

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Obtenção de Chapas de Cobre por Eletrodeposição

Roberto Lopes de Castro

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004077

Trabalho de Formatura 1995
Orientador: Prof. Erberto Francisco Gentile

Índice

1. Introdução.....	02
2. Cobre - propriedades e características.....	03
3. Princípios básicos da eletrodeposição de cobre com eletrodo rotativo.....	04
3.1. Termodinâmica e cinética do processo letroquímico.....	04
3.2. Aspectos teóricos da eletrodeposição.....	06
3.3. Características dos eletrodepósitos de cobre.....	08
3.4. Aderência dos revestimentos.....	10
3.5. Adições orgânicas ao banho.....	10
3.6. Efeito das impurezas.....	11
3.7. O eletrodo rotativo.....	14
3.8. Fatores que influenciam no processo.....	14
3.8.1. Composição do eletrólito.....	14
3.8.2. Temperatura.....	15
3.8.3. Densidade de corrente.....	16
3.8.4. Velocidade de circulação do eletrólito.....	16
3.8.5. Posicionamento do anodo.....	16
4. Materiais e Métodos.....	18
4.1. Descrição do método.....	18
4.2. Dimensionamento.....	20
5. Resultados obtidos.....	24
6. Conclusões.....	28
7. Estudos futuros.....	29
8. Anexos.....	31
9. Bibliografia.....	34

1. Introdução

O presente trabalho de formatura tem por objetivos o estudo da eletrólise aplicada à deposição de cobre. Assim, é uma tentativa de reproduzir em escala de laboratório um processo industrial. Também objetiva-se um método alternativo para produção de chapas de cobre, em aplicações onde são necessárias a baixa densidade de discordâncias, portanto baixas tensões residuais e cobre de elevada pureza, o que é conseguido via eletrólise. Este processo também propicia que a estrutura resultante tenha massa específica menor que as chapas de cobre obtidas por laminação.

Neste trabalho pretende-se avaliar a viabilidade prática deste processo, de tal modo que se possa estabelecer uma relação entre as variáveis intervenientes na eletrodeposição e no processo como um todo.

Para que a chapa obtida possa ter boa aplicabilidade, é necessário que a chapa formada por deposição tenha propriedades iguais ao longo de sua superfície, algo que nem sempre é possível em um processo de eletrodeposição convencional, devido à movimentação dos elétrons e transporte de massa no eletrólito. Afim de corrigir essa possível deposição irregular de cobre sobre o catodo, foi desenvolvido um cilindro de aço inoxidável, que fica girando, garantindo a homogeneidade do depósito.

Outro objetivo de estudo refere-se à densidade de corrente a ser utilizada, já que é um fator que vai definir a aparência e as propriedades da chapa obtida.

O grande ferramental deste trabalho refere-se ao estudo das leis da eletrólise aplicadas à eletrodeposição de cobre e ao estudo do processo de deposição utilizando eletrodo rotativo, suas vantagens e desvantagens.

2. Cobre - propriedades e características (3).(2)

A obtenção e utilização do cobre e suas ligas datam de muitos séculos, principalmente do bronze e do latão. O cobre apresenta grande facilidade de ligação com muitos outros metais e suas ligas se caracterizam pelas boas propriedades mecânicas, como a ductilidade, resistência à tração, dureza, alongamento, condutividade elétrica, térmica, resistência à corrosão, boa soldabilidade e aspecto decorativo atraente.

Outra propriedade muito importante se refere à capacidade do cobre se aliar à metais preciosos, como o ouro, prata e platina. Neste caso, o eletrorefino seletivo dissolve o cobre anodicamente, possibilitando a concentração desses metais nobres.

Quanto ao cobre puro, sua utilização se refere ao fabrico de peças de uso doméstico e decorativo, mas é nas indústrias eletroquímica, química, automobilística, elétrica etc que o cobre puro encontra sua gama mais importante de aplicações. Uma de suas propriedades mais relevantes é a baixa resistividade que possui, cerca de $,673 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, o que o caracteriza como um excelente transportador de corrente elétrica. Por isso, em aplicações elétricas, a pureza do metal é uma condição fundamental, pois a presença de impurezas pode servir de entrave ao movimento dos elétrons. Esta pureza elevada é uma condição que só pode ser alcançada via eletrodeposição seletiva do cobre.

Entende-se por eletrodeposição seletiva do cobre como a eletrólise feita com a utilização de um eletrólito adequado, de tal forma que haja deposição de cobre no catodo, sem nenhum outro elemento codepositado. A eletrodeposição é um processo versátil, que permite altos graus de pureza e texturas variadas e, por isso, pode ser feita para a obtenção do metal para diversos fins, em condições que variam de acordo com as propriedades desejadas.

A seguir, algumas das características importantes em relação ao cobre puro⁽³⁾:

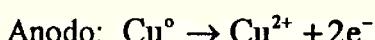
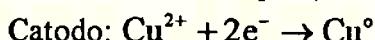
número atômico	29
massa atômica	63,546
raio atômico	1,28
habito cristalino	CFC
ponto de fusão	1083°C
ponto de ebulação	2595°C
massa volumétrica (20°C)	$8,96 \cdot 10^3 \text{ kg / m}^3$
condutividade elétrica	$0,5977 \cdot 10^{-2} \mu\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
calor específico	0,385 kJ / (kg.°C)

3. Princípios básicos da eletrodeposição do cobre com eletrodo rotativo

3.1. Termodinâmica e cinética do processo eletroquímico⁽³⁾

Todo processo de eletrólise envolve reações de interação entre íons e elétrons livres em um condutor iônico (o eletrólito). Para que essa reação ocorra é necessário que hajam reações de oxi-redução nos eletrodos. Assim, ocorre redução (captura de elétrons) no catodo e oxidação (perda de elétrons) no anodo.

As reações que ocorrem no processo de deposição de cobre são as seguintes:



Sob o ponto de vista energético e quantitativo, as reações eletroquímicas também se expressam sob a variação de energia livre de Gibbs (ΔG°), indicada pela relação:

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ, \text{ onde}$$

n- número de elétrons que intervém na reação

F- constante universal, Faraday

E- tensão relativa ao processo eletroquímico

Se considerarmos os eletrodos em equilíbrio, os valores de E° representam o valor mínimo (teórico) abaixo do qual as reações anódicas não podem ter lugar e, analogamente, acima do qual as reações catódicas não podem ter lugar. Mas na maioria dos casos as reações ocorrem com um "excesso" de potencial, de modo a garantir a reação desejada, sem que haja codepósito simultânea de outros íons nos eletrodos, abaixando o rendimento da operação. Assim, a descarga simultânea ou individual dos íons são fenômenos possíveis, característicos das reações do eletrodo e do respectivo potencial.

Em um processo eletrolítico, a cinética envolve parâmetros elétricos e químicos, sendo que o parâmetro mais importante a ser considerado é a intensidade de corrente, que é consequência dos deslocamentos das cargas entre as fases condutoras presentes, já que constitui na medida elétrica da velocidade das reações eletroquímicas.

Deste modo, há uma relação entre densidade de corrente e potencial de reação, pois quanto maior a velocidade de reação, maior será o potencial do eletrodo onde a reação se realiza. Neste trabalho, a deposição de cobre é feita no catodo. Portanto, quanto maior a densidade de corrente, maior será a massa do elemento depositado, porém haverá um consumo maior de energia, abaixando o rendimento da reação. Há outro problema que aparece com o aumento da densidade de corrente que será discutido mais adiante, que se relaciona com o aspecto do depósito obtido.

A energia (w) gasta em um dado intervalo de tempo Δt de eletrólise é calculada pela fórmula:

$$w = V \cdot i \cdot \Delta t, \text{ onde:}$$

i - corrente de trabalho

V - tensão nos terminais do gerador de corrente

O rendimento mássico da eletrólise pode ser determinado pela relação:

$$\eta_{mass} = \frac{m_{prat}}{m_{teor}}$$

A massa teórica pode ser calculada pelas leis de Faraday. As leis de Faraday são as seguintes:

1ª "A quantidade, massa ou volume, de substância descarregada, quando uma corrente elétrica atravessa um eletrólito durante um certo intervalo de tempo, é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passou no circuito durante esse tempo".

2ª "As massas ou volumes das diversas substâncias descarregadas por uma mesma quantidade de eletricidade são diretamente proporcionais aos respectivos equivalentes químicos".

3ª "Cada equivalente químico consome uma quantidade de eletricidade de 96484 Coulombs para se descarregar".

Essas leis têm o seguinte equacionamento:

$$m = \xi \cdot i \cdot \Delta t, \text{ onde } \xi \text{ é o equivalente eletroquímico}$$

ξ pode ser assim determinado:

$$\xi = Eq \frac{1}{F} \quad \text{e} \quad Eq = \frac{M}{n}, \text{ sendo}$$

M - massa molecular da substância ($M_{Cu}=63,5$) i - intensidade de corrente (Ampère)

n - número de elétrons na descarga (cobre $n=2$) Δt - tempo de deposição (segundos)

F - um Faraday, 96484

Assim:

$$m = \frac{M \cdot i \cdot \Delta t}{n \cdot F}$$

3.2. Aspectos teóricos da eletrodeposição⁽³⁾

Em circuito de eletrólise, a energia fornecida distribui-se entre seus elementos ativos e passivos.

