

PEQUENAS NOTAS SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DA CORRENTE NA CÉLULA DE HULL-RUSSELOT

ALGUMAS APLICAÇÕES DA CÉLULA A DIVERSOS TIPOS DE ELECTRÓLISE

por ISABEL MARIA MELEÇAS GAGO
(Assistente do I. S. T.)

e por ALUNOS DO 6.º ANO DO CURSO
DE QUÍMICA (1962-63)

RESUMO

Tomando como base a cinética das descargas electroquímicas discutem-se os factores que influenciam os parâmetros da equação de Hull. Apresenta-se o caso da utilização da célula de Hull-Rousselot no estudo da electrodeposição de camadas de níquel negro, muito pouco espessas (1).

SYNOPSIS

The factors that influence the parameters of Hull's equation are here discussed according to the kinetics of electrochemical discharges. It's also presented the utilization of Hull-Rousselot's cell in the study of the electrodeposition of very thin layers of black nickel.

1. GENERALIDADES

Duas grandezas caracterizam fundamentalmente um processo electroquímico: a tensão reaccional que, como factor intensivo da energia determina a possibilidade do fenómeno e a densidade de corrente que, «reflectindo» a respectiva velocidade, constitui o factor cinético primordial. Porque ambas se encontram indissolúvelmente ligadas parece, à primeira vista, ser suficiente fixar uma delas para a outra ficar automaticamente fixada (todos os outros factores constantes) e por ser mais fácil medir a segunda do que a primeira, é esta razão por que a prática industrial ou laboratorial se contenta em escolher, segundo o fim em vista, um valor da densidade de corrente considerado óptimo e geralmente estabelecido por modo empírico. Tal maneira de proceder é porém apenas aceitável

quando não haja a possibilidade de realização da descarga doutras espécies iónicas a tensões próximas da tensão actual do electrodo, pois só então não há a reccar as variações que esta geralmente sofre no decorrer da electrólise; é porém imprescindível recorrer às relações funcionais entre a tensão e a corrente (sejam elas apenas descritas por via experimental directa) sempre que se queiram determinar com exactidão valores críticos duma ou doutra, como também o é, com mais forte razão, quando se pretendam informações sobre a fenomenologia íntima dum processo.

Mas para além das relações puramente energético-cinéticas referentes ao acto da descarga propriamente dito, há também a considerar outros aspectos importantes das reacções electroquímicas. Porque estas se realizam na interfase metal-solução são de esperar que tanto as características do metal como as da solução influenciem fortemente o processo electroquímico.

(1) Com poucas centenas de angström de espessura.

Quanto ao metal, não falando da sua natureza nem do seu estado de superfície inicial há a considerar as prováveis modificações subseqüentes a certo tipo de descargas, como por exemplo, as que conduzem à deposição de produtos sólidos; pelo lado da solução são fundamentais a sua composição qualitativa e muito particularmente a composição quantitativa na vizinhança próxima do electrodo, porque dela depende a possibilidade da solução «alimentar» a interfase fornecendo-lhe a ou as entidades que participam no processo da descarga compatível com a tensão actual do electrodo. Esta possibilidade, porém, encontra-se também condicionada por um processo que sendo igualmente cinético não é agora reacional, consistindo apenas no transporte das espécies envolvidas na descarga considerada, desde as zonas afastadas do electrodo até à interfase metal-solução.

Ora é também aqui a densidade da corrente um dos factores principais, ainda que indirecto, responsável por este transporte porque condicionando a velocidade das descargas iónicas provoca variações da concentração respectiva junto dos electrodos criando, como consequência, movimentos iónicos por difusão e por convecção. São portanto estas acções convectivas e difusivas originadas pela força osmótica da solução que, a par dos deslocamentos migratórios realizados sob a acção do campo eléctrico criado entre os electrodos, determinam os transportes de massa no seio do electrólito. É por serem todos estes factos comuns a qualquer tipo de descarga, embora afectando de forma particular cada um deles, que é hábito considerar a densidade de corrente como a grandeza de «maior vulto» em todos os estudos das reacções electrónicas, quer experimentais quer teóricas.

Mas em muitos tipos de electrólise não basta apenas conhecer as relações tensão-corrente que regulamentam um dado processo, nem tão pouco é suficiente a determinação dum valor crítico daquela ou desta; torna-se necessário conhecer também o modo como se *distribui a corrente*, isto é, como varia a sua densidade ao longo da superfície do electrodo. Em Electroquímica esta questão levanta-se sempre que um electrodo não seja plano e assuma uma forma qualquer a qual pode ser bastante irregular, como aparece na prática, e é especialmente importante quando os produtos da electrolise são sólidos e se destinam a

recobrir o electrodo (caso das electrodeposições metálicas catódicas e das passivações anódicas).

O problema da determinação do modo como se distribui a corrente entre electrodos com configurações quaisquer está longe de ser fácil. A sua resolução por via teórica, isto é, partindo da «Teoria do Potencial» está confinada a casos restritos em que os electrodos se apresentam com formas geométricas simples; na maioria dos casos a resolução teórica do problema ou é impossível ou é extremamente complicada e trabalhosa. Há pois que recorrer aos métodos experimentais. Estas dificuldades são bem conhecidas dos electrotécnicos e bem conhecido um dos métodos a que frequentemente recorrem, o do «tanque electrolítico», para a resolução dos seus problemas. Este é também um método muito utilizado no estudo das diversas reoanalogias.

Grande número de problemas de Electrotecnia, em que os electrodos apresentam planos de simetria, podem ser resolvidos tratando-os como um campo plano; do mesmo modo se pode proceder em grande número de casos resolúveis por reoanalogia. Porém os estudos que essencialmente interessam à Electroquímica nem sempre se podem considerar como problemas a duas dimensões o que dificulta extremamente a sua resolução tanto mais que, como consequência da utilização da corrente contínua, quase obrigatória na maioria dos casos, a vizinhança dos electrodos passa a ser sede daquilo que na «Teoria dos Campos» se denomina «campo aplicado» e que em Electroquímica se engloba no termo genérico de «polarização». Esta pode introduzir dificuldades enormes no problema tornando-o com resolução teórica impossível e com resolução experimental difícil condicionando por vezes até mesmo uma simples determinação empírica; isto acontece quando não seja possível combater as variações de concentração locais que tornam a região dos electrodos fortemente anisotropa.

Quando porém esta polarização de concentração está ausente e a descontinuidade do potencial na interfase metal-solução resulta apenas do fenómeno de activação de transferência que se encontra ligado a toda a descarga electroquímica, é então possível, nos casos acima referidos, tratar o problema por via teórica com certa generalidade.

Deve-se, segundo supomos, a Charles Kasper (1) (do National Bureau of Standards U. S. A.) a pri-

meira (1940) aplicação da teoria do Potencial às superfícies metálicas electrizadas introduzidas em meio condutor electrolítico. Segundo Kasper esta aplicação é possível quando se verificam as seguintes condições:

- a) A velocidade de dissipação da energia potencial entre os electrodos é uma função linear da diferença de potencial entre os mesmos.
- b) O meio onde os electrodos imergem é homogéneo e isotropo.
- c) O fluxo de energia dissipada através dos electrodos não perturba a sua condição de superfícies equipotenciais.
- d) A discontinuidade do potencial na interfase metal-solução é uniforme em todos os seus pontos.

A ausência destas condições afecta a teoria por diversas formas como é facilmente compreensível. Quanto às duas primeiras a sua não verificação afecta a lei de Ohm pois como é bem conhecido a conductância de um meio não homogéneo nem isotropo varia tensorialmente e não escalarmente; além de que as variações locais de conductância podem conduzir a variações locais do efeito joule com reincidência sobre ela (fenómeno cruzado). A não homogeneidade do meio electrolítico verifica-se sempre que haja rápidos fluxos através da interfase electrodo-solução tendo como resultado a estratificação desta devido aos gradientes de concentração que podem ser então apreciáveis, seguidos de consequentes acções convectivas (por gravidade e por temperatura) as quais podem provocar acentuada anisotropia como acima se disse.

Quanto às duas últimas restrições elas implicam que os electrodos se mantenham praticamente equipotenciais em toda a superfície o que condiciona quer o tipo de electrolito em face do material do electrodo a utilizar ou vice-versa. No que respeita a este último é absolutamente necessário que não seja passivável (ao funcionar do anodo) pois as camadas de passivação não só restringem a área útil do electrodo como porque possuem uma conductibilidade muito afastada da dos metais.

