



M 2016

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

PRATEAÇÃO DE ARTIGOS DE OURIVESARIA

SARA CRISTINA DA COSTA E SILVA FERREIRA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Agradecimentos

Este espaço é dedicado àqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para que esta tese fosse realizada, às quais gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento e profundo reconhecimento.

Ao Prof. Doutor José Inácio Martins, pela disponibilidade manifestada para orientar este trabalho, pela revisão crítica do texto, pelos pertinentes comentários, esclarecimentos, opiniões e sugestões, pela cedência e indicação de alguma bibliografia relevante para a temática, pelos oportunos conselhos, pela confiança que sempre me concedeu e pelo interesse evidenciado.

À Eng.^a Carla Louro, pelo profissionalismo, pela sincera amizade, pelo apoio e pela total disponibilidade que sempre revelou para comigo, foi determinante na elaboração desta Tese.

Ao Eng.^o Francisco Martins da Silva, pelo apoio e incentivo para a realização desta tese.

Aos meus pais, por sempre me incentivarem perante os desafios, a fazer mais e melhor, um enorme obrigada por acreditarem sempre em mim e por todos os ensinamentos de vida.

Ao Luís, por todo apoio, paciência e disponibilidade para que conseguisse levar mais esta etapa a Bom Porto.

Os meus filhos, por todo o tempo que prescindiram da minha presença e pelo apoio e carinho.

A Todos aqueles que de alguma forma me prestaram apoio e me deram força.

Obrigada por tudo!

Resumo

Esta tese sintetiza as valências adquiridas pela autora no âmbito profissional, e que lhe permitem exercer funções de responsabilidade na secção de prateação da FERREIRA MARQUES & IRMÃO S.A - TOPÁZIO.

Após a apresentação da empresa, abordaram-se os princípios teóricos da eletrólise para suporte do modo de condução das operações de galvanoplastia. De seguida descreve-se o fluxograma da prateação de artigos de ourivesaria, e onde se enquadra as funções desempenhadas pela autora como responsável.

Uma linha de deposição de prata sobre alumínio é apresentada na sequência de trabalho de investigação aplicada, desenvolvido no seio da empresa. Esta diversificação de produto foi consubstanciada com uma avaliação económica para talheres, comparativamente ao metal base alpaca, mostrando haver uma redução de custos de preparação de cerca de 66%.

Esta nova perspetiva de produto visa o mercado da aeronáutica, pela sua maior leveza associada ao acabamento nobre em prata.

Palavras-chave: Empresa, prateação, alumínio

Abstract

This thesis synthetizes all the experience acquired by the author in a professional sphere which allows her to exercise a responsible position in the TOPÁZIO's silver section.

After the presentation of the company, it approaches the theoretical principles of electrolysis to driving mode supporting the electroplating operations. Then describes the flowsheet of silver-jewelery, and which fits the functions performed by the author.

An aluminum deposition on silver line is shown, in sequence of research work developed in the company. This product diversification has been embodied with an economic assessment for cutlery compared to the base metal alpaca, being there a preparation cost reduction of about 66%.

This new product is aimed at prospective aerospace market, for its lightness associated with noble silver finish.

Keywords: Company, silver plated, aluminum

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Quinta-feira, 28 de janeiro de 2016

(Sara Cristina da Costa e Silva Ferreira)

Índice

1	A Empresa	1
1.1	Breve historial	1
1.2	Caracterização da atividade comercial	3
1.3	Organigrama da empresa	3
1.4	Organigrama da direção industrial.....	4
1.5	Produção.....	5
2	Eletrodeposição	7
2.1	Preparação de superfície para a eletrodeposição	7
2.1.1	Polimento.....	7
2.1.2	Limpeza e desengorduramento	7
2.1.3	Ativação de metais	8
2.2	Fundamentos da eletrodeposição	8
2.2.1	Eletrólise	8
2.2.2	Transporte de massa na célula eletroquímica	12
2.2.3	Polarização dos elétrodos	16
2.2.4	Modo de operar	19
3	Secção de prateação	21
3.1	Preparação de superfície	21
3.2	Banhos de eletrodeposição de prata	22
3.3	Linha de lavagens e neutralização	24
3.4	Linha auxiliar de cobres	25
4	Estudo da prateação de alumínio	26
4.1	O alumínio	26
4.2	Eletrodeposição de prata sobre alumínio	28
4.2.1	Preparação da superfície	28
4.2.2	Eletrodeposição	29
4.3	Investimento na linha de preparação de alumínio	33

5	Conclusões	35
5.1	Perspectivas futuras.....	35
Anexo 1	Controlo dos banhos eletrolíticos.....	37
	DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO TEOR DE CIANETO DE POTÁSSIO.....	37
	DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO TEOR DE PRATA	38
Anexo 2	Resultados Experimentais	40
Anexo 3	Descrição experimental.....	42
Anexo 4	Investimento na prateação de alumínio	44

Índice de figuras

<i>Figura 1 - Divulgação de exposição.....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2 - Organigrama da empresa.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3 - Organigrama da direção industrial</i>	<i>4</i>
<i>Figura 4 - Fluxograma das peças na produção.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 5 - Oficina de Prateação.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 6 - Célula eletroquímica.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 7 - Tensão de decomposição reversível $i = 0$.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 8 - Tensão de decomposição em condição de não reversibilidade, $i \neq 0$.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 9 - Etapas associadas ao fenômeno de eletrodeposição.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 10 - Linha de preparação de superfície.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 11 - Linha de preparação de superfície.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 12 - Banhos de prata cianurados</i>	<i>23</i>
<i>Figura 13 - Fluxograma da linha de banhos de prata cianurados.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 14 - Fluxograma da linha de neutralização e lavagens</i>	<i>24</i>
<i>Figura 15 - Linha de neutralização e lavagens</i>	<i>24</i>
<i>Figura 16 - Linha auxiliar</i>	<i>25</i>
<i>Figura 17 - Representação da linha auxiliar de cobres.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 18 - Montagem laboratorial.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 19 - Fluxograma de prateação de alumínio.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 20 - Provetes de alumínio nas várias fases do processo: A) Alumínio; B) Zincato e níquel químico; C) Camadas de cobre; D) Prata.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 21 - Teste de aderência em alumínio prateado.</i>	<i>33</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1 - Propriedades físicas do alumínio, aço e cobre.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 2 - Composição química da liga 1050 de alumínio</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 3 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com um zincato e níquel químico na preparação da superfície.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 4 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com um zincato na preparação da superfície e cobre eletrolítico antes da prata.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 5 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com duplo zincato e níquel químico na preparação da superfície, e cobre eletrolítico antes da prata.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 6 - Estudo comparativo dos custos de uma colher de mesa produzida em alpaca e em alumínio até à prateação.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 7 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com um zincato e níquel químico na preparação da superfície.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 8 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com um zincato na preparação da superfície e cobre eletrolítico antes da prata.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 9 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com duplo zincato e níquel químico na preparação da superfície e cobre eletrolítico antes da prata.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 10 - Etapas da preparação prévia do alumínio.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 11 - Investimento em equipamento.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 12 - Investimento em produtos para a preparação do alumínio.....</i>	<i>44</i>

