativo dos tipos de soluções empregadas nos Estados Unidos, em 1975, para a eletrodeposição do zinco, é apresentado no quadro 2.3.1.-1 (5).

QUADRO 2.3.1.-1

Tipo de Solução	Conc. de NaCN (g/l)	Porcentagem
Alto cianeto (convencional)	>45	36
Médio cianeto	15 - 45	25
Baixo cianeto	3 - 11	15
Micro cianeto	0,75 - 1,0	8
Zincato	zero	7
Ácida	zero	9

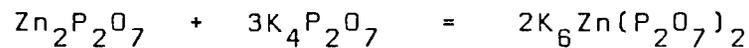
A seguir, analisar-se-ã as principais características destas soluções alcalinas.

2.3.2. SOLUÇÃO DE PIROFOSFATO DE ZINCO

Possui as seguintes vantagens:

- 1) Seus efluentes não são tóxicos e não precisam ser tratados desde que a concentração do íon zinco não exceda 5 ppm.
- 2) A sua eficiência catódica é próxima de 100%, por isso, o problema de fragilização pelo H_2 é sensivelmente atenuado.

O quimismo da sua solução baseia-se na formação de um complexo de pirofosfato de zinco e potássio, obtido pela dissolução do pirofosfato de zinco em pirofosfato de potássio.



O pH deve ser mantido abaixo de 13, para não haver formação de zincatos.

Composições típicas e suas condições operacionais são apresentadas no quadro 2.3.2.-1.

QUADRO 2.3.2.-1

Composição (g/l)	(12)	(13)
Pirofosfato de zinco	51 - 70	80
Pirofosfato de potássio	300	300
Citrato de potássio	-	15
Razão $K_4P_2O_7/Zn$	11,0 - 13,1	6,76
<u>Condições Operacionais</u>		
Temperatura °C	43 - 52	55
pH	-	10 - 10,5
Densidade catódica (A/dm ²)	0,2 - 1,0	1,1 - 3,2
Densidade anódica (A/dm ²)	1,5 - 3,5	-

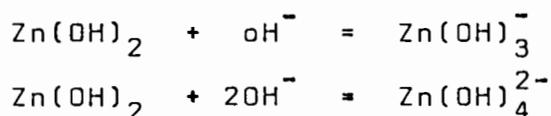
2.3.3. SOLUÇÕES DE HIDROXOZINCATOS

2.3.3.1. QUIMISMO

O Zinco forma normalmente compostos divalentes positivos. O cation Zn^{2+} é incolor; $Zn(OH)_2$ é um composto químico definido, branco, que precipita em pH $\approx 6,8(10^{-2}M)$. Adicionando-se um álcali a uma solução contendo Zn^{2+} , forma-se

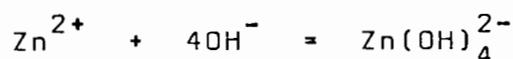
um precipitado gelatinoso amorfo, que, com o envelhecimento, transforma-se na sua forma cristalina. O Zn(OH)_2 é pouco solúvel em água; a sua constante de equilíbrio é $10^{-9,6}$ para a equação: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$.

O Zn(OH)_2 é anfótero; dissolve-se nos ácidos formando sais e nos hidróxidos alcalinos formando hidroxozincatos incolores, comumente denominados zincatos:



Estas reações verificam-se em $\text{pH} \approx 13$.

A constante de dissociação para a equação:



é $2,8 \times 10^{-15}$.

A solubilidade aparente do Zn(OH)_2 , em função do pH, pode ser visto na fig. 2.3.3.1.-1. (14).

Os zincatos são hidroxosais, pois a água neles presente não é água de cristalização, mas água de constituição. Comercialmente, os zincatos são preparados dissolvendo-se óxido de zinco em hidróxido de sódio. A fig. 2.3.1.-2 (10) mostra que esta dissolução aumenta com a concentração de NaOH. A proporção dos anions Zn(OH)_3^- e Zn(OH)_4^{2-} é função da concentração de OH^- ; acima de 3 mols por litro de OH^- (120 g/l de NaOH) a percentagem de Zn(OH)_3^- é extremamente pequena, conforme pode-se observar na fig. 2.3.1.-3 (10).

2.3.3.2. COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES

As soluções de hidroxozincatos, comumente denominadas zincatos, sem aditivos, eletrodepositam zinco pulverulento, sem coesão, de coloração negro escuro, na faixa de densidades de corrente comumente empregada na indústria.

Ao redor de 1960, na Europa, os problemas de poluição hídrica agravaram-se de tal maneira, que foram iniciadas pesquisas intensivas no sentido de obter soluções não poluidoras para a eletrodeposição do zinco. Inicialmente, o estudo centralizou-se em encontrar um substituto pa-

ra o NaCN. Quelantes, como EDTA, gluconatos e trietanolamina em quantidades de até 30 g/l junto com abrilhatadores convencionais — aldeídos aromáticos, coloides, etc... — produziram soluções capazes de originar eletrodepósitos brilhantes (5).

Estas soluções, entretanto, apresentam dois tipos de problemas:

- a) Inicialmente funcionam bem, entretanto, quando o íon ferro quelado, alcança concentrações de 100 a 150 ppm, eletrodeposita uma liga Fe-Zn de coloração azul à cinza escuro, inaceitável.
- b) Em instalações que eletrodepositam diversos metais, a presença de grandes quantidades de complexantes ou quelantes nos efluentes, dificulta a precipitação de íons metálicos, que devem ser eliminados, como o cobre e o níquel.

O problema do ferro quelado pode ser reduzido, retirando com presteza peças de aço comum que caem dentro da solução e adicionando quantidades muito pequenas de NaCN (0,75 - 1,0 g/l) para complexar o íon ferro; estas soluções são conhecidas como "micro-cyanide baths".

As pesquisas nas soluções de zincatos prosseguem e concentram-se na solução de três problemas:

- 1) Complexantes ou quelantes específicos para o zinco que possam substituir o NaCN, sem serem tóxicos.
- 2) Aditivos para brilho que possuam estabilidade até 55°C, já que os atuais atuam mal, quando se eleva a temperatura.
- 3) Aditivos que permitam a obtenção de eletrodepósitos nivelados, nas soluções de zincato brilhante. Esta propriedade é bastante deficiente.

As soluções empregadas atualmente produzem eletrodepósitos mais frágeis do que os obtidos de outras soluções e a sua eficiência catódica é baixa, acima de 3,24 A/dm² (7). Na sua composição, em geral, as concentrações de NaOH é mais elevada, para evitar a polarização anódica, por isso, o ataque químico dos ânodos, quando a solução não está operando, é maior.

No quadro 2.3.3.2.-1 são apresentadas com posições típicas e condições operacionais destas soluções.

QUADRO 2.3.3.2.-1

Composição (g/l)	(7)	(15) (Rotativo)	(15) (Parado)	(7)	(16) (Parado)
Zinco metálico	6- 9	4- 13	15- 21	6- 19	6-7,5
Hidróxido de sódio	75-90	75-113	75-105	75-105	75-80
Razão NaOH/Zn	10-12,5	10	≥5	-	-
Agentes de brilho	1- 2%	1-1,5%	5%	Sim	0,5-1%
<u>Condições Operacionais</u>					
Temperatura °C	Amb.	18- 38	21- 38	24- 42	20-30
Dens. catódica (A/dm ²)	0,2-3,0	até 6	0,5-8,0	1- 17	0,5-4,0
Dens. anódica (A/dm ²)	-	-	-	2- 4	2,0-2,5

2.3.4. SOLUÇÕES DE CIANETO-HIDROXOZINCATO

2.3.4.1. INTRODUÇÃO

O uso extensivo das soluções zincato-cianeto complexo na eletrodeposição decorativa do zinco, deve-se a quatro fatores principais:

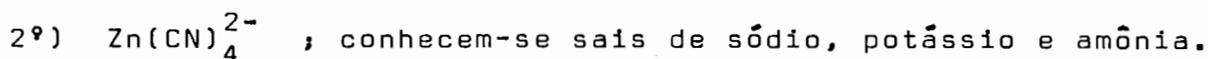
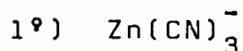
- 1º) Soluções não corrosivas ao aço comum.
- 2º) Facilidade de operação e de controle.
- 3º) Eletrodeposição rápida, com bom "índice de uniformidade de espessuras".
- 4º) Eletrólitos e aditivos para brilho, de baixo custo.

Em 1917, Proctor reconheceu o valor tecnológico dessas soluções e elaborou três formulações. Blum, Liscomb e Carson estudaram o seu quimismo em 1921 e elaboraram recomendações sobre a sua composição e condições operacionais. Wernlund fez um estudo sistemático de aditivos e mostrou a sua importância. Horsch e Fuwa estudaram o seu "índice de uniformidade de espessuras" e eficiência catódica em 1922. Na década de 1930 a 1940, apareceram um grande número de patentes sobre aditivos para melhorar a qualidade dos eletrodepósitos (1). De 1941 em diante, as pesquisas foram dedicadas a reduzir a concen

tração de Zn e NaCN nas soluções, para amenizar os problemas de poluição hídrica e na descoberta de novos aditivos para brilho.

2.3.4.2. QUIMISMO

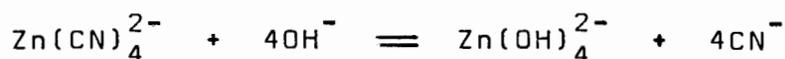
Os complexos mais importantes de zinco com carbono, como doador, são os cianetos duplos. Existem dois tipos (17):



O segundo tipo é melhor conhecido e é constituinte das soluções contendo cianetos, para a eletrodeposição do zinco. A sua constante de dissociação é $1,3 \times 10^{-17}$ para a reação $Zn(CN)_4^{2-} = Zn(CN)_2 + 2CN^-$, e o seu $\Delta G_{Estab} = 116 \text{ KJ/Mol}$ (18).

Os cianetos complexos de zinco são do tipo normal e, portanto, dissociáveis. Pode-se assim determinar, por análise química, o "cianeto total", deslocando-se o CN^- do complexo com NaOH. O CN^- não é estável em meio ácido, e a maioria dos seus complexos é decomposta neste meio, liberando HCN, extremamente venenoso. Por isso, cianetos somente podem ser empregados em soluções alcalinas.

Nas soluções contendo zincatos e cianetos complexos de zinco, não foi possível estabelecer ainda, as percentagens exatas dos dois componentes. Há indicações que 75 a 90% do íon zinco está sob a forma de zincato, o balanço sendo cianeto complexo (19). O equilíbrio entre as duas formas pode ser expresso pela equação:



Apesar de não se conhecer as constantes de equilíbrio iônica desta equação, a performance destas soluções pode ser controlada através de análise química dos seus três componentes: zinco metálico, cianeto e hidróxido totais.

Diversos tipos de sistemas práticos foram propostos para definir as relações entre estes componentes, de maneira a se obter condições ótimas de composição. Os sistemas mais empregados são (1):

- a) Razão NaCN/Zn + Razão NaOH/Zn
 b) Razão NaCN/Zn + concentração de NaOH

2.3.4.3. SOLUÇÕES DE ALTO CIANETO

Apesar de terem sido desenvolvidas soluções modernas, a solução convencional de alto cianeto continua sendo a mais empregada na eletrodeposição do zinco nos Estados Unidos (5) e, provavelmente, em outros países. A excelente qualidade dos eletrodepósitos, a simplicidade de operação e facilidade de controle, são as principais razões desta preferência. Blum, Liscomb e Carson, em 1921, estabeleceram as composições básicas destas soluções e, no mesmo ano, Wernlund chamou a atenção para o emprego de aditivos de brilho (7).

Na fig. 2.3.4.3.-1 em coordenadas triangulares (1), são apresentadas as influências da composição destas soluções nas características dos seus eletrodepósitos. Observa-se, neste gráfico, que existem três regiões:

- 1.^a) Acima da curva AB : as misturas são insolúveis, isto é, a concentração de NaOH e NaCN não é suficiente para solubilizar todo o zinco existente na composição.
- 2.^a) À esquerda da curva CD : seguindo o sentido da flecha 1, estão as composições que proporcionam eletrodepósitos brilhantes.
- 3.^a) À direita da curva CD : aumentando a concentração de NaOH e reduzindo a de NaCN, seguindo o sentido da seta 2, a estrutura do eletrodepósito vai gradativamente mudando para leitoso, tornando-se esponjoso e não aderente para concentrações muito baixas de NaCN.

Industrialmente, as soluções convencionais operam com concentrações totais — de NaCN + NaOH + Zn — entre 150 a 400 g/l.

Variando a concentração dos componentes destas soluções, os efeitos mais importantes produzidos, podem ser assim sumarizados:

- 1) Elevando a Razão NaCN/Zn, vai gradativamente aumentando a faixa de densidades catódicas em que se obtêm eletrodepósitos brilhantes; concomitantemente, a eficiência catódica vai diminuindo.
- 2) Elevando a concentração de NaOH, vai gradativamente estreitando a faixa de densidades catódicas em que se obtêm eletrodepósitos brilhantes. Concomitantemente, a eficiência catódica, a condutividade elétrica e a corrosão anódica aumentam.
- 3) Elevando a concentração do íon de zinco, tende a aumentar a eficiência catódica.

No gráfico citado, os pontos A e B correspondem, aproximadamente, as seguintes composições percentuais:

	NaCN	Zn	NaOH	NaCN/Zn
A	28%	6%	66%	4,67
B	43%	24%	33%	1,79

Na fig. 2.3.4.3.-2, é apresentado, em um gráfico triangular, semelhante ao anterior, a correlação entre a composição destas soluções e a eficiência catódica (1). Os pontos acima e à direita da curva EF correspondem a composições que eletrodepositam a 30°C, aplicando 2amp/dm² com eficiência catódica superior a 95%.

Os pontos E e F correspondem, aproximadamente, as seguintes composições percentuais:

	NaCN	Zn	NaOH	NaCN/Zn
E	56%	20%	24%	2,8
F	35%	10%	55%	3,5

Realmente, as áreas exatas definidas nestes dois gráficos triangulares, dependem de condições operacionais, como temperatura e densidade de corrente catódica e

das características dos abrilhantadores utilizados.

A temperatura, a razão NaCN/Zn e a densidade de corrente influenciam a eficiência catódica. Na fig. 2.3.4.3.-3 (19) é apresentada a influência simultânea da temperatura e da densidade de corrente na eficiência catódica: elevando a temperatura, aumenta a eficiência catódica — ao redor de 1% por $0,5^{\circ}\text{C}$ — e diminui o "índice de uniformidade de espessuras". Na fig. 2.3.4.3.-4 (19), é apresentada a influência simultânea da Razão NaCN/Zn e da densidade de corrente na eficiência catódica.

Para se obter eletrodepósitos brilhantes em uma faixa ampla de densidades de corrente catódica, foi organizada uma tabela que relaciona temperatura com a razão NaCN/Zn (19):

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Razão NaCN/Zn
21 a 27	2,6 a 2,8
27 a 32	2,7 a 2,9
32 a 38	2,8 a 3,0
38 a 43	3,0 a 3,2

A principal desvantagem destas soluções, e que estimulou a pesquisa no sentido de substituí-las, é a poluição hídrica produzida pela presença de concentrações elevadas de íons cianeto e zinco em seus efluentes.

2.3.4.4. SOLUÇÕES DE MÉDIO CIANETO

A medida que as legislações sobre poluição tornaram-se mais severas, a solução mais simples, para atenuar o problema da presença de teores elevados de cianeto e íon zinco em efluentes industriais, foi reduzir as suas concentrações na solução de alto cianeto, mantendo a razão NaCN/Zn.

Verificou-se, então, que concentrações destes dois constituintes, de aproximadamente 50% das utilizadas nas soluções convencionais, operavam em condições semelhantes, empregavam os mesmos abrilhantadores e processos de remoção de impurezas, necessitando apenas de análises químicas mais frequentes e controle operacional um pouco mais cuidadoso. Verificou-se que estas soluções apresentavam uma eficiência catódica levemente mais elevada e a sua penetração — deposição em regiões de baixa densidade de corrente — era um pouco melhor.

É interessante salientar que as qualidades da solução de médio cianeto só foram descobertas e difundi

das aproximadamente 30 anos depois que as soluções convencionais de alto cianeto começaram a ter largo emprego industrial. Atualmente nos USA, 25% das soluções empregadas para zinco decorativo — quadro 2.3.1.-1 — são de médio cianeto.

No quadro 2.3.4.4.-1, são apresentadas as composições típicas e as condições operacionais destas soluções:

QUADRO 2.3.4.4.-1

Composição (g/l)	(20)	(6)	(5)	(7)
Cianeto de zinco	-	25	-	-
Zinco metálico	20-25	-	18	15 -18,8
Cianeto de sódio	30-35	40	45	37,5-56,3
Hidróxido de sódio	60-90	55	90	66 -90
<u>Condições Operacionais</u>				
Temperatura °C	-	10-40	-	24 -36
Razão NaCN/Zn	15- 2,0	2,0	2,2 -2,3	2,0- 3,0
Densidade catódica (A/dm ²)	até 3,5	2-6	-	1,08-10,8
Densidade Anódica (A/dm ²)	-	0,25-2,5	-	2,2 4,3

- 2.3.4.5. SOLUÇÕES DE BAIXO CIANETO

Com a intenção de atenuar ainda mais os problemas de poluição hídrica, a solução mais simples foi continuar a reduzir os teores de cianeto e íon zinco da solução de médio cianeto, chegando a uma faixa de concentrações que convencionalmente se chama de baixo cianeto. Entretanto, estas soluções apresentam uma série de problemas:

- Devido a baixa concentração de cianeto, o efeito "detergente" da solução é bem menor. Por isso, a limpeza das peças deve ser mais rigorosa.
- Devido aos baixos teores de cianeto e íon zinco empregados, as variações de concentração tornam-se mais críticas. Por isso, o controle analítico deve ser mais rigoroso.
- A solução é mais sensível à variações de temperatura.
- A solução possui baixa tolerância para impurezas metálicas. Entretanto, devido a baixa concentração de cianeto, estas são mais facilmente eliminadas (20).

- A densidade catódica máxima, em geral, está limitada em $3A/dm^2$, agitação catódica ou da solução, permite elevá-la. Por isso, os melhores resultados são obtidos em "banhos rotativos".
- Devido a baixa densidade anódica empregada, formam-se filmes que ao espessarem destacam-se do ânodo, e rompem-se, formando partículas que produzem rugosidades.
- A adição de sulfato ou polisulfeto, além de precipitar impurezas metálicas como Pb e Cd, também precipita o zinco.
- Em geral, o consumo de aditivos para brilho é maior.

Composições típicas e condições operacionais destas soluções são apresentadas no quadro 2.3.4.5.-1.

2.3.4.6. SUPERFÍCIES CATÓDICAS

2.3.4.6.1. INTRODUÇÃO

Quase 100% do zinco eletrodepositado para fins decorativos e/ou de proteção é aplicado em superfícies de aço comum, algumas vezes em ferro fundido, eventualmente em outros materiais metálicos. Dos aços comuns, as chapas finas de aço carbono, sem tratamento térmico-químico, carbonetação ou carbonitretação, são responsáveis pela maior percentagem da área eletrodepositada. Uma percentagem significativa de aço comum de baixo carbono, com tratamento térmico-químico, e de alto carbono, com tratamento térmico, são também eletrodepositadas, especialmente em tambores rotativos. As chapas grossas de baixo carbono representam uma pequena percentagem na área total zincada por eletrodeposição.

A A.B.N.T., através da Especificação EB-295(21) de 1972, estabelece condições e requisitos para chapas finas de aço carbono laminadas a quente e a frio. Para efeito de eletrodeposição do zinco ou de outros metais, os requisitos de composição química e de propriedades mecânicas não são muito importantes. As características da superfície e de acabamento é que importam. Para se obter bons eletrodepósitos de zinco, as seguintes características sobre qualidade e acabamento devem ser especificadas:

- a) Chapas finas laminadas a quente: qualidade de superfície 1, oleada;

QUADRO 2.3.4.5-1

	Paredo	Rotativo (12)	(5)	(6)	(20)	(16)	(7)
Cianeto de zinco		13,1	-	-	-	-	-
Óxido de zinco	-	-	-	9,5	-	-	-
Zinco metálico	3,8	13,1	7,5	-	6-10	9,0	6-11,3
Cianeto de sódio		3,8	7,5	7,5	6-12	12,5	9-17,3
Hidróxido de sódio	90	105	75	50-75	50-90	75	60-75
Razão NaCN/Zn	-	-		1	0,8 - 1,2	1,3	1,2 - 2,0
Condições Operacionais							
Temperatura °C		Ambiente	-	20-35	-	21-37	24-36
Densidade Catódica (A/dm ²)	1,9-7,4	-	-	0,5 - 5,5	até 2,0	0,5 - 1,1	1,1 - 10,8
Densidade Anódica (A/dm ²)	-	-	-	-	-	0,7 - 3,2	2,2 - 4,3

Na fig. 2.3.4.5-1 pode ser observada a distribuição de espessuras com a densidade de corrente para diversos tipos de soluções utilizados para eletrodepositar zinco.

A fig. 2.3.4.5-2, mostra a variação da eficiência catódica com a densidade de corrente, para estas soluções.

- b) Chapas finas laminadas a frio: qualidade de superfície A, acabamento brilhante (b), oleada. Quanto aos valores de rugosidade limite, não há especificações, dependem de entendimentos entre produtor e consumidor.

2.3.4.6.2. PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES

A A.S.T.M., através da sua Designação B183-72(22), apresenta recomendações padronizadas para Preparação de Aço de Baixo-Carbono para Eletrodeposição. Esta preparação envolve três etapas na ordem descrita.

1) Desengraxe

Remoção de óleos, graxas e sujidades. Esta etapa, pode ser realizada em uma ou duas fases, dependendo do estado em que se encontra a superfície.

- a) Pré-limpeza com solventes puros ou emulsificados, ou com desengraxantes químicos alcalinos. Em geral, esta fase é necessária em superfícies que foram polidas mecanicamente e que ficam revestidas com um filme de "massa de polimento", de difícil remoção.
- b) Eletrolimpeza em desengraxante eletrolítico anódico. Empregam-se soluções alcalinas, altamente condutoras, contendo 60 a 120 g/l de eletrólitos, aquecidas a 75-100°C. A eletrolimpeza é realizada durante 1 a 4 minutos, aplicando-se 5 a 16 A/dm².

2) Decapagem

Remoção de filmes de óxidos ou escamas, geralmente, em soluções ácidas de HCl a 10-50% ou H₂SO₄ a 10%, a temperatura ambiente, durante o tempo suficiente para remover os produtos de corrosão.

Pode-se também remover produtos leves de corrosão, em soluções muito alcalinas, concentradas (380 g/l), a -40°C aplicando uma densidade de corrente catódica de 2 a 5 A/dm². Quando a superfície está recoberta de escamas, pode-se fazer decapagem mais rápida, empregando corrente elétrica, anódica ou catódica, aplicando 4 A/dm². A solução utilizada é H₂SO₄ de 5 a 10% aquecido a 50-65°C. A decapagem anódica evita a fragilização pelo hidrogênio, enquanto na catódica, quando não contaminada com metais pesados, as superfícies ficam mais brilhantes.

3) Remoção de "smut" (*) e ativação da superfície, quando a solução empregada para a eletrodeposição do zinco for ácida. Se for alcalina, basta a remoção de "smut".

Na Designação B242-54 da A.S.T.M.(23) são apresentadas as recomendações para Preparação de Aço de Alto Carbono para Eletrodeposição. As etapas e a sequência no processo de preparação são as mesmas utilizadas para aços de baixo carbono, com as seguintes variantes:

- a) Como o problema de fragilização pelo hidrogênio é crítico em aços de alto carbono, não se deve utilizar processos que desprendam hidrogênio sobre as superfícies que estão sendo preparadas para eletrodeposição. Por isso, não se deve usar desengraxe ou decapagem catódica, e na decapagem ácida química devem ser utilizados inibidores adequados. As superfícies catódicas, depois de receberem o eletrodepósito de zinco, devem ser recozidos a 205°C , durante pelo menos 1/2 hora — o tempo depende do grau de fragilização — para eliminação do hidrogênio ocluído,
- b) Sempre que possível deve ser evitado a decapagem ácida química, especialmente em peças que operam sob tensão, como molas;
- c) A remoção do "smut" é uma operação importante para aços de alto carbono. É realizada em soluções alcalinas contendo ao redor de 45 g/l de NaCN, aplicando corrente anódica, 1,5 a 2,0 A/dm², durante 1/2 a 1 minuto, à temperatura ambiente. A remoção de "smut" leve pode ser feita em desengraxante eletrolítico anódico, acima de 71°C , aplicando 2,5 a 5 A/dm², durante 15 a 30 seg..
- d) Para assegurar a adesão, é necessário desenvolver sobre a superfície de aço de alto carbono uma rugosidade uniforme. Isto é realizado através de tratamento em solução contendo 250 a 1000 g/l de H₂SO₄, abaixo de 30°C , aplicando 10 a 40 A/dm² anódica, durante 1 minuto, no máximo.

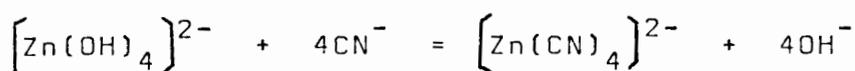
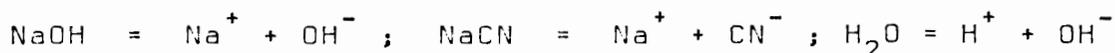
Peças de ferro fundido e alguns aços de alto carbono são difíceis de eletrodepositar em

(*) "Smut" é um depósito residual, frouxamente aderente à superfície metálica, formado de partículas muito finas de ferro, carbono e outros elementos existentes no aço, e não solubilizados durante a decapagem.

soluções de zincato-cianeto. Tratamento preliminar de imersão, durante um certo tempo, em solução aquecida contendo 12,5 a 25% de NaCN ajuda. Frequentemente se aplica um eletrodepósito fino de cádmio ou cobre, antes da eletrodeposição do zinco (1).

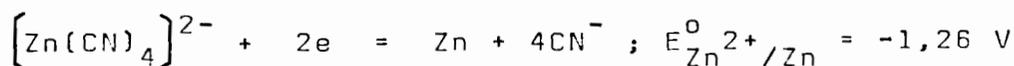
2.3.4.6.3. REAÇÕES CATÓDICAS

Em uma solução do tipo zinca-to-cianeto complexo existem os seguintes equilíbrios químicos:



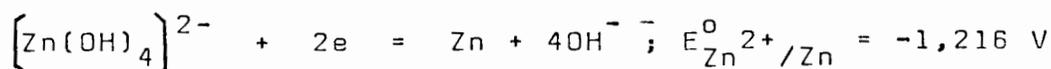
Aplicando-se uma f.e.m. nesta solução, certas reações seriam possíveis no cátodo; os potenciais destas reações podem ser calculados, aplicando-se a equação de Nernst.

- 1) Eletrodeposição do zinco a partir do complexo de cianeto duplo:



Na equação de equilíbrio, $K = 2,8 \times 10^{-15}$.

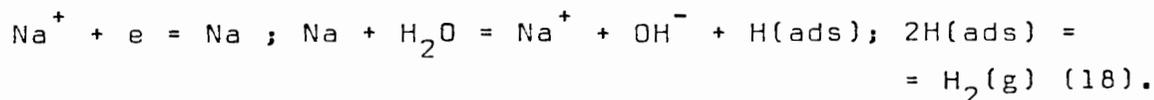
- 2) Eletrodeposição do zinco a partir do zincato:

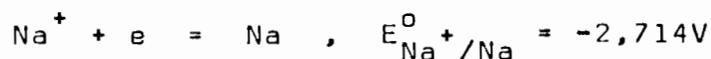


- 3) Redução da água:

Como a menor concentração de NaOH empregada nestas soluções é sempre maior que 1M, o seu pH terá um valor de ~14. Por isso, para a reação $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,826\text{V}$.

Entretanto, em soluções alcalinas para metais polarizados catodicamente, a reação $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2(\text{g})$ não é possível diretamente, devido a baixa atividade do íon hidrogênio — em pH 14, $a_{\text{H}^+} = 10^{-14}$ g.íon/l —. Por isso, a reação procede via cation alcalino (8) em, pelo menos, três fases:



4) Descarga do íon sódio:

O sódio metálico não é estável em meio aquoso, porque possui um potencial muito ativo.

A reação mais favorável, sob o aspecto termodinâmico, é a n° 3, ou seja, a descarga do hidrogênio. Entretanto, como o sobrepotencial para a descarga do H_2 sobre o zinco é elevado — 0,72V para 0,1 A/dm², chegando a 1,06V para 10 A/dm² — a reação preferencial torna-se a n° 2, ou seja, a eletrodeposição do zinco a partir do zincato. Entretanto, a reação n° 2 também se realiza concomitantemente. Variações de composição e condições operacionais, que favoreçam a cinética da reação n° 2 aumentam a eficiência catódica. Na fig. 2.3.4.3.2.-1, são apresentadas curvas de variação da eficiência catódica com a densidade de corrente para diferentes tipos de soluções, todas elas com aditivos para brilho(7).

2.3.4.7. ÂNODOS2.3.4.7.1. COMPOSIÇÃO

Na eletrodeposição do zinco, dois tipos de ânodos podem ser empregados: insolúveis e solúveis.

Ânodos Insolúveis:

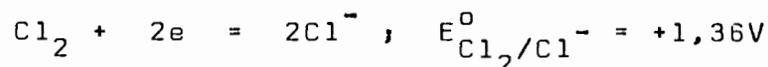
São empregados comumente em processos eletrometalúrgicos de obtenção de zinco e em alguns processos de eletrodeposição de zinco em produtos siderúrgicos.

O processo Tainton, que usa solução de ZnSO_4 , emprega ligas de Pb-Ag. De Witz e Roy desenvolveram outras ligas de chumbo para esta solução (1).

O processo Hubbell-Weisberg, que emprega soluções alcalinas amoniacais, utiliza ânodos de grafita. Burns desenvolveu ânodos de magnetita fundida para substituir a grafita, que provoca decomposição do íon amônio (1).

Em soluções ácidas contendo cloretos, não se emprega ânodos insolúveis por causa da liberação de cloro, apesar da oxidação

da água ser bem mais favorável termodinamicamente:



Âodos Solúveis:

O emprego de ânodos solúveis de zinco de alta pureza é fundamental na eletrodeposição de zinco com finalidades decorativas. O emprego de ânodos impuros dificulta a operação, obrigando a adição frequentes de sulfeto ou polisulfeto complementando com filtração contínua, para eliminação de produtos metálicos insolúveis em suspensão.

A A.S.T.M., Designação B6-58(24), estabelece quatro graus de ânodos de zinco, sendo os dois primeiros satisfatórios, cujas composições estão no quadro 2.3.4.7.1-1.

QUADRO 2.3.4.7.1-1

Tipos	Pb max. %	Fe max. %	Cd max. %	Soma Pb,Fe,Cd, max. %
Alta pureza, especial	0,006	0,005	0,004	0,01
Alta pureza	0,07	0,02	0,07	0,10
Intermediário	0,20	0,03	0,05	0,50
"Prime Western"	1,60	0,08	-	-

Nos ânodos, o tamanho de grão pequeno e uniforme reduz a formação de "borra", resultante do destacamento de partículas, devido ao ataque intergranular.

A eficiência anódica pode superar 100%, se à corrosão eletrolítica adicionar-se a corrosão eletroquímica, já que o zinco é um metal bastante ativo nas soluções empregadas na sua eletrodeposição. Por isso, sempre que houver interrupção prolongada do processo, os ânodos devem ser removidos da solução.

A eficiência anódica deve superar a catódica, para compensar as perdas de íon zinco por arraste de solução. Entretanto, quando a diferença é muito grande, aumenta a concentração do íon zinco na solução, desbalanceando a composição desta maneira. Para corrigir, pode-se substituir uma percentagem de ânodos solúveis por insolúveis,

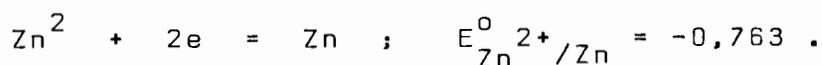
ou então empregar ligas de zinco, que operam com eficiência a nódica menor. Quatro tipos de ligas foram desenvolvidas com esta finalidade:

- 1º) Adições de 0,1 a 0,3% de Hg; liga de Hogaboom, patenteada em 1932. Modernamente não é empregada porque o Hg provoca problemas de corrosão no zinco eletrodepositado.
- 2º) Adições de 0,5 a 1% de Al; liga patenteada por Graham em 1932. O Al reduz o tamanho de grão, diminuindo a formação de borra.
- 3º) Adições de cálcio, patenteada por Hull em 1940.
- 4º) Adições de magnésio, patenteada por Ferm em 1941.

2.3.4.7.2. REAÇÕES ANÓDICAS

Quando se empregam ânodos solúveis, dois tipos principais de reações de oxidação podem se verificar:

- 1º) Corrosão do Zinco:



Em geral o E_{cor} do zinco é mais ativo nas soluções alcalinas, porque $a_{\text{Zn}^{2+}}$ é bem menor que 1 M .

- 2º) Oxidação da água:



Sob o ponto de vista termodinâmico, a reação mais favorável é a 1.ª reação, que, face a grande diferença de potencial realiza-se com 100% de eficiência anódica. Esta eficiência, entretanto, pode ser reduzida:

- a) quando formam-se produtos insolúveis sobre o ânodo, devido a baixa concentração de NaOH e/ou aplicação de elevadas densidades de corrente anódica;
- b) quando se emprega ligas de zinco, com a finalidade de polarizar a reação de corrosão do zinco.

Quando se emprega ânodos insolúveis, como no caso do processo Tainton, a única reação possível é a de oxidação da água. Neste caso, a redução da concen

tração de zinco e aumento da sua acidez têm que ser compensados através da adição de compostos básicos de zinco.

2.3.4.8. IMPUREZAS E SUA REMOÇÃO

As impurezas, metálicas ou orgânicas, exercem influências muito sensíveis na aparência dos eletrodos de zinco, no caso do cromo hexavalente e também na eficiência catódica.

As fontes normais de impurezas metálicas são três: eletrólitos (NaOH, NaCN e ZnO), ânodos e as peças metálicas. Ocasionalmente, ocorrem contaminações, devido ao arraste de outras soluções contendo cromo (cromatizantes), níquel, cobre, estanho, etc.

As fontes usuais de contaminações orgânicas são produtos de decomposição dos abrillantadores, óleos empregados na conformação das peças que serão zincadas, tensoativos e outros aditivos arrastados das soluções de limpeza.

Johnson (20) fez um estudo sistemático das influências das contaminações metálicas mais frequentes, que ocorrem em soluções de cianeto-zincato. Este estudo foi realizado empregando a célula de Hull de 267 ml, aplicando 2 amp, durante 15 min, a 30°C. Os painéis assim zincados foram lavados, neutralizados em HNO₃ 0,5%, durante 10 seg., drenados 10 seg e depois secos. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 2.3.4.8.-1.