No que respeita aquele pode-se talvez considerar a sua influência mais importante de que a deste, na ausência da passivação do metal e salvo

casos particulares, pois um processo de descarga evolui segundo determinada relação funcional tensão-corrente que lhe é própria mas que é dependente da composição do electrolito. Assim, sob o ponto de vista estabelecido em (d) é não só suficiente mas também necessário e fundamental, que o coeficiente angular da tangente à curva tensão-corrente se mantenha praticamente constante ao longo duma zona apreciável de densidade de corrente. ⁽¹⁾

Todas as quatro exigências mencionadas podem ser satisfeitas com certa aproximação ainda que a electrolise se realize com intensidades apreciáveis basta para tanto escolher um metal adequado e um electrolito com a composição conveniente e promover a rápida difusão por aquecimento ou agitação de modo a evitar a estratificação respectiva.

Justifica-se assim a aplicação da teoria feita por Kasper aos electrodos em contacto com um electrolito. Porém a restrição expressa na alínea (d) pode levantar objecções, pois se é facilmente levado a perguntar:

- 1.º) Se os diversos electrolitos capazes de obedecer à condição de polarização uniforme são comparáveis entre si quanto ao efeito polarizante, isto é, quanto à extensão da «perturbação» introduzida e quais as características que devem poder servir de base como termo de comparação.
- 2.º) Qual o «peso» com que cada um dos efeitos, geometria das formas e acção polarizante, contribui para a repartição da corrente, ⁽²⁾ ou seja, a importância relativa destes dois efeitos.

Kasper não se preocupou com nenhum destes dois aspectos do problema; os seus cálculos referem-se a casos restritos, não permitindo mesmo determinar a densidade de corrente na vizinhança dos cantos e das arestas dos electrodos, mas deve-se-lhe o mérito de ter estabelecido as

(1) Ver-se-á mais adiante as razões desta exigência e as condições em que tal se pode verificar.

(2) É costume designar por *repartição primária da corrente* ou simplesmente por *corrente primária* a que resulta apenas da configuração geométrica do sistema e por *repartição secundária da corrente* ou simplesmente *corrente secundária* a que resulta dos efeitos conjuntos da geometria das formas e dos efeitos de polarização.

condições de aplicação da teoria a alguns casos práticos.

Mais tarde, outros investigadores, em especial Carl Wagner (2) retomaram o problema discutindo-o teoricamente num âmbito mais geral.

A principal conclusão que, em linhas muito gerais, se pode extrair dos estudos feitos, resume-se no enunciado duma propriedade muito simples mas muito importante:

Para todo e qualquer electrólito define-se um parâmetro que é numéricamente igual ao produto da condutância específica γ do electrólito pelo coeficiente angular dV/di da tangente à curva de sobretenção (1) respectiva

$$\gamma \cdot dV/di$$

de cuja grandeza depende o efeito polarizante.

Note-se que este parâmetro tem as dimensões dum comprimento e como tal a polarização aparece agora como uma nova dimensão que um dado sistema adquire quando é atravessado pela corrente. Ao contrário das dimensões impostas pela sua própria configuração geométrica, esta dimensão «adicional» não é rígida, podendo ser ou não significativa em face daquelas, tudo dependendo do seu valor em relação à sua dimensão d mais significativa.

Assim, se $d \gg \frac{dV}{di}$ o efeito polarizante é desprezável e então a geometria é preponderante. A distribuição da corrente não poderá ser alterada, depende da forma dos electrodos e sua posição relativa. Se porém, $d \ll \frac{dV}{di}$ é então o efeito polarizante que prevalece e em toda a área em que $\frac{dV}{di}$ for constante, a densidade de corrente será uniforme ainda que o sistema electródico não apresente planos de simetria (com excepção das arestas e dos cantos onde o regime de densidade tende a tomar valores extremos).

Estes dois são os casos limite; todas as relações intermédias possíveis.

(1) Embora constitua um hábito mau usa-se frequentemente, na maioria dos livros de Electroquímica, representar a densidade de corrente pela letra i , confundindo-a com a própria corrente. Seguimos pois aqui também esta notação.

No caso da electrodeposição metálica, como o parâmetro de polarização, que designaremos por parâmetro de Wagner, assume valores muito pequenos para a maioria dos electrolitos industrialmente usados para este fim, resulta que:

- a) O efeito polarizante só será significativo em face da geometria das formas, se estas se apresentarem com dimensões muito restritas, isto é, duma ordem de grandeza não muito superior à daquele.
- b) Pela mesma razão anterior a comparação entre dois electrolitos com composição diversa deve ser feita utilizando electrodos com pequenas dimensões.

A proposição contida nesta última alínea não é porém tão geral como à primeira vista pode parecer; de facto, a relação enunciada é restrita. As causas que a condicionam carecem de explicação mais pormenorizada como adiante se fará.

Resumindo: todos os factos mencionados bem como a consideração do parâmetro de Wagner são indispensáveis em qualquer estudo referente a electrodeposições que envolvam propriedades dos electrodepósitos dependentes da distribuição da corrente como igualmente o são sempre que se queira estudar o regime de distribuição de corrente que reina dentro duma célula de electrólise, especialmente na vizinhança dos electrodos.

Nas presentes notas aplicaremos as considerações anteriores no estudo dum caso muito particular: a pequena célula de Hull, habitualmente destinada à determinação das condições mais convenientes de emprego dos agentes tensoactivos, mas que por se prestar a qualquer tipo de descarga nós procurámos utilizar na resolução dos seguintes problemas:

- a) Obtenção de camadas muito finas de «níquel negro» a cuja espessura correspondem dadas propriedades ópticas.
- b) Determinação das condições mais convenientes para a obtenção dum metal em pó (cobre).
- c) Protecção catódica (como coadjuvante dos inibidores) durante a decapagem ácida dos metais.

Porque durante estes estudos, especialmente nos dois últimos, se nos depararam certas dificuldades, tornou-se necessário analisar pormenorizadamente as condições gerais em que a célula pode fornecer informações exactas. Como a bibliografia sob este assunto é restrita e porque os estudos dos problemas enunciados se tornam então melhor justificados e ainda porque julgamos o assunto com interesse, afigura-se-nos útil expor em notas prévias uma revisão crítica dos factores que influenciam o irregular regime de distribuição de corrente dentro da célula.

2. A CÉLULA DE HULL-ROUSELOT

A célula de Hull (fig. 1) pode-se considerar derivada dum condutor linear semi-infinito do qual um dos electrodos tivesse rodado em torno duma das arestas verticais, de um ângulo de 39° , no sentido do prolongamento do condutor; a sua secção recta é pois um trapézio rectângulo. A cuba é geralmente feita de matéria plástica e os electrodos forram, no interior, completamente, duas das faces: a inclinada e a que lhe fica fronteira a qual é perpendicular às duas restantes.

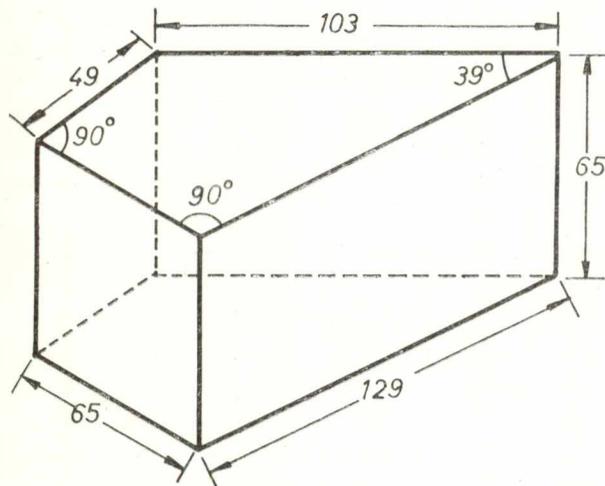


Fig. 1 — Esquema de cuba da célula de Hull
Dimensões em mm

O electrodo inclinado é sempre o electrodo em estudo e porque a célula tem sido essencialmente utilizada para deposições catódicas também é costume designá-la por *célula de cátodo inclinado*.

A sua importância vem-lhe duma propriedade particular do seu cátodo, a qual consiste na re-

partição logarítmica da densidade de corrente (contada segundo uma direcção paralela ao plano da base) e *lhe confere a possibilidade de constituir um «espectro» estrutural da electrodeposição metálica correspondente a uma multiplicidade de condições.*

Outra propriedade ainda torna a célula bastante prática: a sua pequena capacidade útil, cerca de 257 ml, o que permite ensaiar rapidamente e sem grande consumo, apreciável número de soluções com diversa composição, estudando o efeito conjunto da densidade da corrente e da composição da solução.

Nestes dois factos reside a grande vantagem prática desta célula que é devida a O. Hull (3).

Há poucos anos R. Rousselot (4) um dos autores que recentemente se tem ocupado dos problemas de repartição da corrente nos electrólitos, modificou a cuba desta célula fazendo encastrar a extremidade do cátodo, mais próxima do ânodo, na parede da própria cuba, evitando deste modo o efeito prejudicial do adensamento das linhas de corrente que sempre se verifica nas arestas dos condutores.