Notação e Glossário

A	área	cm^2
C	concentração	mol l^{-1}
C_{ai}	número de equivalentes grama por litro das espécies aniónicas	eq l^{-1}
C_{ci}	número de equivalentes grama por litro das espécies catiónicas	eq l^{-1}
C_i	concentração das espécies i	mol l^{-1}
C_{ox}°	concentração da espécie electroquimicamente ativa na forma oxidada no seio da solução	mol l^{-1}
C_{Red}°	concentração da espécie electroquimicamente ativa na forma reduzida no seio da solução	mol l^{-1}
D	coeficiente de difusão	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	potencial	V
E°	potencial padrão do par redox Red/Ox	V
F	Faraday, carga elétrica de um mole de eletrões	C
G_i	energia livre de ativação da reação anódica ou catódica	J mol^{-1}
i	corrente elétrica	A
i_d	transporte de massa por difusão	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
i_m	transporte de massa por migração	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
i_o	corrente de permuta	A
j	densidade de corrente	A cm^{-2}
$J_i(x)$	fluxo da espécie i à distância x da superfície	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
k	constante de Boltzman	J K^{-1}
L	distância entre os eléctrodos	cm
m	massa da espécie depositada (cátodo) ou formada (ânodo) na interface.	g
M	massa atómica da espécie	g
m_o	coeficiente de transferência de massa para a reação catódica	cm s^{-1}
n	número de eletrões	
P	potência	W
R	constante dos gases perfeitos	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

R_s	resistência da solução	Ω
S	secção dos eléctrodos	cm^2
T	temperatura absoluta	K
t	tempo	s, min
t_j	número de transferência da espécie j	
U	força eletromotriz em circuito fechado, $i \neq 0$	V
U	tensão	V
u_{ai}	mobilidade dos aniões	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
u_{ci}	mobilidade dos catiões	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
U_o	força eletromotriz em circuito aberto, $i = 0$	V
$v(x)$	velocidade	cm s^{-1}
z_i	carga das espécies i	

Letras gregas

e	espessura revestimento	cm
a	coeficiente de transferência de carga	
β	$1 - \alpha$	
γ	condutividade do eletrólito	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
η	sobretensão de eléctrodo	V
η^+_i	sobretensão anódica	
η_{ct}	sobretensão de transferência de carga	V
η^-_i	sobretensão catódica	
η_{mt}	sobretensão de transferência de massa	V
η_{pr}	sobretensão associada a fenómenos precedentes ou subsequentes à transferência de carga	V
ρ	massa específica do metal	g cm^{-3}
φ	potencial de eléctrodo	V

Índices

+	espécie anódica
-	espécie catódica
<i>i</i>	espécie <i>i</i>
<i>j</i>	espécie <i>j</i>
<i>a</i>	anódica
<i>c</i>	catódica

Lista de Siglas

ne	elétrões
Ox	espécie electroquimicamente ativa na forma oxidada
Red	espécie electroquimicamente ativa na forma reduzida

1 A Empresa

1.1 Breve historial

A Topázio é propriedade da Ferreira Marques & Irmão SA, uma empresa com tradição na arte de trabalhar o ouro e a prata, fundada em 1874 na histórica cidade do Porto, por Manuel José Ferreira Marques. Pelas suas próprias mãos iniciou a arte de ourives pela fundição de um fio de ouro, numa pequena oficina de ourives no rés-do-chão do prédio em que habitava com a sua mulher e dois filhos, em Campanhã, Porto.

Aproveitando todo o conhecimento no trabalho manual adquirido pelo desenvolvimento de peças de ouro, a Topázio começou a trabalhar as primeiras peças de prata na década de 20. Mas só na década de 30 é que se procedeu ao registo de peças exclusivas, tanto de ouro como de prata.

Em 1934 é criada a marca Topázio como forma de apresentar os novos desenhos da empresa e de modernizar os processos de produção, mas foram as filigranas que mereceram especial atenção. Apesar de serem desenhos clássicos, alguns já com dezenas de anos, esta categoria de produtos empurrou a marca Topázio para a fama.

A partir da década de 60 inicia a sua vertente exportadora, com especial relevo para os artefactos de prata de mesa e decoração, tendo como destinatário principal a Alemanha.

Ainda neste período deixa de produzir os talheres em Prata pelo processo de fundição e passa a produzi-los pelo sistema mecânico. Para o efeito adquire equipamento cuja utilização plena só seria viável com a produção complementar de outros artefactos, neste contexto deriva a sua atividade para o sector de cutelarias de aço e alpaca. Ainda e pelas mesmas razões, inicia a produção de casquinha que são artefactos de latão com revestimento em prata por eletrodeposição.

Todo este desenvolvimento implicou, obviamente, a necessidade de maior espaço e remodelação dos seus processos laborais. Daí que no início dos anos 70 tenha transferido as suas instalações da cidade do Porto, para uma unidade fabril que para o efeito, construiu em Valbom, Gondomar.

Hoje, mantendo o mesmo objeto social e a natureza de uma sociedade anónima, é detentora de uma unidade fabril localizada na Rua Capela da Lagoa n.º 463, na freguesia de Valbom, concelho de Gondomar, com 9700 m² de área ativa coberta, com mais de 100 colaboradores.

Neste momento a TOPÁZIO destina 40% da sua produção à exportação, tendo como principais destinos, Itália, Reino Unido, República Checa, Alemanha, Marrocos e Estados Unidos, e estando empenhados em implementar a marca em mercados como Canadá, Angola, Médio Oriente, América Latina, e China, entre outros lugares no mundo. O mercado nacional absorve os restantes 60% da produção.

As peças Topázio são sinónimo de bom gosto e tradição, sendo um bastião da marca um pouco por todo o mundo, visto que é a marca de eleição do Ministério dos Negócios Estrangeiros, estando presente em todas as embaixadas de Portugal. Também a nível nacional a Topázio deixa o seu cunho uma vez que integra o Protocolo de Estado em todas as receções oficiais.

Quase a celebrar o século e meio de atividade ininterrupta sempre na liderança do sector, a TOPÁZIO desafia todos os códigos da atualidade, afirmando-se pela qualidade e pelo domínio de todas as mais-valias que lhe garantem um lugar de destaque a nível mundial no segmento em que se insere.

Para marcar presença no sector não esquece a sua divulgação em eventos de grande destaque, é exemplo disso, a comemoração dos seus 140 anos, com a coleção "Topázio - 140 anos de Prata". Um conjunto de obras originais, com assinatura de vários talentos de renome nacional e internacional. Todas as peças foram expostas no recém-inaugurado Museu da Misericórdia do Porto até ao dia 4 de janeiro de 2016, Figura 1.



Figura 1 - Divulgação de exposição

1.2 Caracterização da atividade comercial

A FERREIRA MARQUES & IRMÃO, S.A. mais conhecida pela sua marca TOPÁZIO, dedica-se ao fabrico e comércio de artigos de ourivesaria e cutelaria, sendo a maior empresa nacional do sector.

A sua atividade poder-se-á distribuir pelas seguintes subáreas inerentes à produção e/ou comercialização dos seguintes produtos:

- Artefactos de:
 - Prata
 - Prata de uso pessoal
 - Casquinhas
 - Joalharia

- Cutelarias de:
 - Prata
 - Alpaca
 - Aço

Cerca de 40% da sua produção é destinada ao mercado externo, sendo responsável, segundo os dados do Banco de Portugal, por mais de 50% das exportações do sector.