(a) Componentes passivos

Os componentes passivos de condução de energia estão ligados àqueles que são envolvidos diretamente como parte integrante do eletrodo. A condutância envolve basicamente dois tipos de condução, a saber:

- Condutância eletrônica, através dos metais que fazem o transporte elétrico desde a fonte geradora de corrente até o eletrólito, como o cobre (no anodo), fio condutor e o aço inoxidável, eixo e haletas de cobre (catodo)
- Condução iônica, de maior importância e, portanto, possui alta responsabilidade no que tange à garantia de um bom rendimento. É feita na solução aquosa de sulfato de cobre e ácido sulfúrico (eletrólito).

Assim, segundo as Leis de Faraday, o transporte de corrente através do eletrólito é feito pelos íons em solução, de tal forma que os elétrons sejam transportados principalmente por migração. A migração é o movimento causado pela força resultante de um campo elétrico aplicado aos eletrodos imersos no eletrólito.

Se houver outros elementos em solução, a condução pode ser feita por difusão, causada pelo gradiente de potenciais químicos dos íons diversos. Outro modo de transporte é feito por convecção natural (gravidade) ou por convecção forçada (através de agitação mecânica).

Apesar da importância dada à condutividade iônica, a condutividade observada em condutores elétricos é muito maior, devido aos seguintes fatores:

- os elétrons se encontram localizados nos condutores iônicos, enquanto que no condutor elétrico o elétron é livre
- a movimentação iônica é bastante irregular e a eletroneutralidade dos condutores iônicos pede que haja íons com cargas de sinais contrários.
- como os íons possuem massa (muito superior à massa do elétron) isto faz com que haja efeitos de inércia por atrito
- a carga transportada pelos íons depende da sua valência

Deste modo, a condutância iônica passa a ser um fator determinante do processo eletrolítico e, por esse motivo, é importante que no eletrólito de CuSO_4 e H_2SO_4 as concentrações dos íons estejam bem controladas, de tal forma que garanta a passagem de corrente pelo eletrólito e o transporte de massa de cobre iônico seja eficiente.

A condutância do eletrólito é bastante influenciada pelo efeito da concentração. Se o eletrólito é forte, como é o caso, a condutância cai com o aumento da concentração iônica pelo seguinte motivo: os eletrólitos fortes estão totalmente dissociados e o aumento da concentração faz aumentar o número de íons que deixarão de se comportar como "íons livres", pois são estabelecidas ações elétricas entre eles, quanto mais próximo um íon estiver do outro. Existe, portanto, um ponto de concentração iônica ótima para a boa condutância do eletrólito.

Já o aumento da temperatura faz com que haja maior mobilidade iônica e, portanto, promove melhoria na condutância do eletrólito.

(b) Elementos ativos

Os elementos ativos envolvem as interfaces entre eletrodo e eletrólito e as transformações eletroquímicas.

Para analisar os processos anódicos e catódicos é necessário que se estabeleça a densidade de corrente, pois se esta densidade de corrente for baixa, a estrutura final é bem diferente para uma densidade de corrente alta.

(b.1) Processo anódico

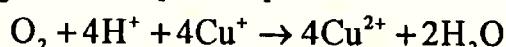
Em caso de alta densidade de corrente, observa-se a reação:



que é verificada, em obediência às leis de Faraday.

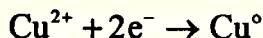
Em caso de baixa densidade de corrente, há outras reações ocorrendo no anodo, como por exemplo: $\text{Cu}^{\circ} \rightarrow \text{Cu}^{+} + \text{e}^{-}$, que é a reação preferencial à de oxidação a Cu^{2+} . A solução, com o decorrer da passagem de corrente, vai ficando com concentração crescente de Cu^{+} . Este cátion pode ser então envolvido em qualquer uma dessas reações:

- oxidação a Cu^{2+} : $\text{Cu}^{+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-}$
- dismutação, segundo a reação $2\text{Cu}^{+} \leftrightarrow \text{Cu}^{\circ} + \text{Cu}^{2+}$. Neste caso, pode haver precipitação de Cu° no anodo sob a forma de cobre puro ou Cu_2O e depois se desprender do anodo, passando para o fundo da célula, constituindo as "lamas anódicas". Este efeito provoca uma perda apreciável de cobre, diminuindo o rendimento anódico.
- hidrólise: $2\text{Cu}^{+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^{+}$, reação que tem lugar para $\text{pH} > 2,0$, precipitando Cu_2O no fundo da cuba eletrolítica
- oxidação pelo oxigênio atmosférico, reação que se passa na linha d'água onde o O_2 tem maior pressão parcial:



(b.2) Processos catódicos

Para os casos onde a densidade de corrente é alta (ou média), a reação que ocorre é a de troca de elétrons com o anodo:



Já em casos onde a densidade de corrente é muito baixa, há perda de rendimento por causa da oxidação não desejada a Cu^+ , dada pela equação: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$. Daí explica-se a baixa aderência dos depósitos de cobre quando se trabalha com densidade de corrente baixa.

Conclui-se, então, que na presente prática experimental deve-se tomar vários tipos de cuidados, como por exemplo:

- concentração de Cu^{2+} ideal (nem muito alta nem muito baixa)
- temperatura não muito superior a 50°C
- densidade de corrente não muito alta nem muito baixa
- pH suficiente para evitar a hidrólise de Cu^{2+} (menor que 2,0)

3.3. Características dos eletrodepósitos de cobre⁽³⁾

Igualmente a qualquer outro metal eletrodepositado, os eletrodepósitos de cobre possuem propriedades iguais às do metal obtido por pirometalurgia, porém essas propriedades dependem da estrutura respectiva e, portanto, das condições de eletrólise que lhes deu origem. O estudo das propriedades do cobre eletrolítico recai, portanto, na avaliação da influência dos parâmetros densidade de corrente, temperatura e composição do eletrólito. Inicialmente, convém fazer a análise do crescimento do grão durante a eletrólise, já que as propriedades dos depósitos dependerão da sua estrutura resultante e, neste sentido, sabe-se que a densidade de corrente é um dos fatores mais preponderantes e, portanto, a análise da sua influência merece uma atenção especial, feita mais adiante, assim como os agentes abrillantadores.

Segundo pesquisas realizadas por Vaughan e col., citado por Gago⁽³⁾, o crescimento de cobre na eletrodeposição inicia-se apenas em certas regiões do catodo. Esses centros apresentam-se como blocos isolados, sob a forma de discos planos ou de troncos de pirâmides quadradas, serrilhadas na base. Com o tempo, os discos tendem a perder a forma circular, formando camadas que vão se espraiando; os degraus formados vão se arredondando, passando a ficar direitos e alinhados segundo direções com baixo índice cristalográfico. A utilização de inibidores de crescimento altera a estrutura resultante.

Também se sabe que a relação $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ é muito importante na eletrodeposição, no que se refere à solubilidade e à condutância, porém um aumento significativo da concentração do ácido conduz à formação de depósitos de grão menos regular, mais fragmentados.

Outro fator que possui certa influência sobre a estrutura do depósito é a concentração de íon cloreto - Cl^- . Seu papel depende fundamentalmente da concentração das impurezas, da densidade de corrente utilizada e da temperatura. Assim, para certos valores de concentração, o Cl^- elimina a tendência de formação dendrítica, promovendo formação de grãos mais finos, porém valores altos de concentração de Cl^- conduzem à formação de depósitos quebradiços.

A seguir, é feita a análise de algumas das propriedades mais relevantes dos depósitos de cobre.

Resistência elétrica - ρ

Qualquer um desses fatores exerce influência pouco significativa sobre o valor de ρ , o qual se situa à volta de ,73 $\mu.\Omega.\text{cm}$.

Resistência à tração e alongamento

A resistência à tração e o alongamento aumentam com o aumento da densidade de corrente e diminuem com o acréscimo de temperatura. Já a concentração do CuSO_4 não possui influência significativa sobre a resistência à tração, porém faz aumentar o alongamento.

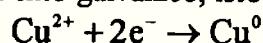
Tensões residuais

Os eletrodepósitos em camadas finas são muito susceptíveis à tensões residuais e, no caso do cobre, são geralmente muito baixas, podendo ser de compressão. Neste tipo de deposição, os agentes adicionados ao banho exercem grande importância, já que são reguladores da estrutura do produto resultante. Nos banhos ácidos sem os abrillantadores as tensões crescem bastante com o aumento da densidade de corrente, sendo tensões de tração. Já o aumento da temperatura possui efeito benéfico sobre as tensões residuais, podendo fazer passar para tensões residuais de compressão.

3.4. Aderência dos revestimentos⁽⁴⁾

Normalmente, os revestimentos obtidos eletroliticamente são bastante aderentes, sendo esta aderência função do material e do pré tratamento de limpeza. Como no caso do presente trabalho pretende-se retirar a chapa de cobre formada sobre o catodo, deve-se usar um material que proporcione baixa aderência do cobre sobre o mesmo e excelente resistência à corrosão, aliado evidentemente à um custo reduzido. A resistência à corrosão deve ser observada pelo fato do eletrólito ter características fortemente ácidas ($\text{pH} < 2,0$).