Este aperfeiçoamento de cuba primitiva é bastante conveniente embora implique maior cuidado na sua construção. Nos nossos ensaios usámos sempre uma assim modificada que denominamos de Hull-Rousselot.

A única dificuldade de utilização da célula de H-R, quando se pretendam resultados quantitativos bastante precisos, resulta do facto de se ter de recorrer a processos empíricos para estabelecer a expressão analítica que descreve a relação logarítmica entre a densidade de corrente e as coordenadas de cada ponto do cátodo, pois é impossível dispor dum método teórico de cálculo. Como é fácil pressupor a determinação desta «equação da célula» está sujeita a diver-

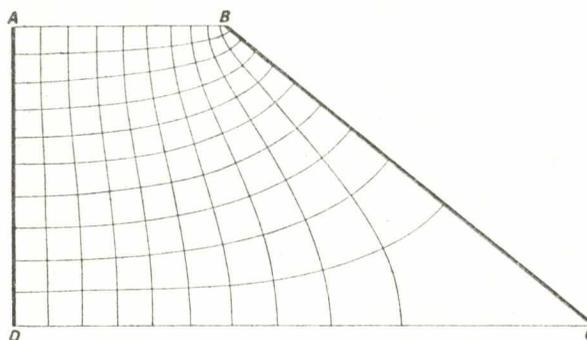


Fig. 2 — Repartição primária sobre um cátodo inclinado.
Linhas equipotenciais e de equifluxo
segundo Rousselot (4)

sas causas de erro que é conveniente conhecer com pormenor a fim de poder utilizá-la com critério.

A equação vulgarmente aceite é devida a O. Hull e obtida, segundo supomos, a partir dum método experimental denominado «método da sonda»; a sua forma é:

$$i = I(a - b \log x) \quad (2 - 1)$$

onde I representa a intensidade total que atravessa o circuito, a e b são constantes e i a densidade de corrente em qualquer ponto do cátodo à distância x contada a partir da aresta mais próximo do ânodo, situado sobre uma faixa com 1 cm de altura distanciada 2,5 cm de fundo da cuba.

A expressão descrita dá portanto o valor de i correspondente à corrente secundária, isto é, descreve o regime «actual» do cátodo.

Não nos foi possível ler a memória original de O. Hull (1) mas recorreremos à citação do livro de Rousse'ot (4) a respeito dos respectivos resultados os quais seriam:

- a) A repartição secundária da corrente é sensivelmente independente do electrolito utilizado o que permite obter uma repartição média válida para todos os banhos.
- b) As curvas são homotéticas em relação às ordenadas i .

Rousselot, por sua vez, usando métodos experimentais diferentes dos de Hull e mais rigorosos determinou a repartição primária da célula modificada, estabelecendo uma equação do mesmo tipo anterior. Segundo este autor os seus resultados confirmariam pois ambas as conclusões anteriores o que lhe permitiu afirmar serem as repartições primária e secundária de célula sensivelmente idênticas, ou o que é o mesmo, que o efeito polarizante é desprezável em face das dimensões do cátodo (50 cm²) e da distância entre electrodos (cujo valor mínimo é de 4,9 cm).

Contudo Rousselot faz certa restrição à generalidade destas conclusões, chamando a atenção para o caso daqueles «banhos» que apresentam curvas de sobretensão apreciavelmente díspares. Assim os «banhos» alcalinos cujos iões metálicos se encontram fortemente complexados como os de cianeto por ex.: apresentam sobre-

tensões muito mais elevadas do que os banhos ácidos; neste caso a homotetia não seria verificável quando se usam intensidades totais apreciavelmente diferentes pois que às baixas densidades de corrente os coeficientes angulares das curvas são bastante mais elevados do que às densidades médias. Considera porém Rousselot que, para a maioria dos banhos habitualmente usados em galvanoplastia o valor de $2A$ se pode considerar como uma intensidade total conveniente para originar zonas catódicas em que aquelas propriedades se verificariam, ou o que é equivalente, zonas em que a e b funcionariam como constantes «universais» aplicáveis a todos aqueles banhos (1).

Note-se que Rosselot, na memória citada, se limita apenas a estas breves considerações e trata o problema muito resumidamente não se encontrando justificação para o valor $2A$ acima mencionado, extremamente arbitrário.

Um apreciável número de ensaios a que procedemos, com diversos banhos, bem como os resultados doutros operadores mostraram-nos que as conclusões anteriores nem sempre são aplicáveis na prática e razões de ordem teórica e experimental levam-nos a considerar que a equação da célula não deva ser tomada com tão grande generalidade.

As razões desta afirmação resultam da análise dos factores que regulamentam as descargas em geral e das condições actuais em que estas se processam dentro da célula. Para os justificar discutiremos portanto uns e outros, tomando como base o parâmetro de polarização pois o que se nos afigura fundamental é saber se sob um regime actual da célula, qualquer que seja, este parâmetro se mantém ou não invariável, se é ou não significativo.

Porque a respectiva variação se encontra dependente da sobretensão e da conductância do electrolito, será a variação destas duas características eléctricas do sistema que importa considerar.

2.1 — Factores que influenciam o parâmetro de Wagner

Como é evidente, a sobretensão influencia este parâmetro por intermédio do coeficiente diferen-

(1) Os valores apresentados por Rousselot $a = 4,28$ $b = 4,20$ foram obtidos por meio de ensaios correspondentes à distribuição primária da corrente.

cial $\frac{dV}{di}$. Estudá-lo equivale pois a estudar os factores que influenciam a inclinação da tangente em cada ponto da curva da sobretensão. Porque a forma desta curva depende das diversas causas que originam a sobretensão convém analisar cada troço da curva separadamente.

2.1.1. — Activação de transferência

A zona da curva desde as muito baixas até médias densidades de corrente encontra-se fundamentalmente sob a influência dos fenómenos de activação de transferência. Então se se considerar a sobretensão que acompanha a descarga catódica, apenas como resultante duma barreira situada na interfase metal-solução, isto é, se desprezarmos os fenómenos de cristalização subsequentes a todo o acto de descarga metálica e bem assim os fenómenos de difusão quer na solução quer no metal; se ainda se considerar que a distribuição da densidade da corrente i é uniforme em toda a área onde se deposita o metal e que esta varia pouco durante a descarga (ou seja, admitindo um factor de rugosidade muito próximo da unidade) pode-se traduzir a descarga metálica utilizando a lei da sobretensão das reacções de 1.^a ordem escrita sob a sua forma mais simples.

$$i = i_0 \left[\epsilon^{-\frac{\alpha zF}{RT} \eta} - \frac{\beta zF}{RT} \eta \right] \quad (2-2)$$

E porque, dadas as relações entre V e η os coeficientes $\frac{dV}{di}$ e $\frac{d\eta}{di}$ são numericamente iguais vem, diferenciando (2-1):

$$\left(\frac{d|\eta|}{d|i|} \right)_T = \left(\frac{d|V|}{d|i|} \right)_T = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} \left[\frac{1}{-\frac{\alpha zF}{RT} \eta} + \frac{\beta zF}{RT} \eta \right] \quad (2-3)$$

Quer dizer, o coeficiente $\frac{dV}{di}$ relativo a um

dado processo caracterizado pela respectiva corrente de escambo i_0 e pela forma da barreira α varia apenas⁽¹⁾, a temperatura constante, com o recíproco da soma das exponenciais representativas da corrente progressiva e regressiva, multiplicados pelos coeficientes de transferência correspondentes às barreiras dos processos respectivos.

Ora se se admitir, como pede a teoria, que $\alpha + \beta = 1$ é fácil verificar a seguinte relação:

$$\frac{|i_p|}{|i_r|} = e^{\frac{zF}{RT} |\eta|} \quad (2-4)$$

Isto é: a corrente regressiva apenas às muito baixas sobretensões atingirá valores significativos em face da primeira.

Resulta pois daqui que o coeficiente $\frac{dV}{di}$ deverá

tomar valores elevados na região das muito baixas sobretensões⁽²⁾ dependendo a sua variação, dentro desta zona, da proporção relativa daquelas duas correntes segundo (2-4); como a relação de dependência é exponencial as variações serão mais ou menos bruscas ao longo de toda aquela zona.

Mas esta zona só em casos muito particulares interessa às electrodeposições metálicas; é a região das densidades médias, ou seja, aquela a partir da qual a corrente regressiva pode ser desprezável, que oferece maior interesse para estes fins.