Os seus principais mercados externos são os Estados Unidos, e a União Europeia, onde a empresa possui uma presença em mercados tão exigentes como o Italiano, Inglês, Alemão e França, onde possui alguns dos seus mais importantes clientes.

1.3 Organigrama da empresa

A empresa encontra-se organizada pelas cinco grandes funções - Administrativo Financeira, Marketing, Comercial, Industrial, Sistemas de Informação, Recursos Humanos e Logística, tendo como corpo dirigente uma Administração, conforme o organigrama seguinte, Figura 2:

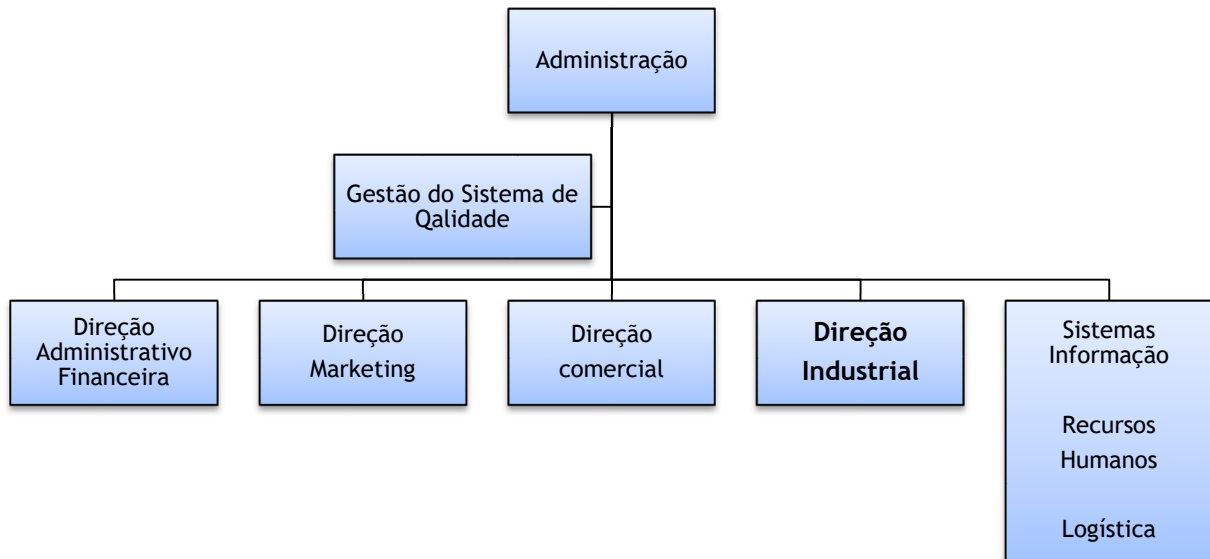


Figura 2 - Organograma da empresa

1.4 Organograma da direção industrial

O presente trabalho está sob a direção industrial, cujo objetivo é, planejar, acompanhar e coordenar os recursos e infraestruturas necessárias ao planejamento, produção e controle dos produtos, de modo a maximizar a produtividade, assegurando os requisitos do produto. O organograma é apresentado na Figura 3.

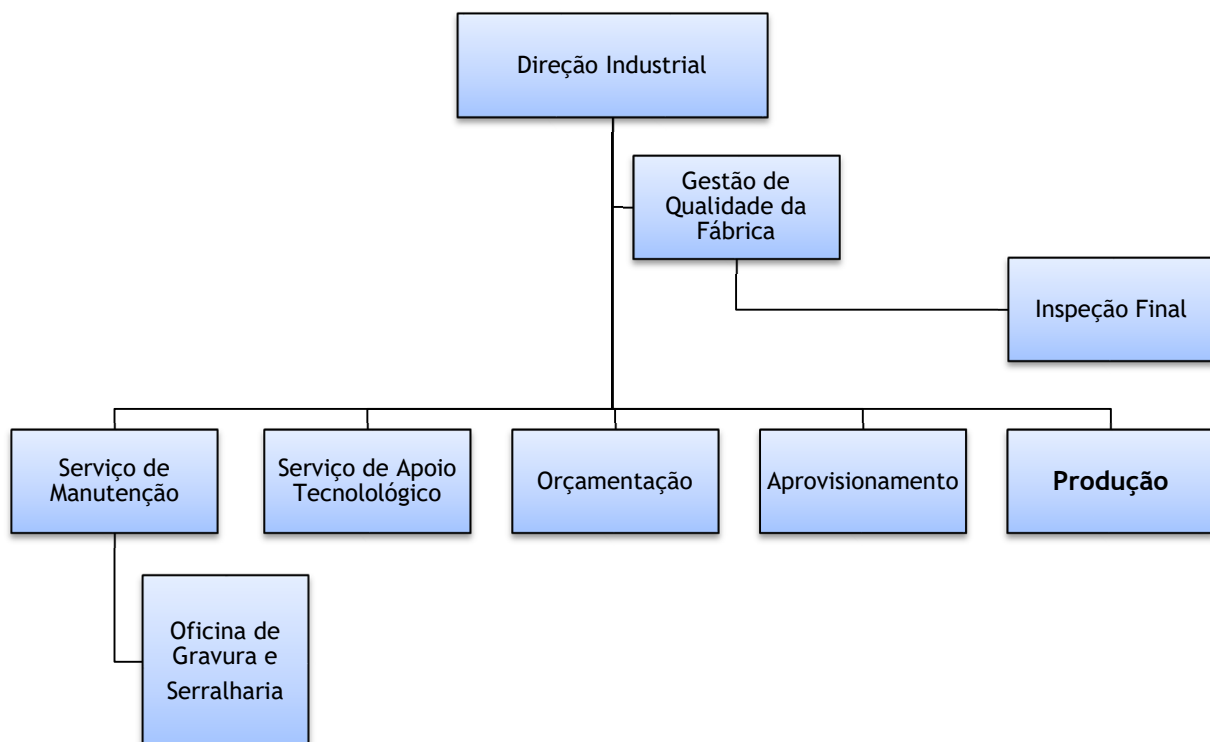


Figura 3 - Organograma da direção industrial

1.5 Produção

É na produção que se encontra inserida a seção de prateação de artefactos e cutelaria. Todas as peças produzidas na TOPÁZIO passam pela prateação para ser aplicado um revestimento de prata por eletrodeposição. As peças seguem o fluxograma de produção apresentado na Figura 4.