QUADRO 2.3.4.8 - 1

Impurezas	ppm	Alto Cianeto	Médio Cianeto	Baixo Cianeto
Pb ²⁺	A 10	Brilhante	Branco fosco, brilhante em baixa dens.	Cinza fosco
	D 10	Brilhante	Pouca variação	Pouca variação
	A 20	Cinza claro	Cinza claro e escuro	Cinza claro e escuro
	D 20	Levemente escuro	Levemente escuro	Levemente escuro
	A 40	Cinza claro manchado e escuro	Cinza claro e cinza escuro	Cinza claro
	D 40	Levemente escuro	Levemente escuro	Levemente escuro
Cd ²⁺	A 25	Brilhante	Brilhante	Brilhante e semi-brilhante cinza
	D 25	Brilhante	Brilhante	Levemente escuro
	A 50	Cinza claro, semi-brilhante riscado	Cinza fosco manchado	Cinza escuro semi-brilhante
	D 50	Levemente escuro	Levemente escuro	Levemente escuro
	A 100	Cinza claro, semi-brilhante riscado	Cinza fosco manchado	Cinza escuro semi-brilhante
	D 100	Levemente escuro	Levemente escuro	Levemente escuro
Cu ⁺	A 50	Brilhante	Brilhante	Brilhante
	D 50	Brilhante	Brilhante	Escuro em baixa
	A 100	Brilhante	Brilhante e cinza claro	Brilhante e cinza escuro
	D 100	Brilhante	Brilhante levemente escuro	Negro brilhante
	A 200	Brilhante e cinza claro	Cinza fosco	Cinza muito escuro
	D 200	Escuro em baixa dens.	Cinza escuro e negro brilhante	Negro
Sn ⁴⁺	A 50	Cinza fosco e semi-brilhante	Branco fosco e manchado	Brilhante
	D 50	Pouca variação	Pouca variação	Brilhante
	A 100	Cinza fosco e semi-brilhante	Branco fosco e manchado	Quase brilhante
	D 100	Pouca variação	Pouca variação	Pouca variação
	A 200	Cinza fosco escuro e semi-brilhante	Branco fosco e manchado	Brilhante manchado
	D 200	Pouca variação	Pouca variação	Pouca variação
Ni ²⁺	A 25	Brilhante	Brilhante	Brilhante riscado
	D 25	Brilhante	Brilhante	Escuro em baixa
	A 50	Brilhante	Negro riscado	Negro riscado
	D 50	Brilhante	Negro	Escuro
	A 100	Brilhante, levemente riscado	Negro riscado	Negro
	D 100	Escuro	Negro	Negro
Cr ⁶⁺	A 25	Brilhante	Brilhante	Brilhante
	D 25	Pouca variação	Pouca variação	Pouca variação
	A 50	Semi-brilhante e cinza claro fosco	Brilhante e semi-brilhante	Brilhante, sem depósito em baixa dens.
	D 50	Pouca variação	Pouca variação	Pouca variação
	A 100	Cinza claro, sem depósito em baixa densidade	Brilhante, sem depósito em baixa dens.	Brilhante manchado, sem depósito
	D 100	Pouca variação	Pouca variação	Pouca variação
Cr ³⁺	A 200	Cinza claro, sem depósito em baixa densidade	Semi-brilhante, sem depósito em baixa densidade	Brilhante manchado, sem depósito
	D 200	Pouca variação	Pouca variação	Pouca variação

NOTAS: 1- A é antes e D é depois da neutralização em HNO₃ 0,5%.

2- Os piores resultados são obtidos em baixa densidade de corrente catódica.

No quadro 2.3.4.8.-2, baseado no quadro anterior, são apresentados os limites máximos de impurezas metálicas, que não interferem na obtenção de eletrodepósitos brilhantes.

QUADRO 2.3.4.8.-2

Impureza	Alto Cianeto (em ppm)	Médio Cianeto (em ppm)	Baixo Cianeto (em ppm)
Pb ²⁺	até 10	< 10	< 10
Cd ²⁺	até 25	até 25	< 25
Cu ⁺	até 100	até 50	< 50
Sn ⁴⁺	até 25	até 25	até 50
Ni ²⁺	até 50	até 25	< 25
Cr ⁶⁺	até 25	até 25	até 25

Observa-se, neste quadro, que, com exceção do Sn⁴⁺, as soluções de baixo cianeto são mais sensíveis a contaminantes metálicos que as outras soluções de cianeto-zincato.

Na fig. 2.3.4.8.-2 (20), é apresentada a influência da contaminação de Cr⁶⁺ na eficiência catódica dos três tipos de soluções de cianeto-zincato. Vê-se, claramente, que a solução de baixo cianeto é bem mais sensível que as outras duas.

Para eliminação de impurezas metálicas, existem tratamentos padronizados. Johnson, no trabalho anteriormente citado, mostra os resultados obtidos na purificação de soluções de cianeto-zincato, empregando três destes tratamentos: zinco ativado em pó, sulfeto ou polisulfeto alcalino e eletrólise seletiva.

O princípio no qual se baseia o tratamento com zinco em pó é o seguinte: o zinco, sendo um metal muito ativo, desloca da solução o íon do metal mais nobre. Exemplificando para o caso do Ni²⁺: $Zn(s) + Ni^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Ni(s)$.

No quadro 2.3.4.8.-3, são apresentados os resultados obtidos no tratamento de soluções de cianeto-zinca-

to contaminadas, com 2 e 6 g/l de zinco ativado em pó.

QUADRO 2.3.4.8.-3

Impureza	Concentração (ppm)	Tipo de Solução	Porcentagem Removida	
			2 g/l	6 g/l
Pb ²⁺	40	A.C	50	58
		M.C	48	56
		B.C	44	53
Cd ²⁺	200	A.C	10	30
		M.C	11	28
		B.C	10	30
Cu ⁺	400	A.C	zero	zero
		M.C	2	4
		B.C	11	17
Sn ⁴⁺	200	todos	zero	zero
Ni ²⁺	100	todos	zero	zero
Cr ⁶⁺	200	todos	Redução parcial à Cr ³⁺	

No tratamento com sulfeto e polisulfeto, as impurezas metálicas são removidas da solução sob a forma de sulfetos metálicos insolúveis.

No quadro 2.3.4.8-4, são apresentadas as porcentagens de impureza metálica removidas por precipitação com 0,07 e 0,35 g/l de sulfeto e polisulfeto de sódio a 26 e 50°C.

QUADRO 2.3.4.8.-4

Impureza	Concentração (ppm)	Tipo de solução	T ^o C	Percentagem Removida		Sulfetos log K(20)
				0,07 g/l	0,35 g/l	
Pb ²⁺	40	A.C	26	22	97	29
		M.C		26	97	
		B.C		28	98	
		A.C	50	16	60	
		M.C		17	62	
		B.C		18	68	
Cd ²⁺	200	A.C	26	15	95	27,2 a 28,4
		M.C		21	96	
		B.C		25	100	
		A.C	50	15	74	
		M.C		18	78	
		B.C		20	84	
Cu ⁺	400	todas	26 à 50	zero	zero	49,6
Sn ⁴⁺	200	todas	26 a 50	zero	zero	-
Ni ²⁺	100	todas	26 a 50	zero	zero	20,5 a 27,7
Cr ⁶⁺	200	todas	26 a 50	zero	zero	-

O tratamento de eletrólise seletiva baseia-se na aplicação de baixa densidade de corrente, durante um tempo longo, para eletrodepositar preferencialmente os metais mais nobres.

No quadro 2.3.4.8.-5, são apresentados os resultados obtidos no tratamento de soluções de cianeto-zincato, contaminadas com impurezas metálicas, aplicando 0,2 A/dm², a 26 e 50^oC, durante períodos de tempo correspondentes a 1 Ah/l e 2 Ah/l.

QUADRO 2.3.4.8.-5

Impureza	Concentração (ppm)	Temperatura °C	Tipo de solução	Porcentagem Removida	
				1 Ah/1	2 Ah/1
Pb ²⁺	40	26	A.C	38	64
			M.C	42	66
			B.C	42	66
		50	A.C	58	92
			M.C	59	92
			B.C	56	90
Cd ²⁺	200	26	A.C	30	50
			M.C	34	54
			B.C	38	60
		50	A.C	42	75
			M.C	51	84
			B.C	58	88
Cu ⁺	200	26	A.C	6	9
			M.C	9	18
			B.C	24	38
		50	A.C	10	19
			M.C	19	34
			B.C	31	57
Ni ²⁺	100	26	A.C	6	10
			M.C	14	24
			B.C	34	60
		50	A.C	24	40
			M.C	31	58
			B.C	45	80
Sn ⁴⁺	200	26 a 50	todas	zero	zero
Cr ⁶⁺	200	26 a 50	todas	zero	zero

O Cr⁶⁺, além de modificar o aspecto do aspecto do eletrodepósito, ainda atua sobre a eficiência catódica.

Um dos processos empregados para eliminar o Cr⁶⁺ consiste em tratar a solução com hidrosulfito de sódio para reduzi-lo e precipitá-lo como hidróxido crômico:



Johnson, fez adições de 0,4 , 0,5 e 0,6 g/l de hidrosulfito de sódio para remover 100 ppm de Cr^{6+} e relata que os resultados não foram completamente satisfatório, entretanto, foi restaurada a penetração da solução (covering power) e 50% da eficiência catódica perdida.

As contaminações orgânicas produzem eletrodepósitos foscos e podem ser eliminadas por tratamento com 1,5 a 7 ml/l de água oxigenada 10 volumes, diluída antes da adição a 25%. Se a solução estiver contaminada com Cr^{3+} , esta adição oxidará o Cr^{3+} a Cr^{6+} , produzindo bolhas em alta densidade. Neste caso, o tratamento mais aconselhado é com carvão ativo, 1 a 2 g/l, tomando-se cuidados especiais na filtração , pois é difícil retê-lo nos filtros, em soluções muito alcalinas.

2.3.4.9. ELETRODEPÓSITOS BRILHANTES

Mesmo quando se emprega abrilhantadores e a composição da solução está correta, os eletrodepósitos de zinco, obtidos industrialmente, comumente são retirados da solução recobertos com um filme muito fino, de coloração amarelo-marrom, e sem brilho total. É prática habitual, após a lavagem em água corrente, mergulhar as peças zincadas em uma solução ácida oxidante — em geral, HNO_3 0,25 a 0,50%, durante 5 a 15 seg, à temperatura ambiente, que remove -0,25 microns de zinco — com tripla finalidade: neutralização da alcalinidade residual, solubilização do filme amarelo e desenvolvimento do brilho total. Esta operação, comumente denominada neutralização, aumenta a resistência ao manchamento, especialmente devido ao contato com as mãos humanas.

Salauze (25) levanta três questões fundamentais sobre eletrodeposição de zinco brilhante:

- 1) É possível obter-se eletrodepósitos brilhantes sem abrilhantadores na solução e sem neutralização?

Oplinger, citado por Salauze, responde afirmativamente. Empregando uma solução altamente purificada, contendo 60 g/l

de $Zn(CN)_2$, 30 g/l de NaCN e 60 g/l de KOH (*), e operando com 97 a 100% de eficiência catódica e temperatura menor que $40^\circ C$, conseguiu obter eletrodepósitos brilhantes e dúteis, sem abrillantadores e sem neutralização. Se a eficiência catódica cai abaixo de 90%, o eletrodepósito sai recoberto de um filme amarelo, que é facilmente removido na neutralização.

- 2) Todos os eletrodepósitos de zinco abrillantam na neutralização?

A resposta é negativa, e pode ter três causas:

- a) Presença na solução de impurezas metálicas e/ou orgânicas;
- b) Composição da solução incorreta;
- c) Falta de otimização da composição para as condições operacionais.

- 3) Com abrillantadores na solução, pode-se obter eletrodepósitos brilhantes, prescindindo da neutralização?

A resposta é positiva, entretanto, industrialmente é difícil obter eletrodepósitos nestas condições. Além disso, não é recomendável prescindir da neutralização, por causa da dificuldade na remoção da alcalinidade residual, que, se não for eliminada, ocasionará problemas futuros de corrosão no zinco eletrodepositado.

Wernlund (1), já em 1921, fez um estudo sistemático sobre abrillantadores para zinco e salientou a sua importância. Esses abrillantadores podem ser divididos em dois grandes grupos:

1) Metálicos

Segundo Salauze (25), os íons metálicos, que atuam como abrillantadores são os seguintes:

- a) do sub-grupo VI B: cromo, molibdênio, tungstênio e urânio;
- b) do sub-grupo VII B: manganês e rênio;
- c) do sub-grupo VIII: ferro, cobalto e níquel.

(*) Esta formulação, industrialmente, não é utilizada. Equivale a seguinte composição, por análise química: 33,6 g/l de Zn, 79,7 g/l de NaCN e 84,4 g/l de NaOH; a razão NaCN/Zn = 2,37.

2) Orgânicos (1)(26)(13)

O número de abrilhatadores orgânicos referidos pela literatura é muito grande, os mais citados podem ser assim divididos, apenas para efeito didático:

a) Substâncias poliméricas: homopolímeros, como o álcool polivinílico e heteropolímeros, como a gelatina, um polipeptídeo. Produtos de condensação, de composição indefinida, entre substâncias diversas, como: tiocianato de amônio com formol, tioureia com formol, e picloridrina com uma amina primária, etc...

b) Compostos bisulfíticos de aldeídos aromáticos e cetonas;

c) Compostos oxiheterocíclicos;

É muito comum, na formulação de abrilhantadores, associar-se compostos orgânicos com íons metálicos.

2.3.5.10. TRATAMENTOS POSTERIORES

Um eletrodepósito brilhante, apenas neutralizado em ácido nítrico diluído, exposto à atmosfera, torna-se fosco rapidamente; a velocidade em que é atacado, a composição e aparência dos seus produtos de corrosão, depende dos contaminantes e da umidade relativa do meio.

Em atmosferas normais, forma-se um filme cinza fosco, aderente, que vai espessando até um valor máximo de 7,5 microns (2). Em atmosferas muito úmidas ou em contato com filmes de água de secagem lenta, formam-se produtos brancos de corrosão, comumente denominados de "ferrugem branca", que são carbonatos básicos de zinco de composição indefinida.

A pintura de superfícies zincadas apresenta problemas de adesão, devido a reação do zinco com óleos vegetais ou outros produtos reativos existentes nas tintas. Manuseadas, mancham facilmente e estocadas em interiores, rapidamente perdem o brilho. Para amenizar estes problemas, existem dois tipos principais de processos para tratamento posterior de superfícies zincadas (*): fosfatização e cromatização.

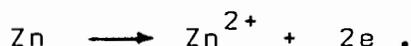
(*) Existem outros processos, porém pouco utilizados como: coloração química, anodização e níquel negro por reação de deslocamento (27).

A fosfatização do zinco é realizada com soluções de fosfato de zinco, semelhante as empregadas na fosfatização do aço. Estas soluções podem conter fosfatos de ferro ou manganês, e o seu pH é mantido bem mais alto, para evitar excessivo ataque ao zinco (26). A fosfatização é empregada somente como processo de preparação para pintura, já que o seu valor protetor intrínscico é pequeno.

A cromatização é um processo simples e econômico, aplicado usualmente com finalidade de proteção contra a corrosão, mas que também pode ser utilizado para melhorar a adesão de tintas sobre substratos zincados. O primeiro processo de cromatização foi patenteado em 1935 e logo obteve aceitação geral pela indústria. O processo Cronak, um dos mais conhecidos, foi desenvolvido em 1963. Em 1946 foram patenteados os processos Iridite. Modernamente, praticamente todos os eletrodepósitos zincados são cromatizados.

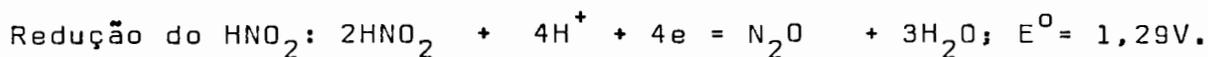
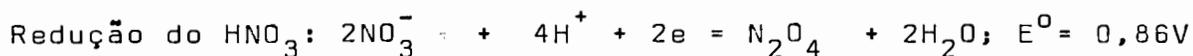
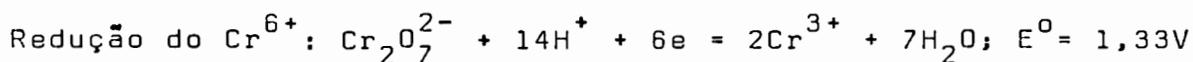
A cromatização do zinco é efetuada em soluções ácidas e o seu mecanismo é eletroquímico.

Na região anódica, verifica-se deca-pagem do zinco:



Neste ataque, dependendo da acidez da solução e do tempo de imersão, podem ser removidos até 2 microns de zinco.

Na região catódica, as principais reações possíveis são:



Devido a estas reações, há formação de Cr^{3+} e alcalinização na região catódica, resultando na precipitação, sobre esta região, de um gel levemente solúvel de cromato crômico hidratado ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), variando a coloração de amarelo-marrom até negra (3). Este gel contém ainda $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e metal alcalino. Sob a forma de gel, o filme de cromato é muito sensível ao manuseio, por isso, deve ser seco, no máximo, até 60°C , quando é parcialmente desidratado e adquire uma certa resistência à abrasão. Temperaturas mais elevadas aumentam a du-

reza do filme, mas diminuem o seu valor protetor. Quando sob a forma de gel, é poroso e então capaz de absorver corantes orgânicos.

Os filmes de cromatos, a medida que vão espessando, tornam-se menos brilhante e com coloração mais escura e, normalmente, melhoram o seu valor protetor. As suas espessuras variam em uma faixa que vai de 0,01 a 1 micron, com um peso de camada de 32 mg/m^2 até $3,2 \text{ g/m}^2$ (26).

As soluções para cromatização, além de possuírem cromo hexavalente, têm na sua composição ácido nítrico, para regular o pH, e um anion (Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , CH_3COO^- , HCOO^- ...), que atua como ativador. Estas soluções podem ser divididas em dois grandes grupos (1):

- 1) Soluções muito ácidas, pH zero ou menos, até 1,5, que efetuam polimento químico. Os filmes cromatizantes, obtidos a partir destas soluções, são brilhantes, decorativos e com resistência à corrosão moderada.
- 2) Soluções não polidoras, com pH 1,0 a 3,5, produzem filmes mais espessos com máxima resistência à corrosão.

O quadro 2.3.5.10.-1 apresenta algumas características dos filmes obtidos a partir destas soluções:

QUADRO 2.3.5.10-1

Tipo de Solução	Cor do Filme	Tratamento Complementar	Temperatura °C	Tempo de Imersão/ (seg.)	Resistência a neblina sa- lina até cor- rosão branca (horas).			
POLIDORA	claro até a zulado	nenhum	20 a 38	5 a 30	24 a 100			
	amarelo iri discente							
	claro até a zulado	lixiviação em NaOH 22g/l			24 a 100			
	amarelo iri discente	lixiviação em Na_2CO_3 15 a 22g/l						
	NÃO POLIDORA	amarelo iri discente até bronze			nenhum	15 a 32	15 a 45	100 a 200
		verde oliva				20 a 32		100 a 200
negro		15 a 32	60 a 300	24 a 100				

2.3.5.11. CONTROLE DAS SOLUÇÕES

As soluções de zincato-cianeto, empregadas na eletrodeposição do zinco, tem vida ilimitada, entretanto durante a sua utilização, vão se processando modificações na sua composição. Assim:

- 1) a concentração dos eletrólitos vai gradualmente diminuindo, devido ao arraste de solução pelas superfícies catódicas — o filme catódico, após um período curto de drenagem, tem ~25 microns de espessura, que corresponde a ~25 cm³ de solução por metro quadrado (28).
- 2) o hidróxido de sódio sofre carbonatação pelo CO₂ existente no ar.
- 3) durante a eletrólise, verificam-se reações de decomposição dos abrilhantadores.
- 4) o CN⁻ pode sofrer reações de oxidação no ânodo, quando se utiliza ânodos insolúveis.
- 5) a solução sofre contaminações:
 - a) por impurezas existentes nos eletrólitos, nos ânodos e na água;
 - b) por soluções arrastadas das operações anteriores;
 - c) ocasionais.

No controle das soluções, não basta conhecer a concentração dos seus eletrólitos, é necessário também saber se as impurezas existentes não estão interferindo com o brilho do eletrodepósito ou com a sua eficiência catódica.

O controle da concentração dos eletrólitos é realizado comumente através de análise química volumétrica, que é uma técnica simples, rápida e de boa precisão. Zinco, cianetos e hidrósicos totais são determinados, respectivamente, por soluções padrões de EDTA, AgNO₃ e HCl.

Entretanto, os métodos analíticos tradicionais e mesmo os instrumentais tornam-se laboriosos, algumas vezes de difícil execução, e fornecendo resultados questionais, especialmente quanto a sua aplicabilidade, quando se trata de determinações nas soluções de:

- a) baixas concentrações de contaminantes metálicos. Ex.: Pb²⁺ ~10 ppm, Cd²⁺ ~25 ppm;

- b) abrillantadores orgânicos, que, em geral, se desconhece a sua composição química, assim como a de seus produtos de decomposição.

Entretanto, através de ensaios de desempenho de fácil execução, como o da Célula de Hull, pode-se em alguns minutos, dispondo de aparelhagem simples e pouco dispendiosa, obter um painel zincado pela solução em estudo, sob condições operacionais padronizadas. Um operador experiente, por simples observação visual, é capaz de diagnosticar:

- 1) falta ou excesso de abrillantadores, e em ensaios complementares, fazer as correções necessárias.
- 2) presença e identificação de contaminantes e, através de ensaios de purificação de pequenos volumes da solução (250ml), comprovar, no painel seguinte, a eficácia do tratamento efetuado.

Por isso, modernamente o controle de soluções de zincato-cianetos complexos resume-se em:

- a) determinação dos teores de NaOH , NaCN e Zn , por análise química volumétrica,
- b) ensaios na Célula de Hull (*);
- c) ensaios de tratamentos de purificação.

(*) Foram desenvolvidos outros ensaios de desempenho, porém aplicáveis para soluções específicas. Assim:

- a) Célula de Hull modificada (29), cátodo dobrado e "slot cell" (30) para soluções de cromo;
- b) Cátodo cilíndrico (29) para soluções de níquel.

Outros tipos de ensaios de desempenho de aplicação geral são muito pouco utilizados, como:

- "Linear Electroplating Analyser" de Gilmont e Walton(30).
- "Kenvert rotary cathode plating cell" (29).
- "Pan's cavity scale" para índice de penetração (30).

2.3.5.12. ESPECIFICAÇÕES E ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO

Entidades normalizadoras, como a ASTM (American Society for Testing Materials), DIN (Deutsche Normen) e BS (British Standards) emitiram especificações e desenvolveram ensaios acelerados de resistência à corrosão para eletrodos de zinco com tratamentos posteriores, especialmente de cromatização.

As especificações referem-se as espessuras mínimas de eletrodepósito e cromatizado, e as técnicas padronizadas para determiná-las.

Como o grau de proteção, que os revestimentos de zinco proporcionam ao ferro e suas ligas, é aproximadamente proporcional a espessura eletrodepositada, a ASTM através da Designação A164(31), especifica três tipos de revestimentos, de acordo com a espessura mínima, para serem empregados em atmosferas de agressividade diferentes:

GS = 25 microns ; LS = 13 microns ; RS = 3,8 microns.

Na BS 1706(32), as espessuras mínimas especificadas são:

A = 25 microns ; B = 7,6 microns ; C = 5,1 microns.

Quanto ao cromatizado, apenas a DIN, através da norma 50941(33), estabelece especificações de espessuras:

Tipo	Aparência	Peso da Camada (g/m ²)
A	Brilhante ou fosco	até 0,5
B	Transparente ou azulado	até 0,5
C	Amarelo ou iridiscente	0,5 a 2,0
D	Oliva	acima de 2,0

A determinação do peso da camada de cromatizado é feito por diferença de pesagem, antes e depois da sua remoção, em soluções contendo de 50 g/l de NaCN e 5 g/l de NaOH, à temperatura ambiente, aplicando corrente catódica, 15 A/dm², durante 1 minuto.

A ASTM, através da Designação B-201(34) estabelece o número de horas que o cromatizado deve resistir à neblina salina, até formar-se a ferrugem branca.

Tipo	Nº de horas	Tipo	Nº de horas
Claro s/lixiviação	12	Anódico negro	48
Claro c/lixiviação	24	Iridiscente, amarelo ou bronze	96
Negro	48	Anódico amarelo	150
Anódico s/coloração	48	Oliva	150

Os cromatizados, referidos como "Anódico", são obtidos por processo eletrolítico.

A BS 1706:1960 não faz referência a espessura do cromatizado, apenas a sua presença e adesão. Estabelece também um ensaio em câmara úmida com UR > 95%: cada ciclo consta de 16 horas, a 55°C, seguido de 6 horas, a 30°C.

Os ensaios Acelerados de Corrosão, mais empregados para eletrodepósitos de zinco cromatizados, são apresentados no quadro 2.3.5.12-1.

QUADRO 2.3.5.12-1

	Entidade Normalizadora		
	ASTM(*)	DIN	ABNT
Neblina Salina	B - 117(35)	50021(36)	PMB - 775(39) PMB - 787(40)
Camada Úmida	-	50017(37)	-
Atmosfera de SO ₂	-	50018(38)	-

(*) Desconhece-se as normas da ASTM sobre Câmara Úmida e Atmosfera de SO₂ para eletrodepósitos de zinco.

A designação B-117 da ASTM estabelece para o ensaio de neblina salina, solução a 5% de NaCl, temperatura 35°C, 100% de umidade relativa.

Na referência (1) é apresentado um quadro, 2.3.5.12-2, que estabelece o número de horas que os eletrodepô-

sitos de zinco e os diferentes tipos de cromatizado devem resistir.

QUADRO 2.3.5.12-2

Número de Horas	Tipo de Tratamento de Cromatização			
	Nenhum	Claro ou Azulado	Amarelo ou Bronze	Oliva
Até corrosão branca	8	24-100	100-200	100-200
Até corrosão vermelha	150-400	250-750	250-1000	500-1500

A DIN 50017 estabelece três tipos de ensaios em climas, com variações na temperatura e/ou umidade relativa em cada ciclo de 24 horas:

1º) Clima alternado, variando a temperatura e a umidade relativa, em cada ciclo:

Designação SFW.

1.ª fase: 8 horas, a 40°C e 100% de umidade relativa.

2.ª fase: 16 horas, à temperatura e umidade relativas.

2º) Clima alternado, variando somente a temperatura:

Designação STW

1.ª fase: 8 horas, a 40°C e 100% de umidade relativa.

2.ª fase: 16 horas, à temperatura ambiente e 100% de umidade relativa.

3º) Clima constante:

Designação SK

24 horas, a 40°C e 100% de umidade relativa.

A DIN 50018, denominado Ensaio de Kesternich, emprega os mesmos climas da DIN 50017, acrescentando SO₂.

As normas da ABNT, PMB - 775 e 787 referem-se ao ensaio de neblina salina especificamente para tintas e segue as normas DIN 50021 e 53167 respectivamente.

2.3.5.13. POLUIÇÃO

Os efluentes industriais de processos que empregam soluções de zincato-cianeto complexos devem ser tratados antes de serem despejados em coletores pluviais ou de esgoto, especialmente devido a presença de cianetos solúveis, tóxicos violentos, mas também pela presença do íon zinco, que tem uma ação tóxica cumulativa (2) e do pH acima de 9.

Dodge e Reams (41), depois de um estudo crítico da literatura sobre a poluição provocada por soluções contendo cianetos, chegaram as seguintes conclusões:

- 1.^a) Em cursos de água é aceitável a presença de cianetos de 0,01 a 0,02 ppm e tolerável até 0,5 ppm.
- 2.^a) Em coletores de esgotos é aceitável até 3 ppm de CN, pois este valor não interfere com o processo.

Estes autores citam que, no Estado de Michigan (USA), a legislação estabelece como teores máximos 1 ppm em efluentes e 0,1 ppm em cursos de água.

Quanto à contaminação atmosférica, o HCN não é tóxico. As concentrações máximas permissíveis para exposição prolongada são:

- 20 a 40 ppm : leves sintomas depois de diversas horas de exposição.
- 50 a 60 ppm : concentração máxima durante 1 hora, sem sérias consequências.
- 100 a 240 ppm: perigo entre 30 e 60 minutos de exposição.
- 200 a 480 ppm: fatal depois de 30 minutos de exposição.
- 3000 ppm: rapidamente fatal.

A concentração máxima permissível na atmosfera é de 20 ppm.

A Legislação Federal Brasileira sobre poluição do meio ambiente é recente. Em 14 de agosto de 1975, foi publicado o Decreto-Lei nº 1413 (42), que "dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais". O Decreto nº 76.389 de 3 de outubro de 1975, dispõe sobre as medidas de prevenção e controle da poluição industrial de que trata o Decreto-Lei nº 1413 e de outras providências". O Ministério do Interior expediu Portaria em 15

de janeiro de 1976 que estabelece, entre outras normas, as seguintes:

- 1) As águas são divididas em quatro classes; os efluentes industriais são classificados na 4.^a classe: "águas para abastecimento industrial, irrigação e a usos menos exigentes".
- 2) "Substâncias em concentrações que poderiam ser prejudiciais, de acordo com limites a serem fixados pela S.E.M.A." (Secretaria Especial do Meio Ambiente, órgão do Ministério do Interior). Estas concentrações não foram ainda fixadas pela S.E.M.A. para águas da classe 4. Para águas da classe 2, tem-se:

Cromo (cromatizantes)	: 0,05 ppm
Cianetos (CN)	: 0,2 ppm
Nitratos (cromatizantes):	10 ppm
Zinco	: 5 ppm.

É provável que as especificações da S.E.M.A. se fundamentem na experiência de países mais industrializados e que, portanto, os valores para cianetos, zinco e cromo hexavalente sejam próximos dos seguintes (13):

Cr^{6+}	= 0,1 ppm
CN total	= 1 ppm
Zinco	= 1 ppm

Com valores próximos aos apresentados, é imprescindível o tratamento dos efluentes industriais de soluções alcalinas de zincato-cianeto.

Dodge e Reams (41), já citados, apresentam seis tipos de tratamentos utilizados para a eliminação de cianetos e, na citação (7), é apresentado o sétimo tipo, sobre aos quais serão feitas breves considerações a seguir:

1) Diluição

É o tratamento mais simples, mas somente pode ser aplicado em instalações onde a quantidade de cianetos nas águas servidas seja muito pequeno, e onde o volume de águas servidas, não contendo cianetos, seja muito grande.

2) Exposição à atmosfera e infiltração no solo

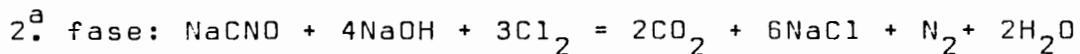
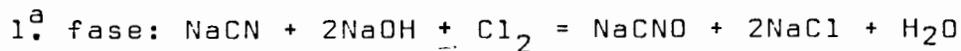
É também um tratamento simples, mas requer a existência de uma área grande de terra desocupada para lançar as águas servidas. Baseia-se no deslocamento do HCN, um ácido fraco, pelo CO_2 do ar — o ar contém ~300 ppm de CO_2 .

3) Remoção como HCN

Acidulação com H_2SO_4 ou gases ácidos, até pH 4, para expelir das águas servidas HCN, que pode ser queimado em um forno adequado.

4) Oxidação com produtos químicos

Os oxidantes mais empregados são cloro e hipocloritos. Permanganato, peróxidos e ozônio também podem ser utilizados. No tratamento com cloro as reações principais são:



Os cianatos tem uma toxides da ordem de 1/1000 dos cianetos. Por isso, quando não há proibição de cianatos nos efluentes, o tratamento se reduz a primeira fase.

5) Remoção como cianeto complexo insolúvel

Tratamento com sulfato ferroso e um oxidante, em pH 4 a 6, para obter ferrocianeto férrico insolúvel, o azul da Prússia.

6) Resinas trocadoras (43)

Tratamento com resina catiônica forte (doadora de H^+), seguido de resina aniônica forte (doadora de OH^-), é o sistema mais adequado.

7) Osiose inversa (7)

Bombeamento do efluente, através de membranas de poliamidas, especiais para tratamento de soluções alcalinas contendo cianetos.

Os tratamentos com resinas trocadoras e osiose inversa, permitem o reaproveitamento das águas tratadas no processo.

2.3.5.14. CUSTO E DESEMPENHO

Geduld (5), fez um estudo comparativo de custo e desempenho de seis soluções utilizadas para a eletrodeposição de zinco, cujas composições são apresentadas no quadro 2.3.5.14.-1.

QUADRO 2.3.5.14.-1

Tipo de Solução	Zinco (g/l)	NaCN (g/l)	NaOH (g/l)	Cloretos (g/l)
Alto cianeto	33,7	90	74,9	-
Médio cianeto	17,2	45	74,9	-
Baixo cianeto	7,5	7,5	74,9	-
Zincato	7,5	-	90,0	-
Cloreto ácido (baixo Zn)	15,0	-	-	135
Cloreto ácido (alto Zn)	45,0	-	-	135

O autor, já citado, levantou dados referentes ao consumo de produtos químicos, incluindo abrilhantadores, em dois tipos de máquinas automáticas, cujas características são apresentadas a seguir:

1) Máquina automática zincando peças em gancheiras:

produção: 60 gancheiras/hora

operação diária: 10 horas

amperagem instalada: 1000 A

arraste de solução para 10000 Ah = 38 l (10 horas).

2) Máquina automática zincando peças em tambores rotativos:

produção: 24 tambores/hora

amperagem instalada: 1500 A

arraste de solução para 10000 A hora: 115 l (6,7 horas)

Os dados adicionais, e que se aplicam as duas máquinas referidas, são os seguintes:

a) Custo de produtos químicos (em dólares por quilo):

Zinco = 1,54

NaCN = 0,55

NaOH = 0,29

NH₄Cl = 0,29

b) Preços e consumo de abrilhantadores (em dólares por litro):

Preço: 1,58

Consumo: Alto cianeto e médio cianeto: 5280 A hora/l

Baixo cianeto e zincato : 3170 A hora/l

Cloreto ácido : 2640 A hora/l.

c) O custo do tratamento para destruição de NaCN é de 2,2 dólares/kg.

No quadro 2.3.5.14.-2 são apresentados os dados referentes à máquina nº 1, e no quadro 2.3.5.14.-3 referente à máquina nº 2.

Tipo de Soluções	Arreste (Kg)				Custo (dollars)				Total
	NaCN	NaOH	NH ₄ Cl	Zn	Arreste Produtos Químicos	Destruição de Cianetos	Custo de Abrilhadores		
	Alto Cianeto	3,40	2,84	-	1,27	4,65	7,50		
Médio Cianeto	1,70	2,84	-	0,65	2,76	3,75	3,00	9,51	
Baixo Cianeto	0,29	2,84	-	0,29	1,41	0,63	5,00	7,04	
Zincato	-	3,40	-	0,29	1,42	-	5,00	6,42	
Cloreto ácido (baixo Zn)	-	-	7,71	0,57	3,09	-	6,00	9,09	
Cloreto ácido (alto Zn)	-	-	7,71	1,70	4,84	-	6,00	10,84	

Tipo de Soluções	Arreste (Kg)				Custo (dollars)				Total
	NaCN	NaOH	NH ₄ Cl	Zn	Arreste Produtos Químicos	Destruição de Cianetos	Custo de Abrilhadores		
	Alto Cianeto	10,29	8,59	-	3,84	13,95	22,50		
Médio Cianeto	5,14	8,59	-	1,97	8,28	11,25	3,00	22,53	
Baixo Cianeto	0,88	8,59	-	0,88	4,23	1,89	5,00	11,12	
Zincato	-	10,29	-	0,88	4,26	-	5,00	9,26	
Cloreto ácido (baixo Zn)	-	-	23,33	1,72	9,27	-	6,00	15,27	
Cloreto ácido (alto Zn)	-	-	23,33	5,14	14,52	-	6,00	20,52	

Geduld (5) faz ainda neste trabalho uma comparação do desempenho destas seis soluções e de duas outras — micro-cianeto e ácida sem amônia — apresentada no quadro 2.3.5.14.-4.

Bair (44) faz um estudo do custo e desempenho, das soluções de alto, médio, baixo cianeto e de zincato, cujo resumo é apresentado no quadro 2.3.5.14.-5.