Neste caso pode-se então escrever:

$$\frac{d|V|}{d|i|} = \frac{d|\eta|}{d|i|} = \frac{RT}{\alpha zF} \cdot \frac{1}{i_0} \cdot \frac{1}{\frac{-\alpha zF}{RT} \eta} \quad (2-5)$$

⁽¹⁾ Na realidade, embora a expressão (2-1) seja correntemente utilizada, a lei geral da sobretensão é mais elaborada, pois os coeficientes de transferência, representados por α e β aqui considerados invariáveis, se devem desdobrar em duas componentes: uma dependente das propriedades da solução e outra com características eléctricas, dependendo portanto de sobretensão. Nestas condições a expressão (2-2) complicar-se-ia. Afigura-se-nos porém ser suficiente a aproximação considerada para a simples demonstração que se pretende.

⁽²⁾ As sobretensões variam no mesmo sentido da tensão dum electrodo. As tensões catódicas decrescem à medida que a electrólise progride (Convenção europeia de Sinal).

⁽¹⁾ A variação dV é contada na direcção do normal ao electrodo no sentido do metal para o electrólito.

expressão que mostra ser o coeficiente $\frac{d\eta}{di}$ apenas dependente, para uma dada temperatura, do recíproco do produto $i_0 e^{-\frac{\alpha z F}{RT} \eta}$ ou seja, do recíproco da corrente. Assim, quando esta atinge valores muito superiores à corrente de escambo, portanto quando $e^{-\frac{\alpha z F}{RT} \eta} \gg i_0$, o coeficiente decrescerá continuamente atingindo valores muito pequenos sem, contudo, se anular pois que, quando η aumenta exageradamente, outro fenómeno, a difusão, se vem sobrepor à activação de transferência.

É pois nesta região que o coeficiente diferencial atinge valores diminutos e na qual portanto o parâmetro de Wagner pode ser insignificante, tudo dependendo das dimensões do sistema electródico.

Foram possivelmente estas duas razões que, aliás, se deduzem intuitivamente da observação das curvas de sobretensão, que serviram de base às afirmações de Rousselot atrás mencionadas.

Porém outro facto há a atender no caso da célula de H.R; em certos métodos usados para a determinação das constantes a e b da equação de Hull, muito especialmente no «método da sonda», a superfície do cátodo não é totalmente interessada nas medidas, mas apenas uma faixa útil tendo somente 1 cm de altura. Ora nestas condições as pequenas variações de parâmetro de Wagner passam a ser significativos e não se podem desprezar muito especialmente quando se pretenda comparar os efeitos polarizantes de dois ou mais «banhos» diversos. Com efeito, suponhamos que $i_0 \approx \exp \frac{\alpha z F}{RT} \eta$; então $\frac{d\eta}{di}$ depende apenas do produto αz (a $T = c^{te}$). Ora para os diversos «banhos» α pode variar entre 0,25 e 0,8 (ou mais) e z geralmente de 1 a 2 e portanto os valores extremos do produto serão 0,25 e 1,6, valores estes suficientes para influenciar $\frac{dV}{di}$ de modo significativo em relação à dimensão característica de 1 cm.

São estas as causas pelas quais a homotetia que, na região das muito baixas sobretensões é manifestamente inexistente, o pode ser também na região nas sobretensões médias, a despeito das pequenas variações do coeficiente diferencial ao longo dum mesmo processo de descarga.

O quadro seguinte mostra, por meio de dados numéricos obtidos a partir do cálculo teórico, a influências dalgumas características cinéticas sobre o coeficiente diferencial e portanto sobre o parâmetro de Wagner no caso de iões de metais de tipos diversos: um metal normal (alta corrente de escambo) e um dos metais de transição (baixa corrente de escambo). A fim de pôr em evidência a influência desta característica importante dum processo de descarga escolheram-se, para exemplo, dois metais com a mesma valência, admitindo que ambas as descargas estão dependentes do mesmo tipo de barreira simétrica $\alpha = \beta = 0,5$. A fig. 3 mostra as curvas de sobretensão teóricas correspondentes aos dois casos.

Os cálculos foram feitos a partir quer das equações (2-2) e (2-3) ou ainda segundo uma expressão mais cómoda de as utilizar às baixas sobretensões e válida para o caso em que $\alpha = \beta = 0,5$:

$$i = 2i_0 \operatorname{sh} \frac{\alpha z F}{RT} |\eta| \quad (2-6)$$

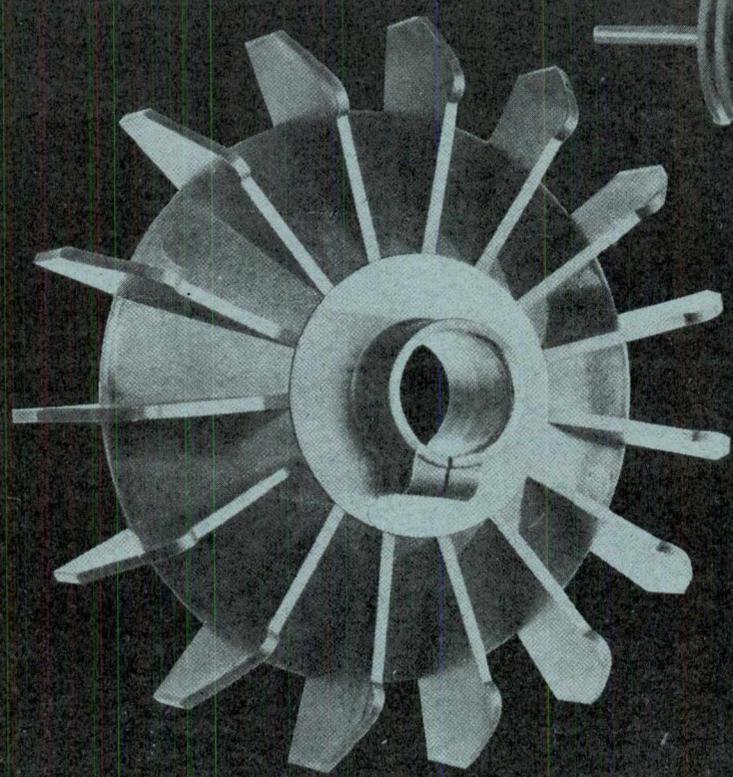
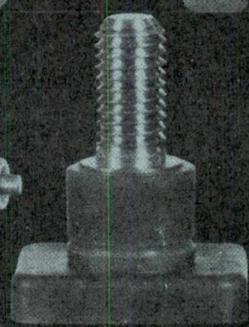
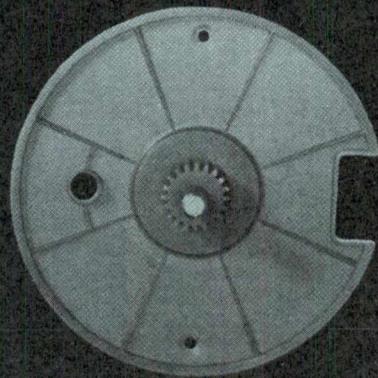
$$\left(\frac{d|V|}{d|i|} \right)_T = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0} \cdot \frac{1}{\operatorname{ch} \left(\frac{\alpha z F}{RT} |\eta| \right)} \quad (2-7)$$

2.1.2. — Difusão e convecção natural

Vejamos o que se passa nas zonas das «altas» e «muito altas» densidades de corrente. A equação (2-2) não é agora aplicável porque a difusão e convecção são preponderantes e como tal o regime de descarga passa a ser função do tempo e das coordenadas da superfície catódica (independentemente da sua repartição logarítmica).

O tratamento matemático dum tal regime é, como se sabe, sempre difícil, mas dentro da célula de Hull é certamente impossível pois as condições reais que ali se realizam implicam que a difusão se dê em todos os sentidos de forma não uniforme. Além disto, a zona das altas densidades é uma zona em que o metal se descarrega sob a forma pulverulenta alterando assim a microgeometria da superfície do electrodo e portanto a área efectiva. Ainda, às muito altas densidades a descarga do hidrogénio vem provocar a agitação irregular da camada hidrodinâmica da vizinhança do electrodo.

Definir um parâmetro de polarização nesta região é fictício. O que se torna fácil é prever



Peças de Durethan BKV

Esta hélice de ventilador tem de funcionar com 2400 rotações por min. a 80°C. positivos: portanto [®] Durethan BKV.

Antigamente estas hélices de ventilador eram de metal fundido. Os termoplásticos vulgares não podiam ser empregados porque não resistiam à dura prova a que está sujeito o material. O Durethan BKV (poliamida 6 reforçada com fibra de vidro) satisfaz estas exigências. Resiste a temperaturas até 190 °C. segundo Martens.

Fazendo as hélices de poliamida 6 reforçada com fibra de vidro, pelo processo de moldação por injeção, não só se evita o peso elevado e a corrosibilidade do metal, como também se conseguem melhores tolerâncias. Ao contrário da fundição de metal sob pressão, a fabricação pelo processo de moldação por injeção não necessita de trabalho de acabamento. Além disso quase sempre as hélices metálicas precisam de ser equilibradas posteriormente.