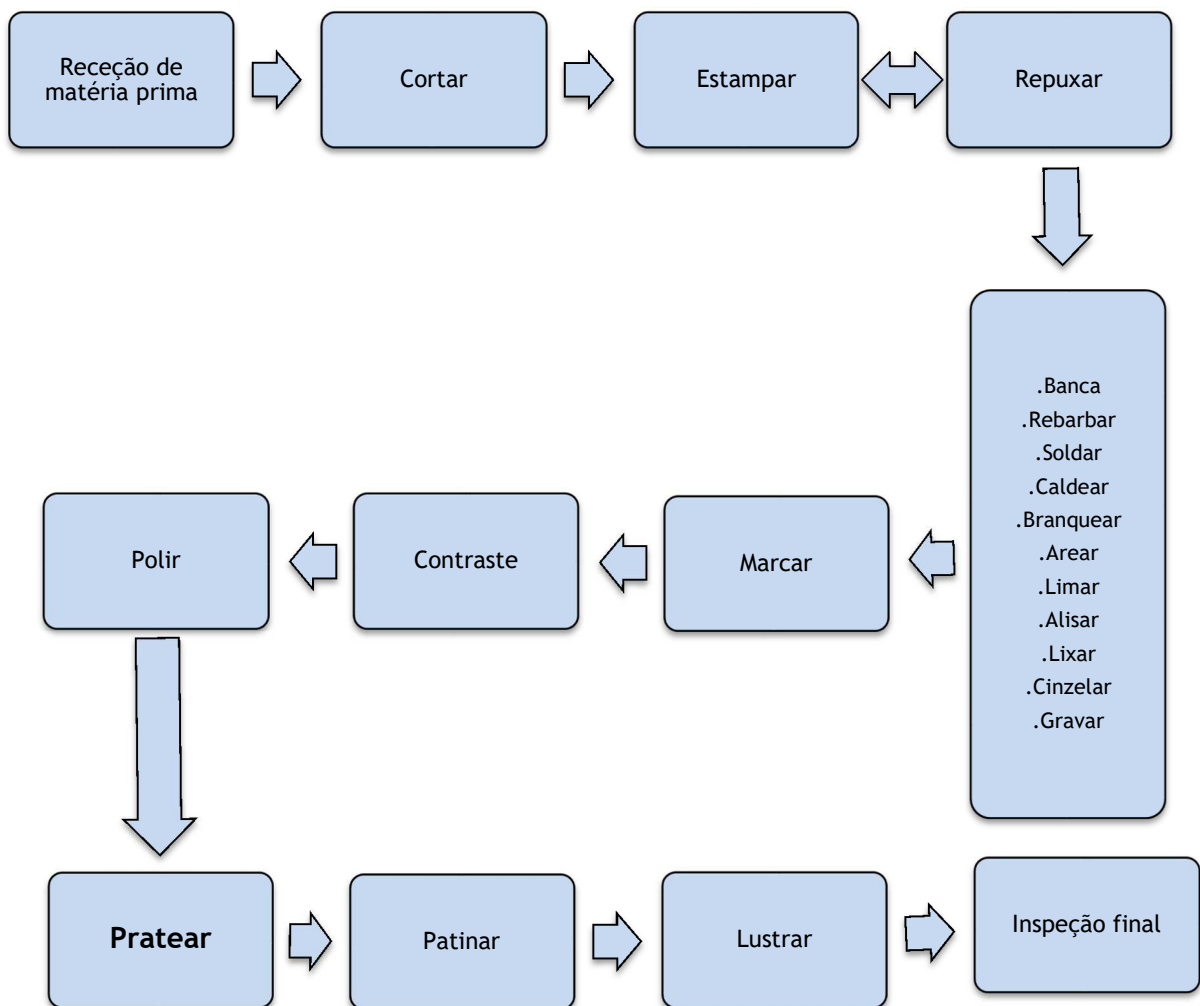


Figura 4 - Fluxograma das peças na produção

O presente trabalho é desenvolvido na Oficina Prateação, Figura 5.



Figura 5 - Oficina de Prateação

2 Eletrodeposição

2.1 Preparação de superfície para a eletrodeposição

É hoje um dado adquirido que uma correta preparação de superfície do metal base constitui um passo fundamental e indispensável para a obtenção de um depósito eletrolítico de qualidade, atendendo a que a aderência é um parâmetro primordial.

Não é possível definir um método universal de preparação, uma vez que ele depende do metal base e do tipo de impurezas depositadas na sua superfície. A primeira parte da questão condiciona desde logo o tipo de meio a utilizar, i.e., básico ou ácido. A segunda parte prende-se com o estado da superfície metálica por inerência do seu processo de fabrico. O mais corrente é a presença de gordura, e óxidos metálicos produzidos por interação com o meio ambiente.

2.1.1 Polimento

O polimento das peças, por meio de abrasivos colocados em discos rotativos de pano ou sisal, visa obter uma superfície o mais uniforme possível para se obterem revestimentos brilhantes. As peças no decurso de operações de repuxagem, estampagem e soldadura produzem superfícies ásperas ou rugosas.

Esta operação processa-se normalmente em duas etapas: 1) Uma primeira regularização com material abrasivo de grão grosso; 2) Lustragem com material abrasivo de grão mais fino.

Para que o polimento de metais seja feito adequadamente através das escovas de polir, é necessário a utilização de pastas de polir (sabão de polimento) adequadas. O polimento de metais necessita de uma pasta abrasiva para que seja possível retirar todos os riscos do metal.

2.1.2 Limpeza e desengorduramento

Tem por finalidade eliminar as gorduras existentes na superfície responsáveis pela falta de aderência dos revestimentos. A pasta de abrasivo visível a olho nu é removida manualmente por meio de panos de flanela, enquanto a entranhada na superfície exige a utilização de um tratamento químico - desengorduramento.

Atendendo a tratarem-se de artefactos de ornamentação revestidos com um metal nobre opera-se com três sistemas de desengorduramento em série. O primeiro, desengorduramento químico, utiliza soluções de sais alcalinas (hidróxidos, carbonatos, silicatos, trifosfatos, boratos,

pirofosfatos) com tensoativos a temperaturas compreendidas entre os 60 e 80°C. A eliminação da gordura vegetal ou animal processa-se por uma simples reação de esterificação, sendo que os tensoativos exercem uma ação emulsionante na solução. O segundo, desengorduramento por ultra-sons em meio alcalino, visa essencialmente a remoção de gorduras minerais provenientes das operações de deformação mecânica impostas às peças. A cavitação gerada pelos ultra-sons desagrega a gordura mineral, e mesmo aquela não mineral remanescente em áreas de difícil acesso do banho. O terceiro sistema, desengorduramento eletrolítico, processa-se também em meio alcalino, mas com a particularidade das peças estarem sob corrente elétrica num ciclo reversível de polarização anódica e catódica. No ciclo anódico (30-60 s) a eliminação, da gordura processa-se por deslocamento do metal base (micro-corrosão), e no ciclo catódico (1-2 min) mecanicamente por ação do hidrogénio libertado na superfície.

2.1.3 Ativação de metais

A ativação é uma etapa do fluxograma onde se pretende manter ativa a superfície da peça, i.e., impedi-la de sofrer uma oxidação enquanto aguarda por ser introduzida na operação de eletrodeposição. A composição destes banhos depende do metal base e também da composição da solução a jusante. Esta solução não pode ser demasiado agressiva para não criar uma rugosidade que torne obsoleto a prévia operação de polimento, e se possível ser compatível com a solução de eletrodeposição para que o material possa de imediato nela ser introduzido sem necessitar de prévia lavagem.

2.2 Fundamentos da eletrodeposição

2.2.1 Eletrólise

A eletrodeposição consiste num processo de revestimento metálico baseado nas reações químicas que têm lugar nas interfaces sólido-líquido por via de uma corrente fornecida ao sistema por um gerador, Figura 6. Este sistema é denominado de célula ou pilha eletroquímica, e os elétrodos são as interfaces onde ocorrem as transferências de cargas.