QUADRO 2.3.5.14-4

Tipo de Solução	Facilidade de Controle	Custo de Operação	Custo de Controle	Brilho de Eletrodepósito	Nivelamento / Brilho de Eletrodepósito	Índice de Uniformidade de pesagens	Sensibilidade a eletricidade	Velocidade de deposição	Facilidade de Lavagem	Facilidade para eletricidade	Índice de / Avaliação /
Alto Cianeto	10	5	1	8	1	10	9	6	7	5	62
Médio Cianeto	10	7	2	8	1	10	9	6	7	5	65
Baixo Cianeto	5	9	6	7	1	6	7	5	10	5	61
Micro Cianeto	3	9	7	6	0	7	5	8	9	6	60
Zincato	2	10	10	6	0	7	4	8	8	6	61
Cloreto ácido (baixo NH ₄ Cl)	5	7	9	10	7	7	4	10	8	10	77
Cloreto ácido (alto NH ₄ Cl)	6	7	8	10	7	8	4	9	8	10	77
Cloreto ácido (sem NH ₄ ⁺)	4	8	10	9	7	2	4	10	6	10	70

QUADRO 2.3.5.14-5

Composição (g/l)	Alto Cianeto	Médio Cianeto	Baixo Cianeto	Zincato
	Zinco	33	16,9	7,5
NaOH	75	93,8	90	142,5
NaCN	92,2	42	7,5	-
Índice de Desempenho	54	51	39	27
Preço (dollars) de 1l de solução	0,44	0,23	0,16	0,38
Perdas de abrlhantadores 1000Ah (dollars)	0,25	0,12	0,53	0,95
Perdas de produto químico 1000Ah (dollars)	0,21	0,13	0,10	0,11
Tratamento dos efluentes para 1000Ah. (dollars)	0,37	0,15	0,05	-
Custo total de manutenção 1000Ah. (dollars)	0,38	0,40	0,68	1,06

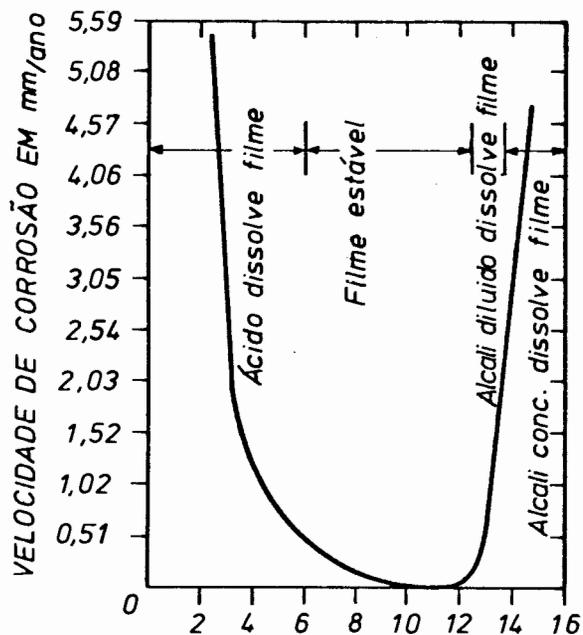


Fig. 2.1.1-1 Efeito do pH na corrosão do zinco (2).

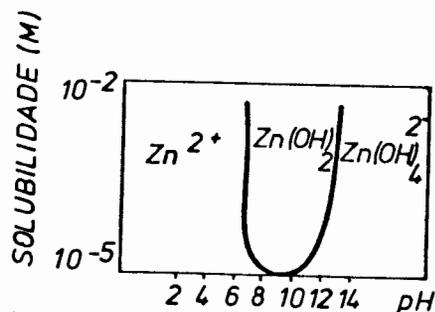


Fig. 2.3.3.1-1 Solubilidade aparente do Zn(OH)₂ em função do pH (14).

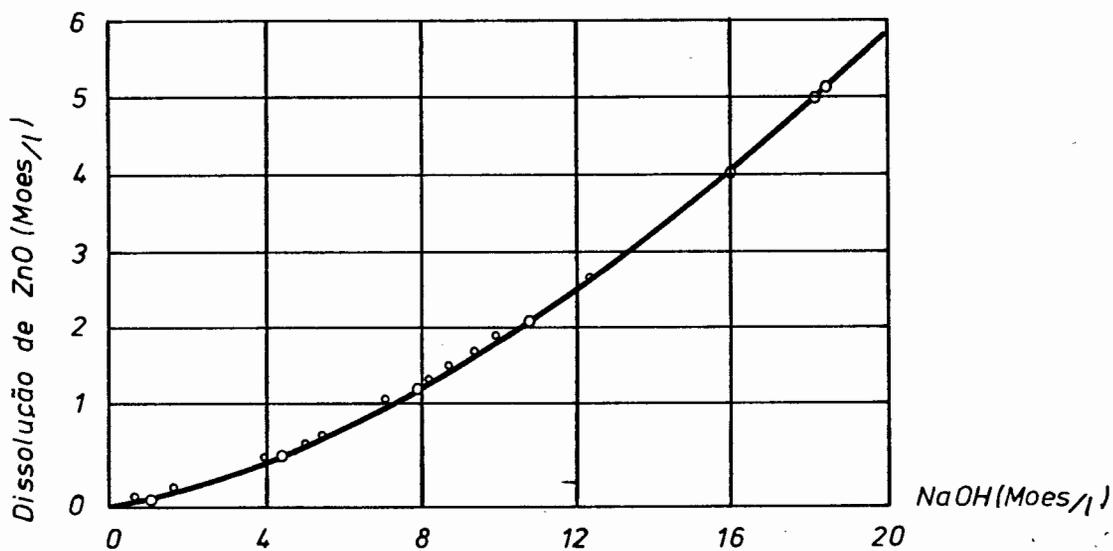


Fig. 2.3.1-2 Dissolução de ZnO em NaOH.

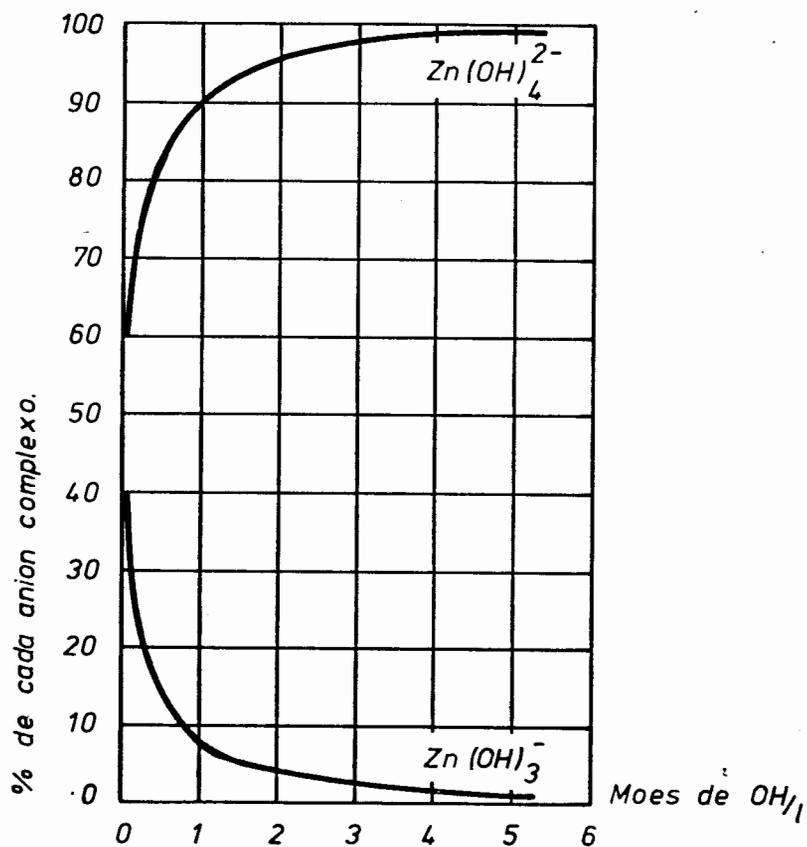


Fig. 2.3.1-3 Proporção de Zn(OH)₂²⁻ e Zn(OH)₃⁻ em função da concentração de OH⁻.

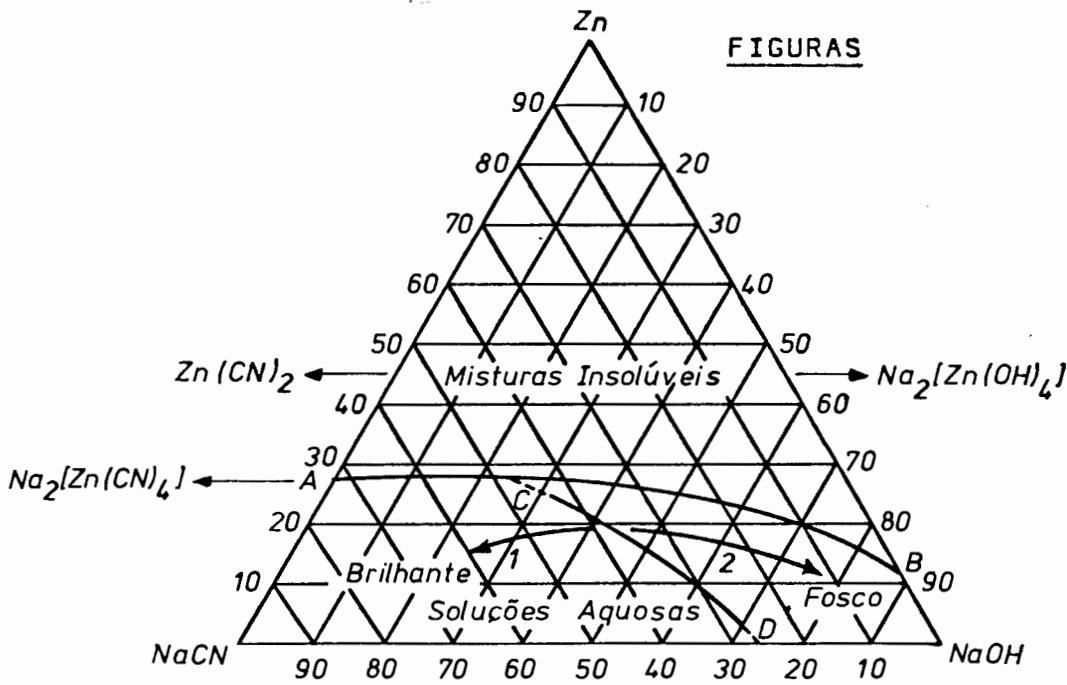


Fig. 2.3.4.3-1 Influência da composição das soluções nas características dos eletrodepósitos (1).

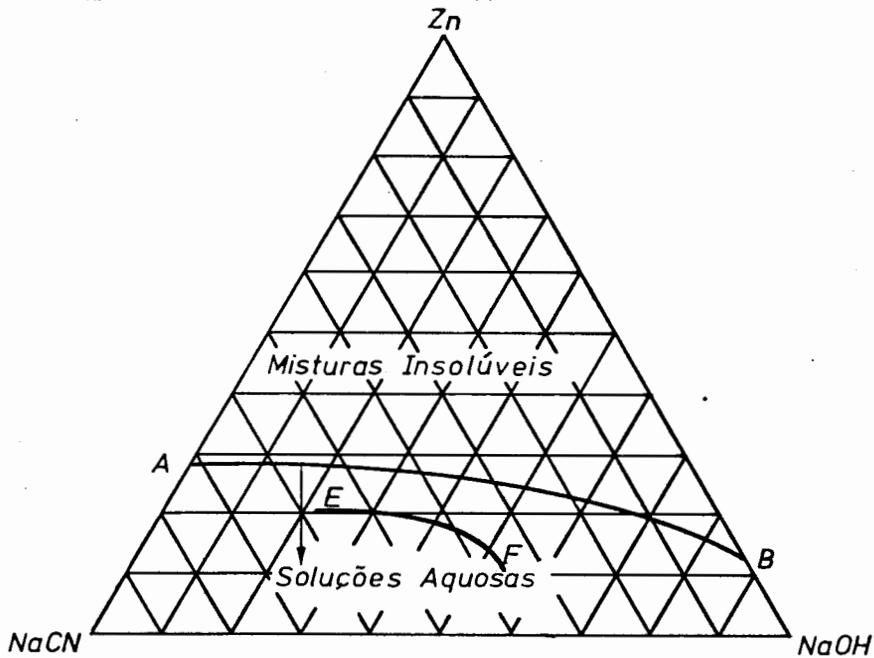


Fig. 2.3.4.3-2 Influência da composição das soluções na eficiência catódica (1).

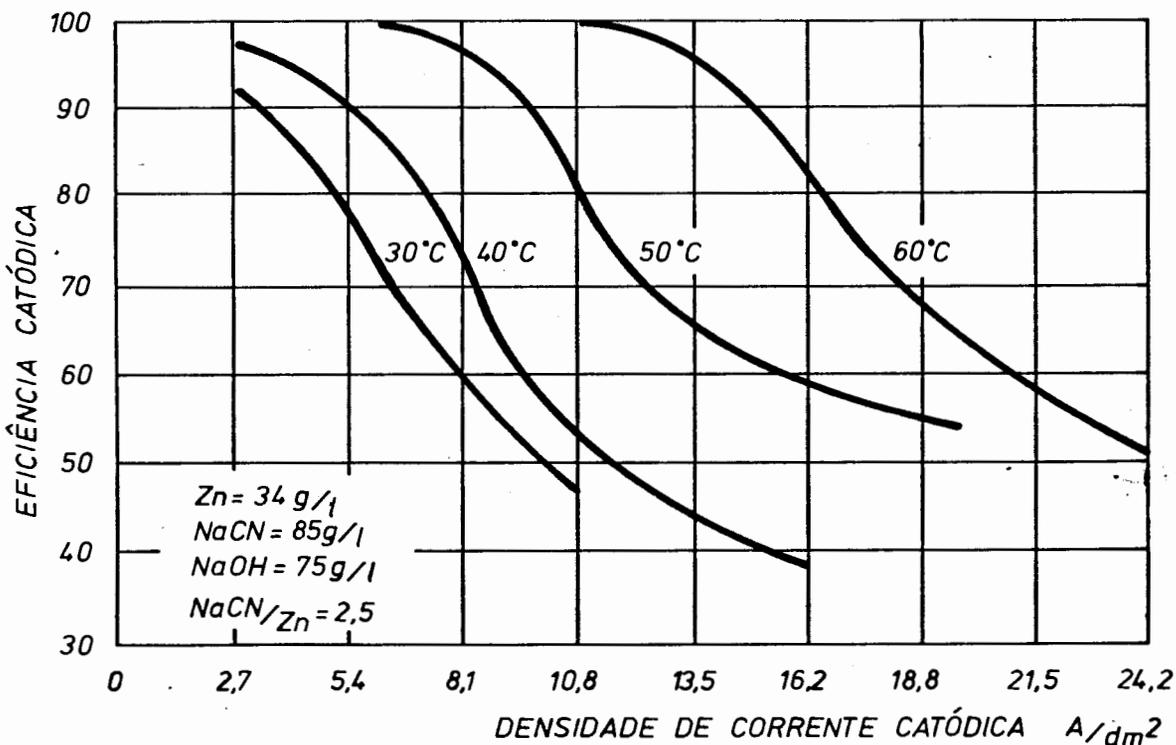


Fig. 2.3.4.3-3 Influência da temperatura e da densidade de corrente na eficiência catódica (19).

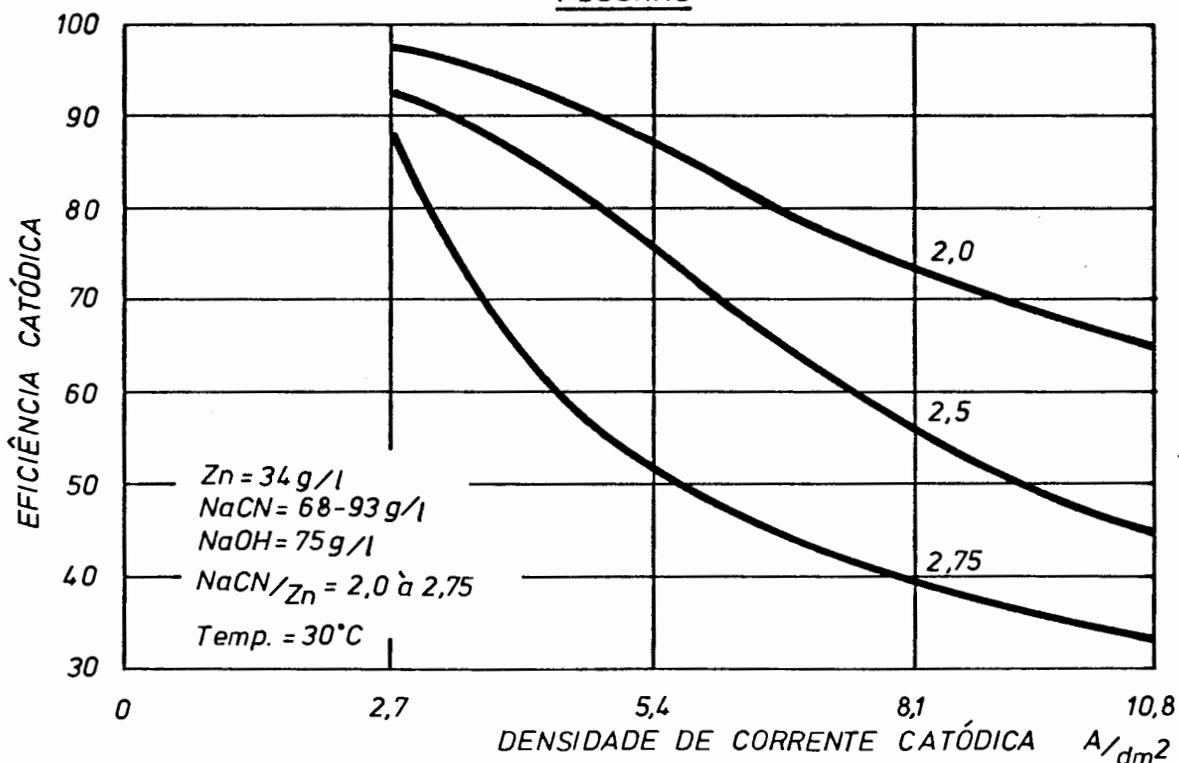


Fig. 2.3.4.3-4 Influência da razão NaCN/Zn e da densidade de corrente na eficiência catódica (19).

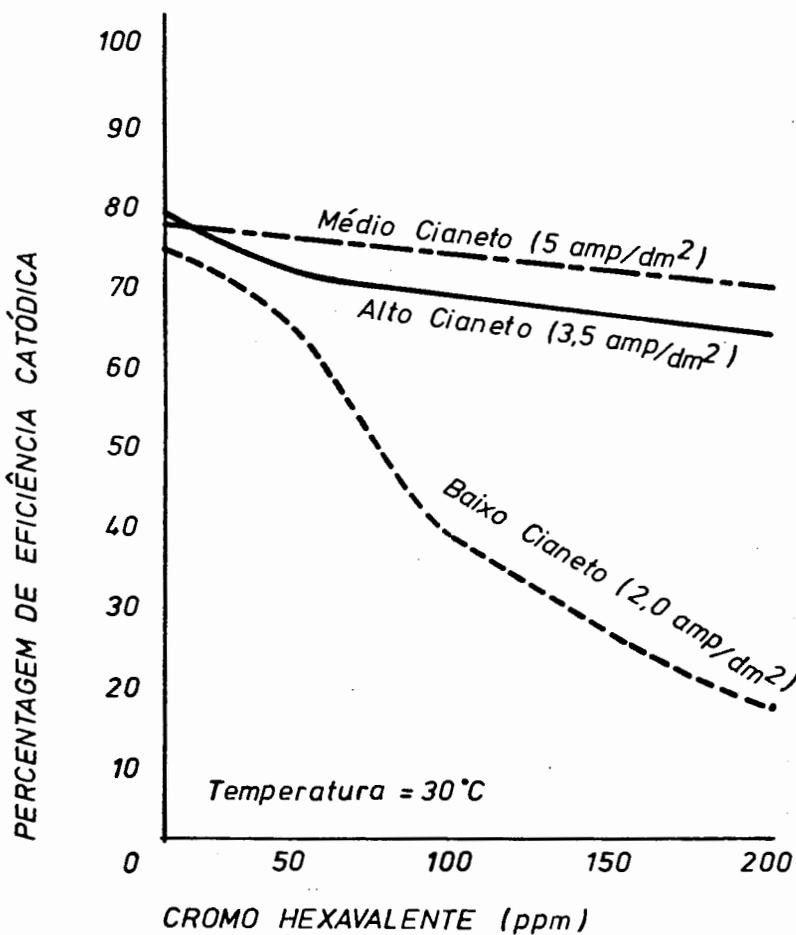
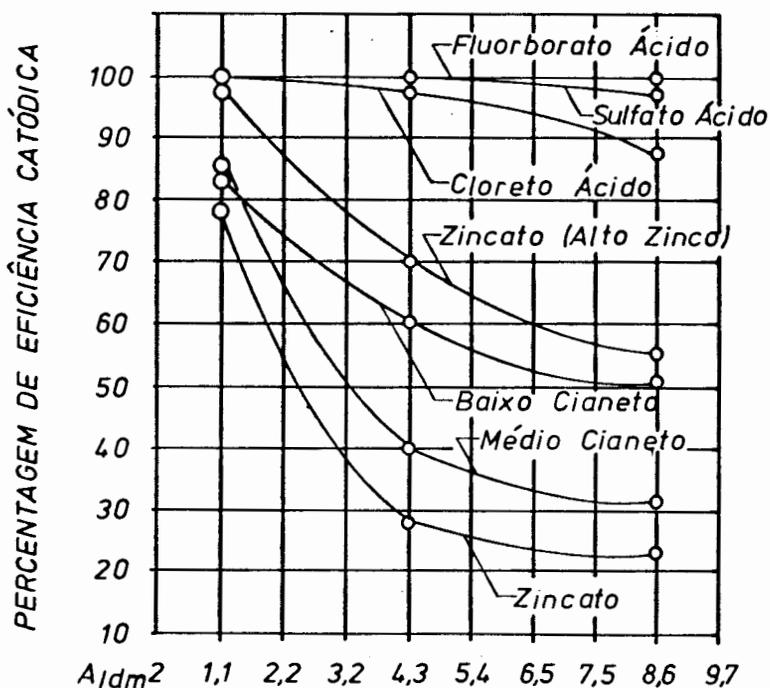
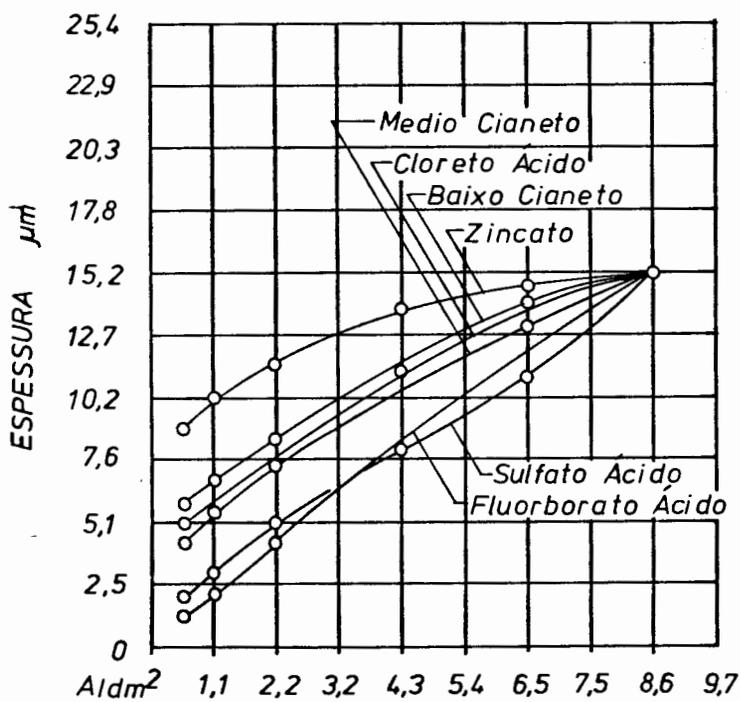


Fig. 2.3.4.8-2 Influência do Cr^{6+} na eficiência catódica de soluções de cianeto-zincato (20).



DENSIDADE DA CORRENTE CATÓDICA

Fig. 2.3.4.5.-2 Variação da eficiência catódica com a densidade de corrente, em soluções utilizadas industrialmente para eletrodepositar zinco(7).



DENSIDADE DA CORRENTE CATÓDICA

Fig. 2.3.4.5.-1 Distribuição de espessura dos eletrodepósitos obtidos de soluções utilizadas industrialmente para eletrodepositar zinco(7).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LOWENHEIM, F.A. - *Modern Electroplating*, Wiley, 2.^a Ed., 1968.
2. LA QUE, F.L. e COPSON, H.R. - *Corrosion Resistance of Metals and Alloys*, Reinhold, 2.^a Ed., 1965.
3. SHREIR, L.L. - *Corrosion*, Wiley, 2.^o Vol., 1963.
4. HORWICK, E.W. - *Zinc in the World of Electroplating*, *Plating*, June 1959.
5. GEDULD, H. - *Bright Zinc Plating 1975*, *Plating and Surface Finishing*, 7-1975.
6. SILMAN, H. - *Zinc Electroplating: an expanding Industry*, *Electroplating and Metal Finishing*, 3-1975.
7. CREUTZ, H.G. e MARTIN, S. - *Zinc Plating, Present Technology and Future Trends*, *Plating and Surface Finishing*, 7-1975.
8. PIESLAK, R.E. e Mc NUTT, J.E. - *Compromise is Key to Zinc Plating Process Selection*, *Metal Progress*.
9. MEACE, E.A. - *Which Zinc Plating Solution?*, *Products Finishing*, 9-1971.
10. FARNSWORTH, M. e KLINE, C.H. - *Zinc Chemicals*, *Zinc Development Association*, London, 1.^a Ed., 1973.
11. LATIMER, W.M. - *Oxidation Potentials*, 2.^a Ed., Prentice Hall Inc, 1952.
12. *Metal Finishing Handbook Directory*, Metals and Plastics Publications Inc, 1976.
13. BRIMI, M.A. e LUCK, J.R. - *Electrofinishing*, Elsevier, 1965.
14. CHARLOT - *Théorie et Méthode Nouvelle D'Analyse Qualitative*, 3.^a Ed., Masson, 1949.
15. Du Tone Chemical Co Inc, *Low Cyanide Alkaline Zinc Plating System*, Technical Bulletin.
16. FAIRWEATHER, W. - *Zinc Plating Today*, *Electroplating and Metal Finishing*, 9-1973.
17. OHLWEILLER, O.A. - *Química Inorgânica*, Vol. 1, Ed. Univ. de São Paulo, 1971.

...

18. WEST, J.M. - *Electrodeposition and Corrosion Processes*, 2^a Ed., Van Nostrand Reinhold, 1970.
19. E.I. Dupont de Nemours e Co. - *Electrochemicals Department Technical Information*, SP 36-866.
20. JOHNSON, B. - *High, Medium and Low Cyanide Zinc Plating Solutions, Electroplating and Metal Finishing*, 6-1974.
21. A.B.N.T. EB-295 - *Chapas Finas de Aço-Carbono para Estampagem*.
22. A.S.T.M. B183-72 - *Preparation of Low-Carbon Steel for Electroplating*.
23. A.S.T.M. B242-54 - *Preparation of High-Carbon Steel for Electroplating*.
24. A.S.T.M. - *Designação B6-58 (Âodos de Zinco)*, citado por (1).
25. SALAUZE, J. - *Traitê de Galvanoplastie*, Dunod, 1950.
26. WIEDERHOLT, W. - *The Chemical Surface Treatment of Metals*, tradução inglesa do original em alemão, R. Draper, 1965.
27. FISHLOCK, D. - *Metal Colouring*, R. Draper Ltda., 1962.
28. BLUM, W. e HOGABOOM, G.B. - *Principles of Electroplating and Electroforming*, Mc Graw, 1949.
29. ARMET, R.C. - *The Modern Electroplating Laboratory Manual*, R. Draper, 1965.
30. FOULKE, D.G. e CRANE Jr., F.E. - *Electroplaters' Process Control Handbook*, Reinhold, 1963.
31. A.S.T.M. A164-71 - *Electrodeposited Coatings of Zinc on Steel*.
32. *British Standard 1706:1960, Electroplated Coatings of Cadmium and Zinc on Iron and Steel*.
33. DIN 50941 - *Chromatieren von Galvanischen Zink und Cadmium-Überzügen*.
34. A.S.T.M. B201-68 - *Testing Chromate Coatings on Zinc and Cadmium Surfaces*.
35. A.S.T.M. B117-54T - *Salt Spray (Fog) Testing (Tentative)*.

36. DIN 50021 - (Neblina Salina), citado em (39).
37. DIN 50017 - Beanspruchung in Schwitzwasser-Klimaten.
38. DIN 50018 - Beanspruchung in Schwitzwasser-Wechselklima mit schwefelddioxydhaltiger Atmosphäre.
39. PMB 775-73 - Execução de Ensaios de Resistência à Corrosão por Exposição à Névoas Salinas - Condições Gerais.
40. PMB 787-74 - Execução de Ensaios de Resistência à Névoa Salina de Superfícies Pintadas ou com Revestimentos Similares.
41. A.E.S. - Research Report Serial nº 14, Disposal of Plating Room Wastes.
42. Diário Oficial de 06.10.1975.
43. A.E.S. - Research Report Serial nº 25, Disposal of Plating Room Wastes.
44. BAIR, R.R. - Cyanide Zinc Plating Today, Metal Progress, 6-1970.

Capítulo III
TRABALHO EXPERIMENTAL

	Página
3.1.	OBJETIVO 1
3.2.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS 1
3.2.1.	Método Intensiostático 2
3.2.1.1.	Aparelhagem 2
3.2.1.2.	Procedimento 2
3.2.2.	Método Potenciostático 4
3.2.2.1.	Aparelhagem e Procedimento 4
3.2.3.	Célula de Hull 4
3.2.3.1.	Descrição 4
3.2.3.2.	Procedimento 6
3.2.3.3.	Distribuição da Corrente Primária 7
3.2.3.4.	Distribuição da Corrente Secundária 9
3.2.3.5.	Convenção sobre a Aparência dos Eletrodepósitos 9
3.2.4.	Espessuras dos Eletrodepósitos 9
3.2.4.1.	Aparelho 9
3.2.4.2.	Procedimento 10
3.2.5.	Eficiência Catódica 10
3.2.5.1.	Aparelhagem e Procedimento 10
3.2.6.	Cátodos 12
3.2.7.	Âodos 12
3.3.	OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO 14
3.3.1.	Introdução 14
3.3.2.	Soluções 14
3.3.3.	Aspecto dos Eletrodepósitos 16
3.3.4.	Espessura dos Eletrodepósitos 16
3.3.5.	Critério para Seleção 20
3.4.	ESTUDO DA SOLUÇÃO SELECIONADA 22
3.4.1.	Introdução 22
3.4.2.	Influência da Concentração dos Eletrólitos 22
3.4.3.	Influência da Temperatura 23
3.4.4.	Influência de Impurezas Metálicas 24
3.4.5.	Influência de Aditivos para Brilho 25
3.4.6.	Eficiência Catódica 26
3.4.7.	Distribuição de Corrente Secundária 27
3.4.8.	Reações Anódicas 28
	Figuras 29 a 45

		Página
3.5.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO	46
3.5.1.	Introdução	46
3.5.2.	Influência da Concentração de Zinco	46
3.5.3.	Seleção	48
3.6.	ESTUDO DA SOLUÇÃO BC-14	49
3.6.1.	Introdução	49
3.6.2.	Influência da Temperatura	49
3.6.3.	Influência de Abrilhantador	49
3.6.4.	Curvas de Polarização Catódica	49
3.6.5.	Outras Determinações	
3.7.	CONCLUSÕES	51
3.7.1.	Otimização da Composição	51
3.7.2.	Eficiências Catódica e Anódica	51
3.7.3.	Distribuição de Corrente Secundária	52
3.7.4.	Curvas de Polarização Catódica	52
3.7.5.	Influência da Concentração de Eletrólitos na Polarização	53
3.7.6.	Micro-Topografia Catódica	56
3.7.7.	Variações Periódicas de Potencial	57
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	61

Capítulo III

TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é o estudo, com finalidades tecnológicas, de soluções contendo baixas concentrações de zinco, sob a forma de complexos de cianeto e hidroxozincato, utilizadas na eletrodeposição decorativa deste metal.

No Capítulo II, apresentou-se as características físico-químicas destas soluções e analisou-se os seus aspectos tecnológicos. O presente capítulo é reservado ao estudo experimental e é dividido em três partes:

- 1.^a) Descrição das técnicas utilizadas.
- 2.^a) Estudo da composição destas soluções, quanto aos seus macro-constituintes, visando a sua otimização.
- 3.^a) Na solução de composição ótima, estudo das influências das variáveis operacionais, de contaminantes metálicos, de aditivos para brilho, determinação da curva de eficiência catódica, da distribuição de corrente catódica secundária e da densidade de corrente anódica limite.

3.2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

No presente trabalho, utilizou-se as seguintes técnicas experimentais:

- 1.^a) Obtenção de curvas de polarização pelos métodos intensios-tático e potencioestático.
- 2.^a) Eletrodeposição do zinco, em painéis de teste, na Célula de Hull.
- 3.^a) Medições de espessura de camada eletrodepositada, nos painéis obtidos na Célula de Hull, por método não destrutivo.
- 4.^a) Levantamento dos potenciais catódicos, nos painéis de teste, na Célula de Hull.
- 5.^a) Determinação da eficiência catódica, através de método coulométrico.

Estas técnicas, e os aparelhos utilizados na sua execução, serão descritos a seguir.

3.2.1. MÉTODO INTENSIOSTÁTICO

3.2.1.1. APARELHAGEM

A aparelhagem utilizada constou dos seguintes componentes:

- 1) Uma bateria comum de 12 V .
- 2) Duas resistências variáveis, colocadas em série, com as seguintes características quanto a resistência e amperagem máximas: 600 ohms e 0,8 A , e 500 ohms e 1 A .
- 3) Foi utilizado como célula um becher de vidro pirex, de 600 ml de capacidade, para conter as soluções, ânodos, corpos de prova, capilar de Luggin e eletrodo de calomelano saturado. Foi construído um "dispositivo especial", de acrílico, que fixou o corpo de prova e permitiu aproximá-lo da ponta do Luggin, com precisão micrométrica. Este dispositivo foi colocado sobre o becher. A temperatura das soluções foi mantida, durante os ensaios, em $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$, em banho maria.
- 4) As amperagens empregadas nos ensaios foram controladas por um miliamperímetro HB, de fabricação nacional, com quatro escalas de 60, 120, 300 e 600 mA , e com precisão de 0,5%.
- 5) Os potenciais foram medidos com um milivoltímetro HB, de fabricação nacional e com impedância de 10^3 ohms por Volt. Neste aparelho, foi introduzido um circuito adicional, para aumentar a impedância para 10^{12} ohms por Volt. Esta modificação foi efetuada no Laboratório de Eletrônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul . O aparelho tem quatro escalas: 0,6 , 1,5 , 3,0 e 6,0 Volts e precisão de 0,5%.

As figuras 3.2.1.1.-1 e 2 mostram fotografias da aparelhagem utilizada nesta técnica.

3.2.1.2. PROCEDIMENTO

Na obtenção das curvas de polarização catódica, pelo método intensiostático, foi escolhida uma faixa de densidades de corrente catódica, suficientemente ampla, para cobrir aquela utilizada usualmente pela indústria na zincagem

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

decorativa: 0,3 a 10 A/dm². Foram arbitradas dez densidades de corrente: 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0 e 10,0 A/dm². As três primeiras, estão na faixa utilizada comumente na zincagem em tambores rotativos, as sete restantes, na região empregada para a eletrodeposição do zinco em "banhos parados".

Como corpos de prova, foram utilizados discos de aço comum ao carbono, de 0,7 mm de espessura, com uma área útil de 5 cm². O ânodo, de zinco eletrolítico tipo 99,99, possuía uma área de 60 cm².