O Durethan BKV distingue-se pelas seguintes propriedades:

- alta resistência ao calor
- resistência invulgar à flexão e à tracção
- grande dureza
- inalterabilidade das dimensões a temperaturas alternadas
- resistência absoluta aos óleos e às gorduras.

Tem problemas que desejaria resolver com Durethan BKV? Escreva aos nossos representantes que de bom grado o auxiliarão.

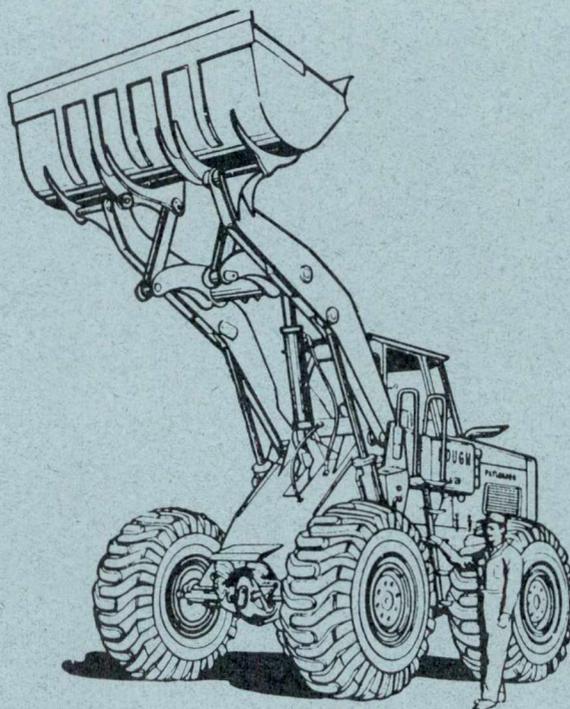


S.A.R.L. QUIMICOR, Representante em Portugal:
Lisboa: Rua Sociedade Farmacéutica, 3, Tel. 42 194
Porto: Rua de Santos Pousada, 441, Tel. 54 141

3254



para
equipamento
de
construção



Consulte a Secção Industrial de

FASSIO, Lda.

20, Rua Jardim do Regedor, 32

Tel. 361902

LISBOA 2

Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações, L.^{da}

(SONDADORA)

SONDAGENS geológicas e geotécnicas — **CAPTAÇÕES** de águas subterrâneas — **REBAIXAMENTOS** do nível freático — **CONSOLIDAÇÕES E ESTABILIZAÇÃO** do solo — **INJECCÕES DE CIMENTO** e outros produtos — **INFRAESTRUTURAS** de barragens, túneis e pontes — **FUNDAÇÕES** de todos os tipos

Única Empresa da especialidade com sede no Ultramar Português

DELEGAÇÃO - LISBOA
R.S. Pedro de Alcântara, 1
Tel. 32 46 93 e 21 32 56

SEDE - LUANDA
Rua Serpa Pinto, 60
C.P. 2178 - Tel. 4226

MOÇAMBIQUE
L. Marques - C.P. 982 - Tel. 74 11 21
Beira - C.P. 1002 - Tel. 714 97

Sobre tensão $ \eta $ (mv)	Densidades de corrente em Acm^{-2} (Calc.) $z = 2; \alpha = \beta = 0,5; \theta = 25^\circ\text{C}$		Parâmetro de Wagner cm (Calc) Admitindo $\gamma_1 = \gamma_2 = 26 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$	
	$i_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$	$i_0 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$	(1)	(2)
	i_1	i_2		
10	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-9}$	30,8	$30,8 \cdot 10^4$
30	5,80 »	5,80 »	15,7	15,7 »
50	13,8 »	13,8 »	9,3	9,3 »
75	36,2 »	36,2 »	3,7	3,7 »
100	98,8 »	98,8 »	1,3	1,3 »
120	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-7}$	0,92	$92 \cdot 10^2$
130	3,28 »	3,28 »	0,40	40 »
150	7,30 »	7,30 »	0,18	18 »
200	$4,90 \cdot 10^{-2}$	$4,90 \cdot 10^{-6}$	0,014	$14 \cdot 10$
230	—	15,9 »		4,5 »
250		34,7 »		1,9 »
300		$2,45 \cdot 10^{-4}$		2,7
330		7,98 »		0,80
350		$1,78 \cdot 10^{-3}$		0,31
380		5,54 »		0,12
390		7,98 »		
400		12,1 »		

qualitativamente a sua variação partindo da observação das curvas de sobretensão experimentais ou ainda por analogia forçada, com o que se passa em regime de difusão linear e de convecção natural.

Partindo então duma descarga sujeita a difusão linear pode-se escrever a expressão que dá a tensão do electrodo:

$$V = V_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_1 - i}{i} \quad (2-5)$$

onde $V_{1/2}$ e o valor que V toma quando $i = \frac{1}{2} i_1$, valor que é constante para uma dada temperatura (na ausência da convecção).

Será pois

$$\frac{dV}{di} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{i_1}{i_1 - i} \cdot \frac{1}{i} \quad (2-6)$$

quer dizer: quando a corrente atinge o seu valor limite, o coeficiente diferencial tende para infi-

nito tal como a própria tensão do electrodo. A zona da corrente limite é pois uma zona em que a variação deste coeficiente é brutal. É o que se observa nas curvas experimentais.

Quando a convecção acompanha o efeito difusivo o problema torna-se ainda mais complicado pois a densidade de corrente varia com a profundidade. No caso da convecção laminar o valor da densidade a cada altura l_x do electrodo é dado pela expressão de Ostrach:

$$i_{l_x} = 0,677 z F D^{3/4} C_0^{5/4} \left[\frac{g \gamma}{\eta_{cin} \cdot \nu} \right]^{1/4} \cdot l_x^{-1/4} \quad (2-7)$$

onde se representa a velocidade do fluido, g a aceleração da gravidade; γ um coeficiente dependente da densidade; η_{cin} — viscosidade cinemática, mostra que a corrente varia com a densidade da camada hidrodinâmica de convecção dependendo também da coordenada do ponto considerado.

A altura l_x é contada a partir da extremidade

inferior do electrodo; quer dizer, nas zonas superiores do electrodo a densidade de corrente é inferior à das zonas profundas.

devido à presença de H_2 gasoso; c) aumento do pH com possibilidade de precipitação dos iões metálicos.

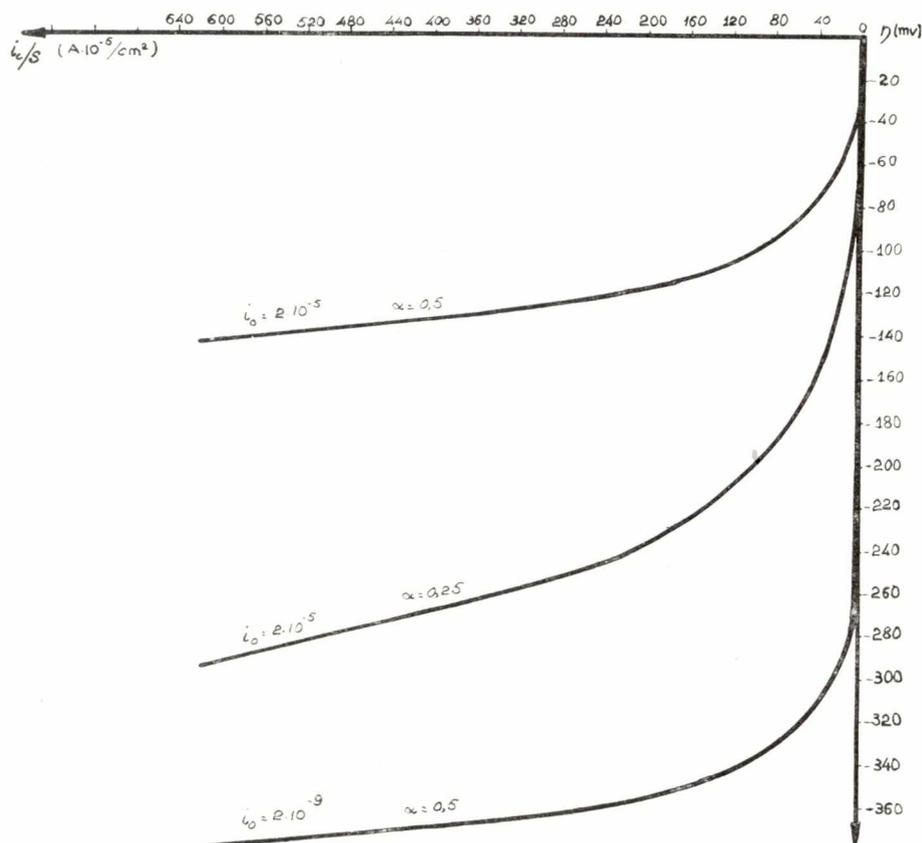


Fig. 3 — Curvas de sobretensão teóricas correspondentes a descargas com diversas correntes de escambo i_0 , e diversas formas de barreira (α)