A falta de aderência pode ser conseguida em casos onde se faz deposição de um metal mais nobre que o substrato (catodo), como por exemplo, do cobre sobre o aço (em banhos ácidos). Porém, quando se mergulha o aço em um banho de cobre ácido, o aço corroerá por deslocamento galvânico, isto é:



Deste modo, haverá baixa (ou nenhuma) aderência ao se iniciar o processo de eletrodeposição, mesmo que o substrato tenha sido devidamente decapado e limpo. Uma das formas de correção é a introdução do catodo já com a corrente ligada, melhorando a aderência, ou fazer um revestimento prévio ("strike") em banhos que não ataquem o aço (à base de cianetos, por exemplo) para depois seguir a deposição em banho ácido.

O outro requisito é a resistência à corrosão e baixo custo. Nestes termos, dois materiais podem ser selecionados: o alumínio e o aço inoxidável, pois ambos formam uma pequena película de óxido após a lavagem e a decapagem, impedindo que se forme um depósito muito aderente, sem impedir a passagem de corrente. No presente trabalho, o catodo foi feito de aço inoxidável austenítico.

3.5. Adições orgânicas ao banho⁽¹⁾

Nos eletrodepósitos de cobre é possível a obtenção de produtos brilhantes em substratos não polidos, ou seja, em substratos que apresentem rugosidade superficial, já que o banho utilizado possui alto poder de nivelamento.

O poder de nivelamento de um processo de eletrodeposição é a capacidade de atenuar ou eliminar pequenas irregularidades superficiais presentes no substrato. O banho de cobre ácido possui este poder e ainda se faz a adição de agentes niveladores aos banhos para aumentar este poder e, desta forma, conferir um aspecto brilhante ao depósito obtido.

Como o objetivo deste trabalho é a obtenção de chapas de cobre, a rugosidade da superfície do catodo de aço inoxidável é prejudicial ao aspecto do produto final obtido, já que poderá resultar em uma chapa com características mecânicas anisotrópicas, ou mais grave ainda, poderá ser obtida uma chapa com certa descontinuidade e, portanto, mal acabada.

Para que se possa obter um depósito no catodo mais brilhante e liso, deve-se adicionar agentes orgânicos ao eletrólito, pois o aspecto dos depósitos de um sistema que utiliza ácido sulfúrico / sulfato de cobre sem a utilização de abrillantadores são macios e de estrutura cristalina grosseira ou nodular. Este tipo de eletrólito (sem agentes orgânicos abrillantadores) tende a arrastar algumas impurezas do banho (ou do anodo) ao catodo, com a perda de pureza do depósito obtido, além de um aspecto superficial escurecido e menor rendimento energético do processo. Algumas adições comuns empregadas em usinas de refinamento de cobre é a cola, tiuréia e gelatina, e a quantidade a ser acrescida depende do tipo de adição empregado. Para efeito deste trabalho, será usada cola comum, do tipo cola branca (escolar).

A ação da cola consiste na sua adsorção na superfície dos grãos de cobre que vão sendo formados. Isto quer dizer que qualquer grão de cobre que tende a crescer excessivamente tem seu crescimento inibido pela adsorção de uma camada não condutora de cola. Isto quebra a saliência do grão promovendo menor condutividade que o resto da superfície do catodo e seu crescimento é retardado. O resultado é a formação de uma superfície mais lisa e um depósito mais resistente e com pureza elevada, já que a cola também evita o arraste de impurezas.

A cola é dissolvida em água e adicionada continuamente na razão de 0,01 - 0,05 kg/t de catodo de cobre produzido.

Deste modo, faz-se a previsão de massa de cobre a ser obtida pela Lei de Faraday e se acrescenta a cola aos poucos, conforme a eletrólise se prossegue.

3.6. Efeito das impurezas⁽³⁾

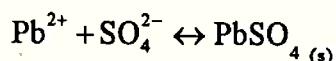
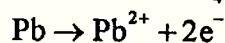
O eletrólito é constituído por uma solução de sulfato de cobre, ácido sulfúrico e abrillantadores. Porém, esta composição vai se modificando à medida que os ânodos vão sendo consumidos, alterada pelas concentrações das impurezas anódicas solúveis e insolúveis, fazendo com que seja necessário uma purificação periódica do eletrólito.

O comportamento das reações eletroquímicas no anodo e no catodo dependem basicamente da densidade de corrente, temperatura e velocidade de circulação do eletrólito, mas a composição do eletrólito depende fundamentalmente da constituição do anodo e, portanto, esta é uma característica importante no que diz respeito ao andamento do processo eletrolítico.

Assim, torna-se fundamental o estudo das impurezas prováveis presentes no anodo e seus comportamentos na dissolução anódica. Em caso de um anodo muito impuro, pode-se admitir que o cobre e as suas impurezas menos nobres se dissolvem seletiva e preferencialmente, deixando as impurezas mais nobres sem suporte, conduzindo-as à precipitação e consequente formação das "lamas anódicas" (por isso que se diz que o processo de refinação do cobre via eletrolise é também um método de se recuperar metais preciosos presentes no minério de cobre).

As impurezas podem ser dissolvidas em solução ou podem ser insolúveis e constituir as lamas anódicas. As que se mantêm em solução têm potenciais de descarga mais baixos que o cobre e se dissolvem, ficando no estado iônico, sem contaminar o depósito. São elas: chumbo, estanho, ferro e zinco, essencialmente.

O chumbo é o metal com potencial de descarga mais próximo do cobre, mas em solução com alta concentração de SO_4^{2-} , o que se passa é o seguinte:



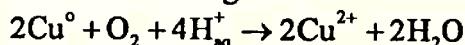
Como há muito mais SO_4^{2-} do que Pb^{2+} em solução, pode-se desconsiderar a presença de chumbo no banho. O PbSO_4 formado precipita nas lamas.

Já o estanho se dissolve no estado de Sn^{2+} , mas é rapidamente oxidado a Sn^{4+} , que é facilmente hidrolisável, passando para as lamas no estado de sulfato básico ou de ácido metastaônico.

Quanto ao ferro, a sua dissolução ocorre segundo Fe^{2+} , o qual é imediatamente oxidado a Fe^{3+} e que, migrando para o catodo (por convecção) é aí reduzido a Fe^{2+} , concorrentemente com o Cu^{2+} . Esta oxidação e redução não interferem no depósito catódico, porém consomem corrente constantemente.

Há ainda o efeito causado pelo H_3O^+ (resultante da dissociação do ácido sulfúrico), que não interfere no aspecto dos depósitos, a não ser que a densidade de corrente seja muito elevada. Porém, o H_3O^+ tende a migrar da zona anódica para a catódica e, consequentemente o aumento de pH próximo ao anodo pode ser significativo. Se isto acontecer pode ocorrer a hidrólise do Cu^+ , que existe nesta zona, com formação de Cu_2O , que se acumula nas lamas.

Mas o pH em torno do anodo também pode aumentar, em consequência da reação com o O₂, com o cobre metálico ou com o Cu⁺, nas proximidades da linha d'água. A reação que se passa com o cobre é a seguinte:



Nota-se que a reação ocorre com alto consumo de ácido e aumento da concentração dos Cu²⁺. Por outro lado, o pH perto do catodo decresce, o que aumenta o potencial de descarga do hidrogênio; mas como a concentração de Cu²⁺ é alta e tem potencial de descarga maior, evita a descarga dos H₃O⁺.

Assim, conclui-se que as reações anódicas assumem forte influência sobre o aumento progressivo de impurezas no eletrólito, perda de rendimento de dissolução de cobre dos anodos e eventual formação de camadas passivantes. As passivações são resultantes da formação de "cortinas" sólidas e aderentes, como por exemplo sulfato de chumbo ou mesmo macrocristais de sulfato de cobre. Estes se formam devido ao fato dos ânions SO₄²⁻ migrarem para o anodo a fim de compensarem a carga de positiva ali formados. Em casos em que a densidade de corrente for muito alta e a velocidade de circulação do eletrólito baixa, o aumento exagerado da concentração de Cu²⁺ e SO₄²⁻ pode provocar precipitação de CuSO₄ sobre os anodos, por ultrapassar o limite de solubilidade. Tais problemas resultam no isolamento do anodo com o eletrólito, prejudicando a dissolução uniforme, aumentando a resistividade elétrica e a sobretensão anódica.

Assim, a influência que as impurezas exercem sobre o processo eletrolítico, além de reduzir o rendimento anódico e catódico e contaminar (eventualmente) os catodos, também se relacionam com o fato de modificar as propriedades físicas do eletrólito, quer sejam a condutância, viscosidade, densidade e calor específico. A condutância está relacionada com o rendimento de tensão, o que significa que sua diminuição devido à presença de impurezas aumenta desnecessariamente o gasto energético.