O procedimento, sistematicamente utilizado nas determinações, na ordem de execução, foi o seguinte:

- 1º) Colocação do corpo de prova limpo no seu suporte no "dispositivo especial".
- 2º) Montagem do "dispositivo especial" sobre o becher de 600 ml dentro do banho maria, à temperatura de 30 ± 1°C.
- 3º) Colocação, dentro do becher, do Luggin, do eletrodo de referência, do ânodo e de 250 ml da solução a ser ensaiada.
- 4º) Ligação do corpo de prova, do ânodo e do eletrodo de referência à bateria, resistências variáveis e aparelhos de medida, de acordo com o esquema da fig. 3.2.1.2.-1.
- 5º) Deslocamento do corpo de prova até uma distância de 2 mm da ponta do Luggin, que possui 1 mm de diâmetro externo na ponta, através do parafuso micrométrico.
- 6º) Aplicação de 1 A/dm², durante 3 min, para eletrodepositar uma camada fina de zinco. Nas soluções SC-2 e SC-3 foi aplicado 0,4 A/dm², durante 6 min.
- 7º) Interrupção da corrente e determinação do E_{COR} do eletrodeposto na solução ensaiada.
- 8º) Aplicação das densidades de corrente arbitradas, em escala crescente, e leitura dos potenciais correspondentes.

Nos ensaios visando estudar apenas a reação de descarga de H₂, a camada de zinco foi eletrodepositada nos corpos de prova, fora da célula, utilizando-se a solução MC-2 e aplicando-se 1,0 A/dm², durante 10 min.

3.2.2. MÉTODO POTENCIOSTÁTICO

3.2.2.1. APARELHAGEM E PROCEDIMENTO

A aparelhagem utilizada constou dos seguintes componentes:

- 1) Um potenciostato, com tempo de resposta inferior a 5 microssegundos, amperagem máxima 1 A e voltagem máxima 5 V, construído no Laboratório de Eletrônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 2) Célula especial, já descrita em 3.2.1.1. .
- 3) Um miliamperímetro HB, com precisão de 0,5%, já descrito.
- 4) Um milivoltímetro HB modificado, com impedância de 10^{12} ohms por Volt, já descrito.
- 5) Resistências variáveis, já descritas.

As figuras 3.2.2.1.-1 e 2 mostram fotografia e esquema da aparelhagem utilizada.

O método potencioestático foi utilizado somente para obter a curva de polarização anódica do zinco na solução selecionada.

Como corpo de prova foi utilizado um disco de zinco tipo 99,99%, obtido por fundição em cadinho de grafite e polido mecanicamente com lixa 200, com área útil de 5 cm^2 . Como eletrodo auxiliar foi empregado fio de platina.

O procedimento foi o seguinte: a partir do potencial de corrosão do zinco, na solução selecionada, foram gradativamente aplicados potenciais mais nobres, com intervalos de 40 mV, até ser alcançada uma corrente limite.

3.2.3. CÉLULA DE HULL

3.2.3.1. DESCRIÇÃO

A "Célula de Hull" foi descrita pela primeira vez por R.O. Hull em um trabalho intitulado "Current density characteristics, their determination and application", publicado nos Proceedings of American Electroplaters Society, 1939, 27, 52-60 (*). A sua principal vantagem é permitir em apenas um painel de teste, obtido em alguns minutos, sob condi-

(*) As informações referentes à Célula de Hull foram obtidas de Nohse W., The Hull Cell, R. Draper Ltd, Teddington 1966.

ções controladas, visualizar os eletrodepósitos que poderão ser obtidos na solução ensaiada, em uma larga faixa de densidades de corrente catódica.

Empregando painéis de referência, previamente preparados, sob condições operacionais definidas, é possível a um operador experiente controlar perfeitamente em uma solução:

- a) a variação dos seus macro e micro-constituintes,
- b) as contaminações orgânicas e/ou metálicas,
- c) Os efeitos produzidos por variações operacionais como: temperatura, agitação e densidade de corrente.

A importância deste teste pode ser avaliada, considerando-se que é normalizado sob a designação DIN 50957.

A célula é uma miniatura de um tanque para eletrodeposição, com uma particularidade: a sua secção plana é trapezoidal. A sua forma e dimensões são importantes, pois todos os cálculos referentes à distribuição de corrente elétrica primária sobre o cátodo, são neles baseados. Comercialmente, as células são manufaturadas com capacidades padronizadas: 250, 267 , 320 , 534 e 1000 ml.

A Célula de Hull consta de três partes: retificador de corrente elétrica de baixo rippling (<5%), agitador mecânico e a célula propriamente dita.

No presente trabalho, não foi utilizado o agitador mecânico, porque nas soluções do tipo zincato-cianeto o desprendimento de H_2 , junto ao cátodo, é suficiente para promover a agitação necessária.

O retificador utilizado foi construído no Laboratório de Eletrônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e possui as seguintes características: voltagem máxima 20 V , amperagem máxima 10 A e rippling menor que 2 % . É munido de macro e microregulagens para a corrente elétrica retificada, e possui dois bornes, que permitem a introdução de resistências ou amperímetros no seu circuito.

A célula propriamente dita, empregada, é construída de acrílico e tem capacidade para 267 ml — nos Estados Unidos da América emprega-se este volume, porque faci-

lita os cálculos de adições, que são feitos utilizando-se como unidades onças por U.S. galão. Nos países que adotam o sistema métrico, o volume utilizado nos ensaios é de 250 ml, conveniente porque facilita os cálculos, que são em gramas por litro de solução. Nos cálculos referentes a distribuição de corrente primária foi efetuada a correção necessária devido a esta variação de volume. As temperaturas estabelecidas para a execução dos ensaios dos ensaios foram mantidas, colocando-se a célula em banho maria.

Nas figuras 3.2.3.1.-1 e 2, respectivamente, são apresentados desenho da célula e fotografias da aparelhagem utilizada para execução desta técnica.

3.2.3.2. PROCEDIMENTO

Os ensaios foram realizados sob as seguintes condições:

Temperatura: foi escolhida a de $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$, porque é a temperatura média, usualmente empregada pela indústria para zincagem eletrolítica.

Corrente total: foram utilizado 2 A, que é a recomendada para controle de "banhos decorativos parados", porque permite eletrodepositar em uma faixa suficientemente ampla de densidades de corrente catódica.

O tempo dos ensaios foi padronizado em 10 minutos, para os eletrodepósitos desenvolverem uma espessura tal, que permita a sua medida sem erro apreciável e sem variação sensível da composição da solução utilizada. O procedimento empregado foi o seguinte:

- 1º) O painel limpo, de aço comum ao carbono, de 100x70 mm, foi introduzido na célula contendo 250 ml da solução e o ânodo de zinco eletrolítico (área $\approx 60 \text{ cm}^2$) colocado dentro de um saco de polipropileno); a célula estava imersa em banho maria para controlar a temperatura em $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$.
- 2º) Feitas as ligações necessárias, foi aplicado 2 A durante 10 minutos (*).

(*) Em 10 min, com 100% de eficiência catódica e 2 A de corrente, é eletrodepositado $\approx 0,2\text{g}$ de zinco, ou seja, $\approx 12\%$ do conteúdo de zinco da solução; deve-se levar em consideração, que os ânodos repõem aproximadamente o zinco eletrodepositado.

3º) Os painéis zincados eram lavados em água destilada, mergulhados durante 10 seg em solução de HNO_3 0,5% , para polimento químico, lavados em água destilada e secos com ar quente.

3.2.3.3. DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE ELÉTRICA PRIMÁRIA NO CÁTODO

Sabe-se que a distribuição de corrente elétrica primária nos eletrodos durante a eletrólise depende somente das suas formas e distâncias na solução. Na célula de Hull, a distribuição de corrente catódica segue uma função logarítmica, de acordo com a equação (1):

$$\text{Densidade de corrente catódica (em A/pe}^2) = I(C_1 - C_2 \log D)$$

onde:

I = corrente total aplicada, expressa em ampères.

D = distância em polegadas — dentro dos limites de 0,25" a 3,25" — no cátodo, a partir da extremidade mais próxima do ânodo.

C_1 e C_2 = constantes que dependem da natureza da solução.

Hull determinou estas constantes para um certo número de soluções, verificando que os seus valores variam pouco. Por isso determinou valores médios que podem ser a seguinte:

$$\text{Densidade de corrente catódica (em A/pe}^2) = I(27,7 - 48,7 \log D)$$

Transformando as unidades para o sistema métrico e fazendo I=2 ampères — em nosso trabalho a corrente total aplicada foi padronizada em 2 ampères — a equação passa a ter a seguinte expressão:

$$\text{Densidade de corrente catódica (em A/dm}^2) = 10,34 - 5,24 \log D,$$

onde:

D é expresso em mm.

Aplicando esta equação para distâncias arbitradas no cátodo, a partir da extremidade mais próxima do ânodo, calculou-se as densidades de corrente primária no cátodo, assim como as respectivas espessuras de camada eletrodepositadas em 10 minutos, admitindo 100% de eficiência catódica. Os valores calculados são apresentados no quadro 3.2.3.3.-1 .

QUADRO 3.2.3.3.-1

Distâncias arbitradas (em mm)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Densidade de corrente catódica (em A/dm ²)	10,20	7,04	5,20	3,90	2,88	2,04	1,34	0,74	0,20
Espessuras de camada eletrodepositada (em microns) em 10 min	29,0	20,0	14,8	11,1	8,2	5,8	3,8	2,1	0,6

As espessuras de camada eletrodepositada, com 100% de eficiência catódica, foram calculadas a partir da expressão:

$$\text{Espessura (em microns)} = 2,84 \times \text{Densidade de corrente catódica (em A/dm}^2\text{)},$$

admitindo como 7,1 o peso específico do zinco eletrodepositado.

No quadro 3.2.3.3.-2, são apresentadas as densidades de corrente calculadas para correntes globais de 1 A, 2 A, 3 A e 5 A e na figura 3.2.3.3.-1 as curvas correspondentes.

QUADRO 3.2.3.3.-2

Distribuição das Densidades de Corrente Primária				
Total Dist.(mm)	1 A	2 A	3 A	5 A
10	5,10	10,20	15,30	25,50
20	3,52	7,04	10,56	17,60
30	2,60	5,20	7,80	13,00
40	1,95	3,90	5,85	9,75
50	1,44	2,88	4,32	7,20
60	1,02	2,04	3,06	5,10
70	0,67	1,34	2,01	3,35
80	0,37	0,74	1,11	1,85
90	0,10	0,20	0,30	0,50

3.2.3.4. DISTRIBUIÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA SECUN- DÁRIA

A distribuição de corrente elétrica secundária nos eletrodos, além da sua forma e distância na solução, depende também da polarização. Os valores calculados da distribuição de corrente catódica, no painel padrão utilizado na Célula de Hull, é baseado na fórmula:

$$A/\text{dm}^2 = 10,34 - 5,24 \log D ,$$

já citada, e não leva em consideração a polarização catódica. Por isso, os valores calculados são muito diferentes daqueles obtidos experimentalmente.

Resolveu-se determinar experimentalmente a distribuição de corrente elétrica secundária no cátodo da Célula de Hull, através de curvas de polarização. Com esta finalidade, construiu-se uma Célula de Hull modificada, conforme mostram as figuras 3.2.3.4.-1, 2 e 3, que permite fazer determinações de potencial ao longo do cátodo, enquanto é aplicada uma corrente global controlada. Com os valores obtidos, que são específicos para cada solução, é possível traçar uma curva de distribuição de corrente elétrica secundária, conhecendo-se a curva catódica na mesma solução, obtida pelo método intensios-tático.

3.2.3.5. CONVENÇÃO DA APARÊNCIA DOS ELETRODEPÓSITO- S

A norma DIN 50957, estabelece uma convenção para a expressão do aspecto dos eletrodepósitos, que é muito restrita. Por isso, é normalmente utilizada uma outra, bem mais ampla, que foi empregada no presente trabalho. Na fig. 3.2.3.5.-1 são apresentadas estas duas convenções.

3.2.4. ESPESSURAS DOS ELETRODEPÓSITOS

3.2.4.1. APARELHO

As espessuras de camada de zinco, eletrodepositadas nos painéis de aço ensaiados na Célula de Hull, foram determinadas pelo Monimeter 2094, fabricado pelo Instituto

Dr. Förster. Este aparelho é portátil, e é utilizado para medir películas não magnéticas sobre bases magnéticas, e tem uma precisão de medida de $\pm 3\%$. Como as espessuras estavam, em geral, abaixo de $15 \mu\text{m}$ — em apenas um caso ultrapassou este valor — foi utilizado o campo de medida de $0-15 \mu\text{m}$. O aparelho consta de duas partes: apalpador e a caixa contendo o sistema de medida.

O princípio em que se baseia o seu funcionamento é o seguinte: o apalpador possui uma agulha ferromagnética retrátil, colocada dentro de uma bobina de excitação. Esta bobina é percorrida por corrente alternada de determinada magnitude. Uma segunda bobina, convenientemente situada, é utilizada como elemento receptor. A tensão induzida na bobina receptora depende da distância entre a ponta da agulha e a superfície ferromagnética. Esta tensão é convertida, por um sistema adequado, em espessura de camada, que pode ser lida diretamente no aparelho. Na fig. 3.2.4.1.-1 vê-se uma fotografia do aparelho utilizado neste trabalho.

3.2.4.2. PROCEDIMENTO

Os painéis zincados na Célula de Hull tiveram as suas espessuras medidas em determinados pontos, de acordo com a seguinte convenção:

- a) a extremidade mais próxima do ânodo foi considerada como ponto de referência;
- b) as medidas foram feitas a 10 , 20, 30, 40 , 50 , 60 , 70 , 80 e 90 mm deste ponto de referência;
- c) como os painéis ficam mergulhados nas soluções -46 mm, as medidas foram feitas a 23 mm da borda inferior, isto é, na linha central do eletrodepósito, para evitar o efeito das pontas.

3.2.5. CURVAS DE EFICIÊNCIA CATÓDICA

3.2.5.1. APARELHAGEM E PROCEDIMENTO

Os valores de eficiência catódica foram determinados nas diferentes soluções, em densidades de corrente e tempos de eletrodeposição arbitrados, apresentados no quadro

3.2.4.1.-1 , de acordo com um procedimento padronizado. Os corpos de prova empregados foram discos de aço comum de baixo carbono, com área útil de 5 cm².

QUADRO 3.2.4.1.-1

mA/5cm ²	A/dm ²	Tempo em minutos	Peso do Eletrodepósito em mg (100% de Ef. Cat.)
25	0,5	60	30,5
50	1,0	40	61,0
150	3,0	20	61,0
250	5,0	12	61,0
500	10,0	6	61,0

Os pesos dos eletrodepósitos foram calculados a partir das Leis de Faraday, que estabelecem que 26,80 A.hora eletrodepositam 32,69 g de zinco, se a eficiência catódica for 100%.

A aparelhagem empregada foi a seguinte:

- 1) Bateria comum de 6 V .
- 2) Resistência variável com as seguintes características: 430 ohms e 1 ampère, máximos.
- 3) Três miliamperímetros HB, com escalas de 60,250 e 600 mA com precisão de 1,5%.
- 4) Cronômetro.
- 5) Balança analítica comum, com amortecedores e precisão de 0,1 mg.
- 6) Como célula, foi utilizado um becher de 600 ml, em banho maria. A temperatura das determinações foi mantida em 30 ± 1°C.
- 7) Ânodo de zinco eletrolítico, -60 cm² de área.

Nas figuras 3.2.5.1.-1 e 2 , vê-se o esquema e a fotografia da aparelhagem empregada.

O procedimento empregado foi o seguinte:

- 1º) No becher contendo 250 ml da solução ensaiada e o ânodo de zinco ensacado (saco de polipropileno) foi introduzido um

corpo de prova para ajustagem de corrente, feita as ligações necessárias, acionado o interruptor de corrente, foi então ajustada a amperagem.

- 2º) Interrompida a corrente, o corpo de prova de ajustagem foi retirado, e introduzido um novo corpo de prova limpo e pesado, feita as ligações, ligado o interruptor e o cronômetro, procedia-se a eletrodeposição durante o tempo arbitrado.
- 3º) O corpo de prova zincado foi retirado, lavado e secado em estufa a 150°C, pelo menos durante 1 hora, e então pesado.

3.2.6. CÁTODOS

Como cátodos, foram empregados painéis de 1000x64x x0,7 mm de chapa fina de aço comum ao carbono. Estes painéis foram preparados, de acordo com a designação da ASTM B183-72, "Standard Practice for preparation of low-carbon steel for electroplating".

Face a inexistência de oxidação nos painéis ensaiados, e por ser o metal eletrodepositado zinco, a partir de soluções alcalinas, o ciclo de preparação foi simplificado para quatro fases:

- 1ª) Pré-limpeza com solvente: inicial com gasolina e final com álcool isopropílico.
- 2ª) Lavagem dupla em água.
- 3ª) Desengraxe eletrolítico anódico em uma solução contendo 50 g/l de NaOH e 25 g/l de NaCN, aquecido a 80°C, durante 3 minutos, aplicando 10 A/dm².
- 4ª) Lavagem dupla em água destilada.
- 5ª) Eletrodeposição do zinco na Célula de Hull.

3.2.7. ANODOS

Os ânodos foram preparados a partir de zinco eletrolítico comercial tipo 99,99, de origem peruana. Foi efetuada a sua análise qualitativa empregando um espectrofotômetro fluorescente de raio X, semi-automático modelo Geigerflex 3063 da Rigahu Denki Co Ltda. As condições operacionais da análise foram as seguintes:

Potência e corrente: 50 kV e 50 mA;
Material do tubo de raio X: Tungstênio;
Cristal analisador: LiF ($2d = 4,026$);
Faixa de varredura: 5 a 90° ;
Avaliação: por contador de cintilações;
Identificação dos picos: tabela de Maurice C. Powers da Philips. Foi detectada a presença de traços (valores abaixo de 0,05%) dos seguintes elementos, em ordem decrescente de concentrações: Fe , Cu , Ni , Cr e Ti .

O zinco foi fundido em cadinho de grafite e vertido em formas do mesmo material. A seguir foi usinado de maneira a se obter as conformações desejadas.

3.3. OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

3.3.1. INTRODUÇÃO

Para determinação da concentração ótima de eletólitos nas soluções de baixo cianeto, empregadas na eletrodeposição do zinco, utilizou-se duas técnicas muito difundidas no campo da eletrodeposição:

- 1) Célula de Hull, um teste de desempenho, de execução simples e rápida, utilizada para controle destas soluções.
- 2) Medidas de espessura da camada de zinco, nos painéis ensaiados na Célula de Hull, por método não destrutivo; uma técnica largamente empregada no controle de qualidade de revestimentos protetores e/ou decorativos, em geral.

3.3.2. SOLUÇÕES

Para estudar a concentração ótima de eletrólitos (NaCN, NaOH e Zn) nas soluções de baixo cianeto, estabeleceu-se, a priori, uma concentração padrão de zinco metálico (Zn = 0,1 átomo grama), e variou-se as concentrações dos outros componentes, dentro de uma faixa comumente empregada na eletrodeposição do zinco, a partir de soluções deste tipo. Foram assim escolhidas doze soluções para estudo, variando a concentração de NaOH (1,2 e 3 M) e de NaCN (0,1 , 0,2 , 0,3 e 0,4 M).

Para efeito comparativo, escolheu-se três soluções de alto cianeto, três soluções de médio cianeto e duas soluções sem cianeto.

Todos os dados referentes a estas soluções são apresentadas no quadro 3.3.2.-1.

Para o íon zinco ficar completamente complexado, como $Zn(CN)_4^{2-}$, é necessário que a razão NaCN/Zn seja pelo menos igual a 3,0. Das soluções utilizadas no presente trabalho, apenas AC-3 , MC-3 , BC-10, 11 e 12 , satisfazem esta condição.

Para o íon zinco ficar completamente complexado, como $Zn(OH)_4^{2-}$, é necessário que a razão NaOH/Zn seja pelo menos igual a 2,45. Todas as soluções apresentadas no quadro 3.3.2.-1 satisfazem esta condição.

COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES ENSAIADAS

QUADRO 3.3.2-1

CONVENÇÃO	ZnO		Zn		NaCN		NaOH		Razões		% máx. possível de
	(g/l)	Molaridade de	(g/l)	Molaridade de	(g/l)	Molaridade de	(g/l)	Molaridade de	NaCN Zn	NaOH Zn	
ALTO CIANETO	AC- 1	40,69	0, 5M	32,69	78,46	1,60M	80	2M	2,4	2,45	80,0
	AC- 2	40,69	0, 5M	32,69	91,53	1,87M	80	2M	2,8	2,45	93,3
	AC- 3	40,69	0, 5M	32,69	104,61	2,13M	80	2M	3,2	2,45	100,0
MÉDIO CIANETO	MC- 1	20,35	0,25M	16,35	39,24	0,80M	80	2M	2,4	4,89	80,0
	MC- 2	20,35	0,25M	16,35	47,78	0,93M	80	2M	2,8	4,89	93,3
	MC- 3	20,35	0,25M	16,35	52,32	1,07M	80	2M	3,2	4,89	100,0
BAIXO CIANETO	BC- 1	8,14	0, 1M	6,54	4,90	0, 1M	40	1M	0,75	6,12	25,0
	BC- 2	8,14	0, 1M	6,54	4,90	0, 1M	80	2M	0,75	12,23	25,0
	BC- 3	8,14	0, 1M	6,54	4,90	0, 1M	120	3M	0,75	18,35	25,0
	BC- 4	8,14	0, 1M	6,54	9,80	0, 2M	40	1M	1,50	6,12	50,0
	BC- 5	8,14	0, 1M	6,54	9,80	0, 2M	80	2M	1,50	12,23	50,0
	BC- 6	8,14	0, 1M	6,54	9,80	0, 2M	120	3M	1,50	18,35	50,0
SEM CIANETO	BC- 7	8,14	0, 1M	6,54	14,70	0, 3M	40	1M	2,25	6,12	75,0
	BC- 8	8,14	0, 1M	6,54	14,70	0, 3M	80	2M	2,25	12,23	75,0
	BC- 9	8,14	0, 1M	6,54	14,70	0, 3M	120	3M	2,25	18,35	75,0
	BC- 10	8,14	0, 1M	6,54	19,60	0, 4M	40	1M	3,00	6,12	100,0
SEM CIANETO	BC- 11	8,14	0, 1M	6,54	19,60	0, 4M	80	2M	3,00	12,23	100,0
	BC- 12	8,14	0, 1M	6,54	19,60	0, 4M	120	3M	3,00	18,35	100,0
	SC- 2	8,14	0, 1M	6,54	-	-	80	2M	-	12,23	0,0
SEM CIANETO	SC- 3	8,14	0, 1M	6,54	-	-	120	3M	-	18,35	0,0

Na preparação das soluções foram utilizados ZnO , NaOH e NaCN puro para análise.

3.3.3. ASPECTO DOS ELETRODEPÓSITOS

Na fig. 3.3.3.-1, apresenta-se o aspecto dos eletrodepósitos de zinco nos painéis ensaiados na Célula de Hull, de acordo com a convenção estabelecida.

Em cada solução foram zincados três painéis, a 30°C, aplicando 2 A, durante 10 minutos. O aspecto foi avaliado visualmente, depois dos painéis terem sido polidos quimicamente em solução de HNO₃ , a 0,5%, durante 10 seg, à temperatura ambiente, com agitação, lavados em água destilada e secos com ar quente.

A distinção entre aspectos brilhante, semi-brilhante e fosco, não é perfeitamente nítida observado visualmente , pois existem gradações de brilho entre os painéis e frequentemente entre regiões no mesmo painel de ensaio. Os painéis que apresentaram regiões mais brilhantes foram aqueles ensaiados em soluções que receberam 8 ml/l de Abrilhantador Comercial. O brilho destas regiões foi tomado como padrão para eletrodepósitos "brilhantes". Aos eletrodepósitos com menos brilho que os referidos denominou-se "semi-brilhantes".

3.3.4. ESPESSURA DOS ELETRODEPÓSITOS

No quadro 3.3.4.-1, apresenta-se as espessuras médias, em microns, dos eletrodepósitos nos painéis ensaiados na Célula de Hull. Para efeito de comparação, na parte inferior do quadro, apresenta-se as "densidades de corrente" e "as espessuras", calculadas para uma eletrodeposição sem polarização catódica, aplicando 2 A, durante 10 minutos.

Realmente as espessuras eletrodepositadas são maiores do que as apresentadas no quadro 3.3.4.-1, pois o polimento químico — HNO₃ 0,5%, durante 10 seg. — remove em média 0,35 microns da espessura do zinco, conforme experiência realizada, durante o presente trabalho.

ESPESSURA DOS ELETRODEPÓSITOS(microns)

QUADRO 3.3.4-1

	10	20	30	40	50	60	70	80	90
AC 1	14,8	13,0	11,3	10,0	7,9	7,6	6,0	4,3	3,7
2	9,5	8,7	8,6	8,5	7,9	6,5	5,1	4,3	3,7
3	7,6	6,6	6,1	5,7	5,6	5,2	4,4	3,6	3,2
MC 1	15,7	13,2	11,5	9,6	8,3	6,4	5,5	4,3	3,1
2	13,8	12,3	11,0	9,3	7,8	6,3	4,9	4,1	3,5
3	7,5	6,9	6,7	6,5	6,1	5,7	4,7	3,7	3,3
BC 1	7,3	6,8	7,7	8,0	9,3	7,3	5,3	3,1	3,0
2	-	-	7,3	6,7	6,6	6,3	5,7	3,8	2,4
3	-	-	-	-	-	6,7	5,5	3,5	2,5
4	6,1	5,8	5,8	6,4	6,3	5,5	4,5	3,1	2,6
5	7,3	6,9	8,1	7,6	7,1	6,2	4,7	3,7	3,3
6	8,5	7,5	7,1	6,7	6,4	5,1	4,3	3,7	3,1
7	5,5	5,0	4,8	4,9	5,1	4,9	4,1	3,1	2,5
8	6,7	6,1	6,2	6,8	5,9	5,5	4,2	3,5	3,3
9	7,5	6,5	6,7	6,9	6,2	5,5	4,7	3,5	3,3
10	4,5	4,1	3,8	3,7	3,7	3,7	3,2	2,5	1,9
11	7,1	6,9	6,1	5,5	5,2	4,7	4,0	3,0	2,7
12	7,5	5,9	5,5	5,3	5,0	4,4	3,8	3,0	2,5
SC 2	-	-	-	-	-	-	-	3,5	2,4
3	-	-	-	-	-	-	4,9	3,0	3,0

Distância(mm) HI-17

A/dm ²	10,20	20,0	14,8	11,1	8,2	5,8	3,8	2,1	0,6
Microns	7,04	20,0	14,8	11,1	8,2	5,8	3,8	2,1	0,6

Observação : não foram medidas as espessuras de camada de eletrodepósitos pulverulentos.

Com os resultados obtidos das medições de espessura dos eletrodepósitos, preparou-se o quadro 3.3.4.-2 . Nele aparecem três índices diferentes: de eficiência catódica, de uniformidade de espessuras e de penetração. Quando estudou-se as Propriedades das Soluções no Capítulo I, viu-se a importância destas propriedades na eletrodeposição industrial. No presente trabalho, procurou-se estabelecer critérios para calcular estes índices a partir dos painéis eletrodepositados na Célula de Hull.

1) Índice de Eficiência Catódica

Para estabelecer o Índice de eficiência catódica, partiu-se da proposição que "quanto maior for a eficiência catódica da solução, maior será a espessura média (aritmética) do eletrodepósito", no painel ensaiado na Célula de Hull.

Admitiu-se como Índice 100,0 , a espessura média calculada em painel hipotético, que receberia um eletrodepósito de zinco em uma "solução ideal", sem o efeito da polarização catódica. A equação empregada por Hull é aplicável somente a partir de uma certa distância das bordas dos painéis, por causa do efeito das pontas. Por isso, o valor que admitiu-se como 100,0% (10,6 microns), realmente não corresponde a uma espessura em um painel em que a eficiência catódica é de 100% , pois 2 A, durante 10 min., é capaz de eletrodepositar sobre um painel de 100x46 mm (área do eletrodepósito) uma camada de zinco de 12,4 microns de espessura se a eficiência catódica for 100%.

2) Índice de Uniformidade de Espessuras

Este índice é baseado no desvio médio percentual da espessura média do eletrodepósito. Foi calculado por uma expressão simples: Índice de U.E. = 100 - desvio percentual da média.

Para simplificar, admitiu-se apenas os desvios máximo e mínimo, para cálculo do desvio médio. Portanto, quanto maior for este índice, mais uniforme será a espessura do eletrodepósito.

3) Índice de Penetração

O seu valor é calculado a partir da espessura do eletrodepósito, a 90 mm da borda mais próxima do ânodo. Como Índice 100, foi convencionado a espessura (0,6 microns) no painel

ÍNDICES NA DISTRIBUIÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS

QUADRO 3.3.4-2

Soluções	Espessuras (microns)			Índice de Eficiência Catódica	Desvios Percentuais Máximos da Média			Índice de Uniformidade de Espessuras	Índice de Penetração		
	Máxima	Mínima	Média		Positivo	Negativo	Médio				
AC-	1	14,8	3,7	8,7	82,1	70,1	57,5	63,8	36,2	617	
	2	9,5	3,7	7,0	66,0	35,7	47,1	41,4	58,6	617	
	3	7,6	3,2	5,3	50,0	43,4	39,6	41,0	59,0	533	
MC-	1	15,7	3,1	8,6	81,1	82,6	64,0	73,3	26,7	517	
	2	13,8	3,5	8,1	76,4	70,4	56,8	63,6	36,4	583	
	3	7,5	3,3	5,7	53,8	31,6	42,1	36,9	63,1	550	
BC-	1	9,3	3,0	5,4	50,9	72,2	44,4	58,3	41,7	500	
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
SC-	4	6,4	2,6	5,1	48,1	25,5	49,0	37,3	62,7	433	
	5	8,1	3,3	6,1	57,5	32,8	45,9	39,4	60,6	550	
	6	8,5	3,1	5,6	52,8	51,8	44,6	48,2	51,8	517	
	7	5,5	2,5	3,9	36,8	41,0	35,9	38,5	61,5	417	
	8	6,8	3,3	5,4	50,9	25,9	38,9	32,4	67,6	550	
	9	7,5	3,3	5,6	52,8	33,9	41,1	37,5	62,5	550	
	10	4,5	1,9	3,5	33,0	28,6	45,7	37,2	62,8	317	
	11	7,1	2,7	5,0	47,2	42,0	46,0	44,0	56,0	450	
	12	7,5	2,5	4,8	45,3	56,3	47,9	52,1	47,9	417	
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

BASEADO NA DISTRIBUIÇÃO DA CORRENTE PRIMÁRIA

29,0	0,6	10,6	100,0	267,9	94,3	181,3	-81,1	100
------	-----	------	-------	-------	------	-------	-------	-----

hipotético, já referido. Quanto mais elevado for o "Índice de Penetração", mais adequada será a solução para eletrodepositar em regiões de baixa densidade de corrente catódica.

3.3.5. CRITÉRIO PARA SELEÇÃO

Para seleção, entre as soluções de baixo cianeto, aquela que possui a composição ótima, o critério empregado foi o seguinte:

1º) Aspecto do eletrodepósito

Os eletrodepósitos de zinco são frequentemente utilizados também com finalidades decorativas. Por isso, uma solução possuindo boa composição deve produzir um eletrodepósito brilhante ou facilmente abrilhantável por aditivos de brilho e/ou polimento químico.

2º) Concentração de cianetos

A principal razão no emprego industrial de soluções de baixo cianeto é a atenuação da poluição hídrica. Portanto, um baixo teor de NaCN na solução, conjugado a um aspecto aceitável do eletrodepósito foi um dos fatores considerados.

3º) Índices

-A eficiência catódica, a uniformidade de espessuras e a penetração dos eletrodepósitos são propriedades importantes nas soluções utilizadas para eletrodeposição, conforme viu-se ao abordar este assunto no Capítulo I. Por isso, utilizou-se os Índices obtidos das soluções, como um critério adicional para seleção da solução de composição ótima.

Observando os eletrodepósitos obtidos das vinte soluções ensaiadas e analisando o quadro 3.3.4.-2, chegou-se a conclusão que a solução BC-5 é aquela que apresenta, dentro dos critérios estabelecidos, as condições ótimas.

No quadro 3.3.5.-1, apresenta-se a composição e índices da solução BC-5 e de suas variantes, quanto ao teor de NaOH, BC-4 e BC-6, e das soluções AC-2 e MC-2, consideradas de composição ótima — $\text{NaCN/Zn} = 2,8$ para 30°C — para soluções de alto e médio cianeto, respectivamente.

QUADRO 3.3.5.-1

Soluções	Composições			Índices		
	ZnO	NaOH	NaCN/Zn	Eficiência Catódica	Uniformidade de Espessuras	Penetração
AC-2	0,5 M	2 M	2,8	66,0	58,6	617
MC-2	0,25 M	2 M	2,8	76,4	36,4	583
BC-4	0,1 M	1 M	1,5	48,1	62,7	433
BC-5	0,1 M	2 M	1,5	57,5	60,6	550
BC-6	0,1 M	3 M	1,5	52,8	51,8	517

Analisando este quadro vê-se que a Solução BC-5 tem um índice de uniformidade de espessuras superior as soluções AC-2 e MC-2, entretanto, os índices de penetração e de eficiência catódica são inferiores, marcadamente este último.

Estas características referem-se a soluções sem a-brilhantador, na faixa de densidades de corrente catódica coberta ao se aplicar 2 A de corrente global na Célula de Hull. Maiores considerações sobre este aspecto serão feitas em 3.4.7. :

3.4. ESTUDO DA SOLUÇÃO SELECIONADA

3.4.1. INTRODUÇÃO

Selecionada a BC-5, entre as soluções de baixo cianeto ensaiadas, como aquela que possui a composição ótima, passa-se a estudar o seu comportamento, quando se verificam modificações na sua composição ou nas suas variáveis operacionais.

Por isso, neste sub-capítulo estudar-se-á as influências da temperatura, impurezas metálicas e aditivos para brilho. Abordar-se-á também outros aspectos importantes: eficiências catódica e anódica e a distribuição da corrente secundária na Célula de Hull.

Para otimização da composição da solução lançou-se mão de duas técnicas simples: Célula de Hull e medidas de espessura de eletrodepósitos, por método não destrutivo.

Neste sub-capítulo, além da Célula de Hull, utilizou-se duas técnicas mais sofisticadas: curvas de polarização pelos métodos intensiostático e potenciostático.

Todas as curvas de polarização apresentadas foram obtidas pelo método intensiostático, salvo a curva de polarização anódica do zinco, figura 3.4.8.-1, que foi obtida pelo método potenciostático.

Utilizou-se também uma técnica adicional, bastante simples, a coulométrica, para obtenção das curvas de eficiência catódica.

3.4.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS ELETRÓLITOS

Em 3.3.3., procura-se relacionar a composição das soluções com o aspecto de seus eletrodepósitos. No presente item, procura-se mostrar a influência da concentração de eletrólitos das soluções nos seus potenciais catódicos.

Nas figuras 3.4.2.-1, 2 e 3 observa-se que, aumentando a razão NaCN/Zn nas soluções de baixo cianeto, cresce a polarização catódica, de uma maneira mais sensível até $2,5 \text{ A/dm}^2$, especialmente nas soluções contendo baixa concentração de NaOH (1 M).

Nas figuras 3.4.2.-5 e 6 observa-se a mesma tendência em soluções de alto e médio cianeto, respectivamente.

Estes resultados estão consonantes com a teoria que postula o seguinte: o ΔG_{Estab} do complexo $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ é maior do que aquele do $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e, portanto, a eletrodeposição de zinco, a partir de cianetos complexos, deve se verificar em potenciais mais ativos.

É interessante notar — pode ser visto mais claramente na fig. 3.4.5.-5 — que a solução BC-5, que possui uma razão $\text{NaCN}/\text{Zn} = 1,5$, tem os seus potenciais catódicos mais polarizados que a AC-2, na qual $\text{NaCN}/\text{Zn} = 2,4$, salvo em uma pequena região até $0,7 \text{ A/dm}^2$.