2.1.3 — Conductância

Esta é influenciada pelos fenómenos anteriores e pela temperatura. Contudo a variação de concentração em iões metálicos pouco deve afectar a conductância em virtude do excesso de iões indiferentes que sempre estão presentes. Apenas os iões OH_3^+ , usados sempre que possível como iões «indiferentes» em virtude da sua mobilidade ser muito superior à dos outros iões, podem ter influência apreciável sobre a conductância. De facto, às altas densidades de corrente realiza-se também a sua descarga o que, durante uma electrólise prolongada pode ter as seguintes consequências importantes: a) diminuição da conductância por diminuição dos iões OH_3^+ ; b) aumento de resistência da interfase metal-solução

2.1.4 — Temperatura

Por razões evidentes convém manter a temperatura constante. Sendo a cuba de material mau condutor térmico, vidro acrílico ou semelhante, torna-se difícil manter a constância desejada. Na ausência de agitação mecânica e quando se usam intensidades elevadas a anisotropia térmica é apreciável.

2.2 — Homotetia

Teria sido conveniente relacionar a equação de Hull com as equações cinéticas. Pelas razões expostas compreende-se que uma tal equação é impossível. Resta-nos um raciocínio qualitativo para discutir a homotetia, baseado, porém, nas relações quantitativas anteriormente expostas.

As zonas extremas do cátodo da célula de H—R, encontram-se sempre sujeitas a valores da densidade suficientemente díspares, portanto pode-se afirmar que, dum modo geral (excepto com muito baixas intensidades totais), abrangerá todas as zonas dum curva de sobretensão; isto é, haverá sempre diversas bandas do cátodo sujeitas a regimes diversos (e até variáveis no tempo). Se se imaginar idealmente cada zona dum curva de sobretensão projectada sobre a área catódica (Fig. 4), obteremos as bandas A' B', B' C', C' D', D' E'. Estas podem ser alargadas ou reduzidas, deslocando-se ao longo do cátodo segundo o valor da intensidade total.

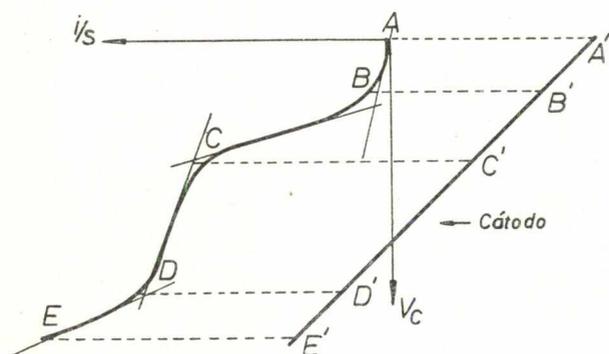


Fig. 4 — Projecção ideal dos diversos troços dum curva de sobretensão catódica sobre o cátodo da célula de H. R.

- A' B' — Banda das muito baixas sobretensões
- B' C' — Banda das sobretensões médias (depósitos metálicos coerentes).
- C' — Início da deposição do metal em pó
- C' D' — Banda da difusão e convecção (metal pulverulento)
- D' E' — Banda das muito altas d. c.; descarga de H₂ forte convecção

A homotetia expressa na equação de Hull é pois fictícia porque pode haver sobreposição ou até mesmo desaparecimento dum das bandas se se fizer variar I dentro de limites muito afastados.

Estes factos restringem pois o limite de validade da equação de Hull, como também mostram não existir portanto qualquer razão, que não empírica, para usar um valor prefixado para a intensidade total.

Em resumo: como base em tudo o que se disse resulta que, para se utilizar convenientemente a célula de Hull-Rosselot se deve atender que:

- a) A repartição secundária da corrente pode divergir apreciavelmente de corrente primária da célula.
- b) Na ausência de agitação mecânica pode existir mais do que uma zona obedecendo à equação de Hull, cada uma das quais com constantes *a* e *b* diversas (coeficientes diferenciais diversos).
- c) Os ensaios dentro da célula não devem ser muito prolongados especialmente com electrolito tranquilo.
- d) A homotetia é restrita.
- e) A comparação entre diversos banhos quanto ao efeito polarizante deve ser feita com cuidado especialmente quando se usem métodos que utilizem apenas uma parte restrita da superfície catódica.

Por todas estas razões é pois aconselhável verificar, ou seja, determinar em cada caso as «constantes» da equação.

2.3 — Métodos experimentais de obtenção dos constantes da equação

Como é de prever, a determinação dos constantes tem de ser realizada experimentalmente.

Podem-se utilizar vários métodos que omitimos para não alongar estas notas; como é evidente deve-se procurar reduzir as causas de erro que os influenciam.

Apesar das dificuldades que o uso desta célula implica, ela é útil em muitos casos, evidentemente naqueles em que se procure resolver rapidamente um problema por via experimental. As tentativas que evita e portanto o tempo que economiza «absolvem-na» de tanto empirismo.

Damos a seguir um exemplo em que a célula presta bom auxílio.

BREVES APONTAMENTOS SOBRE A ELECTRODEPOSIÇÃO DE CAMADAS DE «NÍQUEL NEGRO» COM PROPRIEDADES ÓPTICAS SELECTIVAS ⁽¹⁾

Por JORGE DIAS
M. Q. MAIA DE LOUREIRO
Do Curso de Química de 1962-63

Desde há muito que as camadas de negro de níquel, realizadas por electrodeposição, são utilizadas para aplicações diversas todas porém com idêntica finalidade: obtenção de superfícies negras não reflectoras. Recentemente estudos feitos por H. Tabor e outros (6) durante o período de 1955-63, vieram mostrar que tais camadas, quando muito finas e associadas a uma base metálica conveniente, possuem propriedades ópticas extremamente importantes, entre elas a de se comportarem praticamente como um verdadeiro «corpo negro» em relação a uma determinada zona de comprimentos de onda da radiação electromagnética, permitindo que essas camadas sejam utilizáveis para fins específicos.

A principal finalidade daquelas investigações consistiu na obtenção de superfícies aptas a comportarem-se como colectores solares, os quais, por definição, servem para converter a energia solar em energia térmica por absorção da radiação incidente conseguida à custa da selectividade que essas superfícies apresentam às diversas radiações. Assim, um bom colector solar deve ser altamente absorvente das radiações da zona visível do espectro e altamente reflector para o infravermelho pois que a absorção do espectro visível nestas camadas se dá acompanhada do fenómeno de interferência total, com extinção da luz, as ondas luminosas absorvidas mudando a sua frequência para a zona do infravermelho longínquo. Por outras palavras as superfícies convenientes para um colector solar devem ser

altamente selectivas, com elevada absorptância para os comprimentos de onda correspondentes ao espectro visível, especialmente na banda do verde (maior energia por unidade de comprimento de onda) e baixa emitância (ou elevado poder reflector) para os grandes comprimentos de onda.

Os colectores solares comportam-se pois como filtros ópticos para determinadas radiações.

Uma das superfícies mais intensamente estudadas por aqueles autores, obedecendo às condições necessárias àquele fim, foi a superfície obtida por electrodeposição duma película de «negro de níquel» sobre uma boa base reflectora. Esta película obedece aos requisitos necessários, isto é, tem um índice de refração suficientemente diverso do do ar e tal que se apresenta transparente à radiação incidente e garante uma elevada absorção da radiação visível por interferência total, e uma reflexão perfeita da radiação infravermelha por parte do metal-base que, para o efeito, deve ser, em princípio, perfeitamente polida.

Estas camadas formam-se por electrodeposição e, como é natural esperar, dada a composição do «banho» de electrólise, a espessura e constituição respectiva, variam com as densidades de corrente e o tempo de electrólise. A sua estrutura é bastante complexa, mas é certamente esta complexidade a responsável pelas propriedades curiosas que possuem. De facto, Tabor e colaboradores verificaram experimentalmente, medindo algumas das constantes ópticas interes-

(1) Ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil, donde têm partido tantas e honrosas iniciativas, coube ainda também esta, a de ter dado início ao estudo da Energia Solar cuja aplicação parece deva estar altamente indicada no nosso País.