Com relação à viscosidade, sabe-se que os cátions metálicos provocam seu aumento, assim como o ácido sulfúrico. Aliás, os cátions fazem aumentar também a densidade e diminuir a condutância e o calor específico. Já o ácido sulfúrico aumenta a densidade e a condutância, porém faz diminuir o calor específico.

3.7. O eletrodo rotativo⁽³⁾

O uso do eletrodo rotativo neste trabalho apresenta as seguintes vantagens sobre os demais eletrodos utilizados normalmente:

- características elétricas: se relaciona com a uniformidade de distribuição de corrente e de potencial e, portanto, da queda ohmica entre os eletrodos, admitindo a constância da condutividade do meio.

- características hidrodinâmicas: o eletrodo rotativo promove uniformidade da camada e difusão convectiva na superfície do eletrodo rotativo. O movimento do eletrólito deve ser turbulento e, portanto, garante-se o rápido transporte de massa.

A grande consequência destas características é a promoção de um depósito de cobre mais homogêneo e a dispensa de agitadores extras, pois a agitação do eletrólito é garantida pela movimentação do eletrodo. Consegue-se assim, obter uma chapa de cobre com características elétricas, mecânicas e químicas isotrópicas, desde que o cilindro utilizado não apresente rugosidade elevada e imperfeições localizadas.

Para uma instalação industrial, estas características também se verificam, porém é necessário que se faça uma avaliação do consumo de energia elétrica para a que este projeto seja aceitável.

3.8. Fatores que Influenciam no Processo⁽³⁾

Esta parte do trabalho procura de certa forma sintetizar o que já foi explicitado para que se possa analisar o efeito das variáveis do processo, alguns problemas que podem surgir durante a eletrólise e a prática adotada. As principais variáveis são as seguintes:

3.8.1. Composição do eletrólito

(a) Ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico possui três funções principais na eletrólise:

- ser o principal transportador de corrente e, portanto, garantir a condutividade do eletrólito. Associado à esta característica, percebe-se que o ácido sulfúrico é o responsável pelo bom rendimento de tensão;
- assegurar acidez suficiente, que evite a precipitação dos óxidos e dos hidróxidos de cobre e o das impurezas;
- compensar a carga anódica, resultante da dissolução no anodo, mantendo os sulfatos em solução.

Como é um composto de importância relevante na eletrólise e é constantemente consumido, além de poder haver perdas por volatilização, a acidez deve ser constantemente corrigida.

Porém, há uma limitação quanto ao uso do H_2SO_4 , pois o aumento exagerado de sua concentração faz com que haja diminuição da solubilidade do sulfato de cobre, podendo ocasionar sua precipitação, com as consequências negativas já comentadas.

(b) Sulfato de cobre

Sua função é basicamente a de garantir o transporte de massa entre o anodo e o catodo, fator fundamental na eletrodeposição. Se a concentração do íons Cu^{2+} for muito baixa, haverá decaimento de rendimento anódico, a fim de compensar a falta de cátions, além de provável codepósito de impurezas no catodo. Se a concentração de Cu^{2+} for muito alta, poderá haver precipitação de sulfato de cobre acumulando no anodo, formando uma película isolante (conforme já comentado) ou como "lamas" no fundo da cuba.

(c) Adições

As adições têm o papel de inibir o crescimento do grão, através de um fenômeno físico (adsorção), já comentado. Porém, se o teor dessas adições for muito elevado, poderá haver polarização anódica e consequente perda de rendimento anódico e catódico.

3.8.2. Temperatura

O aumento da temperatura promove o aumento da condutância do eletrólito e da solubilidade do sulfato de cobre, o que mostra que tal aumento é bastante benéfico. Porém, ao mesmo tempo também promove perdas de água por evaporação, com consequente variação de concentração dos íons em solução.

Há ainda o fato de que o acréscimo de temperatura aumenta a constante de dismutação do íon Cu^+ , bem como a cinética de ataque de cobre pelo oxigênio na linha d'água. Este aumento de temperatura também favorece a reação de descarga de H_2 , se for este o caso.

O uso de temperatura elevada também representa um aumento de custo, no processo de eletrólise como um todo e, portanto, sua utilização deve ser analisada com critério. Convém ressaltar que uma curva de rendimento anódico e catódico versus temperatura apresenta um ponto de máximo, que depende da concentração do ácido e da agitação imposta.

3.8.3. Densidade de corrente

Este fator, mantendo-se constante os demais, é um fator que vai definir o aspecto superficial do eletrodepósito, suas propriedades físicas e o grau de agitação que deve ser imposto. Assim, para valores muito baixos de densidade de corrente, outras reações poderão ter lugar preferencialmente à dissolução/deposição do cobre no anodo e no catodo, respectivamente, fato que prejudicará o rendimento de massa nos eletrodos. Para valores muito elevados de densidade de corrente, haverá uma formação de cristais muito fina devido à alta velocidade de deposição, que apesar de aumentar a produtividade de cobre depositado, promoverá um aspecto final esponjoso e provavelmente pouco aderente, podendo haver destacamento de cobre da parede do catodo, precipitando no fundo da cuba.

3.8.4. Velocidade de Circulação do Eletrólito

Em processo de eletrodeposição de cobre, a concentração de Cu^{2+} vai aumentando em volta do anodo e, por gravidade, o fundo do anodo fica mais concentrado em Cu^{2+} . Isto pode provocar uma polarização não desejada de concentrações, prejudicando o processo. Portanto, torna-se necessário que o eletrólito seja agitado constantemente. Porém, tal agitação não pode ser muito forte, a fim de evitar o levantamento de sedimentos do fundo da cuba que eventualmente podem contaminar o catodo. A agitação é garantida pela movimentação do eletrodo, que não pode ser muito rápida, pois além de poder levantar impurezas do fundo da cuba, pode dificultar a deposição, dificultando também o transporte de massa, resultando num acúmulo de íons de cobre, podendo haver precipitação.

3.8.5. Posicionamento do anodo

O anodo deve ser introduzido do banho de uma maneira que se tenha o menor volume de solução entre o anodo e o catodo. Esse volume deve ser pequeno pois é uma forma de não se ter alta resistividade entre os eletrodos, o que aumenta o potencial necessário para a reação de eletrodeposição. A colocação correta do anodo também influí no transporte de massa e, portanto, o anodo deve estar o mais próximo possível do catodo. Desta forma, para a utilização do eletrodo rotativo, o ideal seria que o anodo também fosse cilíndrico e de diâmetro maior que o do catodo. Mas como dispõe-se apenas de placas de cobre, estas devem ser colocadas em posição inclinada (em relação ao fundo da cuba), maximizando a área de contacto entre os eletrodos e colocadas na posição de “entrada” do cilindro no banho.

Porém, o uso de apenas um anodo pode provocar um efeito de "sombreamento", no lado correspondente à "saída" do cilindro do banho, prejudicando a transferência de massa. Esse efeito pode provocar um rendimento de tensão menor, pois na região "sombreada" a concentração de íons de cobre é menor e, assim, o transporte de massa é menor, promovendo um gasto de potencial desnecessário. A figura 1 ilustra este efeito:

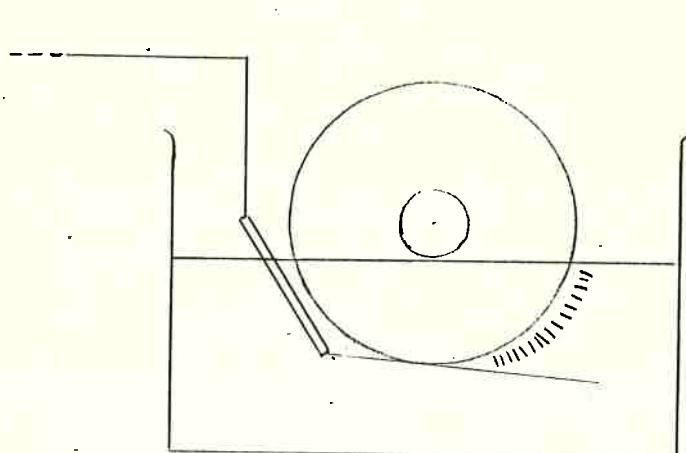


fig 1 - Efeito de "sombreamento"

A colocação de outro anodo, também inclinado, promove uma otimização do transporte de massa, melhorando o rendimento do processo e a voltagem a ser utilizada. A figura 2 mostra a colocação do outro anodo. Este procedimento elimina o efeito do "sombreamento".

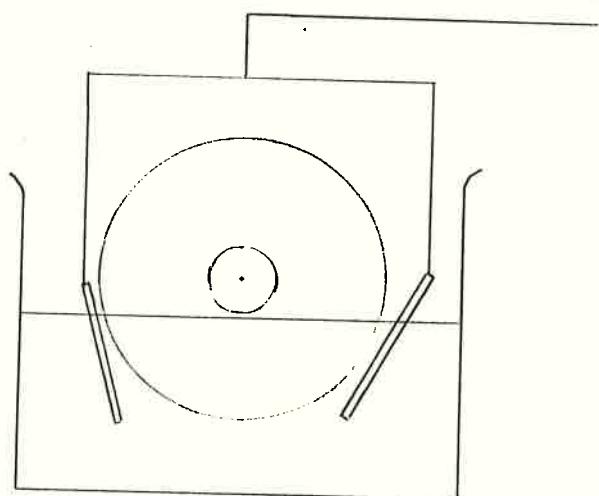


fig 2 - Esquema de utilização de 2 anodos

4. Materiais e Métodos

4.1. Descrição do método

O método desenvolvido no presente trabalho consiste na deposição de cobre em um cilindro de aço inoxidável, de modo a se obter uma chapa final com a largura igual ao comprimento da geratriz do cilindro e comprimento igual a $\pi \cdot D$, sendo D o diâmetro do cilindro.