Na fig. 3.4.2.-4 observa-se a influência da razão NaOH/Zn na polarização catódica de soluções de baixo cianeto. O crescimento desta razão (solução BC-6) polariza as reações catódicas até $1,8 \text{ A/dm}^2$, e despolariza-as acima deste valor. A presença de uma concentração elevada de NaOH (3 M) desloca o equilíbrio $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 4 \text{ NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{ NaCN}$ para a direita, que, segundo a teoria, provoca uma despolarização catódica. Entretanto, as curvas de polarização anteriormente referidas mostram o contrário, para a região até $1,8 \text{ A/dm}^2$.

Verificou-se que em uma região entre 1 e 2 A/dm^2 e -1700 e -2000 mV , as soluções ensaiadas — salvo as soluções AC-3, BC-11 e BC-12 — apresentavam 1 a 3 pontos, em que os potenciais catódicos não podiam ser determinados com exatidão, porque sofriam variações cíclicas. Estas flutuações de potencial foram assinaladas nas figuras referidas neste item.

3.4.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A influência da temperatura no aspecto dos eletrodepósitos obtidos da solução BC-5 é apresentado na fig.3.4.3.1.

Observando-se esta figura, vê-se que, com a elevação da temperatura da solução, o aspecto dos eletrodepósitos se modifica no sentido brilhante \longrightarrow semi-brilhante \longrightarrow fosco.

A fig. 3.4.3.-2, mostra que a elevação de temperatura provoca despolarização dos potenciais catódicos, especial

mente entre 1 e 5 A/dm², tornando-se mais sensível acima de 40°C. É interessante ressaltar que em soluções de zincato-cianeto, contendo abrillantadores, é bem mais difícil obter eletrodepósitos brilhantes acima de 40°C.

3.4.4. INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS METÁLICAS

Para estudar a influência das impurezas metálicas mais frequentes, no aspecto dos eletrodepósitos, preparou-se seis soluções contendo os íons Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Sn²⁺ e Cr⁶⁺. Adicionou-se 4 ml/l destas soluções a BC-5 — no caso do Cr⁶⁺ também 8 ml/l. As substâncias empregadas e respectivas concentrações são apresentadas no quadro 3.4.4.-1.

QUADRO 3.4.4.-1
INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS METÁLICAS

Substância				Convenção
Fórmula	g/l	Símbolo	ppm(*)	
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · 3H ₂ O	4,6	Pb ²⁺	10	Pb - ppm
CdSO ₄	11,7	Cd ²⁺	25	Cd - ppm
NiSO ₄ · 7H ₂ O	30,2	Ni ²⁺	25	Ni - ppm
CuSO ₄ · 5H ₂ O	49,6	Cu ⁺ (**)	50	Cu - ppm
SnSO ₄	45,7	Sn ²⁺	100	Sn - ppm
K ₂ Cr ₂ O ₇	35,7	Cr ⁶⁺	50	Cr - ppm

(*) 1 ml da solução contendo a impureza metálica, adicionada em 250 ml da solução BC-5, corresponde ao número de ppm indicados na coluna correspondente, deste quadro.

(**) O Cu²⁺ adicionado em solução alcalina contendo CN⁻ é reduzido a Cu⁺.

O aspecto dos painéis eletrodepositados na Célula de Hull — 30°C, 10 min e 2 A — é apresentado na fig. 3.4.4.-1. Os painéis que sofreram polimento químico — 1o seg. em HNO₃ 0,5% — estão assinalados com as letras PQ, à direita.

A concentração de cada impureza metálica foi escolhida, baseada no trabalho de Geduld (5), citado no Capítulo II, como a menor capaz de produzir efeitos apreciáveis no aspecto dos eletrodepósitos obtidos de uma solução de baixo cianeto.

O aspecto apresentado por alguns painéis é bastante diferente daquele obtido usualmente. Por isso, necessita-se complementar, as convenções utilizadas, com palavras, para descrevê-los.

Nas figuras 3.4.4.-2 e 3.4.4.-3 são apresentadas as curvas de polarização catódica da solução BC-5, contaminada com as diferentes impurezas metálicas, já referidas. A influência destes contaminantes nas concentrações empregadas, nos potenciais catódicos, em diferentes faixas de densidade de corrente, pode ser assim sintetizado:

- 1) Pb^{2+} polariza pouco, em baixa densidade e, apreciavelmente, em média densidade.
- 2) Cu^{2+} polariza apreciavelmente em baixa densidade.
- 3) Cr^{6+} , 50 ppm, despolariza apreciavelmente em média e alta densidade; com 100 ppm, já provoca alta despolarização, a partir de $0,5 A/dm^2$.
- 4) Ni^{2+} começa a despolarizar a partir de $1 A/dm^2$.
- 5) Sn^{2+} despolariza até $2 A/dm^2$.
- 6) Cd^{2+} provoca uma pequena despolarização até $2 A/dm^2$.

3.4.5. INFLUÊNCIA DE ADITIVOS PARA BRILHO

Para estudar esta influência, escolheu-se um aditivo para brilho (abrilhantador) comercial, altamente reputado.

Adicionou-se 8 ml/l deste abrilhantador à solução BC-5. Para efeito de comparação, adicionou-se também 8 ml/l à solução BC-3, responsável pelo pior aspecto de eletrodepósito entre as soluções de baixo cianeto ensaiadas. Adições semelhantes foram feitas às soluções MC-2 e AC-2, que possuem as composições ótimas, entre as soluções de médio e alto cianeto ensaiadas.

O aspecto dos eletrodepósitos obtidos é apresentado na fig. 3.4.5.-1. Comparando os painéis com adição de abri-

lhanador, obtidos das soluções BC-5 e BC-3, vê-se claramente a importância da otimização da composição no alargamento da faixa de densidades de corrente em que se obtém eletrodepósitos aceitáveis decorativamente.

Nas figuras 3.4.5.-2 e 3 são apresentadas as curvas de polarização catódica das quatro soluções ensaiadas sem e com adição de abrilhantador. Da análise destas curvas, pode-se fazer as seguintes observações sobre a influência do aditivo de brilho:

- 1) Na solução BC-5, até $0,6 \text{ A/dm}^2$ há polarização; acima, até $3,0 \text{ A/dm}^2$ há despolarização; a partir de $3,0 \text{ A/dm}^2$, as curvas se sobrepõem.
- 2) Na solução BC-3, até $0,6 \text{ A/dm}^2$ e acima de 2 A/dm^2 , há polarização; entre $0,6$ e 2 A/dm^2 há despolarização.
- 3) Na solução MC-2, sempre polariza mais sensivelmente até 1 A/dm^2 .
- 4) Na solução AC-2, sempre polariza.

Durante a realização dos ensaios, observou-se que, nas soluções com abrilhantador, não se verificava flutuações cíclicas dos potenciais catódicos — em apenas um caso houve uma pequena variação.

Na fig. 3.4.5.-4, apresenta-se as curvas de polarização catódica das quatro soluções ensaiadas com 8 ml/l de abrilhantador. Pode-se observar que as curvas de polarização se concentram em uma faixa de -40 mV , entre $0,5$ e $1,0 \text{ A/dm}^2$ e acima de 3 A/dm^2 . Este efeito torna-se mais visível comparando-se esta figura com a 3.4.5.-5, que apresenta as curvas de polarização destas mesmas soluções sem adição de abrilhantador.

3.4.6. EFICIÊNCIA CATÓDICA

Na fig. 3.4.6.-1, são apresentadas as curvas de eficiência catódica das soluções BC-5, BC-4, BC-6, MC-2 e AC-2.

Os valores obtidos em $1,5 \text{ A/dm}^2$ eram muito discrepantes e, por isso, foram abandonados. É interessante notar que, nesta região de densidades de corrente, verificam-se flutuações cíclicas de potencial, observadas quando obteve-se as curvas de polarização catódica destas soluções.

Até $1,5 \text{ A/dm}^2$, a redução de eficiência catódica da solução BC-5, em relação a MC-2 e AC-2, não é muito acentuada. Entretanto, a partir deste valor, torna-se bastante sensível, mostrando assim que é desaconselhável, sob esse aspecto, o seu emprego em densidades de corrente mais elevadas.

3.4.7. DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE SECUNDÁRIA

Em 3.2.3.4., viu-se que, quando a polarização atua sobre a corrente elétrica primária — que é a situação real — tem-se a corrente elétrica secundária. As curvas apresentadas na fig. 3.2.3.3.-1, referem-se a distribuição de corrente elétrica primária na Célula de Hull, cujos valores foram calculados a partir da equação utilizada por Hull.

Na Célula de Hull, modificada, efetuou-se o levantamento dos potenciais catódicos na solução BC-5, a 30°C , para correntes globais de 0,25, 0,50, 0,75, 1 e 2 A — 2 A sem ou com 8 ml/l de abrillantador — ao longo do painel ensaiado. Relacionando estes potenciais com aqueles obtidos da solução BC-5 (fig. 3.4.2.-2), foi possível determinar a faixa de densidades de corrente atuantes para as diferentes correntes globais, que são apresentadas na fig. 3.4.7.-1. Estas curvas mostram a distribuição de corrente elétrica secundária nos painéis ensaiados. Para efeito de comparação, apresenta-se nesta figura, as curvas de distribuição de corrente primária (CP) para correntes globais de 1 A e 2 A.

Observa-se, claramente, que a polarização estreita acentuadamente a faixa de densidades de corrente catódica nos painéis ensaiados. É importante conhecer a faixa de densidades de corrente que se obtém na Célula de Hull com a corrente global empregada, sob pena dos resultados conseguidos no ensaio não serem comparativos com aqueles que se obtém na produção industrial. Assim, na eletrodeposição de zinco em tambores rotativos, na produção industrial, a faixa de densidades de corrente empregada usualmente vai de 0,2 a 1 A/dm^2 . Portanto, as correntes globais a serem utilizadas no ensaio, na Célula de Hull, devem ser inferiores a 0,5 A para a solução BC-5 sem abrillantador.

Deve-se ressaltar que as variáveis que atuam na polarização catódica — composição, agitação, temperatura, abri-

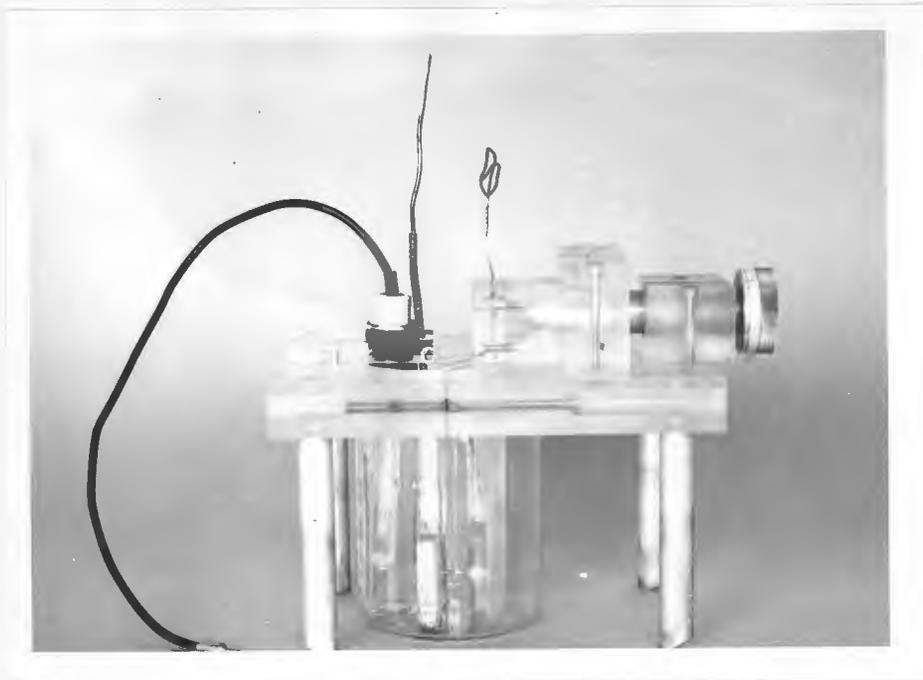
lhantadores — modificam as curvas de distribuição de corrente apresentadas.

3.4.8. REAÇÕES ANÓDICAS

Quando se emprega ânodos solúveis e soluções contendo cianetos, é conveniente que a eficiência anódica seja de 100%. Eficiências menores podem se verificar quando se formam filmes de produtos insolúveis de zinco sobre o ânodo, capazes de elevar o potencial anódico a um valor tal que torne possível a reação de oxidação da água: $H_2O \longrightarrow 2 H^+ + 1/2 O_2 + 2e$. Quando esta reação se verifica, o O_2 formado é capaz de oxidar o cianeto à cianato e, finalmente, à carbonato.

Aumentando-se a densidade de corrente anódica, alcança-se uma densidade de corrente limite — esta corrente é função da composição da solução e do ânodo, da temperatura e da agitação — em que os efeitos da polarização anódica se fazem sentir.

Na fig. 3.4.8.-1, apresenta-se a curva de polarização anódica de zinco tipo 99,99%, na solução BC-5 a 30°C, sem agitação, obtida pelo método potenciostático. Pode-se observar, nesta figura, que a densidade de corrente limite aludida é de 5 A/dm².



III-29
 Fig. 3.2.1.1-1
 Célula empre -
 gada para ob -
 tenção das Cur -
 vas de Polari -
 zação.



Fig. 3.2.1.1-2
 Aparelhagem pa -
 ra obtenção de
 Curvas de Pola -
 rização pelo
 Método Intensi -
 stático.

Método Intensiostático (Polarização
 Catódica)

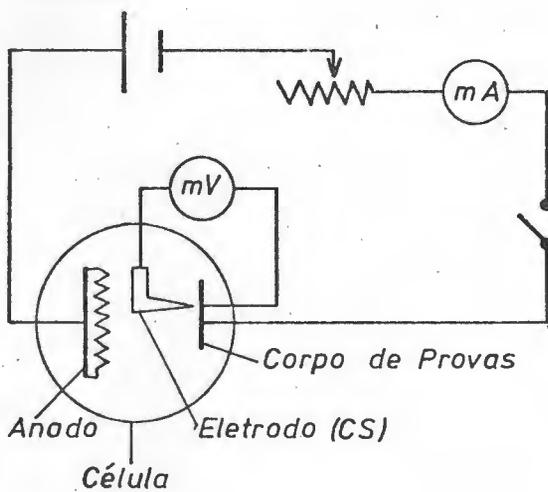


Fig. 3.2.1.2-1 Esquema do Cir -
 cuito empregado para obtenção
 de Curvas de Polarização Cató -
 dica pelo Método Intensiostáti -
 co.

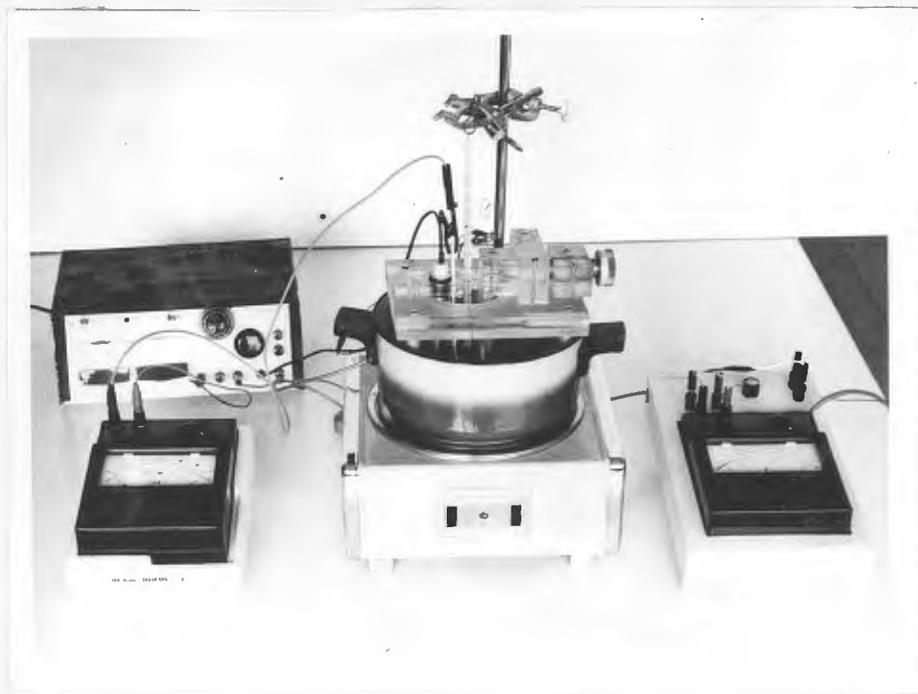


Fig. 3.2.2.1-1 Aparelhagem para obtenção de Curvas Potenciostáticas.

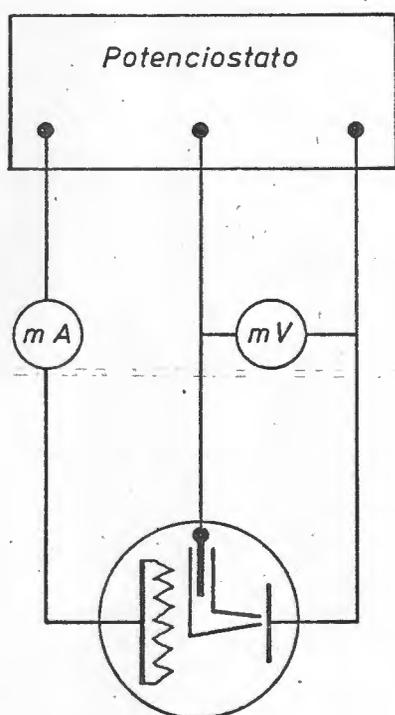


Fig. 3.2.2.1-2 Esquema do circuito empregado para obtenção de Curvas de Polarização pelo Método Potenciostático.

Fig. 3.2.3.1-1 Célula de Hull para 250 e 267 ml de solução

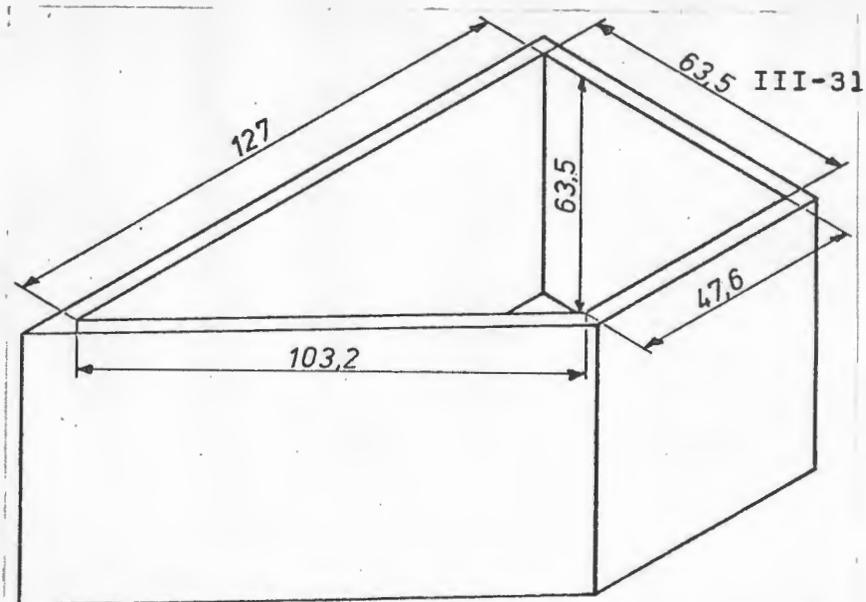
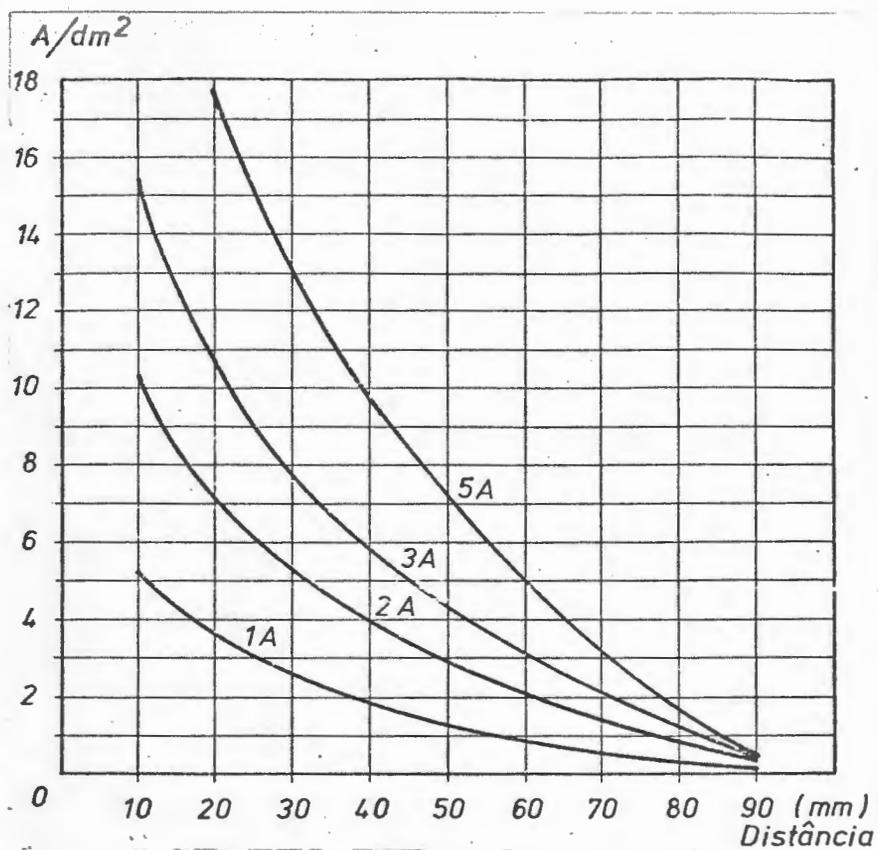


Fig. 3.2.3.1-2 Aparelhagem para Execução de ensaios na Célula de Hull.

Fig. 3.2.3.3-1 Distribuição de corrente Primária na Célula de Hull.



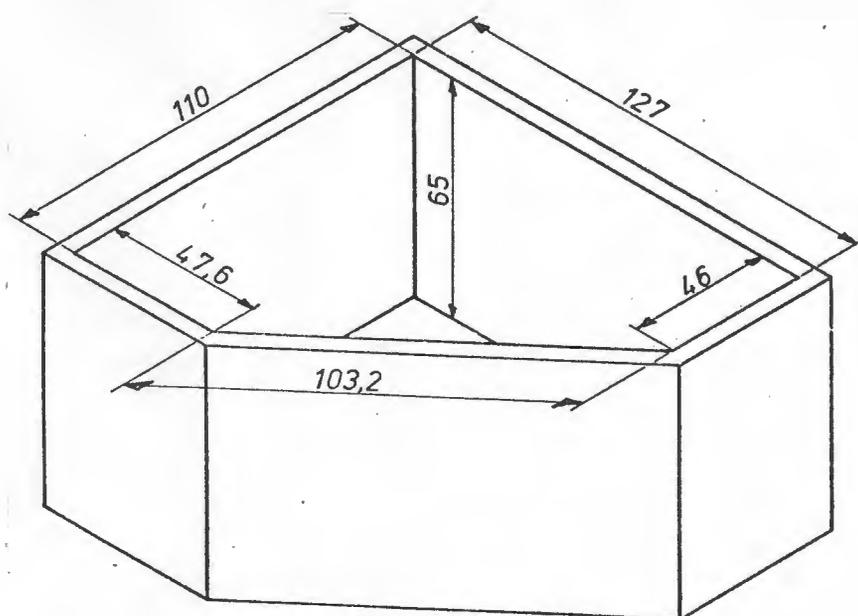


Fig. 3.2.3.4-1 Célula de Hull modificada.

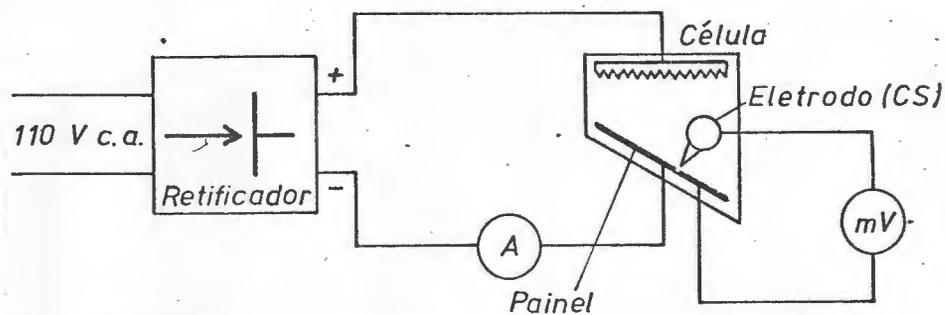


Fig. 3.2.3.4-2 Esquema do circuito empregado para obtenção de curvas Catódicas na Célula de Hull.

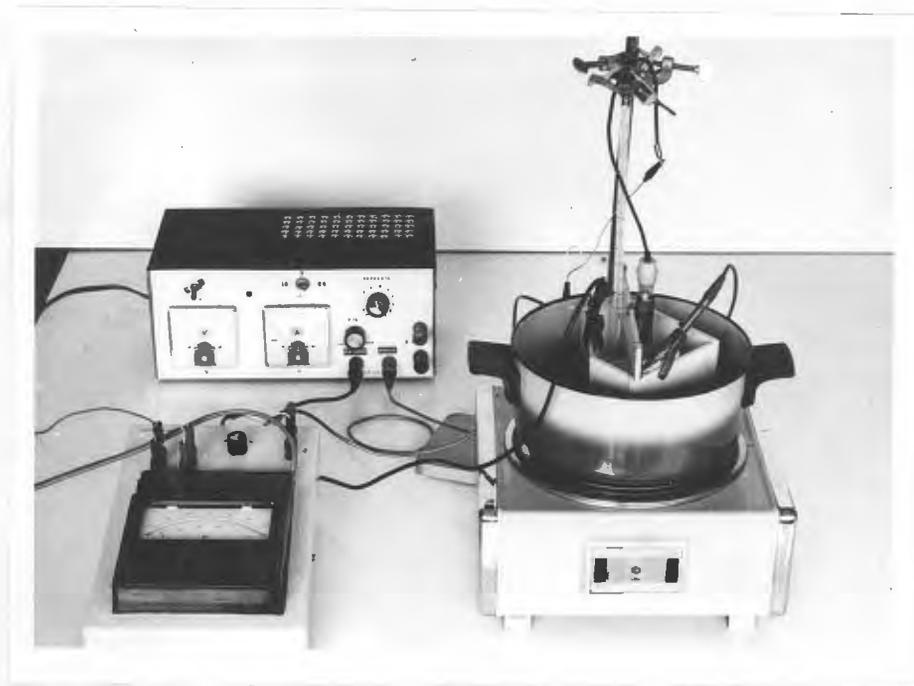


Fig. 3.2.3.4-3 Aparelhagem para obtenção de curvas Catódicas na Célula de Hull.

Convenção Empregada

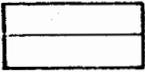
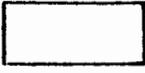
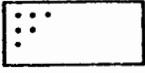
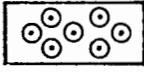
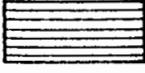
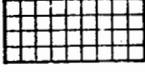
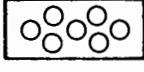
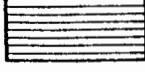
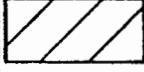
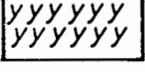
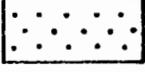
	<i>Semi Brilhante</i>		<i>Riscado</i>		<i>Brilhante</i>
	<i>Pites</i>		<i>Pites</i>		<i>Semi-Brilhante</i>
	<i>Aspero</i>		<i>Bolhas</i>		<i>Pulverulento</i>
	<i>Sem Depósito</i>		<i>Fosco</i>		<i>Quebradiço</i>
<i>DIN 50957</i>			<i>Aspero</i>		<i>Sem-Depósito</i>

Fig. 3.2.3.5-1 Convenção Empregada para Expressar o Aspecto dos Eletrodepósitos

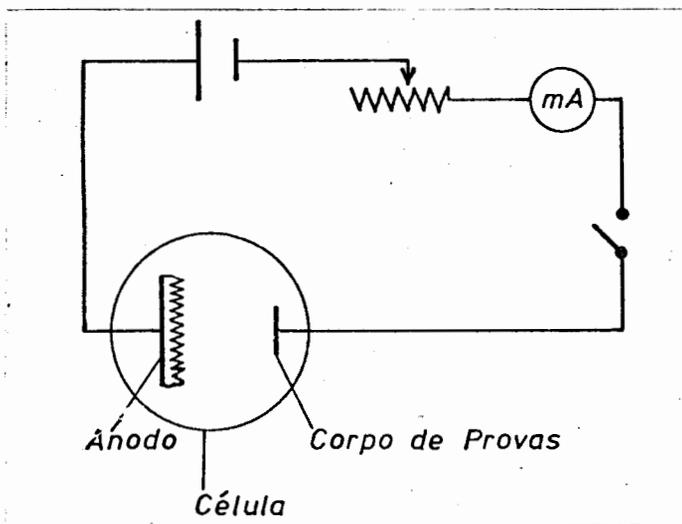


Fig. 3.2.5.1-1 Esquema do Circuito Empregado para Determinações de Eficiência Catódica.



Fig. 3.2.4.1-1 Medidor de Espessura de Eletrodepósitos, por Método não Destrutivo.

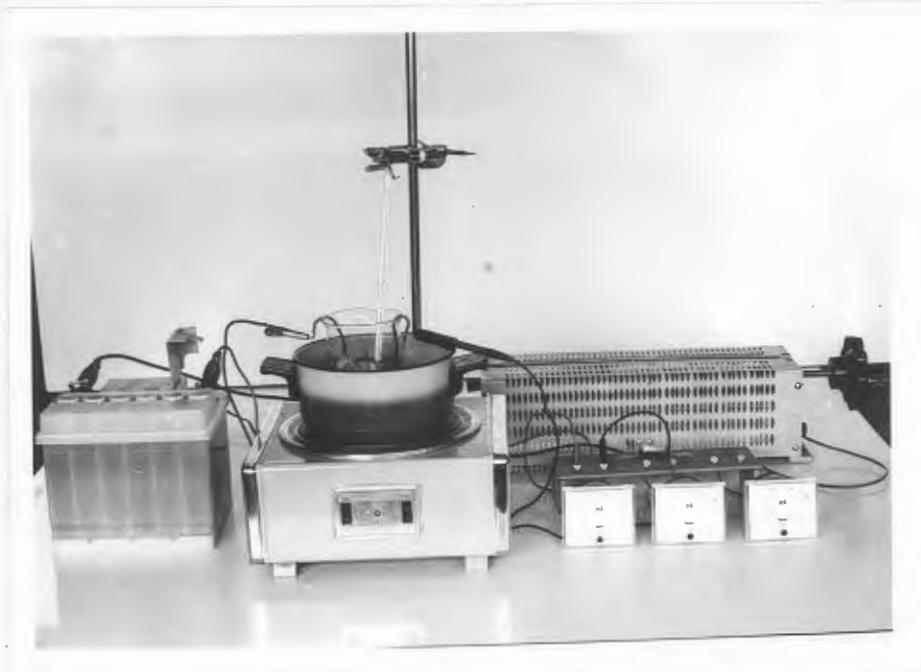


Fig. 3.2.5.1-2 Aparelhagem Empregada para Determinações de Eficiência Catódica.