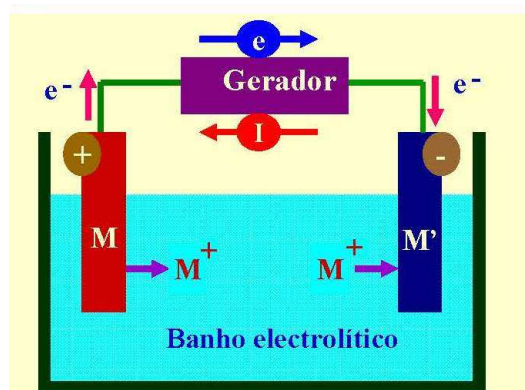


Figura 6 - Célula eletroquímica.

A transferência de cargas positivas da interface para a solução ocorre no compartimento anódico - reação de oxidação, enquanto na outra interface se tem um fenômeno inverso, i.e., uma transferência de carga positiva da solução para o eletrodo, compartimento catódico - reação catódica.

A partir do momento que se fornece energia ao sistema, i.e., quando uma quantidade de corrente atravessa uma interface a mesma polariza para um valor de potencial φ_i diferente do correspondente ao estado inicial, $\varphi_{i=0}$. A diferença entre estes dois valores é denominada de sobretensão e simboliza-se pela letra grega η :

$$\eta = |\varphi_i - \varphi_{i=0}| \quad (2.1)$$

Em condições de reversibilidade dos fenômenos, a sobretensão de decomposição corresponde à força eletromotriz, U_o , necessária para se impor a decomposição eletrolítica.

$$U_o = \varphi_{i=0}^+ - \varphi_{i=0}^- \quad (2.2)$$

Os potenciais de eletrodo reversíveis para uma reação redox são definidos pela equação de Nernst:



$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Red)}{(Ox)} \quad (2.4)$$

onde, E^o é o potencial padrão do par redox Red/Ox (V), R a constante dos gases perfeitos ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura absoluta (K), (Red) a atividade da espécie electroquimicamente ativa na forma reduzida, (Ox) a atividade da espécie electroquimicamente ativa na forma oxidada, e n o número de eletrões postos em jogo.

Uma visualização esquemática da sobretensão nas interfaces catódica e anódica é apresentada na Figura 7.

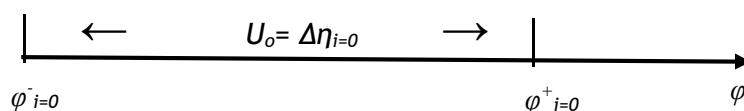


Figura 7 - Tensão de decomposição reversível $i = 0$.

Em condições de não equilíbrio a potência debitada pelo gerador será dada pela seguinte expressão:

$$P = U \cdot i \quad (2.5)$$

Nas interfaces tem-se agora a seguinte situação, Figura 8.

- Ânodo:

- O potencial $\varphi_{i=0}^{+}$ aumenta para o valor φ_i^{+}

- A sobretensão anódica é igual a $\eta_i^{+} = \varphi_i^{+} - \varphi_{i=0}^{+}$

- Cátodo:

- O potencial $\varphi_{i=0}^{-}$ diminui para o valor φ_i^{-}

- A sobretensão catódica é igual a $\eta_i^{-} = \varphi_i^{-} - \varphi_{i=0}^{-}$

Se R_s for a resistência da solução, o princípio da conservação da energia permite escrever a seguinte relação para a célula eletroquímica:

$$U \cdot i = (\varphi_{i=0}^+ - \varphi_i^-) \cdot i + R_s \cdot i^2 \quad (2.6)$$

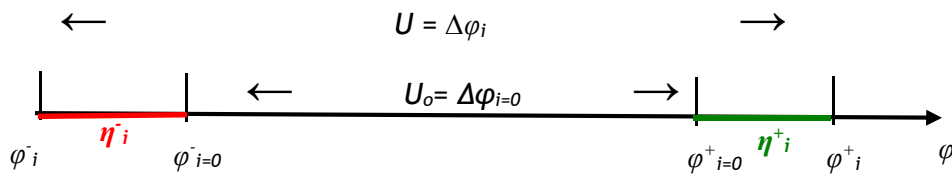


Figura 8 - Tensão de decomposição em condição de não reversibilidade, $i \neq 0$.

A Figura 8 mostra para um aumento de tensão (U) nos bornes do gerador que a polaridade do cátodo se torna mais negativa e a do ânodo mais positiva. A equação (2.6) ainda pode ser escrita da seguinte maneira:

$$U = [(\varphi_{i=0}^+ + \eta_i^+) - (\varphi_{i=0}^- + \eta_i^-)] + R_s \cdot i \quad (2.7)$$

ou ainda:

$$U = U_o + \eta_i^+ - \eta_i^- + R_s \cdot i \quad (2.8)$$

onde, η_i^+ é sobretensão anódica, η_i^- a sobretensão catódica e R_s a resistência da solução. Numa operação eletrolítica um dos objetivos será minimizar as sobretensões para reduzir custos, para além de outros aspetos de índole termodinâmica associados aos fenómenos nas interfaces catódica e anódica.

A resistência da solução é dada pela seguinte expressão:

$$R_s = \frac{1}{\gamma} \frac{L}{S} \quad (2.9)$$

onde, γ é a condutividade do eletrólito ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), L a distância entre os elétrodos (cm) e S a secção dos elétrodos (cm^2). A condutividade depende da composição da solução e pode ser determinada através da seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{F}{1000} \sum_{i=1}^n (C_{ci} u_{ci} + C_{ai} u_{ai}) \quad (2.10)$$

onde C_{ci} é C_{ai} são respetivamente o número de equivalentes grama por litro das espécies catiónicas e aniónicas, u_{ci} a mobilidade dos catiões ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) e u_{ai} a mobilidade dos aniões ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Assim, constata-se que para além dos fatores inerentes ao meio, concentração e mobilidade dos iões, a sobretensão de resistência dependerá da relação L/S , i.e., da dimensão dos elétrodos e da sua disposição na cuba eletrolítica.

2.2.2 Transporte de massa na célula eletroquímica

As reações que ocorrem na superfície dos elétrodos, equação (2.3), são uma sequência de várias etapas processuais, Figura 9.