Este cilindro, que corresponde ao catodo da célula eletrolítica, permanece girando a 7 rpm, de tal forma que o depósito ocorra homogeneamente na sua superfície e a velocidade periférica seja suficiente para manter o banho em regime turbulento e a transferência de massa seja otimizada.

Para que haja melhor transferência de massa e menor área de depósito (o que diminui o valor da corrente para uma determinada densidade de corrente), apenas parte do cilindro é mergulhado no banho. A superfície do cilindro que sai do banho e entra em contato com o meio externo carrega consigo a solução do eletrólito, o que protege o cobre que está sendo depositado da passivação provocada pelo oxigênio atmosférico.

A corrente deve ser transferida para toda a superfície do cilindro para que o depósito seja homogêneo. Para tanto, o cilindro é construído a partir de uma chapa de aço inoxidável nas dimensões corretas (dimensões iguais às da chapa de cobre que se pretende obter), calandrada e soldada, formando um tubo de aço inoxidável. Por dentro desse tubo é passado um outro tubo, feito de cobre, que será o responsável pela transmissão da corrente elétrica e dará suporte às haletas (também de cobre), que farão contato com o cilindro para levar a corrente. Essas haletas são soldadas ao tubo de cobre (o metal de adição é a prata) e o sistema tubo + haletas é encaixado sob pressão por dentro do cilindro de aço inoxidável. Por dentro do tubo condutor, foi adaptado um eixo (feito de latão), de diâmetro muito menor, este com o objetivo de facilitar as adaptações necessárias para que o todo o catodo gire, ou seja, de tal modo que o mancal seja o menor possível (para tornar o projeto mais econômico), o furo na caixa de PVC - que constitui a cuba eletrolítica - seja o menor possível (para não sobrecarregar a estrutura da caixa) e para que se possa adaptar a polia, conectada com um motor, que fará com que o sistema gire. A figura 3 mostra um esquema da aparelhagem utilizada. As fotos 1 e 2 em anexo ilustram melhor este esquema.

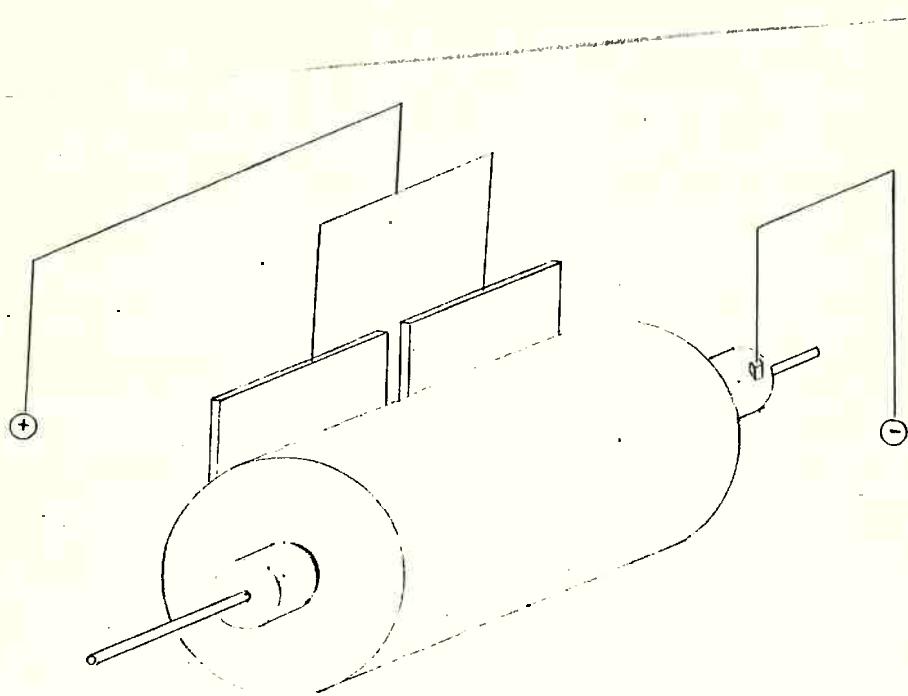


Fig 3 - Esquema de aparelhagem (catodo)

A transferência de corrente da fonte para o catodo girante, ligado ao terminal negativo da fonte, deve ser feita por um contato de encosto - feito de cobre (ou de carvão) - ao tubo de cobre.

A parte lateral do cilindro teve de ser vedada, a fim de se evitar uma possível deposição no interior do cilindro (com perda de cobre) e aumento excessivo de agitação, já que as haletas que fazem a ligação entre o tubo de cobre e o cilindro de inox carregariam pequenas quantidades de solução ao sair do contato com o banho. Essa vedação foi feita com poliéster e cola epoxídica.

O conjunto todo, excluindo a caixa de PVC, mancais e polias pesa cerca de 6,5 kg. Essa carga deve ser suportada pelo mancal e pela caixa. Assim, foi consultada uma tabela de mancais em Y da SKF, verificada a carga admissível e a massa de cada mancal. O eixo utilizado é de 1/2 polegada e o mancal adquirido é de 3/4 de polegada. Por este motivo, foi necessário se fazer uma adaptação através de uma bucha. Outras adaptações que foram feitas:

- fixação do eixo ao tubo de cobre, feito com auxílio de um disco de alumínio (torneado e furado) e preso com um punção; a fixação do eixo é feita através de um furo e parafuso;
- fixação da polia no eixo, feita com um furo e parafuso fixador;

A retirada da chapa depositada deve ser feita através de um corte ao longo da geratriz do cilindro, de tal forma que a chapa possa ser destacada de sua superfície. Porém, o corte pode ser uma operação complicada, pois pode danificar a superfície do cilindro e, portanto, deve ser feita com bastante cuidado.

A temperatura utilizada é a temperatura ambiente, por motivos práticos e econômicos, já que a utilização de aquecimento induz gasto extra de energia. Esta consideração não descarta a viabilidade do processo, já que o parâmetro mais importante a ser considerado é a densidade de corrente, como será abordado mais adiante.

4.2. Dimensionamento

Catodo:

O projeto foi desenvolvido no laboratório (no Hall metalúrgico) e, por isso, o cilindro projetado possui dimensões pequenas. O cilindro onde o cobre se deposita é de aço inoxidável austenítico, possui 168mm de diâmetro, 251mm de comprimento e 3mm de espessura; é de fabricação industrial, tendo sido submetido à solda elétrica e usinado. Foi posteriormente decapado quimicamente (ácido nítrico e fluorídrico a 60 °C), a fim de melhorar seu aspecto superficial.

O tubo de cobre, sobre o qual apoia-se o contacto de encosto, possui diâmetro de 54 mm e comprimento de 293 mm. O desenho é mostrado na figura 4.

O eixo que suporta a polia tem diâmetro de 1/2 polegada e atravessa todo o comprimento da caixa de PVC. As dimensões da caixa são mostradas na figura 5.

O mancal que o sustenta está fixo à caixa de PVC e suas dimensões são mostradas na figura 6.

A polia utilizada tem diâmetro de 280 mm e é conectada à outra polia, de diâmetro 38,5 mm. Esta gira a aproximadamente 50 rpm e está conectada a um motor. A transmissão do torque entre as duas polias é feita através de correia. Esta relação proporciona uma velocidade angular calculada pela fórmula:

$$\omega_1 \cdot d_1 = \omega_2 \cdot d_2 . \quad \text{Assim:}$$

$$38,5 \cdot 50 = \omega_2 \cdot 280 \rightarrow \omega_2 \cong 7 \text{ rpm}$$

Cilindro

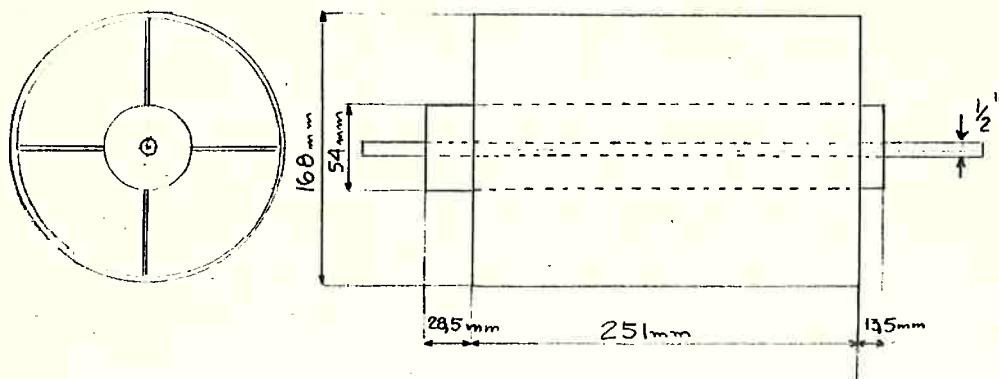


fig 4 - Dimensões do cilindro

Caixa de PVC

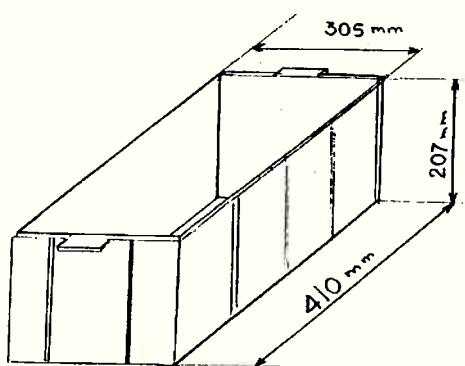
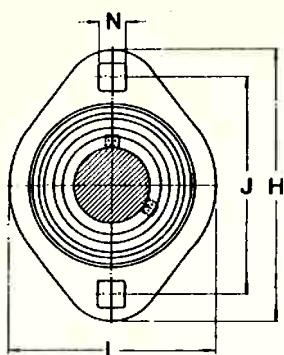