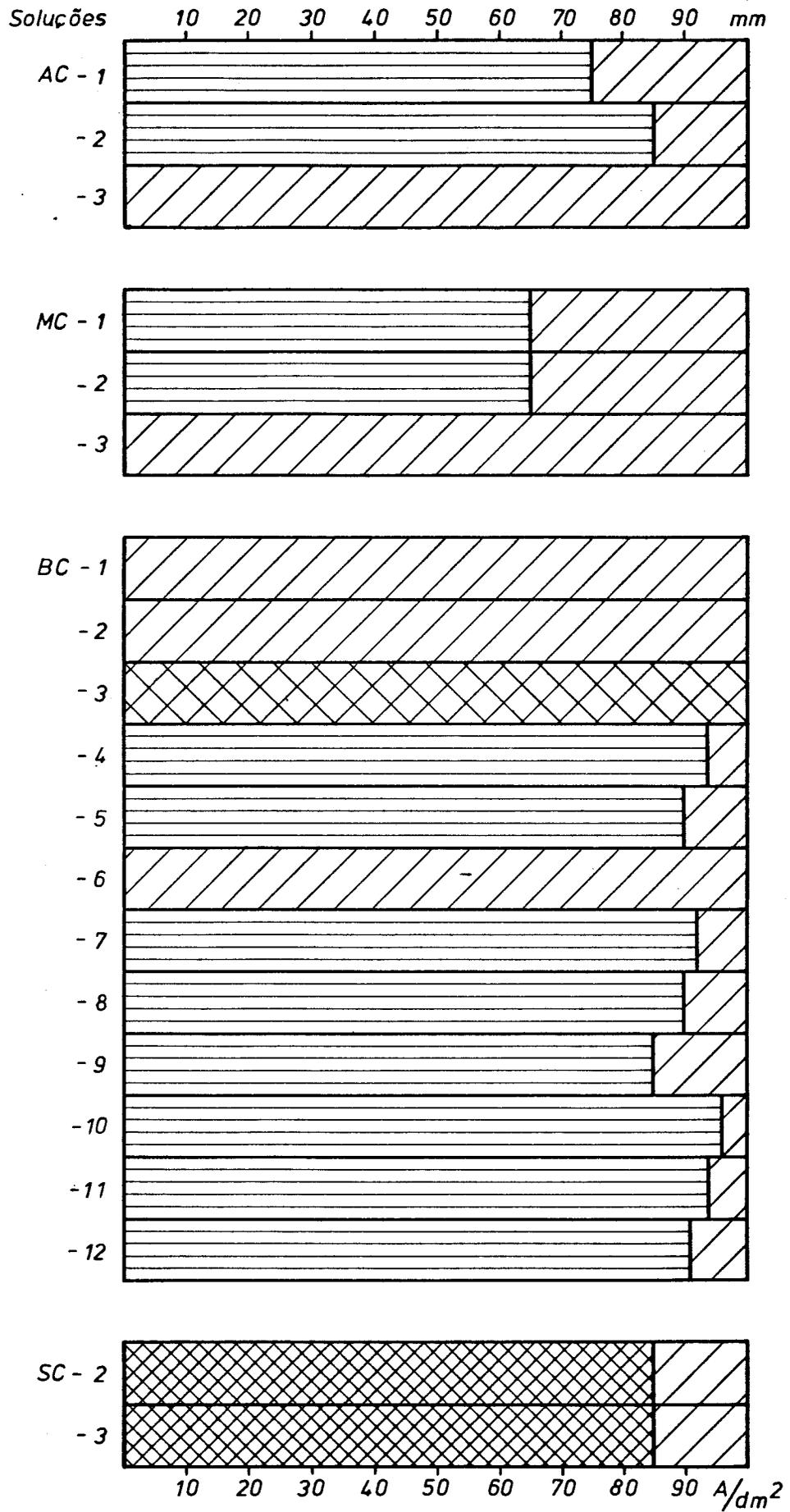


Fig.- 3.3.3-1

Fig.-3.4.2-1

Soluções de Baixo Cianeto
Influência da Razão NaCN/Zn

Composições: ZnO = 0,1M ; NaOH = 1M
NaCN/Zn = 0,75 - 1,50 - 2,25 - 3,00

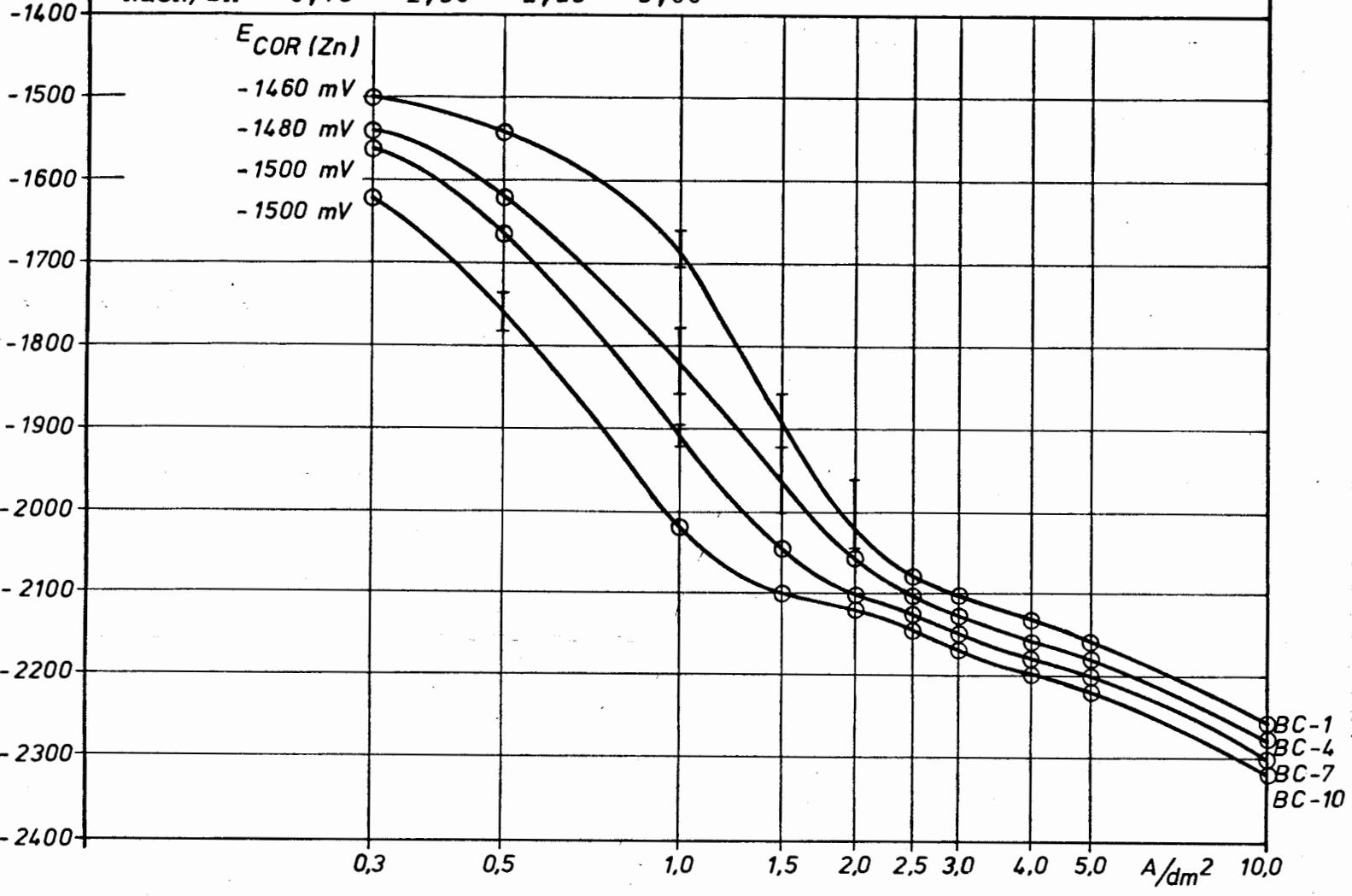


Fig.-3.4.2-2

Soluções de Baixo Cianeto
Influência da Razão NaCN/Zn

Composições: ZnO = 0,1M ; NaOH = 2M
NaCN/Zn = zero - 0,75 - 1,50 - 2,25 - 3,00

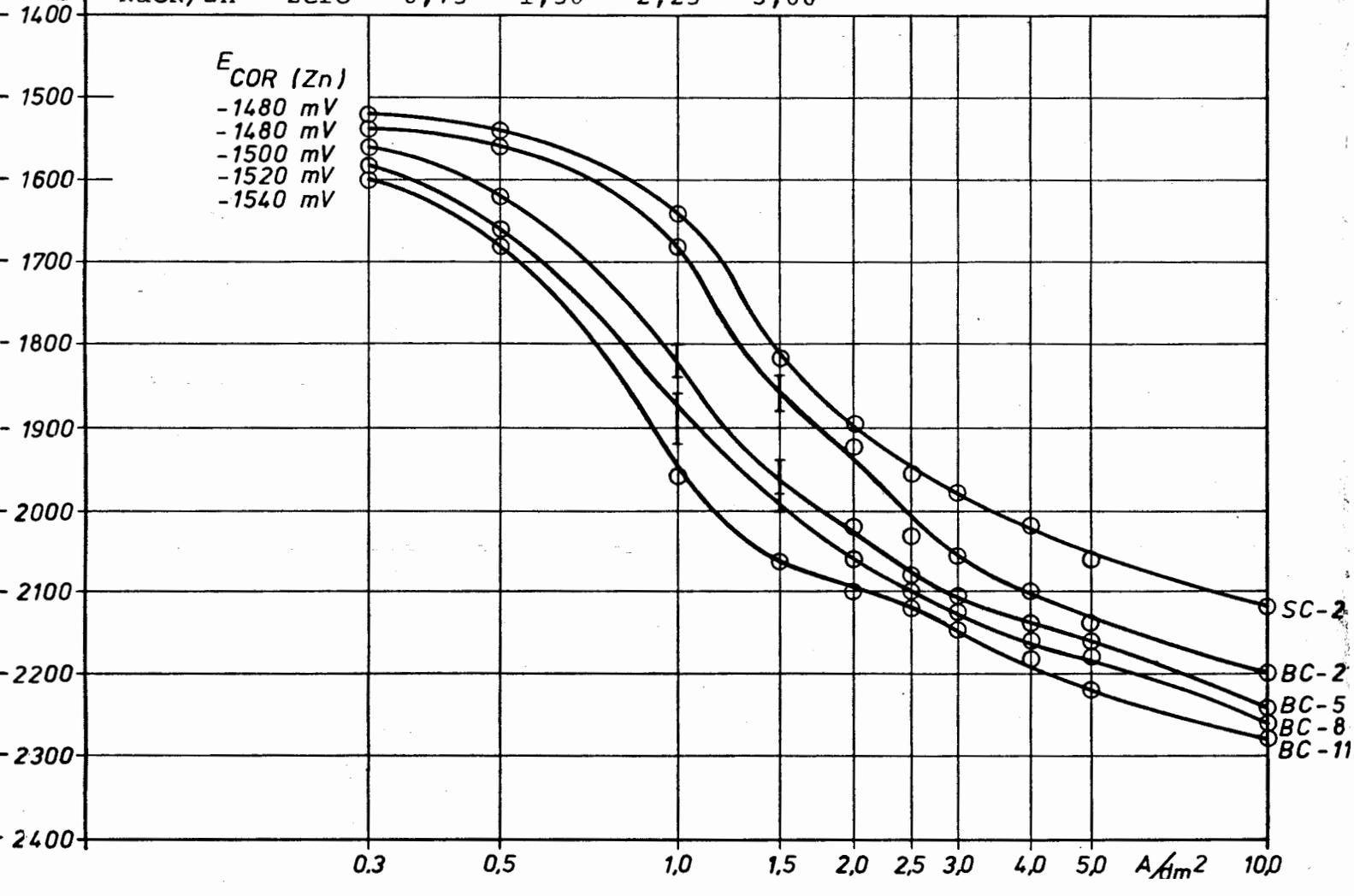


Fig.-3.4.2-3

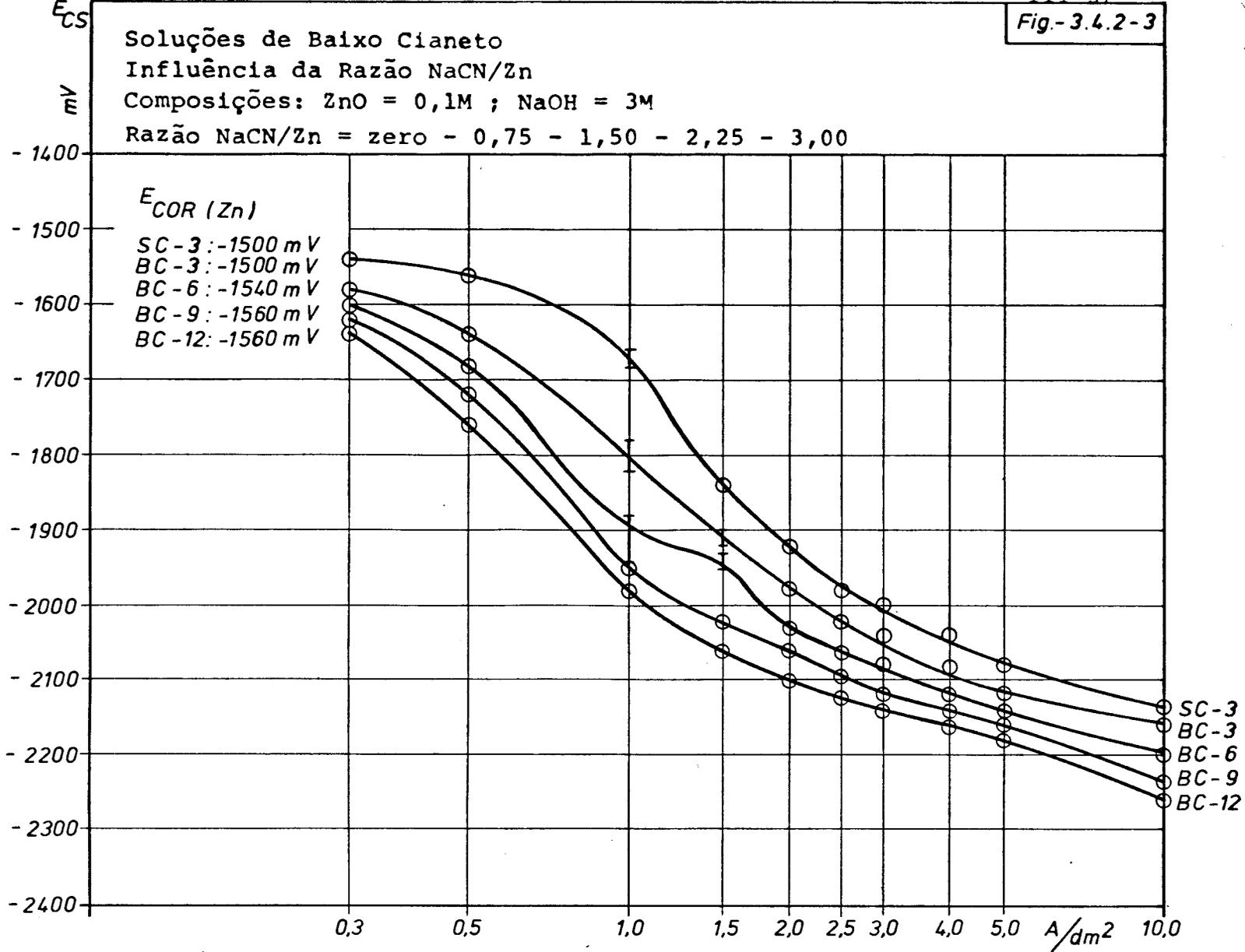


Fig.-3.4.2-4

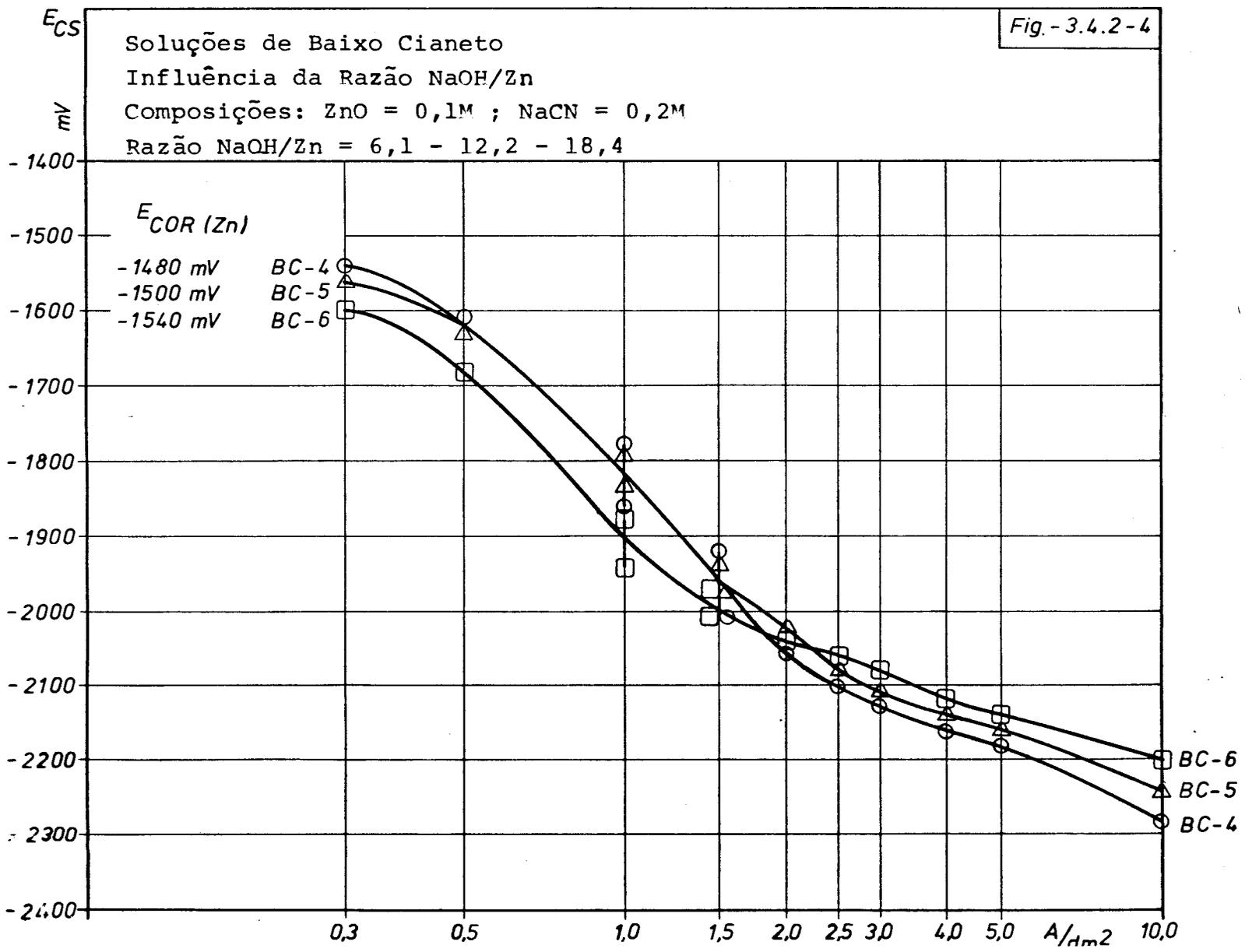


Fig-3.4.2-5

Soluções de Alto Cianeto
 Influência da Razão NaCN/Zn
 Composições: ZnO: 0,5M ; NaOH: 2M
 NaCN/Zn = 2,4 - 2,8 - 3,2

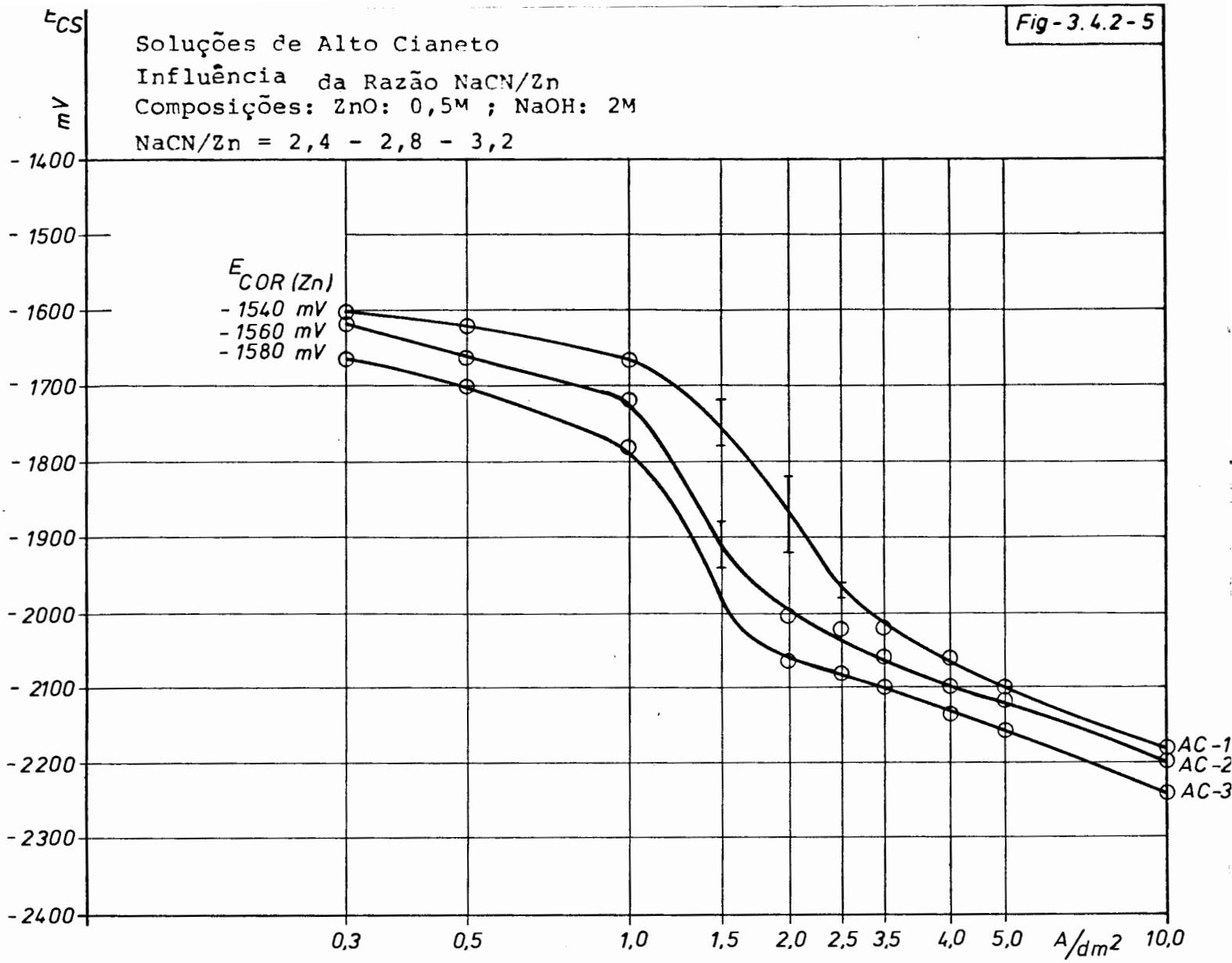
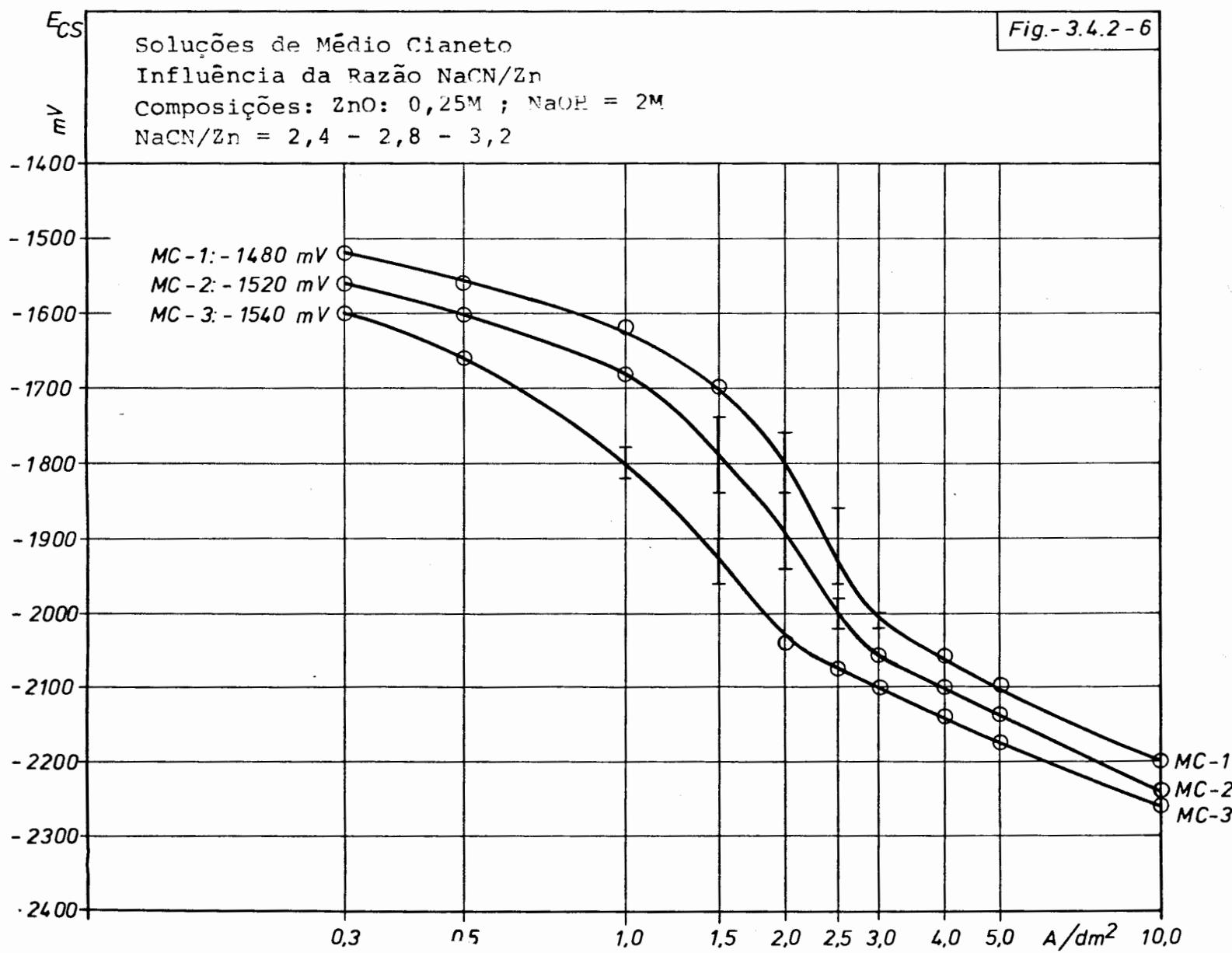


Fig-3.4.2-6

Soluções de Médio Cianeto
 Influência da Razão NaCN/Zn
 Composições: ZnO: 0,25M ; NaOH = 2M
 NaCN/Zn = 2,4 - 2,8 - 3,2



Solução de Baixo Cianeto (BC-5)

Influência da Temperatura

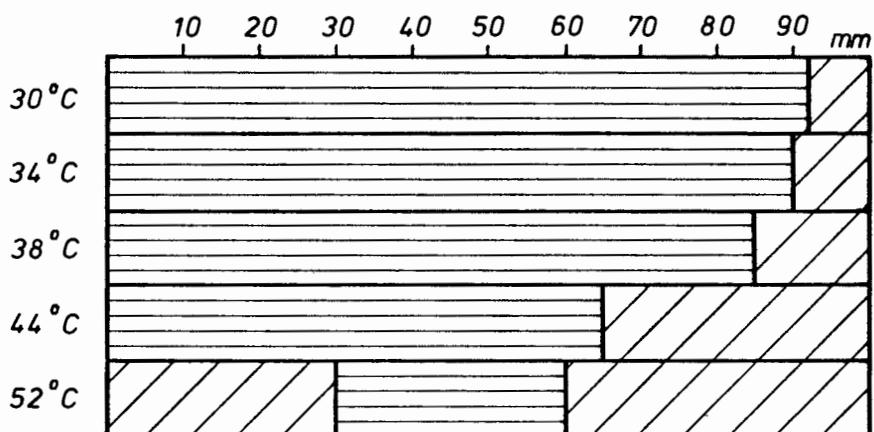
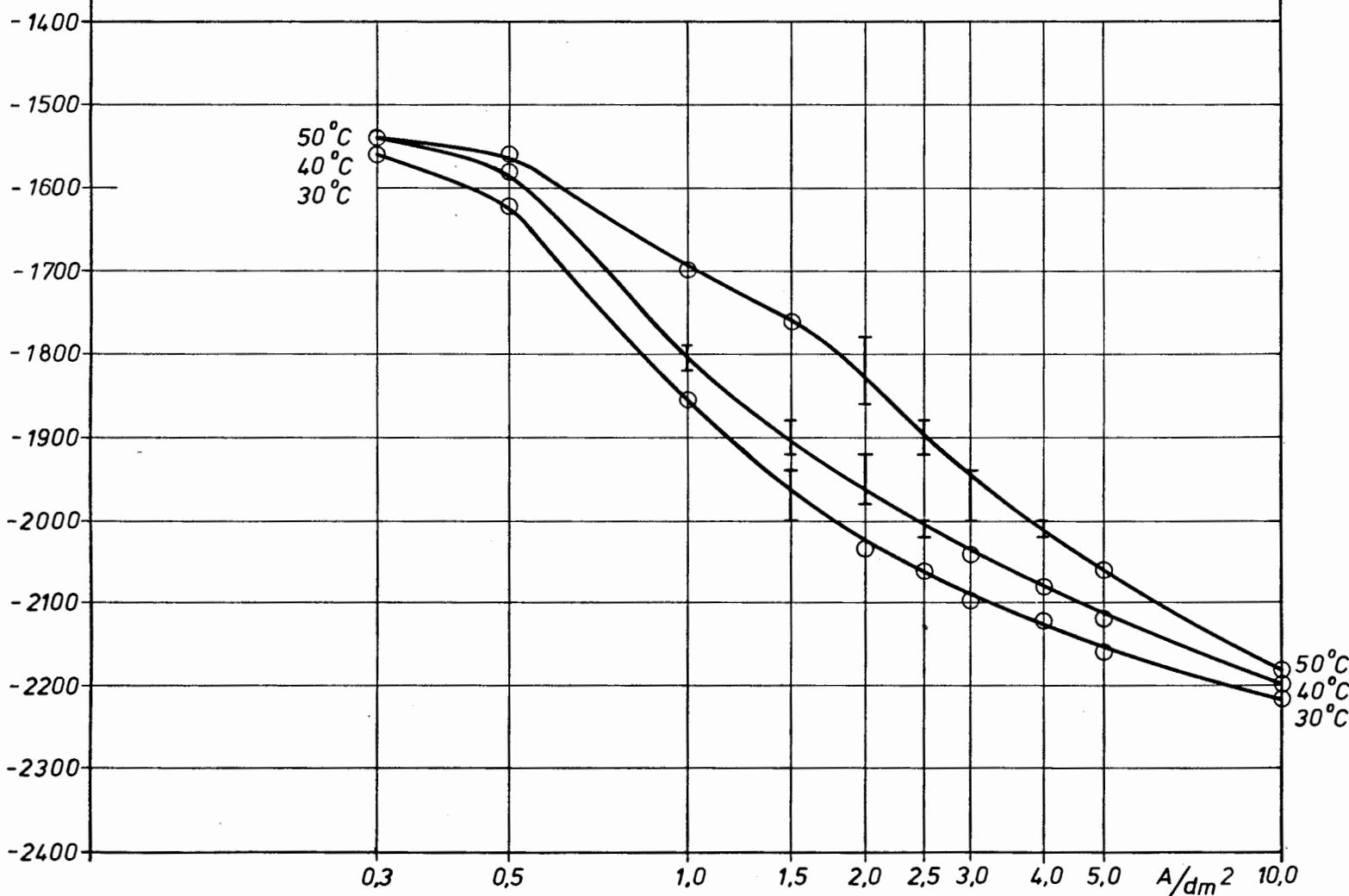


Fig.-3.4.3-1

Influência da Temperatura
Solução de Baixo Cianeto (BC-5)

Fig.- 3.4.3 -2



Solução de Baixo Cianeto (BC - 5)
 Influência de Impurezas Metálicas

III-40

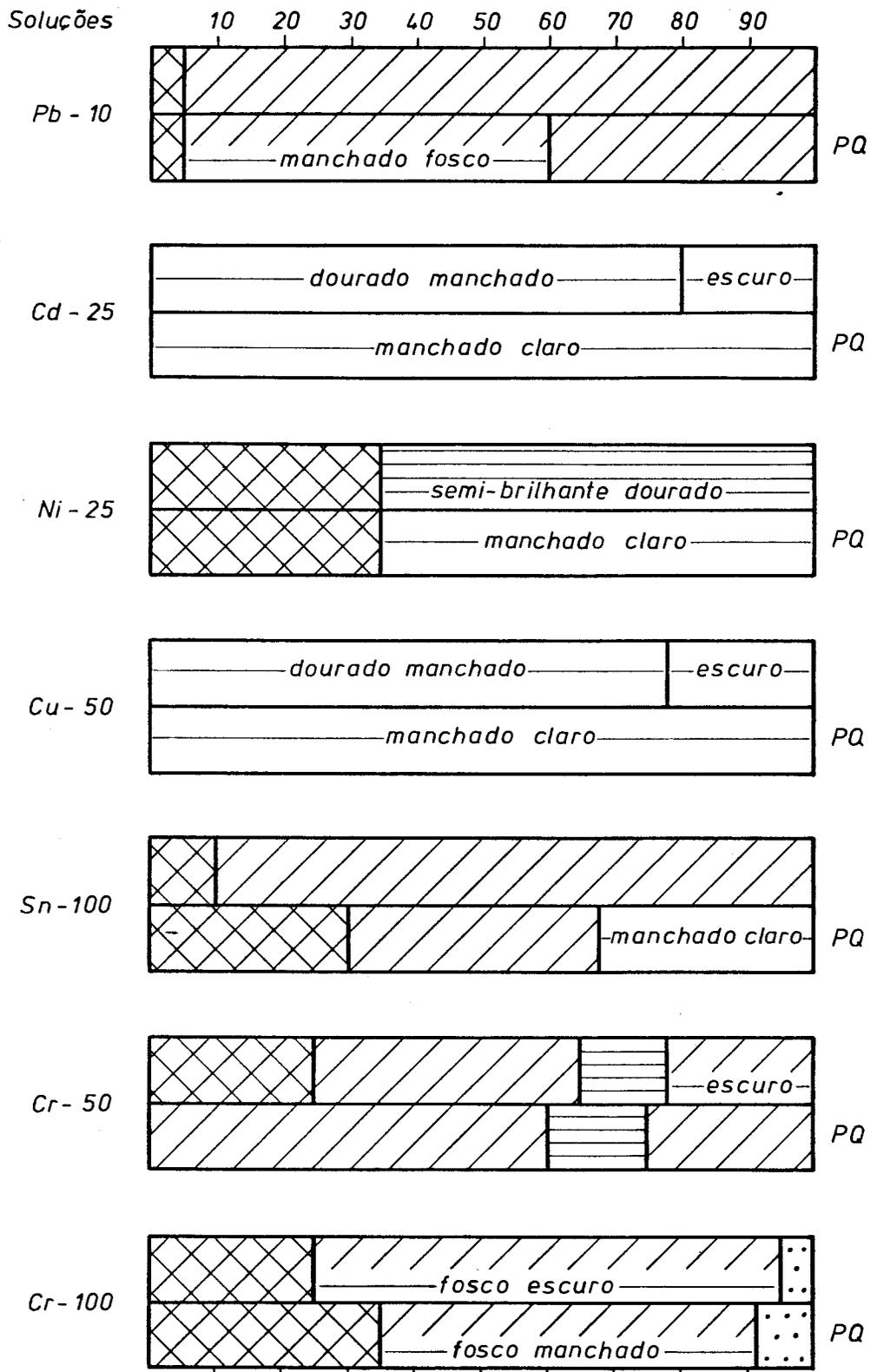


Fig.- 3.4.4-1

Fig. - 3.4.4 - 2

Solução de Baixo Cianeto (BC-5)

Influência de Impurezas Metálicas

$Pb^{2+} = 10 \text{ ppm}$; $Ni^{2+} = 25 \text{ ppm}$; $Cu^{+} = 50 \text{ ppm}$; $Cr^{6+} = 50 \text{ e } 100 \text{ ppm}$