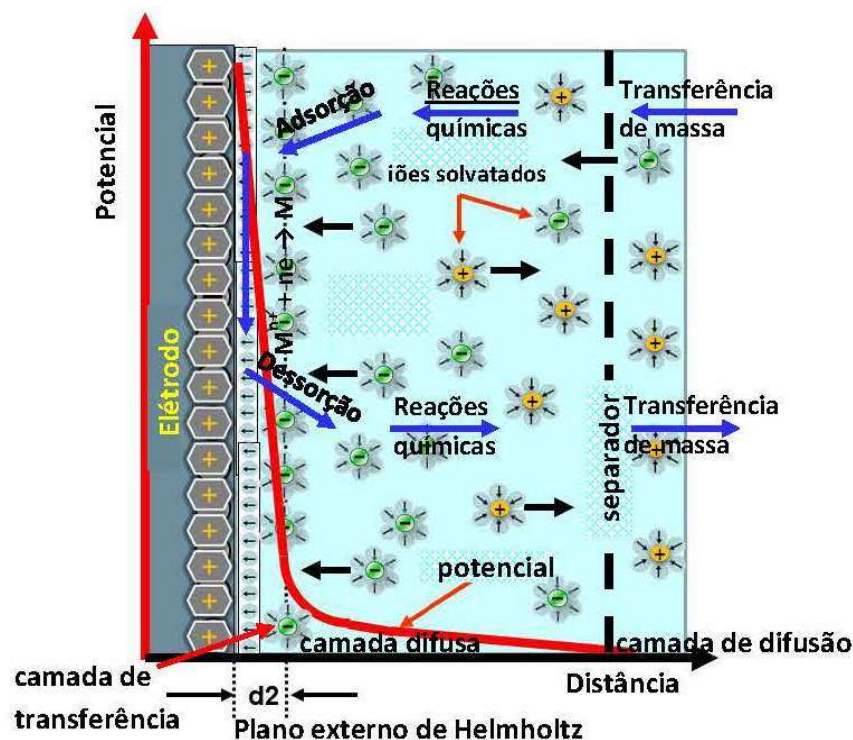


Figura 9 - Etapas associadas ao fenómeno de eletrodeposição.

De um modo global a corrente é condicionada pela velocidade dos seguintes processos:

- Transferência de massa, por exemplo de O_x do seio da solução para o eléctrodo.
- Adsorção ou dessorção das espécies electroquimicamente ativas nas interfaces sólidas.
- Transferência de carga na superfície do eléctrodo.
- Reações químicas precedentes ou seguintes à transferência de carga.

Em regime estacionário, as velocidades de todos os processos são iguais. O valor da corrente estabelecida no sistema dependerá do passo controlante, i.e., do processo mais lento. Tal como já referido, nesta situação é imposto ao sistema uma sobretensão, η , que podemos agora associá-las aos processos descritos.

$$\eta = \eta_{mt} + \eta_{ct} + \eta_{pr} \quad (2.11)$$

η_{mt} = sobretensão de transferência de massa

η_{ct} = sobretensão de transferência de carga

η_{pr} = sobretensão associada a fenómenos precedentes ou subsequentes à transferência de carga

O transporte de massa para um eléctrodo é governado pela equação de Nernst-Planck, Bard (1980), cuja expressão unidirecional é,

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (2.12)$$

onde $J_i(x)$ é o fluxo da espécie i ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) à distância x da superfície, D_i é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ é o gradiente de concentração, $\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x}$ é o gradiente de potencial, z_i e C_i a carga e concentração das espécies i , respectivamente, e $v(x)$ a velocidade (cm s^{-1}) correspondente ao movimento de um volume de solução ao longo da direcção considerada. Da análise do segundo membro da equação (2.12) conclui-se que o transporte de massa se processa por difusão, migração, e por convecção, respetivamente.

A contribuição relativa da difusão e migração difere no tempo para diferentes posições na solução. Na vizinhança do eléctrodo a espécie eletroativa é transportada por ambos os processos. Deste modo, a corrente pode ser separada em duas parcelas:

$$i = i_d + i_m \quad (2.13)$$

i_d = transporte de massa por difusão

i_m = transporte de massa por migração

Todas as espécies iónicas j presentes na solução contribuem para o transporte iónico da corrente. Assim o transporte de corrente através da secção transversal A devido à espécie j será dado por:

$$i_j = |z_j|FAu_jC_j \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \quad (2.14)$$

Para um campo eléctrico linear,

$$\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} = \frac{\Delta E}{L} \quad (2.15)$$

onde $\frac{\Delta E}{L}$ é o gradiente ($V \text{ cm}^{-1}$) de corrente da variação de potencial ao longo de L . Desta maneira a equação (2.13) toma a forma,

$$i_j = \frac{|z_j|FAu_jC_j\Delta E}{L} \quad (2.16)$$

e conseqüentemente a corrente total por migração no seio da solução será dada por:

$$i = \sum_{j=1}^n i_j = \frac{FA\Delta E}{L} \sum_{j=1}^n |z_j|u_j C_j \quad (2.17)$$

Tomando em consideração o conceito de número de transferência, t_j , como sendo a fração de corrente transportada por uma espécie j pode-se escrever:

$$t_j = \frac{i_j}{i} = \frac{|z_j|u_jC_j}{\sum_{k=1}^n |z_k|u_kC_k} \quad (2.18)$$

O número de moles por segundo da espécie j que migram na célula é $t_j i / z_j F$. Se a espécie j está a ser submetida a uma eletrólise, o número de moles depositadas será i / nF (toma-se a corrente catódica como positiva) enquanto por migração só chegam ao eléctrodo i_m / nF . O défice de transporte terá então de ser suprido por difusão e convecção. Assim,

$$\frac{i_m}{nF} = \frac{t_j i}{z_j} \quad (2.19)$$

e de acordo com a equação (2.12) ter-se-á:

$$i_d + i_c = i \left(1 - \frac{nt_j}{z_j} \right) \quad (2.20)$$

Na situação da velocidade ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) da reacção estar sob controlo de transferência de massa por difusão equivale a ter-se a seguinte relação:

$$v = v_{mt} = \frac{i}{nFA} \quad (2.21)$$

Introduzindo o conceito de coeficiente de transferência de massa para a reacção catódica, m_o , a equação (2.21) toma a seguinte forma:

$$\frac{i}{nFA} = m_o (C_{Ox}^o - C_{Ox}) \quad (2.22)$$

Quando se impõe uma intensidade de corrente para a qual $C_{Ox} = 0$, i.e., no compartimento catódico o déficit da espécie j em regime estacionário não é possível de ser compensado por transporte de massa por difusão e convecção, a equação (2.22) dá lugar à expressão,

$$\frac{i_l}{nFA} = m_O C_{Ox}^o \quad (2.23)$$

onde i_l é chamada intensidade de corrente limite. Tomando em consideração as equações (2.22) e (2.23) pode estabelecer-se a seguinte relação:

$$\frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^o} = 1 - \frac{i}{i_l} \quad (2.24)$$

Deste modo, a corrente imposta ao sistema nunca deve ser igual ou superior a i_l , pois o potencial de descarga da espécie j de acordo com a equação (2.4) seria menos infinito. Assim, estabelecer-se-á uma nova reação de descarga, por exemplo a libertação de hidrogénio, para consumir a corrente excedentária responsável por essa situação.