fig 5 - Dimensões da caixa de PVC

Mancais

$H = 91 \text{ mm}$
 $L = 67 \text{ mm}$
 $J = 71,5 \text{ mm}$
 diâm. = $3/4"$

fig 6 - Dimensões dos mancais

Anodo:

O anodo é constituído de cobre. Pensava-se em sucata de fios elétricos, porém, por uma questão de praticidade, foram aproveitadas as placas de cobre do laboratório, usadas em aula de eletrodeposição na cadeira de PMT 306 - "Laboratório de Processos Metalúrgicos". Para fins didáticos, essas placas foram feitas com a adição proposital de ferro, cerca de 5%, segundo o técnico responsável pelo Hall Tecnológico. Com a finalidade de melhorar o transporte de massa e a homogeneidade do depósito, foram utilizadas duas placas de cobre colocadas lado a lado. O anodo foi introduzido na cuba na posição inclinada (em relação ao fundo da caixa) e próximo do catodo, de modo que a resistividade elétrica seja a menor possível.

Eletrolíto:

A quantidade de cada reagente é igual a que se usa em usinas de eletrorefinação ⁽¹⁾ de cobre, isto é:

CuSO_4 : 45 g/l

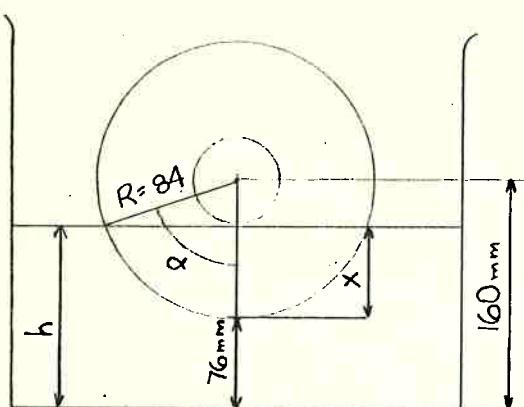
Cl^- : 0,03 g/l

H_2SO_4 : 200 g/l

cola: 0,05 g/kg de catodo

Cálculo da área imersa de catodo

Este é um cálculo importante, pois define a intensidade de corrente que deverá ser utilizada no processo. Sendo h o nível do eletrólito na cuba,



$$x = h - 76$$

$$\cos \alpha = \frac{84 - x}{84} = \frac{160 - h}{84}$$

$$\alpha = \cos^{-1}\left(\frac{160 - h}{84}\right)$$

Então

$$S(h) = 251 \cdot 2 \cdot \cos^{-1}\left(\frac{160 - h}{84}\right)$$

fig 7 - Esquema para o cálculo da área submersa

Cálculo da espessura da chapa por hora de eletrólise

A massa de cobre depositada, em função da corrente, pode ser estimada pela fórmula (Lei de Faraday):

$$m(i) = \frac{63,5 \cdot i \cdot 3600}{2 \cdot 96484} = 1,185 \cdot i \text{ g/h}$$

Se o cilindro possui 168mm de diâmetro, a chapa possuirá comprimento igual a:

$$\pi \cdot D = 528 \text{mm. Dimensões: } 528 \times 251 \times \text{esp}$$

$$\text{Se } \rho = 8,96 \text{ g/cm}^3 = \frac{m}{V} \leftrightarrow 52,8 \cdot 25,1 \cdot \text{esp} \cdot 8,96 = 1,185 \cdot i$$

$$\text{Então, } \text{esp} = \frac{1,185 \cdot i}{52,8 \times 25,1 \times 8,96} \text{ cm/h}$$

5. Resultados obtidos

Neste trabalho foram feitas algumas experiências anteriores à confecção do arranjo definitivo, com o objetivo de se estimar uma densidade de corrente que pudesse ser utilizada quando se aplica o eletrodo rotativo. Assim, foram realizadas deposições sobre uma placa de aço inoxidável, com os mesmos parâmetros de eletrólise aqui descritos. Porém, como estas experiências não aplicam o catodo girante, sua descrição ficaria muito extensa e fugiria um pouco do tema e, por isso, vale ressaltar apenas algumas das conclusões tiradas desses "testes pilotos", a saber:

- a densidade de corrente em torno de 260 A/m^2 resultou em um depósito de aspecto pulverulento e pouco aderente, sendo portanto considerada inadequada;
- a densidade de corrente de 120 A/m^2 foi considerada satisfatória, pois o depósito resultante é liso e de fácil destaque;
- a utilização de agitação é de extrema importância, já que a ausência desta provocou um acúmulo de elemento depositado em regiões preferenciais do catodo;
- o uso de agentes abrillantadores foi testado e seu efeito comprovado.

Por ter feito esses testes antes, a utilização do eletrodo girante foi feita com o intuito de se observar os problemas relacionados com o processo, e a análise dos resultados pode ser feita com mais critério, já que foi mais necessário avaliar o efeito de uma densidade de corrente elevada.

Um problema encontrado logo no início das experiências foi a dificuldade de se estabilizar a corrente gerada na fonte DC. Algumas experiências foram dificultadas por problemas com a ligação elétrica. Inicialmente, foi usado um contato de encosto feito de carvão. O começo da eletrólise mostrava a uma corrente constante, porém com o passar do tempo o carvão ia sujando a superfície do tubo de cobre, o que provavelmente era a causa da corrente se mostrar instável. A solução foi mudar o material de carvão para cobre eletrolítico, que possui alta condutividade elétrica e, devido à baixa velocidade de rotação do cilindro, não provocou perdas por falta de contato. O cobre é preso à uma mola, que o mantém em constante contacto com o tubo.

Outro problema anotado foi com relação à fixação das partes no eixo pequeno. Com o tempo, os parafusos que fixavam o rolamento no eixo e o tubo de cobre no eixo perdiam a pressão, fazendo com que o conjunto todo se deslocasse de sua posição de origem. O resultado era a perda de contato do tubo com o carvão (depois cobre), com conseqüente rompimento do circuito. A solução foi furar o eixo para garantir a perfeita fixação do conjunto.

Esses problemas encontrados no andamento das experiências foram responsáveis por algumas experiências de resultado negativo, e certo atraso no andamento do projeto.

Mas, sanados tais problemas, duas experiências forem realizadas com sucesso e, com base nos resultados obtidos, pode-se retirar algumas conclusões.

A descrição dessas experiências é feita a seguir:

Experiência 1

Parâmetros de Entrada		Parâmetros de Saída	
nível do eletrólito (h)	120 mm	massa de cobre teórica	99,7 g
área imersa (m ²)	0,0453	rendimento anódico	95,3 %
massa de cobre dissolvida	95,0 g	rendimento catódico	95,1 %
massa de cobre depositada	94,8 g	rendimento do processo	88,1 %
massa de cobre perdida no destaque	7,0 g		
tempo de eletrólise	15h00	energia consumida	160,6 kw
intensidade de corrente	5,61 A	densidade de corrente	124 A/m ²
diferença de potencial	0,53 V	espessura da chapa (teórica)	0,084 mm

Esta experiência demonstrou um bom aspecto geral, quando se refere ao cobre aderido na superfície do catodo. Porém houve algumas regiões na superfície em que foram observadas algumas falhas de deposição. Como a velocidade de rotação do cilindro é baixa, não há problemas elétricos nem de engorduramento da superfície, conclui-se que há alguma rugosidade no cilindro de inox, além da densidade de corrente utilizada ser baixa, já que a eletrodeposição de cobre tem alto poder nivelador. A suspeita de rugosidade e de riscos foi confirmada ao se tentar fazer o destaque do cobre depositado: houve falhas localizadas, devido à facilidade de se "rachar" o cobre formado. A densidade de corrente neste caso pode ser considerada baixa, já que houve pouca coesão entre as partículas depositadas. Aqui está acrescentado um fator, que é o rendimento do processo: consiste na relação entre a massa de cobre na placa e a massa teórica (pela Lei de Faraday). O rendimento anódico leva em conta a massa de cobre que entra em solução e, portanto, se desprende do anodo. O rendimento catódico leva em consideração a massa total de cobre que efetivamente foi depositada. Já o rendimento do processo se refere à massa da chapa obtida, desconsiderando as perdas de elemento no destaque do produto. As perdas de cobre que ocorrem no destaque se devem justamente à dificuldade de se retirar uma placa perfeita do cilindro. Há perda apreciável na parte lateral, próximo à vedação. Porém, pode-se constatar que é um processo de alto rendimento, tanto anódico quanto catódico.