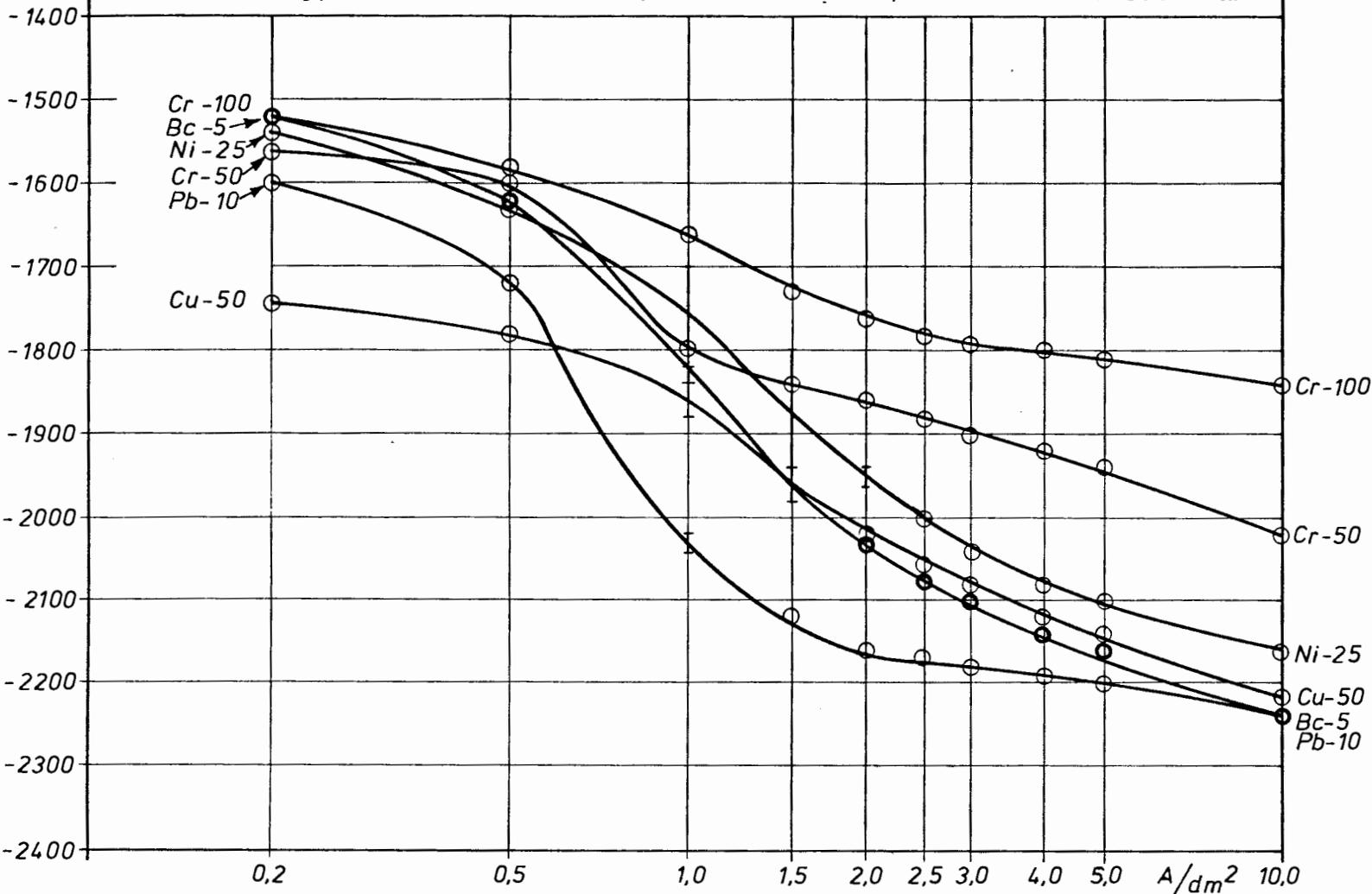
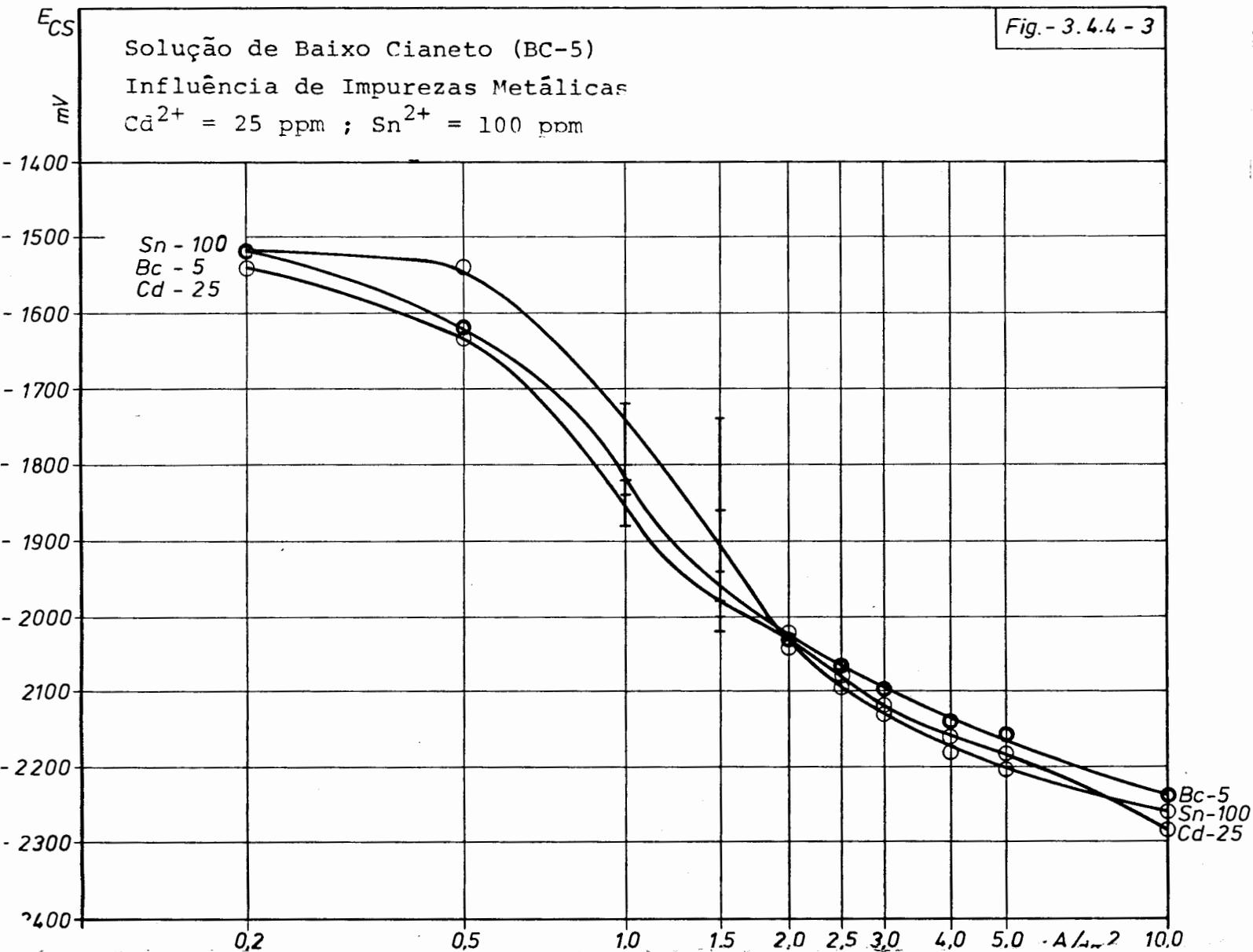


Fig. - 3.4.4 - 3

Solução de Baixo Cianeto (BC-5)

Influência de Impurezas Metálicas

$Cd^{2+} = 25 \text{ ppm}$; $Sn^{2+} = 100 \text{ ppm}$



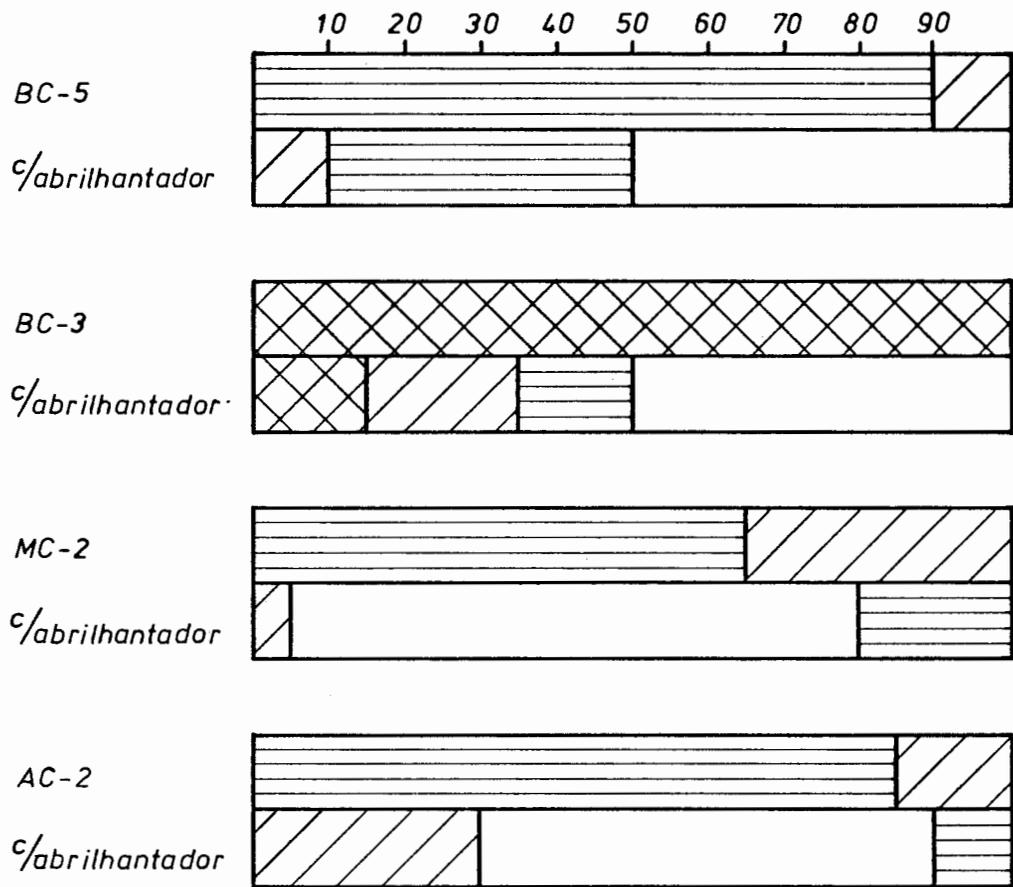


Fig.-3.4.5-1

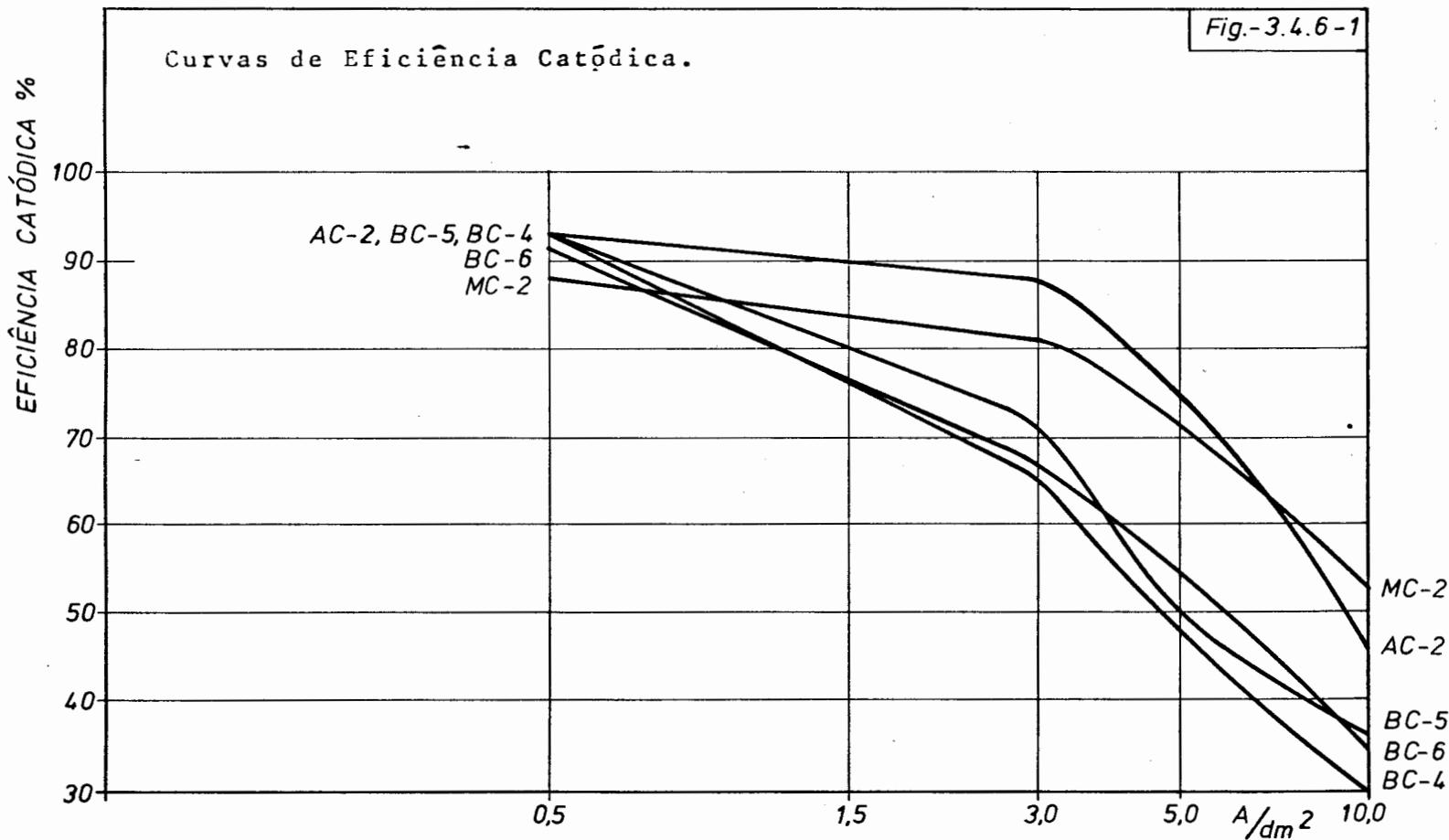


Fig.-3.4.6-1

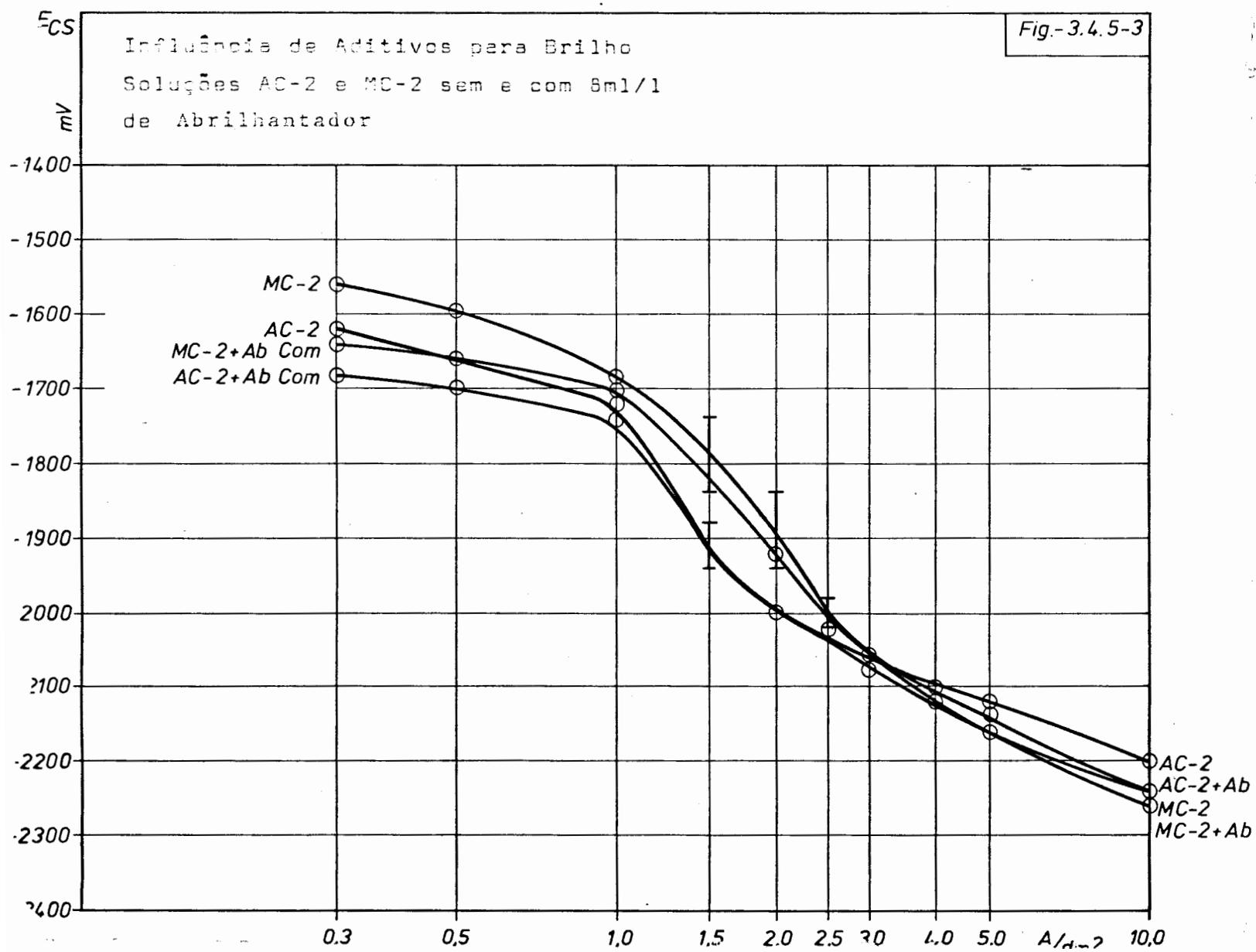
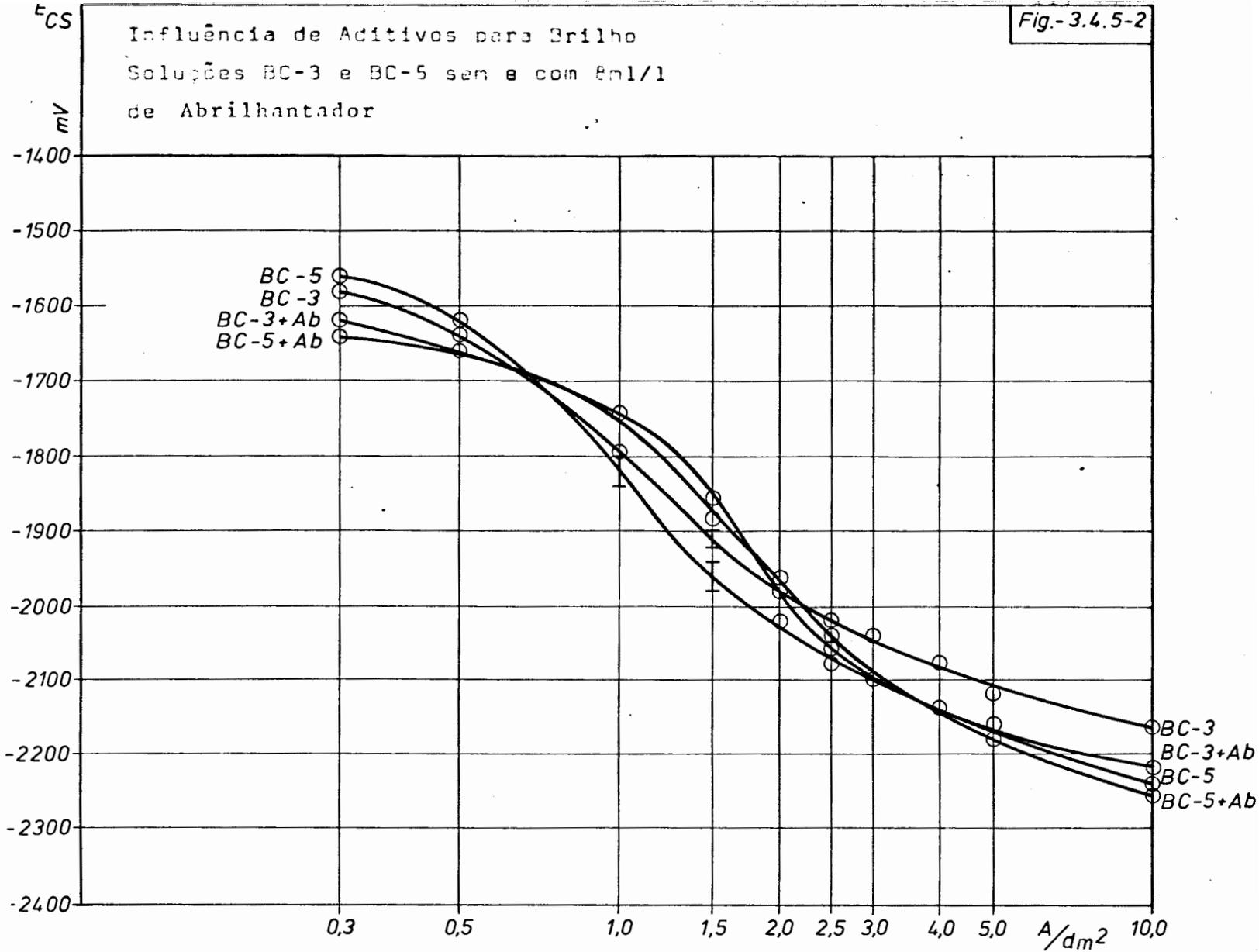


Fig.-3.4.5-4

Influência de Aditivos de Brilho
 Adição de 8ml/l de Abrilhantador

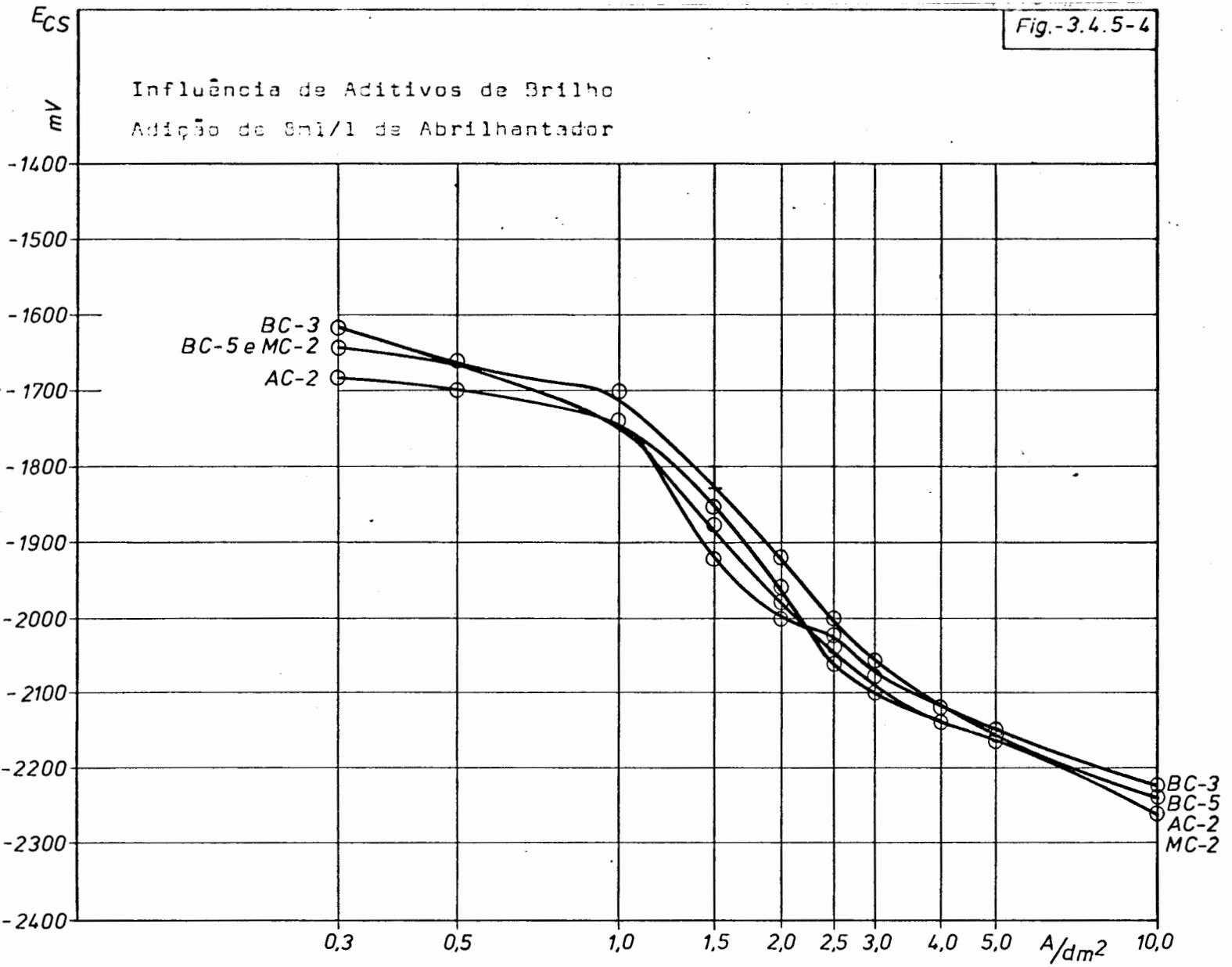
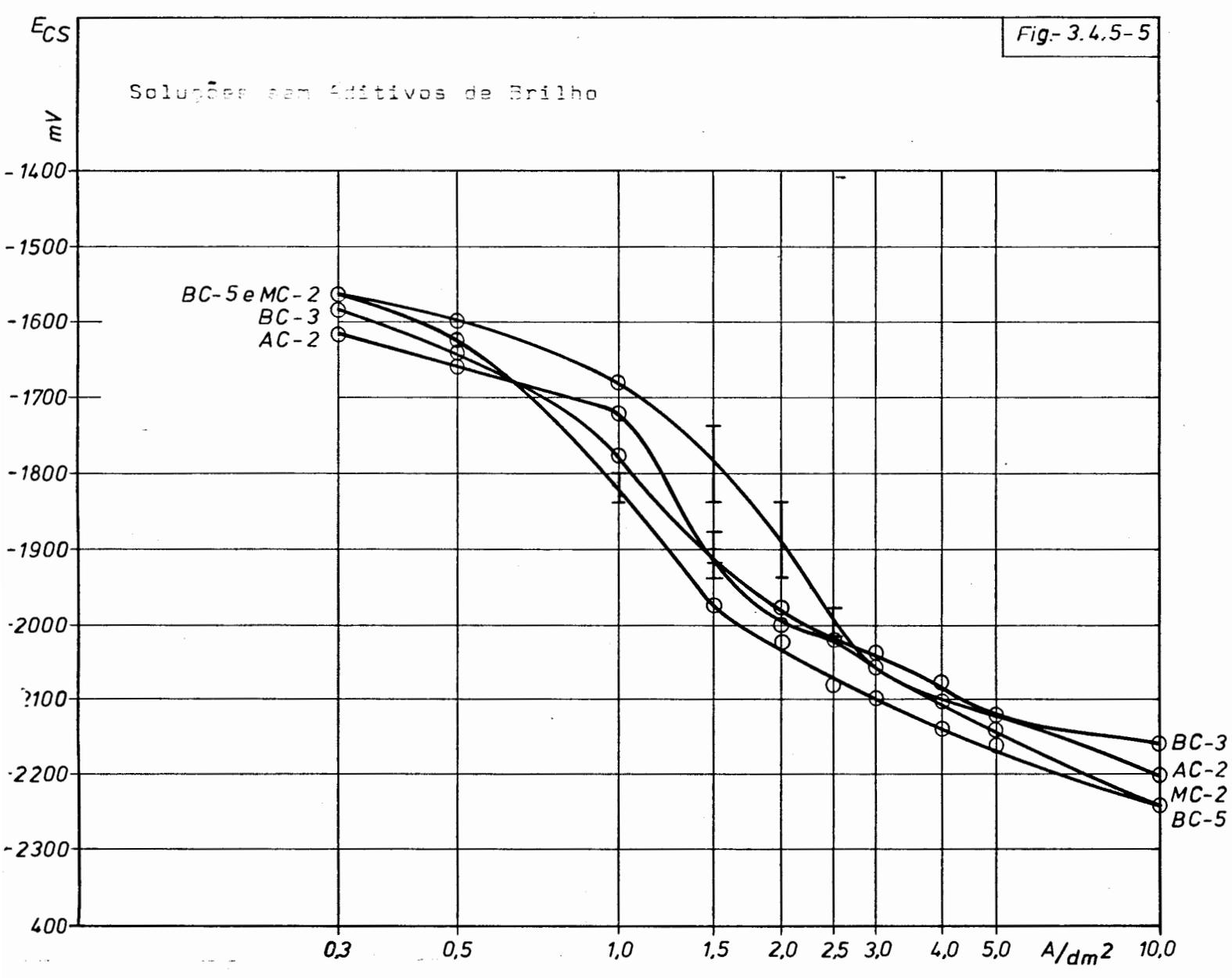


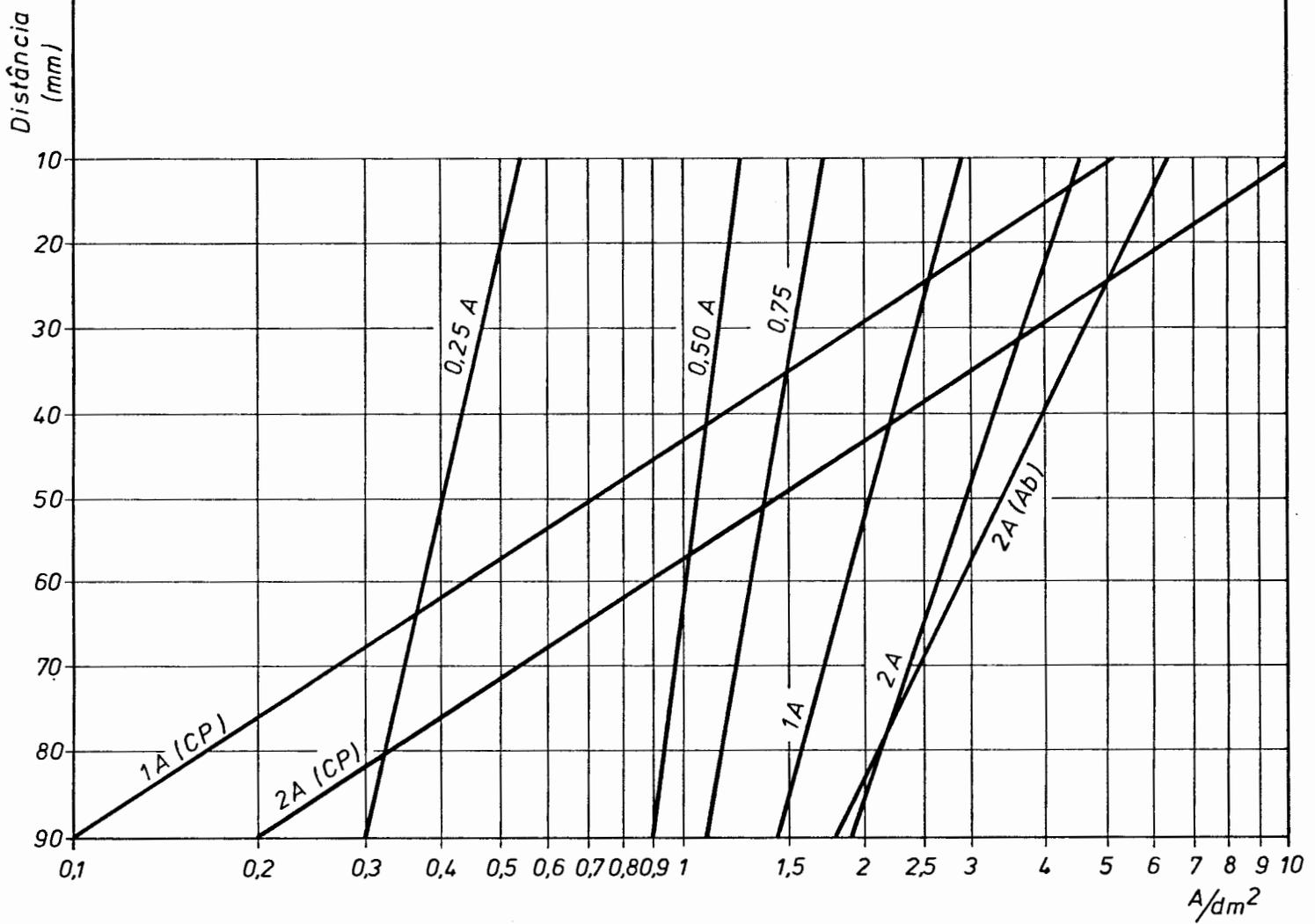
Fig-3.4.5-5

Soluções sem Aditivos de Brilho



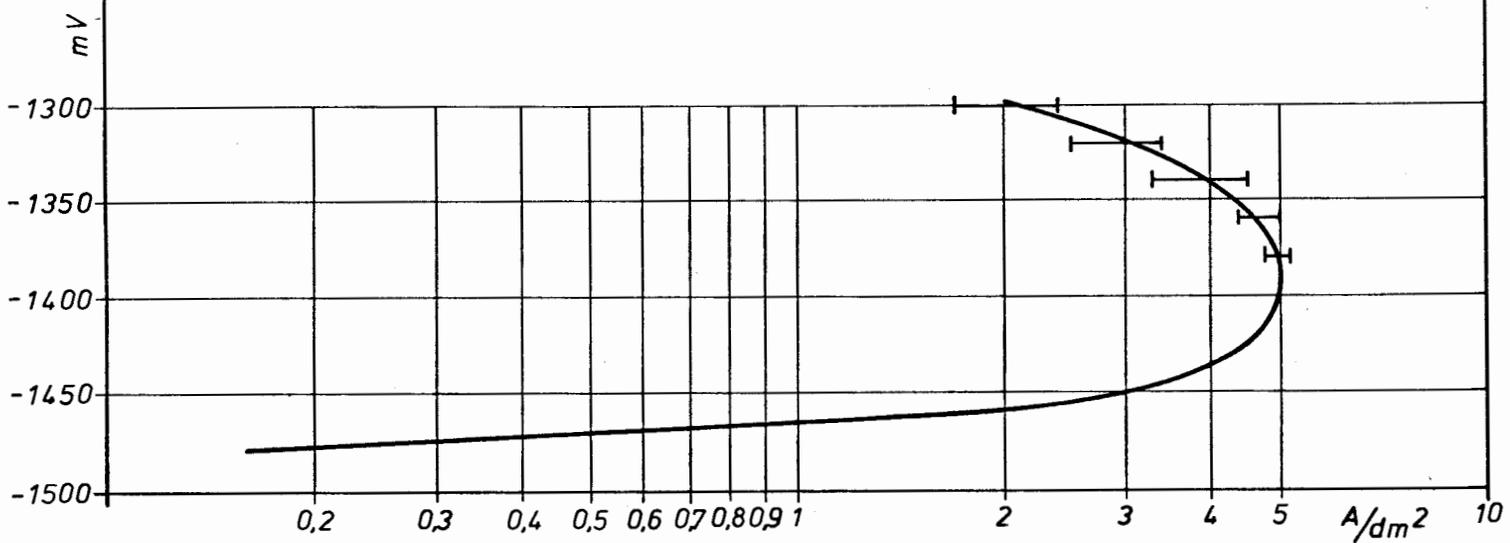
Distribuição de Corrente Elétrica Secundária
na Célula de Hull.
Solução BC-5 a 30°C . Método Intensiostático.

Fig.-3.4.7-1



Curva de Polarização Anódica do Zinco em Solução de
Baixo Cianeto (BC-5). Método Potenciostático.

Fig.-3.4.8-1



3.5. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO

3.5.1. INTRODUÇÃO

Para otimização da concentração de eletrólitos nas soluções de baixo cianeto, estabeleceu-se, a priori, uma concentração padrão de zinco metálico igual a 0,1 átomo-grama (veja 3.3.2.), variando-se as concentrações de NaOH e NaCN.

Foram assim preparadas doze soluções (BC-1 a BC-12), cujas composições foram apresentadas no quadro 3.3.2-1.

Baseado no critério estabelecido em 3.3.5., foi escolhida a solução BC-5 como aquela que em conjunto apresenta as melhores características. Esta solução possui a seguinte composição:

ZnO : 0,1M ; NaOH : 2M ; NaCN : 0,2M

Resta agora estudar a variação de ZnO, fixando-se estas concentrações de NaOH e NaCN.

3.5.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO

Preparou-se três novas soluções de baixo cianeto, cujas composições estão no quadro apresentado a seguir:

QUADRO 3.5.2-1

Soluções	Composição (moles)			Zn (g/l)	Razão (g/l) NaCN/Zn
	ZnO	NaOH	NaCN		
BC-13	0,12	2	0,2	7,85	1,25
BC-14	0,15	2	0,2	9,81	1,00
BC-15	0,20	2	0,2	13,08	0,75

Foram ensaiadas nestas soluções, na Célula de Hull, painéis de aço comum de baixo carbono, de acordo com o procedimento descrito em 3.2.3.2. .

As medidas de espessura de eletrodepósitos, nos painéis ensaiados, apresentaram os seguintes resultados:

QUADRO 3.5.2-2

Soluções	Distâncias (mm)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
BC-13	12,3	11,2	10,3	9,1	7,6	6,3	5,4	4,6	4,1
BC-14	**	14,2	11,8	10,4	8,9	8,2	5,7	5,4	4,3
BC-15	*	*	13,7	10,8	9,5	7,3	6,8	5,0	4,2
* valores desprezados porque os eletrodepósitos apresentam aspereza.									
** leve aspereza.									

Baseado nestas espessuras foram calculados os índices correspondentes, que são apresentados a seguir:

QUADRO 3.5.2-3

Soluções	Espessuras (microns)			Índice de Eficiência Catódica	Desvios Percentuais máximos da Média			Índice de Uniformidade de Espessura	Índice de Penetração
	Max.	Min.	Média		Pos.	Neg.	Médio		
BC-13	12,3	4,1	7,9	77,4	55,7	48,1	51,9	48,1	683
BC-14	14,2	4,3	8,6	87,7	65,1	50,0	57,6	42,4	717
BC-15	13,7	4,2	8,2	84,9	67,1	48,8	58,0	42,0	700

Estudou-se, a seguir, a influência de um abrillantador comercial (veja 3.4.5), o mesmo já utilizado anteriormente, nos índices destas soluções, o que não havia sido feito com a solução BC-5.