2.2.3 Polarização dos elétrodos

De acordo com a reação redox expressa na equação (2.3), na ausência de uma tensão externa aplicada através da interface sólido/líquido (dupla camada elétrica), a velocidade de transferência de carga será dada pela seguinte expressão:

$$V = v_a - v_c \quad (2.25)$$

onde v_a é a velocidade parcial da reação anódica, e v_c a velocidade parcial da reação catódica. Estas velocidades, admitindo uma reação de primeira ordem, podem ser expressas do seguinte modo:

$$v_a = K_a C_{Red} \quad (2.26)$$

$$v_c = K_c C_{O_x} \quad (2.27)$$

onde C_{Red} é a concentração de Red na superfície, C_{O_x} a concentração de O_x na superfície, K_a a constante cinética anódica, e K_c a constante cinética catódica. A intensidade de corrente que percorre a célula eletroquímica será então dada por:

$$i = i_c - i_a = nF (K_c C_{O_x} - K_a C_{Red}) \quad (2.28)$$

As constantes cinéticas podem ser vistas como a frequência das espécies electroquimicamente ativas que vencem a energia de ativação para tomarem parte na reação, e são dadas por uma lei de distribuição de Boltzman,

$$K_i = \frac{kT}{h} e^{-\left(\frac{\Delta G_i}{RT}\right)} \quad (2.29)$$

onde k é a constante de Boltzman, h a constante de Planck, R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta, ΔG_i a energia livre de ativação da reação anódica ou catódica. Quando exista uma diferença de potencial na interface, tensão elétrica aplicada no gerador, ela irá afetar as velocidades v_a e v_c através da alteração da energia de ativação das reações parciais. Admitindo uma relação linear entre essa tensão imposta ou sobretensão e a energia de ativação correspondente à corrente que percorre o sistema, as constantes cinéticas para a reação de descarda e inversa serão as seguintes:

$$K_c = \frac{kT}{h} e^{-\left[\frac{\Delta G_o - \alpha n F \eta}{RT}\right]} \quad (2.30)$$

$$K_a = \frac{kT}{h} e^{-\left\{\frac{\Delta G'_o + (1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right\}} \quad (2.31)$$

onde ΔG_o e $\Delta G'_o$ são as energias de ativação para sobretensão nula da reação catódica e anódica, e α o coeficiente de transferência de carga, i.e., a fração de energia transmitida pela tensão elétrica na interface às espécies electroquimicamente ativas. Na situação de reações bastante heterogéneas pode substituir-se o coeficiente $(1 - \alpha)$ por β , e pode ainda acontecer

que $(a + b)$ seja diferente de 1. Substituindo as equações (2.30) e (2.31) na equação (2.28), Bard (1980), Butler (1924), Erdey-Gruz (1930):

$$i = \frac{kT}{h} C_{Ox} e^{-\left[\frac{\Delta G_o - \alpha n F \eta}{RT}\right]} - \frac{kT}{h} C_{Red} e^{-\left[\frac{\Delta G'_o + (1-\alpha) n F \eta}{RT}\right]} \quad (2.32)$$

No equilíbrio, não há gradiente de concentração e a corrente é nula:

$$i_c = i_a = i_o \quad (2.33)$$

$$i_o = \frac{kT}{h} C_{Ox}^o e^{-\left(\frac{\Delta G_o}{RT}\right)} - \frac{kT}{h} C_{Red}^o e^{-\left\{\frac{[\Delta G'_o + (1-\alpha) n F \eta]}{RT}\right\}} \quad (2.34)$$

onde i_o é a chamada corrente de permuta, C_{Ox}^o a concentração da espécie electroquimicamente activa na forma oxidada no seio da solução e C_{Red}^o a concentração da espécie electroquimicamente activa na forma reduzida no seio da solução. Assim, atendendo à equação (2.34) a expressão da corrente toma a seguinte forma:

$$i = i_o \left[\frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^o} e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} - \frac{C_{Red}}{C_{Red}^o} e^{-\left\{\frac{[(1-\alpha) n F \eta]}{RT}\right\}} \right] \quad (2.35)$$

Na ausência de efeitos de transporte de massa a concentração das espécies eletroativas na superfície do eléctrodo é idêntica à do seio da solução, e a equação (2.35) dá lugar à expressão,

$$i = i_o \left[e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} - e^{-\left\{\frac{[(1-\alpha) n F \eta]}{RT}\right\}} \right] \quad (2.36)$$

A qual é conhecida como a equação de Butler-Volmer.

Num processo de descarga a segunda parcela do segundo termo da equação (2.36) é desprezável e a mesma tomará a forma da chamada equação de Tafel.

$$i = i_o \left[e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} \right] \quad (2.37)$$

2.2.4 Modo de operar

De acordo com a primeira lei de Faraday para a eletrólise, a deposição eletroquímica devido ao fluxo de corrente através de um eletrólito é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade (coulombs) que percorre esse eletrólito.

$$m = \frac{M}{nF} i t \quad (2.38)$$

m = massa (g) da espécie depositada (cátodo) ou formada (ânodo) na interface.

M = massa atômica da espécie j (g).

n = número de elétrons em jogo, i.e., número de equivalentes.

F = é o Faraday (coulombs/equivalente grama)

i = corrente que percorre o sistema.

t = tempo de eletrólise (s).

Na prática a quantidade de material depositada é controlada pela espessura do eletrodepósito. Deste modo, é conveniente configurar a expressão (2.38) segundo essa variável, para o que basta dividir ambos os membros da equação pela massa específica do metal, ρ (g cm⁻³), e pela área (cm²) do eletrodo.

$$e \text{ (cm)} = \frac{M}{nF\rho A} i t \quad (2.39)$$

De um ponto de vista de custos será conveniente obter a micragem desejada no mais curto tempo possível, ou seja, impor uma densidade de corrente (i/A) elevada. Contudo, este pressuposto tem de ser otimizado com as propriedades exigíveis ao revestimento que dependem dessa mesma densidade de corrente imposta.

No contexto dos princípios que norteiam os fenômenos eletroquímicos nas interfaces sólido/líquido sintetizamos de seguida os aspetos fundamentais a ter em conta no controle das operações de eletrodeposição.

1º - As soluções devem ser as mais condutoras possíveis, ou seja, trabalhar com a maior força iónica possível da solução. O limite superior de concentração depende da solubilidade dos eletrólitos - menor queda óhmica.

2º - O sistema deve de comportar o maior transporte de massa possível no seio do banho da espécie eletrodepositada. Um movimento de vai e vem do cátodo ou um movimento da solução em circuito fechado impostos mecanicamente permitirá maiores densidades de corrente no sistema.

3º - Aumentar a temperatura banho dentro da sua estabilidade, pois permite trabalhar com um maior valor da densidade de corrente.

4º - Evitar trabalhar com uma corrente próxima da limite, uma vez que a libertação de hidrogénio origina maus depósitos, i.e., negros, porosos e ásperos.

5º - Eliminar as partículas sólidas suspensas no banho e responsáveis por depósitos ásperos através de uma filtração contínua em circuito fechado.

6º - Evitar a polarização do ânodo que reduz a eficiência da reação anódica.

7º - Utilizar tensoactivos para favorecer a libertação de hidrogénio quando ocorra como reação parasita no cátodo, eliminando assim depósitos porosos e ásperos.

8º - Proceder a um controle periódico da composição do banho para a manter dentro da gama de valores compatíveis com os valores estabelecidos comercialmente para as variáveis eletroquímicas (E e i).

9º - Manter uma exaustão dos banhos para garantir condições de trabalhabilidade compatíveis com as normas de segurança para a saúde.

3 Secção de prateação

Compete à secção de prateação apoiar na orçamentação de peças em relação às gramas de prata a aplicar, controlo químico dos banhos eletrolíticos e aplicar o revestimento de prata.