O «reflexo» deste assunto foi trazido até ao Laboratório de Electroquímica do I.S.T. pelo Aluno Jorge Dias que então trabalhava no LNEC como tarefeiro: foi por este Aluno ter manifestado grande interesse em se ocupar das questões relacionadas com a obtenção das camadas de «níquel negro» que o estudo destas passou a constituir parte dum trabalho experimental da Cad. de Lab. III (Ano lectivo 1963).

sando a selectividade, que estas são função da composição e da espessura das camadas; isto é muito importante pois se torna então possível aproveitá-las para preparar *filtros ópticos com propriedades pre-determinadas*, o que permite estender o domínio de aplicações destas camadas a outros fins diversos.

A par destas observações foi realizada a análise matemática do problema, como apoio aos factos experimentais, visando quer a interpretação dos factos observados quer a determinação dos factores de que depende a selectividade. Esta análise mostrou precisamente que a utilização duma camada simples, de estrutura uniforme impõe severas limitações nas propriedades ópticas da superfície, nomeadamente o índice de refração, espessura da película, a fim de obter a interferência total (blooming), enquanto que a utilização de camadas duplas permite uma infinidade de combinações permitindo o «blooming».

Mas as qualidades duma superfície selectiva não dependem apenas da película de negro de níquel, como também das propriedades ópticas do metal de base. Como é evidente, este deve apresentar uma baixa emissividade na zona dos infravermelhos.

Uma superfície destinada a colector solar deve porém ainda ser estável durante o aquecimento prolongado e ser resistente aos agentes atmosféricos. Como as camadas absorventes depositadas sobre um metal de base são pouco espessas, o negro de níquel é depositado com espessuras da ordem de 100 a 250 Å, não podem proteger o metal contra a corrosão atmosférica, pelo que, na escolha deste, se deve atender também a este facto.

1—As camadas de «níquel negro» como superfícies selectivas

Com estas camadas conseguiram os autores citados obter absorptâncias de 0,91 a 0,94 e emittâncias de 0,06 a 0,18 e menos ainda com películas duplas, propriedades estas que os tornam muito convenientes para poderem ser utilizados nos colectores solares. Actualmente encontram-se aplicados em larga escala nos aquecedores de água.

As camadas de «níquel negro» são obtidas por electrodeposição sobre superfície adequada, a partir dum electrólito contendo iões de níquel,

zincó, amónio e tiocianato, donde resulta que, na composição daquelas, entram Ni, Zn e S, além dos óxidos e hidróxidos dos metais.

No gráfico da fig. 5 estão indicadas as percentagens dos principais constituintes que entram na composição das camadas em função do

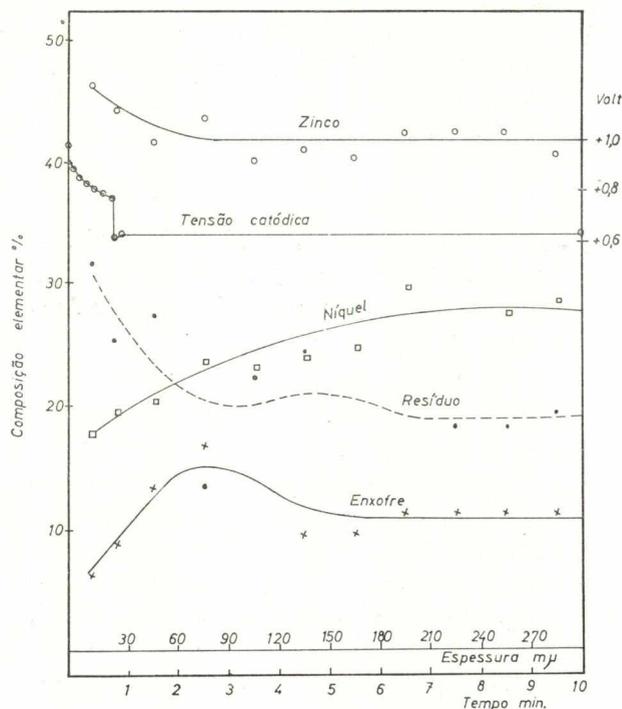


Fig. 5 — Composição elemental duma camada de «níquel negro» em função de tempo de electrólise e da espessura, segundo os gráficos de H. Tabor

Densidade de corrente 0,75 mA/cm²

Metal de base: prata depositada sobre vidro

tempo de electrólise e correspondentes a uma dada intensidade de corrente. No mesmo gráfico ainda está também representada a curva da evolução da tensão catódica em função do tempo. A forma desta curva sugere que a composição deva variar rapidamente no início da electrólise. As curvas das % mostram também que a variação dos teores de zinco e de enxofre é praticamente constante ao fim de certo tempo (dependente da densidade de corrente) durante o qual a % de níquel continua ainda a crescer. Isto mostra, portanto, que as camadas não são uniformes em profundidade.

Aliás a heterogeneidade é vantajosa e por isso é ainda provocada. Tabor e colaboradores prepararam também camadas duplas e triplas (com outro metal interposto), sendo as primeiras obti-

das à custa do emprego de dois valores da densidade de corrente diferentes.

Noutros gráficos, igualmente publicados nas memórias originais, estabeleceram aqueles autores relações entre as propriedades ópticas dos diversos tipos de camadas e as espessuras respectivas, etc.

Resulta pois daqui que, sob o ponto de vista de obtenção destas camadas, o problema a considerar é conseguir a sua realização com as propriedades desejadas, atendendo aos factores de electrólise.

2 — Parte experimental. Tentativa de obtenção de superfícies monocromáticas de níquel negro com um máximo de selectividade

Pelas razões apontadas interessa obter interferências de luz no comprimento de onda do verde. Isto consegue-se usando camadas com determinada espessura a qual pode ser calculada por processos matemáticos. Mas já porque o fim que nós propunhamos era muito modesto e de modo algum consistia na verificação duma teoria, já porque aqueles processos são complexos e nem os podemos ler com pormenor, o que se nos impôs foi seguir um método experimental que nos permitisse escolher as condições necessárias à obtenção duma espessura tal que dê franjas de interferência no verde. Vai adiante indicado o método de que nos servimos para o conseguir.

Em virtude do número de factores que influenciam todas as deposições metálicas e dado ainda a necessidade de preparar superfícies utilizando uma gama apertada de espessuras, o que obriga a trabalhar dentro de apertadas condições operatórias, convém reduzir o mais possível o número de ensaios de tentativa. Impunha-se portanto o uso da célula de Hull-Rousselot para uma primeira aproximação de resultados, isto é, para uma primeira escolha.

A prática mostrou-nos ser a sua utilização excelente para o fim que nos propunhamos atingir pois o cátodo da célula de H.R. constitui, neste caso, algo de semelhante a um «écran spectral» onde se projectam, para uma dada intensidade total atravessando a cuva, uma gama vasta de **zonas de absorção**.

O método é extremamente sensível pois a peculiar distribuição da corrente ao longo do cátodo per-

mite, pelas razões anteriormente expostas, variar à vontade a largura das faixas da superfície catódica correspondentes a determinada espessura média ou seja a dada banda de absorção correspondente a determinado comprimento de onda: basta para tanto actuar sobre a intensidade total.

Procedendo deste modo foi-nos pois possível seleccionar uma zona de densidades de corrente que nos pareceu conveniente tendo em seguida procedido à deposição.

Como é evidente, impõe-se o conhecimento da lei de repartição da densidade de corrente no cátodo da célula de H-R pelo que se tornou necessário determinar as constantes *a* e *b* da respectiva equação, o que no caso da deposição considerada não levanta problemas de maior pois a intensidade total usada é sempre baixa.

Para esta determinação usou-se o método da «sonda».

Como o nosso estudo incidiu unicamente sobre a fixação da camada de níquel negro sobre uma base de cobre polido e posteriormente recoberto com uma camada brilhante de níquel metálico, houve que começar por preparar este abstracto da deposição do níquel negro.

As condições operatórias foram as seguintes:

— Niquelagem brilhante dos cátodos de cobre

Aproveitámos a oportunidade para também estudar as possibilidades dum «banho» recentemente publicado, (6), tendo por base os pirofosfatos, o qual oferece algumas vantagens.

Composição	{	Pirofosfato de níquel (II)	155,4 g l
		Pirofosfato de potássio	70,0 »
		Citrato de amónio	33,3 »
		Cloreto de potássio	6,0 »

$$\theta = 50^{\circ}\text{C}$$

$$\text{pH} = 9,5 \text{ (electrodo de vidro)}$$

$$i/S \text{ (cat)} = 2 \text{ A / dm}^2$$

Ao banho não se adicionou qualquer agente tensoactivo pelo que a codeposição do hidrogénio é apreciável, apesar do alto pH; contudo não houve «pitting» mas nas electrólises mais prolongadas esboçou-se a tendência para um aspecto da superfície levemente «mate», o que se conseguiu combater usando agitação mecânica.