Experiência 2

Parâmetros de Entrada		Parâmetros de Saída	
nível do eletrólito	117 mm	massa de cobre teórica	201,1 g
área imersa (m ²)	0,0436	rendimento anódico	89,5 %
massa de cobre dissolvida	180,0 g	rendimento catódico	93,4 %
massa de cobre depositada	187,9 g	rendimento do processo	91,2 %
massa de cobre perdida no destaque	4,6 g		
tempo de eletrólise	20h01'	energia consumida	375,8 kw
intensidade de corrente	8,48 A	densidade de corrente	195 A/m ²
diferença de potencial	0,62 V	espessura da chapa (teórica)	0,169 mm

Esta outra experiência demonstrou um resultado final bem mais satisfatório que a anterior. A placa resultante não continha defeitos na superfície e o destaque foi feito com mais sucesso. Essa etapa de destacamento é ilustrada com a foto 4, em anexo. Convém ressaltar que assim que se faz o destacamento, deve-se dar um banho forte de água na placa, a fim de remover todo o ácido sulfúrico da superfície evitando a oxidação do cobre, escurecendo o metal. Esta é uma operação meramente estética, que valoriza o produto obtido. Novamente aqui se observou uma certa dificuldade em se retirar o metal depositado, devido à presença de ranhura. Houve uma "quebra" de continuidade da chapa, bem como perdas pela lateral, neste caso bem menores. O rendimento anódico observado nesta experiência foi inferior à anterior, devido ao fato desta experiência ter sido realizada logo em seguida da precedente, sem que houvesse purificação do eletrólito. Já vimos que as impurezas que formam as "lamas" anódicas são grandes responsáveis pela perda de rendimento anódico e que o anodo utilizado tinha grande quantidade de ferro. As fotos em anexo mostram a diferença entre os dois depósitos obtidos.

As duas experiências citadas já seriam suficientes para concluir que a densidade de corrente ótima se situa em torno de 200 A/m². Com o objetivo de observar o efeito benéfico da utilização de dois anodos (evitando o "sombreamento" e, portanto, melhorando o transporte de massa), foi realizada uma 3^a experiência, cujos resultados são mostrados na tabela seguinte:

Experiência 3

Parâmetros de Entrada		Parâmetros de Saída	
nível do eletrólito (h)	118 mm	massa de cobre teórica	313,0 g
área imersa (m ²)	0,0442	rendimento anódico	91 %
massa de cobre dissolvida	285 g	rendimento catódico	94,7 %
massa de cobre depositada	296,6 g	rendimento do processo	91,3 %
massa de cobre perdida no destaque	10,7 g		
tempo de eletrólise	29h10	energia consumida	485,2 kw
intensidade de corrente	9,06 A	densidade de corrente	205 A/m ²
diferença de potencial	0,51 V	espessura da chapa (teórica)	0,264 mm

Esta experiência mostra que a colocação de um segundo anodo, disposto conforme a figura 2; induziu uma voltagem menor que a experiência 2. Cumpre ressaltar que a densidade de corrente é quase a mesma nas duas experiências. Deste modo, pode-se reduzir os gastos com energia, pois a resistividade é menor, além de melhorar o transporte de massa. Os resultados foram melhores que os dois anteriores, pois o tempo de eletrólise também foi maior. Logo, o depósito foi mais espesso e homogêneo. O destaque também foi melhorado, apesar da dificuldade encontrada no corte inicial do cobre, feito ao longo da geratriz do cilindro. O rendimento do processo também foi elevado, e esses dados nos permitem concluir que a utilização de dois anodos é extremamente adequada na deposição eletrolítica com eletrodo girante.

6. Conclusões

As experiências aqui descritas mostram que o processo de eletrodeposição utilizando eletrodo girante possui alto rendimento de massa, porém necessitam de contatos elétricos bem feitos e polidos, além de vigia periódica, para que os problemas com a fonte sejam rapidamente corrigidos. Outro fator de grande relevância é quanto à superfície do cilindro de aço inoxidável. Este não deveria conter ranhuras ou rugosidades, já que prejudica o aspecto geral da chapa de cobre, além de dificultar sua retirada do catodo. Outro problema anotado é a utilização constante do mesmo eletrólito, sem sua purificação. Isto provocou sua saturação e as impurezas se precipitaram no fundo da cuba, prejudicando o rendimento do anodo. Outro problema anotado se refere ao fato do anodo ser bastante impuro, fato que sobrecarrega o eletrólito de impurezas de ferro. Pelo procedimento experimental, pode-se verificar a melhora que a presença de dois anodos causa no processo, devendo esta ser uma prática a ser adotada em experimentos futuros ou mesmo industrialmente.

Um fator bastante relevante deste método constitui na montagem do aparato, tendo sido projetada de um modo e feitas algumas substituições, com base nas dificuldades encontradas.

Deste modo, não se obtém um fator de comparação entre as chapas de cobre obtidas via eletrólise e chapas laminadas, porém pode-se verificar a validade do método de produção de chapas de cobre puras e com baixa densidade de discordâncias, o que lhes confere as seguintes aplicações:

- junta de motor de carro
- peças de artesanato
- juntas que necessitem boa condução elétrica e ductibilidade
- devido à alta porosidade e resistência à corrosão, pode ser aplicadas em filtros moleculares
- outras aplicações, que justifiquem o uso de cobre eletrolítico em forma de chapas.

Assim, conclui-se que para um perfeito aproveitamento deste trabalho, algumas alterações e estudos poderiam ser feitas, descritos a seguir.

7. Estudos futuros

Com a finalidade de dar prosseguimento ao estudo desse processo, algumas melhorias poderiam ser feitas, a saber:

- utilização de corrente invertida periodicamente^{(1), (3)}, já utilizada em algumas refinarias modernas e que, segundo Biswas⁽¹⁾, promove um aumento de 15% na produtividade, sem que perca pureza de catodo. Como já descrito anteriormente, a densidade de corrente tem seu valor limitado (250 A/m^2 , segundo o mesmo autor). Neste processo, a corrente direta tem seu sentido invertido em um pequeno espaço de tempo, como por exemplo, 10 segundos invertida e 200 segundos no sentido correto. A grande consequência positiva deste procedimento é a eliminação da passivação provocada pela cristalização eventual do CuSO_4 , alisamento das rugosidades da deposição e dos eletrodepósitos dendríticos. Deste modo, a densidade de corrente pode ser elevada para valores próximos de 350 A/m^2 , aumentando a produtividade, sem que haja passivação e ocorrência de depósitos esponjosos.

- utilização de anodo mais puro, de tal forma a diminuir a formação de lamas anódicas e de impurezas solúveis no banho. Vale lembrar que o anodo utilizado em refinarias modernas é feito de cobre com 99,7% de pureza⁽¹⁾ (Magma Copper Company - Armstrong and McIvrer, 1973) e o anodo aqui utilizado tinha mais de 5% de impurezas.

- purificação periódica do eletrólito, com suas consequências benéficas já comentadas.

- retirada do depósito mais eficiente, com o uso de ferramentas adequadas, a fim de reduzir os erros nesta etapa delicada do processo, possibilitando uma chapa mais uniforme.

- uso de temperatura, que aumenta a solubilidade do sulfato de cobre e melhora a condutividade elétrica. A prática industrial recomenda temperatura em torno de 60°C .⁽¹⁾

- mudança no catodo, quer seja na usinagem da superfície, com o objetivo de eliminar rugosidades e ranhuras, quer seja na seleção de outro material com as mesmas propriedades que o aço inoxidável austenítico, requeridas pelo projeto, como o alumínio. Esta substituição pode melhorar a condutividade elétrica do catodo, já que o alumínio possui menor resistividade que o aço inoxidável austenítico, além de ser um material mais barato.

Assim, este método de deposição é bastante útil para as finalidades em questão, e os estudos futuros podem ser realizados para que se tenha uma maximização de produção e de produto final.