Empregando 8 ml/l deste abrillantador nas soluções ensaiadas na célula de Hull, foram obtidas, em geral, espessuras e índices mais elevados, conforme mostram os valores nos quadros apresentados a seguir:

QUADRO 3.5.1-4

Soluções	Distâncias (mm)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
BC-13	*	13,5	11,5	10,0	8,4	7,8	6,8	5,0	5,6
BC-14	*	15,0	12,5	11,0	10,5	9,2	6,8	6,4	6,0
BC-15	*	13,0	11,0	10,0	8,0	7,2	6,8	4,8	4,8
* valores desprezados porque os eletrodepósitos são ásperos									

QUADRO 3.5.1-5

Soluções	Espessuras (microns)			Índice de Eficiência Catódica	Desvios Percentuais máximos da Média			Índice de Uniformidade de Espessura	Índice de Penetração
	Máx.	Min.	Média		Pos.	Neg.	Médio		
BC-13	13,5	5,5	8,6	81,1	57,0	34,9	46,0	54,0	933
BC-14	15,0	6,0	9,7	91,5	54,6	38,1	46,4	53,6	1000
BC-15	13,0	4,8	8,2	77,4	58,5	41,5	50,0	50,0	800

Os aspectos dos eletrodepósitos obtidos destas soluções, com e sem adição de abrillantador, são apresentados na Fig. 3.5.1-1.

3.5.3. SELEÇÃO

Analisando os resultados obtidos, aspectos dos eletrodepósitos e Índices das soluções, a solução BC-14 é a que apresenta, em conjunto, as melhores características:

- Índices de Eficiência Catódica e de Penetração mais elevados;
- Índice de Uniformidade de Espessuras somente inferior ao da solução BC-13;
- O aspecto do seu eletrodepósito é inferior ao obtido da solução BC-13, porém ainda aceitável.

Para efeito de comparação, sintetizou-se, no quadro a seguir, os dados referentes a Composição e Índices desta solução e os das soluções BC-5, MC-2 e AC-2.

QUADRO 3.5.3-1

Soluções	Composição das Soluções (em Moes)			Razão NaCN/Zn (g/l)	Abrilhan-tador	Índices		
	ZnO	NaCN	NaOH			Ef. Cat.	Unif. Espe.	Penet.
BC-5	0,10	0,20	2M	1,5	sem	57,5	60,6	550
					com	61,3	43,0	567
BC-14	0,15	0,20	2M	1,0	sem	87,7	42,4	717
					com	91,5	53,6	1000
MC-2	0,25	0,93	2M	2,8	sem	66,0	58,6	617
AC-2	0,50	1,87	2M	2,8	sem	76,4	36,4	583

3.6. ESTUDO DA SOLUÇÃO BC-14

3.6.1. INTRODUÇÃO

Neste sub-capítulo, estudar-se-á a solução BC-14 de uma maneira semelhante ao realizado com a solução BC-5 em 3.4., omitindo, porém, algumas determinações feitas com esta solução.

3.6.2. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Os aspectos dos eletrodepósitos, obtidos da solução B-14, sofrem uma modificação profunda, para pior, quando se eleva a sua temperatura, conforme mostra a fig. 3.6.2-1. Estes resultados mostram que esta solução é muito sensível a elevação de temperatura.

3.6.3. INFLUÊNCIA DE ABRILHANTADOR

Na fig. 3.5.1-1 é apresentada a influência da adição de abrillantador nas soluções BC-13, BC-14 e BC-15.

Vê-se que a faixa brilhante de eletrodepósito, obtida da solução BC-14, é satisfatória. A região queimada em alta densidade de corrente, é, em parte, uma deficiência deste abrillantador.

3.6.4. CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA

Na fig. 3.6.4-1 vê-se as curvas de polarização catódica das soluções BC-14 e BC-5 (para efeito de comparação).

Observa-se que a elevação da concentração de zinco — mantendo-se as concentrações dos outros eletrólitos — provoca uma despolarização catódica da ordem de 50 mV, em baixa densidade de corrente, chegando a alcançar 100 mV, em alta densidade. Esta despolarização é responsável pelas variações nos índices observados no quadro 3.5.3-1.

3.6.5. OUTRAS DETERMINAÇÕES

Face a pequena variação na concentração de eletrólitos, os estudos feitos sobre a influência de impurezas metálicas na solução BC-5 (veja 3.4.4.) é perfeitamente válido para a BC-14.

As técnicas empregadas no estudo da solução BC-5, determinação da eficiência catódica (veja 3.4.6.) e distribuição de corrente secundária (veja 3.4.7.), são perfeitamente aplicáveis pa ra a solução BC-14.

3.7. CONCLUSÕES

3.7.1. OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

Empregando-se as técnicas preconizadas no presente trabalho para o estudo de soluções eletrolíticas na eletrodeposição do zinco, pode-se determinar:

- a) em que faixa de densidades de corrente os eletrodepósitos terão aderência, aspecto satisfatório e serão abrlhantáveis.
- b) se a solução terá boa capacidade para eletrodepositar zinco em recessos, em peças de geometria intrincada, através do Índice de Penetração.
- c) de que ordem será o rendimento da corrente elétrica aplicada , pelo Índice de Eficiência Catódica.
- d) se o eletrodepósito terá uma uniformidade de espessuras satisfatória, pelo Índice de Uniformidade de Espessuras.

Sob o aspecto tecnológico, considera-se que estes são os fatores principais, que devem ser conhecidos em soluções eletrolíticas empregadas em eletrodeposição.

3.7.2. EFICIÊNCIAS CATÓDICA E ANÓDICA

A determinação da eficiência catódica, através do método coulométrico (relacionando peso do eletrodepósito com quantidade de corrente), apesar de ser de simples execução, requer refinamentos para se obter resultados reprodutíveis. Assim, o grau de rugosidade do painel e, principalmente, do eletrodepósito, que pode ir gradativamente mudando, durante a eletrodeposição, influenciam a eficiência catódica (veja 3.7.6.).

O método potencioestático mostrou ser perfeitamente satisfatório, na determinação da corrente anódica limite. Pode-se , assim, demonstrar que densidades de corrente mais elevadas servem apenas para aumentar a polarização, reduzindo possivelmente a eficiência anódica.

3.7.3. DISTRIBUIÇÃO DA CORRENTE SECUNDÁRIA

O método intensiostático utilizado no estudo da distribuição de corrente catódica secundária na Célula de Hull demonstrou ser satisfatório. O conhecimento desta distribuição é importante para uma correta interpretação dos resultados obtidos na Célula de Hull. A fig. 3.4.7-1, elucida muito bem como a polarização catódica influencia a distribuição de corrente elétrica na Célula de Hull.

3.7.4. CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA

Em 2.3.4.6.3, observou-se que se realizam dois tipos principais de reações catódicas, em soluções do tipo zincato cianeto complexo:

1. descarga de H_2 , que seria a reação favorável termodinamicamente;
2. descarga do zinco, possível por causa do elevado sobrepotencial do H_2 sobre este metal.

As curvas de polarização catódica, obtidas neste trabalho, retratam, pois, a polarização global produzida pela realização simultânea destas duas reações, em função da densidade de corrente aplicada.

O método intensiostático, empregado, pela sua simplicidade e razoável reprodutibilidade, pareceu satisfatório no sentido de permitir uma compreensão da ação de variáveis operacionais, assim como uma iniciação ao entendimento dos mecanismos atuantes, o que far-se-á a seguir.

Na fig. 3.7.4-1, apresenta-se as curvas de polarização catódica obtidas das soluções AC-2, MC-2 e BC-5, relacionando-as com as eficiências catódicas respectivas. Analisando estas curvas, observa-se que podem ser distinguidos três segmentos diferentes:

1) Região de baixa densidade de corrente

Compreende as faixas até $1,0 \text{ A/dm}^2$, para as curvas AC-2 e MC-2 e até $0,5 \text{ A/dm}^2$, para a BC-5.

Nesta região, a polarização catódica é pequena, alcançando -160 mV para a solução AC-2, -150 mV para a MC-2 e -130 mV pa

ra a BC-5. A alta eficiência catódica, nesta faixa, demonstra que a reação preponderante é aquela de descarga do zinco. Observa-se, também, que a variação é linear, típica de Tafel, demonstrando, assim, que a polarização de ativação do zinco deve ser o fator predominante.

2) Região de média densidade de corrente

A polarização catódica eleva-se rapidamente nesta região, alcançando -280 mV, para a solução AC-2, -380 mV, para a MC-2 e -400 mV, para a BC-5. O abaixamento da eficiência catódica demonstra que a polarização da reação de hidrogênio contribui acentuadamente para a polarização global e que a polarização de concentração da reação de descarga do zinco (aparecimento de corrente limite), especialmente para as soluções BC-5 e MC-2, começa a se manifestar. Esta região vai de 1,0 a 2,0 A/dm², para a solução AC-2, de 1,0 a 3,0 A/dm², para a MC-2 e de 0,5 a 2,0 A/dm², para a BC-5.

Nesta região, observa-se variações periódicas de potencial, que não se verificam quando se adiciona abrillantador a estas soluções. Não foi possível, pela técnica utilizada, obter-se resultados reproduzíveis, nesta região, quanto a eficiência catódica.

3) Região de alta densidade de corrente

Compreende a região entre 2,0 e 10,0 A/dm², para a solução AC-2, entre 3,0 e 10,0 A/dm², para a BC-5.

O aumento da polarização catódica não é tão acentuado, alcançando -200 mV, para a solução AC-2, -170 mV, para a MC-2 e -210 mV, para a BC-5.

Observa-se que a variação é aproximadamente linear, típica de Tafel. Nesta região, a queda de eficiência catódica é bastante grande, especialmente para a solução BC-5, demonstrando assim que a polarização de ativação do hidrogênio deve ser o fator preponderante.

3.7.5 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITOS NA POLARIZAÇÃO

Analisando o quadro 3.7.5-1, onde são apresentados os valores de polarização catódica obtidos das soluções ensaiadas, po

QUADRO 3.7.5-1
 POTENCIAL CATÓDICO (E_{CS}) EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE APLICADA

SOLUÇÕES		ALTO CIANETO						MÉDIO CIANETO						BAIXO CIANETO						SEM CIANETO	
		2,40	2,80	3,20	2,40	2,80	3,20	0,75	1,50	2,25	3,00	3,00	1,00	1,50	2,25	3,00	4,00	3,00	1,00		
Razão NaCN/Zn em	g/l	2,40	2,80	3,20	2,40	2,80	3,20	0,75	1,50	2,25	3,00	3,00	1,00	1,50	2,25	3,00	4,00	3,00	1,00		
	Moes	3,20	3,74	4,26	3,20	3,74	4,26	1,00	2,00	3,00	4,00	4,00	1,33	2,00	3,00	4,00	4,00	4,00	1,33		
Razão NaOH/Zn em	g/l	2,45						4,89						6,12						18,35	
	Moes	4,00						8,00						10						30	
A/dm ²	AC-1	AC-2	AC-3	MC-1	MC-2	MC-3	BC-1	BC-2	BC-3	BC-4	BC-5	BC-6	BC-7	BC-8	BC-9	BC-10	BC-11	BC-12	BC-14		
	1600	1620	1660	1520	1560	1600	1500	1540	1580	1540	1560	1600	1560	1580	1620	1620	1600	1640	1540	SC-3	
0,3	1620	1660	1700	1560	1600	1660	1540	1560	1640	1620	1620	1680	1660	1660	1720	1740	1680	1760	1540	1540	
	1660	1720	1780	1620	1680	1780	1660	1680	1780	1780	1800	1880	1900	1860	1960	2020	1980	1980	1760	1560	
0,5	1720	1880	1980	1700	1740	1900	1860	1840	1900	1920	1940	1980	2040	1980	2020	2100	2060	2060	1780	1560	
	1780	1940	1980	1840	1840	1960	1920	1880	1920	2000	1980	2000	2040	2000	2040	2100	2060	2060	2040	1560	
1,0	1820	2000	2060	1760	1840	2040	1960	1920	1980	2060	2040	2040	2100	2060	2060	2120	2100	2100	1980	1920	
	1920	1920	1940	1940	1940	2040	2040	2040	2040	2040	2080	2080	2100	2100	2100	2120	2120	2120	2020	2020	
1,5	1960	2020	2080	1860	1900	2080	2080	2040	2020	2100	2080	2060	2120	2100	2100	2140	2120	2120	2000	1980	
	1980	2020	2080	1960	2020	2080	2080	2040	2040	2100	2080	2060	2120	2100	2100	2140	2120	2120	2000	2020	
2,0	2020	2060	2100	2000	2060	2100	2100	2060	2040	2120	2100	2080	2160	2120	2120	2160	2140	2140	2040	1980	
	2020	2060	2100	2020	2080	2100	2100	2060	2060	2120	2100	2080	2160	2120	2120	2160	2140	2140	2040	2020	
2,5	2060	2100	2140	2060	2100	2140	2140	2100	2080	2160	2140	2120	2200	2160	2160	2200	2180	2180	2060	1980	
	2060	2100	2140	2080	2140	2160	2160	2120	2100	2180	2160	2140	2220	2180	2180	2220	2180	2180	2060	2020	
3,0	2100	2140	2180	2100	2140	2180	2180	2140	2120	2200	2180	2160	2240	2200	2200	2240	2200	2200	2040	2000	
	2100	2140	2180	2140	2180	2200	2200	2160	2140	2220	2200	2180	2260	2220	2220	2260	2220	2220	2040	2000	
4,0	2140	2180	2220	2140	2180	2220	2220	2180	2160	2240	2220	2200	2280	2240	2240	2280	2240	2240	2060	2040	
	2140	2180	2220	2180	2220	2240	2240	2200	2180	2260	2240	2220	2300	2260	2260	2300	2260	2260	2060	2040	
5,0	2180	2220	2260	2180	2220	2260	2260	2220	2200	2280	2260	2240	2320	2280	2280	2320	2280	2280	2060	2040	
	2180	2220	2260	2220	2260	2280	2280	2240	2220	2300	2280	2260	2340	2300	2300	2340	2300	2300	2060	2040	
10,0	2220	2260	2300	2220	2260	2300	2300	2260	2240	2320	2300	2280	2360	2320	2320	2360	2320	2320	2060	2040	
	2220	2260	2300	2260	2300	2320	2320	2280	2260	2340	2320	2300	2380	2340	2340	2380	2340	2340	2060	2040	
E _{COR}	1540	1560	1580	1480	1520	1540	1460	1480	1500	1480	1500	1540	1500	1520	1560	1500	1540	1560	1500	1500	
	1540	1560	1580	1480	1520	1540	1460	1480	1500	1480	1500	1540	1500	1520	1560	1500	1540	1560	1500	1500	

OBSERVAÇÃO: Considere-se como negativos os valores de potenciais deste quadro.

de-se observar o seguinte:

Influência da Concentração do NaCN

No quadro, a seguir, são apresentadas as diferenças de polarização catódica entre soluções AC, MC e BC, que apresentam diferenças máximas na razão NaCN/Zn — foram escolhidas soluções em que NaOH = 2M — em função da densidade de corrente:

QUADRO 3.7.5-2

NaCN/Zn (em moes)	3,20	4,26	3,20	4,26	0,75	3,00	0,00	4,26
Soluções	AC-1	AC-3	MC-1	MC-3	BC-2	BC-11	SC-2	BC-11
A/dm ²	Diferenças de Potencial (mV)							
0,3	60		80		60		80	
0,5	80		100		120		140	
1,0	120		180*		280		320*	
1,5	230*		230*		200		240	
2,0	190*		240*		180		200	
2,5	110*		170*		80		160	
3,0	80		90*		80		160	
4,0	80		80		80		160	
5,0	60		80		60		140	
10,0	60		60		80		160	

* Regiões onde se observa variações periódicas de potencial; para efeito de cálculo foram tomados os seus valores médios.

Sabe-se que o ΔG_{estab} do complexo $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ é maior que o do $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Por isso, quando aumenta a razão NaCN/Zn, a polarização torna-se mais elevada. Esta diferença, porém, é acen-
tuadamente maior na região entre 1,0 e 2,0 A/dm², para os três tipos de soluções. Esta é justamente a região onde se verificam variações periódicas do potencial e aparece uma corrente limite, devido provavelmente a polarização de concentração de reação de descarga de zinco.

Comparando-se a solução BC-11 com a BC-2 (razão 0,75) e SC-2 (razão 0,00), pode-se notar que a presença de NaCN exerce uma ação importante em densidades de corrente maiores que 2,5 A/dm², na região em que a reação de descarga de Hidrogênio é favorecida. Estes dados parecem indicar que a presença de CN⁻ "en-
venena" esta reação (*).

(*) LAQUE, F.L. e COPSON, H.R., Corrosion Resistance of Metals and Alloys (Referência II-2) pág. 314: afirmam que cianetos em solução aquosa favorecem a difusão de hidrogênio em aços.

Influência da Concentração da NaOH

No quadro, a seguir, são apresentadas as diferenças de polarização catódica entre soluções BC e SC, que apresentam diferenças máximas na razão NaOH/Zn — foram comparadas soluções que apresentam a razão NaCN/Zn constante — em função das densidades de corrente:

QUADRO 3.7.5-3

NaOH/Zn (em moes)	6,12 18,35	6,12 18,35	6,12 18,35	6,12 18,35	12,23 18,35
Soluções	BC-1 BC-3	BC-4 BC-6	BC-7 BC-9	BC-10 BC-12	SC-2 SC-3
A/dm ²	Diferenças de Potencial (mV)				
0,3	80	60	60	20	20
0,5	100	60	60	00*	20
1,0	120*	90*	50*	40	30*
1,5	20*	00*	20	40	20
2,0	20*	20	40	20	20
2,5	60	40	20	20	20
3,0	60	40	40	40	20
4,0	60	40	40	40	20
5,0	40	40	40	20	20
10,0	100	80	60	60	20

* Regiões onde se observa variações periódicas de potencial; para efeito de cálculo foram tomados os seus valores médios.

Observa-se que o crescimento da razão NaOH/Zn aumenta a polarização e que este aumento vai se tornando menor a medida que cresce a razão NaCN/Zn.

Estes resultados estão em consonância com os fatos seguintes:

- 1) Sendo o $Zn(OH)_4^{2-}$ um complexo dissociável, o aumento na concentração de OH^- tenderá a mantê-lo na forma não dissociada e, nestas condições, com um ΔG_{estab} mais elevado.
- 2) A ação do OH^- será menor em presença de percentagens maiores de $Zn(CN)_4^{2-}$, um complexo mais estável.

O crescimento da polarização é mais acentuado na região de baixa densidade, onde a influência da reação de descarga de zinco é mais atuante.

Em densidades de corrente acima de 10 A/dm^2 , o aumento da polarização é sensível, parecendo indicar que, nesta região, o aumento da concentração de NaOH polariza também a reação de descarga de H_2 .

Influência da Concentração de ZnO

No quadro, a seguir, são apresentadas as diferenças de polarização catódica entre as soluções BC-5 (0,10M em Zn) e BC-14 (0,15M em Zn), em função das densidades de corrente.

QUADRO 3.7.5-4

A/dm ²	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	10,0
Diferenças de Potencial (mV)	20	60	50*	50*	40*	80	60	80	80	100
* Regiões onde se observa variações periódicas de potencial, para efeito de cálculo foram tomados os seus valores médios.										

O aumento da concentração de ZnO corresponde a redução simultânea das razões NaCN/Zn (2 para 1,33) e NaOH/Zn (20 para 13,33), que se refletem em despolarização catódica, conforme viu-se anteriormente.

3.7.6. MICRO-TOPOGRAFIA CATÓDICA

Determinações realizadas mostraram que os painéis e corpos de prova de aço comum de baixo carbono, empregados no presente trabalho, têm uma rugosidade entre 1 e 1,5 micro-inche (escala do aparelho). Tomando-se o valor médio, 1,25, e convertendo-o para microns (1 micro inche = 40 microns) tem-se 0,031 microns ou 310 \AA . A fig. 3.7.6-1 idealiza a micro-rugosidade destes corpos de prova.

Nesta figura idealizada, vê-se que a profundidade máxima nas reintrâncias, em relação ao topo das protuberâncias, é de 620 \AA .

Esta figura permite visualizar:

- a) que a área efetiva da superfície catódica é bastante diferente da área projetada;

b) que as densidades de corrente, efetivamente aplicadas nas protuberâncias, são diferentes das reintrâncias.

Portanto, na obtenção das curvas de polarização pelo método intensiostático, aplicando-se uma determinada densidade de corrente, realmente se obtém uma "faixa" de densidades de corrente sobre a superfície catódica.

Observou-se em 2.3.4.6.3 que duas reações catódicas principais se verificam simultaneamente:

- 1) Descarga do zinco, especialmente a partir do ion zincato, é a reação preferencial (devido a fatores cinéticos) e, portanto, pode se realizar em potenciais bem mais nobres, como em recessos;
- 2) Descarga do hidrogênio, através do Na^+ , que necessita de potenciais bem mais ativos e, por isso, deve-se realizar preferencialmente nas protuberâncias (poder das pontas).

Estas considerações se justificam pelos seguintes fatos:

- a) em baixas densidades de corrente, a descarga do zinco é nitidamente preferencial (veja fig. 3.7.4-1), demonstrada pela alta eficiência catódica;
- b) é fato conhecido que a solução de zincato-cianeto complexo possui excelente penetração;
- c) durante a eletrodeposição do zinco nos painéis ensaiados na Célula de Hull, empregando-se fonte de corrente, observa-se claramente que o desprendimento de H_2 vai diminuindo gradativamente com o tempo, demonstrando assim que o nivelamento da superfície catódica dificulta a reação de descarga de hidrogênio. Este fato é especialmente notório quando se utiliza abrlhantador.

3.7.7. VARIAÇÕES PERIÓDICAS DE POTENCIAL

As variações periódicas de potencial, que foram detectadas durante o levantamento das curvas intensiostáticas, têm as seguintes características:

- 1) Se verificam somente na região de média densidade de corrente, geralmente entre 1,0 a 2,5 A/dm². Nesta região, a eficiência catódica está entre 70 e 90% (veja fig. 3.7.4-1).
- 2) A elevação da temperatura das soluções até 50°C (veja fig. 3.4.3-2) não elimina estas variações.
- 3) A adição de abrillantador às soluções, estabiliza o potencial.
- 4) Eliminando-se zinco das soluções, empregando-se somente NaOH e NaCN, o fenômeno não é observado.
- 5) Estas variações não foram observadas também nas soluções BC-11 e BC-12 (razão NaCN/Zn elevada) e na SC-2.

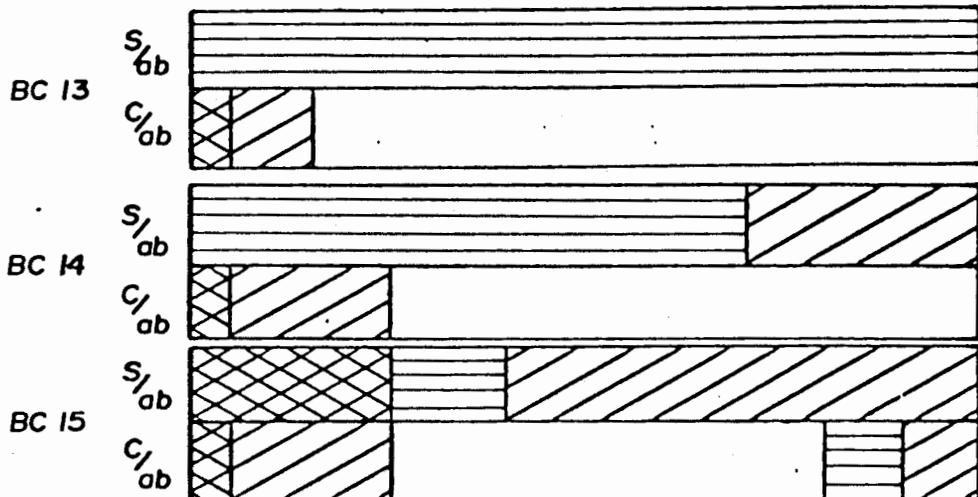
Uma explicação deste fenômeno é apresentada por I. Epelboin no seu "Rapport D'Activité et Programme de Recherche" (*), pág. 35 a 39. Enuncia o Autor que esta variação periódica de potencial é devida a presença de estados estacionários múltiplos, que foram constatados por meio de curvas corrente-potencial em forma de S (obtidas por potenciostato especial, desenvolvido pelo Autor) e que isto é devido a competição entre a adsorção de hidrogênio e a formação auto-catalítica de um intermediário de adsorção do tipo Zn_{ads}^+ . Analisando-se esta explicação, pode-se compreender porque o fenômeno não foi detectado:

- a) em soluções contendo somente NaCN e NaOH, pela ausência de Zn_{ads}^+ ;
- b) em soluções contendo abrillantador, porque este aditivo sendo fortemente adsorvido pelo cátodo, modifica profundamente as suas características de adsorção;
- c) em outras faixas de densidade de corrente, porque é entre 1,0 e 2,5 A/dm² que se verifica uma variação sensível da eficiência catódica.

(*) Groupe de Recherche n° 4 du C.N.R.S. Physique des Liquides et Electrochimie, 4, Place Jussieu, 75230, Paris Cedex 05; juin 1974 - juin 1976.

10 20 30 40 50 60 70 80 90mm

Fig. 3.5.1-1



20 40 60 80 mm

Fig. 3.6.2-1

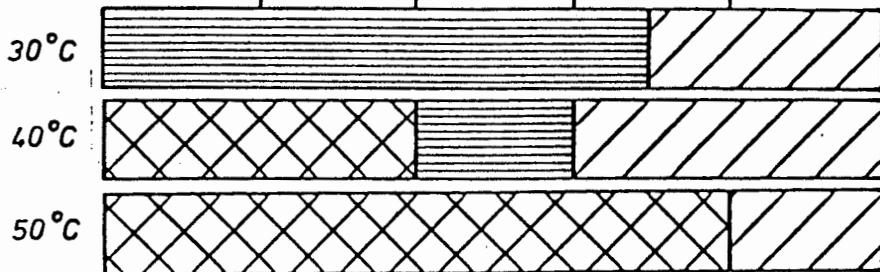


Fig. 3.6.4-1

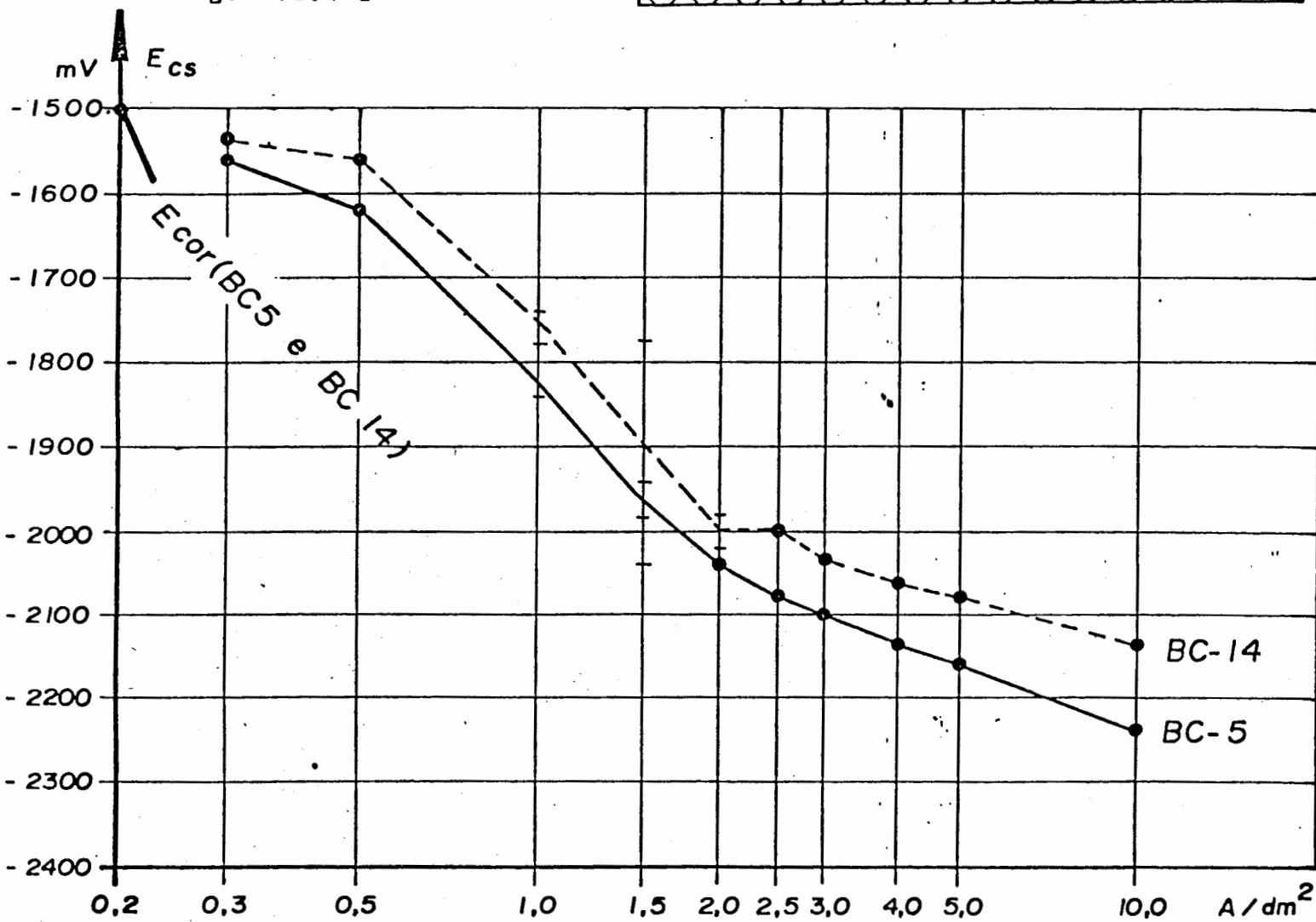


Fig. 3.7.6-1

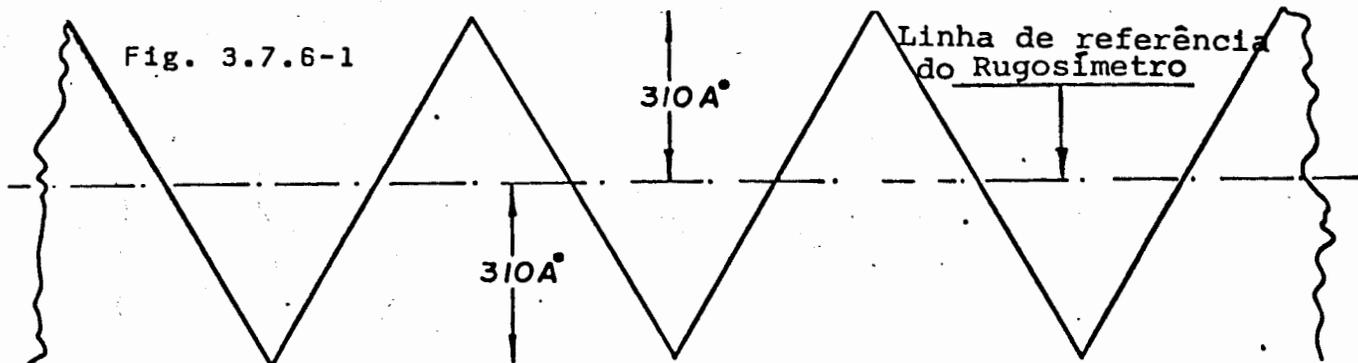
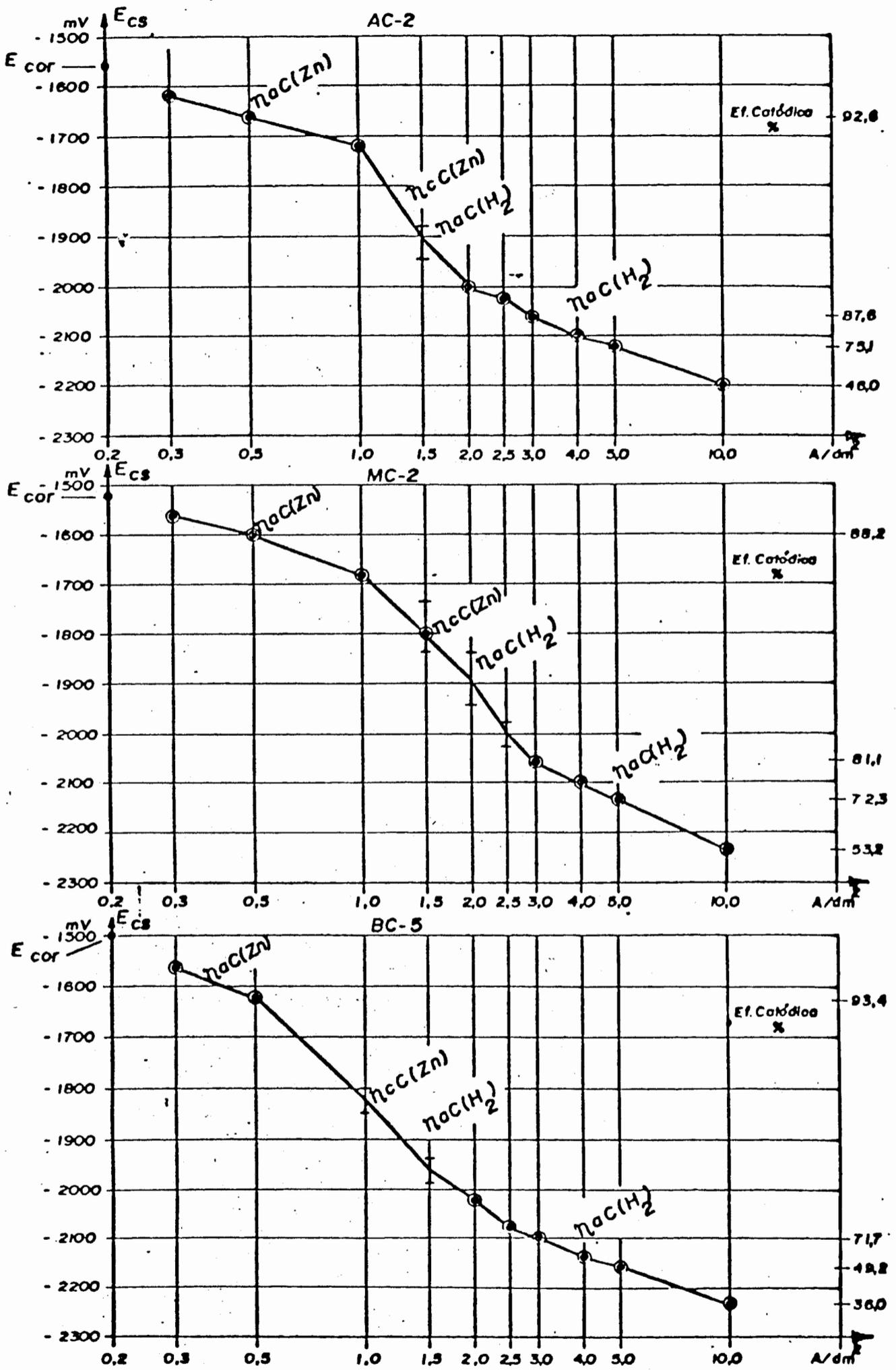


Fig. 3.7.4-1



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados obtidos deste trabalho, o conhecimento das soluções que contêm baixas concentrações de zinco e cianeto foi aprofundado. Entretanto, resta uma série de questões, que devem ser respondidas, e que será objetivo de investigações em trabalhos futuros. Por exemplo:

- a) Utilizar o método potencioestático na obtenção das curvas de polarização catódica. Comparar os resultados obtidos com aqueles do método intencioestático;
- b) Estudar a reação de H_2 sobre zinco eletrodepositado para conhecer condições e/ou aditivos que reduzam a sua velocidade, com a finalidade de aumentar a eficiência catódica;
- c) Estudar um método menos subjetivo para avaliação do aspecto dos eletrodépósitos;
- d) Aplicar as curvas de distribuição de corrente catódica secundária na seleção das correntes globais, a serem empregadas na Célula de Hull, com a finalidade de procurar relações entre polarização catódica e aspecto do eletrodépósito;
- e) Estudar um método mais reprodutível para determinação da eficiência catódica.