Esta niquelagem entende-se, como é evidente, realizada com todos os habituais cuidados de pretratamento do metal de base que não interessa mencionar.

Quanto às propriedades reflectoras das chapas de pois de niqueladas eram perfeitamente convenientes:

o valor obtido para a respectiva emitância, determinada na LNEC foi

$$\epsilon = 0,06$$

e está de acordo com os valores encontrados na literatura.

— Deposição do «nível negro». Ensaio com a célula de Hull-Rousselot

a) Composição do banho de «níquelagem negra» (1)

Sulfato de níquel (II) hexahidratado . .	40 g/l
Sulfato de amónio	20 »
Tiocianato de amónio	14 »
Sulfato de zinco heptahidratado . . .	8 »
pH (electrodo de vidro) . .	5,6 »

A temperatura bem como a densidade de corrente foram diversas antes de assentar a deposição definitiva.

b) Determinação das constantes da equação de Hull; método da sonda

Consiste este método em medir a densidade de corrente em diversas regiões duma «banda útil» do cátodo convenientemente escolhida (fig. 6) utilizando uma pequena chapa do mesmo metal do cátodo, com área rigorosamente conhecida e que realiza, de modo prático, o análogo eléctrico daquela banda catódica. Isto consegue-se recobrando a sonda, à qual se

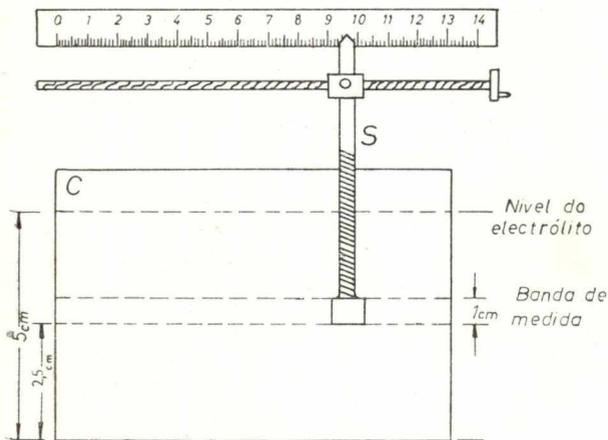


Fig. 6 — Representação esquemática do dispositivo mecânico e da posição da «sonda» para a determinação das constantes

C — Cátodo S — Sonda protegida com verniz

dá geralmente a forma dum quadrado ou dum rectângulo (de preferência), com um verniz bom isolante eléctrico, numa das faces e nas arestas, encostando-a depois ao cátodo de modo a este ficar em contacto

(1) Composição usada por Tabor e colaboradores.

com a face protegida; são ambos ligados electricamente em paralelo e portanto quando da passagem da corrente a sonda fica ao mesmo potencial do cátodo, recebendo então a mesma densidade de corrente que a zona catódica, que ela oculta, receberia na sua ausência.

No circuito da sonda introduz-se um miliamperímetro, preferivelmente com muito baixa resistência e um interruptor de modo a que a corrente só atravessasse o aparelho no momento das leituras.

A sonda é deslocada ao longo do cátodo, em toda a largura deste, segundo certas cotas arbitrariamente escolhidas, mas rigorosamente referenciadas (convém dispositivo mecânico adequado) e a corrente medida no mili para cada cota x considerada, contada a partir da origem (aresta do cátodo mais próxima do anodo).

A representação gráfica destes valores, em papel semilogarítmico, conduz a uma curva com um (ou mais) troço rectilíneo cuja inclinação permite calcular as constantes a e b correspondentes.

Note-se que a cada deslocamento, deve corresponder determinado tempo de estabilização das leituras do mili. Esta é geralmente rápida às baixas densidades de corrente mas difícil nas zonas das altas densidades especialmente devido à descarga do hidrogénio que sempre se faz sentir nessa região.

Assim pode-se, um tanto arbitrariamente, fixar o tempo de espera em 1 a 2 min.; o ensaio não se deve prolongar para além de 20 a 30 min. pois dado o reduzido volume da cuba, os efeitos convectivos podem ter apreciável influência em certos casos.

Nos nossos ensaios usámos uma cuba do tipo HR com as dimensões indicadas por Rousselot (4), feita de vidro acrílico. Realizámos diversos ensaios fazendo variar os seguintes factores: temperatura, intensidade total e tempo de electrólise; quando se conseguiu obter uma banda verde, situada numa região do cátodo afastada da zona das altas densidades e portanto onde a variação da espessura catódica não é tão rápida, fixámos-nos nessas condições operatórias:

- $I_{total} = 20 \text{ mA}$
- $\theta \text{ ambiente} \approx 19^\circ \text{C}$
- Sem agitação mecânica
- Anodo de Ni puro Ni $\approx 99,95 \%$

e com elas determinámos os valores de a e de b tendo encontrado

$$a = 0,0238$$

$$b = 0,0151$$

Em face da chapa catódica obtida, a zona, que nos pareceu mais utilizável correspondia à seguinte banda de densidades:

$$0,04 \text{ A/dm}^2 < i_s < 0,05 \text{ A/dm}^2$$

podendo usar-se ainda densidades menores, pois se continuam ainda a obter zonas de cor uniforme sem libertação de hidrogénio.

Como conclusão, podemos considerar como con-

venientes os valores $< 0,05 \text{ A/dm}^2$ mas relativamente próximo dos limites indicados.

Torna-se agora necessário proceder à deposição definitiva, usando formas geométricas posições relativas cuba e eléctrodos, de modo a obter uma reparação primária da corrente mais uniforme.

Passamos então a usar o mesmo electrólito à mesma temperatura numa cuba rectangular com $\sim 1,5 \text{ l}$ de capacidade onde os eléctrodos, planos, foram totalmente imersos com as faces paralelas.

Ora o objectivo fundamental consiste em obter uma superfície monocromática com um máximo de selectividade na zona do verde. Como atrás se disse, a espessura desta camada pode ser obtida por via teórica mas, prosseguindo num método experimental, aproveitamos uma propriedade curiosa destas camadas, e notámos, durante a realização das experiências anteriores, e como, aliás, se conclui da teoria das interferências, que aumentando monòtonamente a espessura da película de negro de níquel, as franjas de interferência vão variando sinusoidalmente no tempo. É assim possível obter diversos «tipos» de verde de que aliás só uma medida das propriedades ópticas nos poderá indicar qual delas terá a máxima selectividade.

Trabalhamos nas seguintes condições experimentais (condições idênticas).

$S = 29 \text{ cm}^2$; $i = 0,0014 \text{ A}$; $t = 9 \text{ min}$; $\theta = \text{ambiente}$; leve agitação obtendo assim um depósito cuja região central se apresentava com cor uniforme, muito semelhante à duma chapa existente no LNEC, vinda de Israel, mas não nos foi possível, por diversas razões determinar as características ópticas respectivas.

Deparamos-nos várias dificuldades nesta electrodeposição.

Uma das exigências é a uniformidade da repartição da corrente, dada a influência da espessura sobre o monocromatismo. Trata-se neste caso essencialmente da repartição primária e portanto no que diz respeito

à posição dos electrodos. Como estes tem a forma plana é de aconselhar a protecção dos bordos do cátodo a fim de evitar o normal adensamento da corrente nos bordos dos condutores imersos um electrólito.

Outra dificuldade diz respeito ao anodo, cuja tendência para a passivação é manifesta mesmo às baixas densidades de corrente. Ao fim de pouco tempo de electrólise recobre-se duma película negra, possivelmente S_2Ni e a passividade é completa. Aconselha-se a fim de evitar este efeito, usando electrodos duplos de carbono e níquel.

Não nos foi possível prosseguir estes ensaios que, evidentemente, careciam quer de mais intensivo trabalho experimental quer especialmente do apoio de resultados quantitativos e teóricos.

Deixamos porém aqui este ligeiro apontamento julgando que poderá eventualmente ser útil.

BIBLIOGRAFIA

- (1) — Ch. Kasper — Trans. Elect. Soc. Vol. 77 — 353, 365 (1940). Vol. 78 — 131, 147 (1940).
- (2) — Carl Wagner — J. Elect. Soc. Vol. 98, 116, 1951.
- (3) — O. Hull — Proc. Am. Electroplater's Soc. Vol. 27, 52, 1939.
- (4) — R. Rousselot — Repartition du Potentiel et du Courant dans les Electrolytes.
- (5) — H. Tabor — «Research on optics of selective surfaces» (Final Report).
The Nat. Phys. Lab. of Israel 1963.
— H. Tabor — Bull. Reas. Council of Israel — Vol. 5C — 5 (1955).
— H. Tabor — United Nat. Conf. of new Sources of energy — Rome 1959.
- (6) — S. K. Paniktar e Rame Char — J. Elect. Soc. — Vol. 106, 494 (1959).