8. Anexos

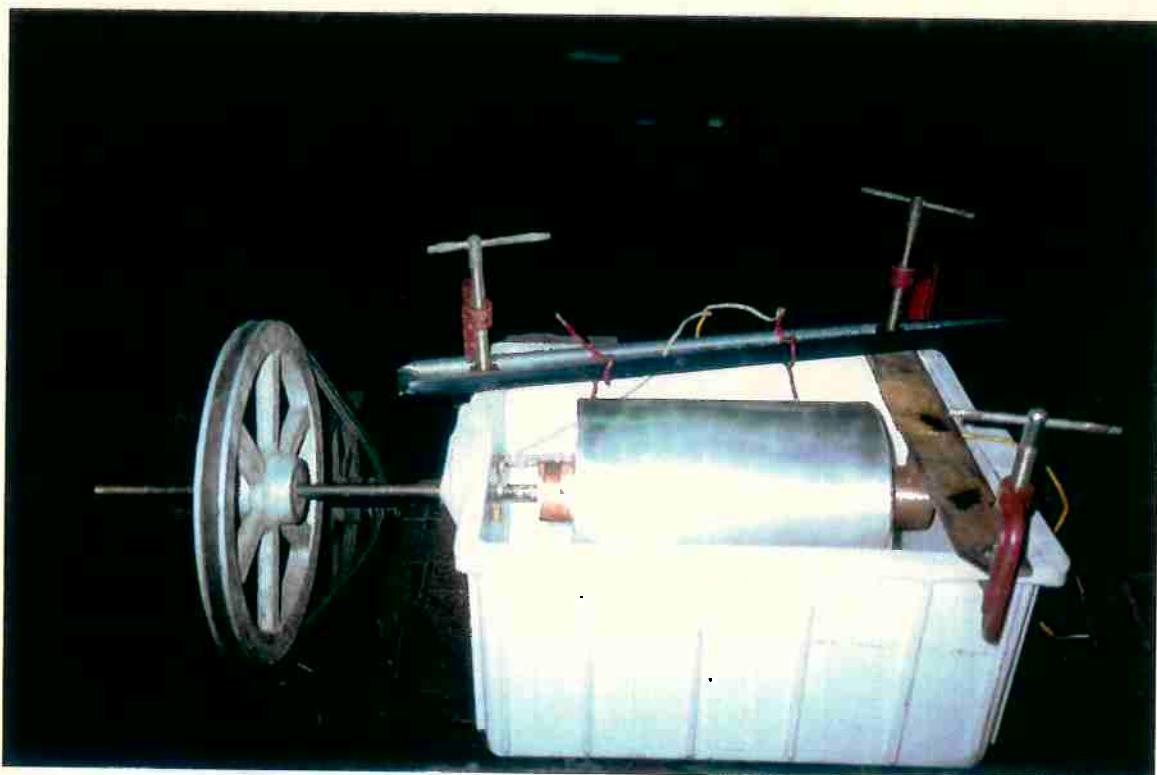


foto 1 - Esquema de aparelhagem-

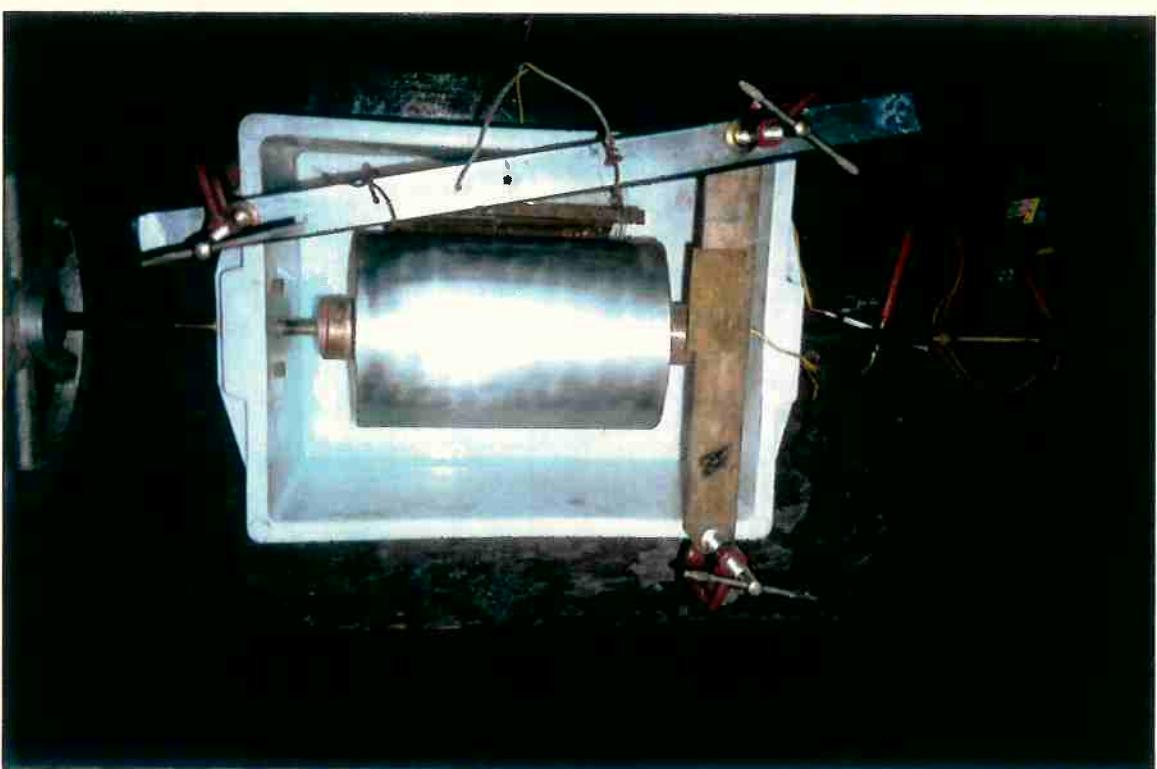


foto 2 - Esquema de aparelhagem



foto 3 - Esquema de aparelhagem em funcionamento

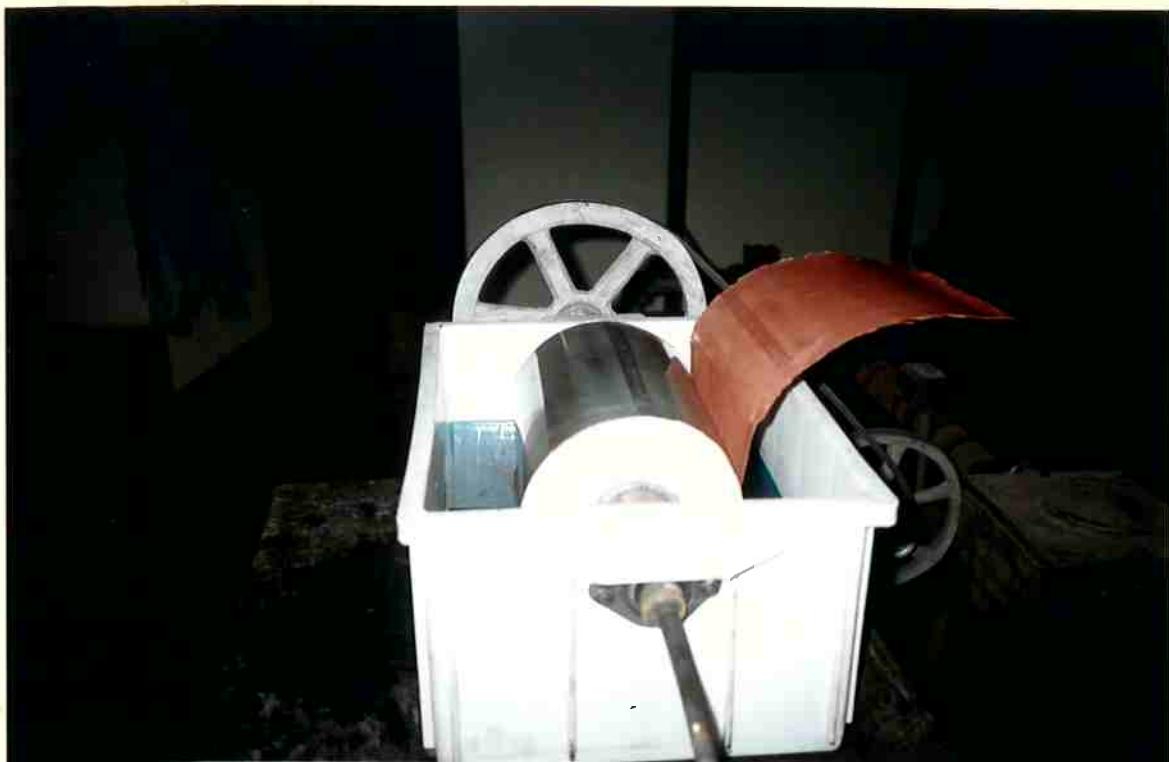


foto 4 - Retirada da chapa de cobre do catodo



*foto 5 - Aspecto das chapas de cobre obtidas:
à esquerda. - exp 1; à direita - exp 2*

9. Bibliografia

1. BISWAS, A.K. & DAVENPORT, W.G. Extractive Metallurgy of Copper. 2.ed. Pergamon International Library: International Series on Materials Science and Technology, 1980. 32v.
2. BRAUNSTEIN, Adolpho. Curso de Eletrodeposição do Cobre e Ligas de Cobre. 1. ed. São Paulo, Centro Brasileiro de Informação do Cobre, 1973.
3. GAGO, Isabel M.M. Electrometallurgia das Soluções Aquosas. 1.ed. Lisboa, Instituto Nacional de Investigação Científica, 1987.
4. PANOSIAN, Z. Manual de corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. 1ed. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 2v.