A operação satisfatória de um banho de deposição requer o controlo de, no mínimo, três variáveis: composição química do banho, temperatura do banho e densidade da corrente catódica. Estas variáveis exercem influência direta sobre o carácter do depósito e estão relacionadas entre si de tal forma que se uma delas for alterada dever-se-á alterar as outras.

Os banhos de eletrodeposição são regularmente controlados por adições de cianetos de potássio e prata e aditivos (afinadores de grão e abrilhantadores). Métodos de análise são apresentados no anexo 1.

A prateação receciona as peças, analisa a ordem de produção, decide as gramas de prata a aplicar e o banho a ser usado. A secção dispõe de linhas de preparação de superfície, de banhos de eletrodeposição, lavagens e linha auxiliar com banhos de cobre, representadas nas figuras seguintes.

3.1 Preparação de superfície

A preparação de superfície, apresentada na Figura 10, é comum a todas as peças, independentemente do banho de eletrodeposição em que vão ser prateadas.



Figura 10 - Linha de preparação de superfície

As peças seguem a sequência de preparação apresentada na Figura 11.

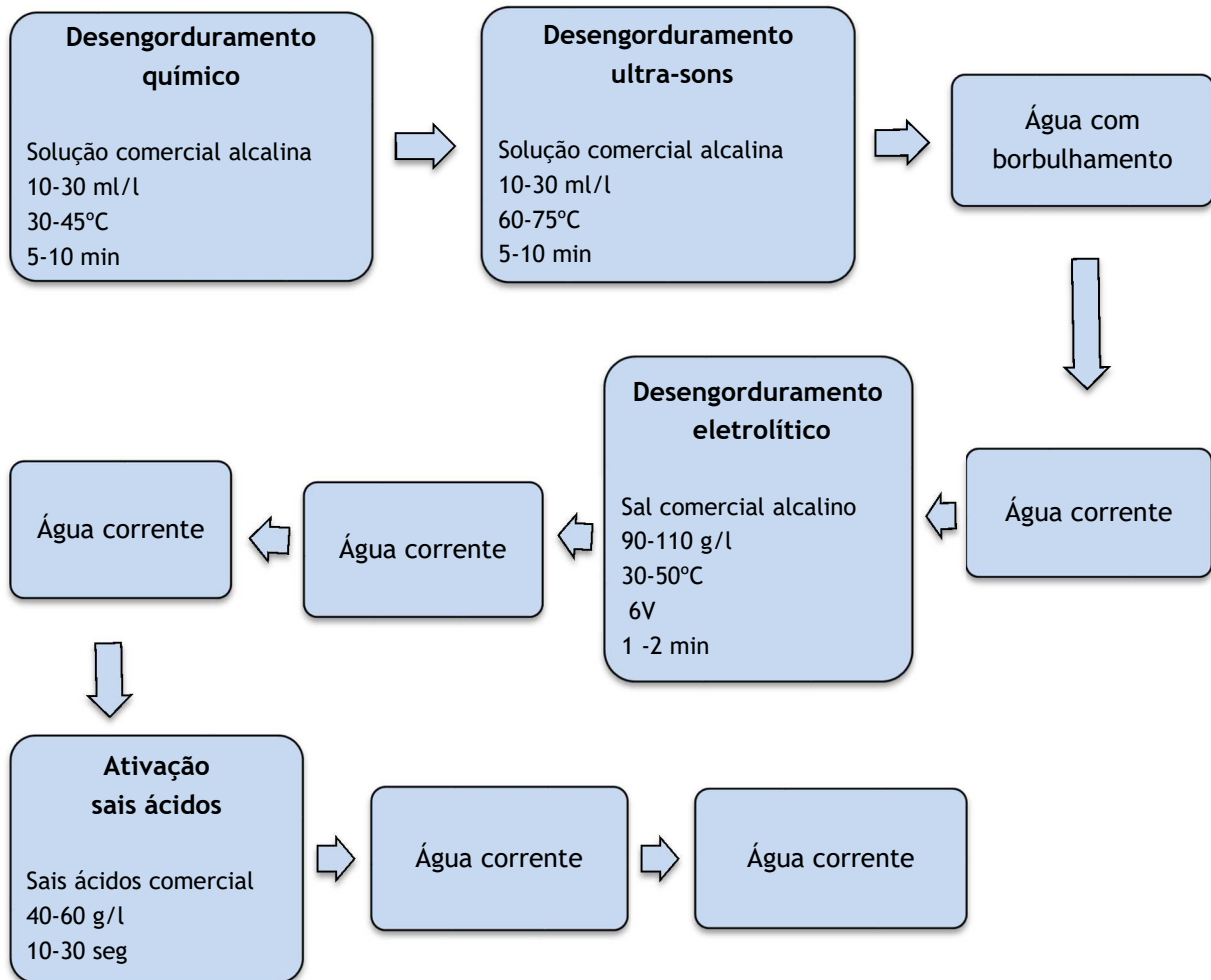


Figura 11 - Linha de preparação de superfície

3.2 Banhos de eletrodeposição de prata

Nesta linha existem três banhos para a eletrodeposição de prata, dois têm as mesmas características e funções (Prata Nº2 e Prata Nº3), as pratas brilhantes, o terceiro banho é de prata dura, em que o filme de prata eletrodepositado é de maior dureza e geralmente usada para a prateação de cutelaria. Após a preparação de superfície as peças passam para o banho de pré-prata e depois para o banho de eletrodeposição previamente selecionado, Figuras 12 e 13.



Figura 12 - Banhos de prata cianurados

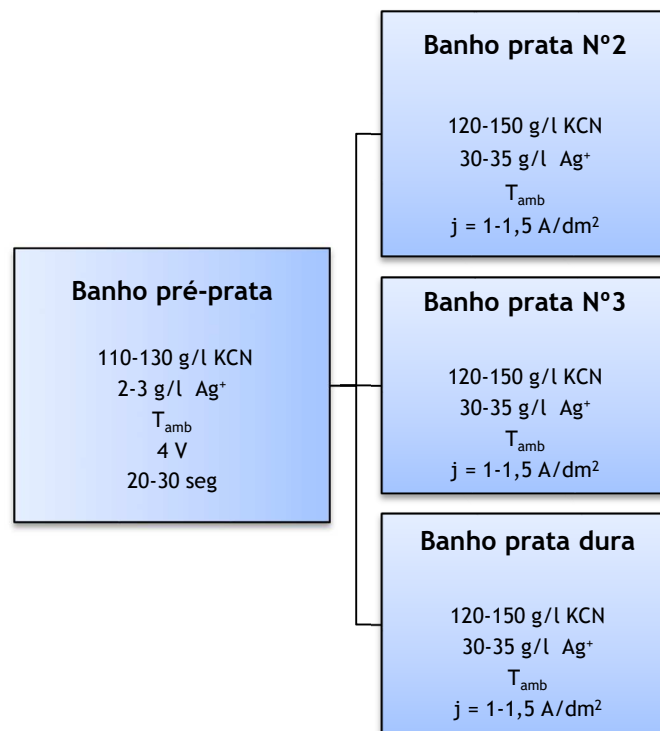


Figura 13 - Fluxograma da linha de banhos de prata cianurados

3.3 Linha de lavagens e neutralização

Após a eletrodeposição de prata as peças seguem para a linha de lavagens e neutralização, representada nas figuras 14 e 15.

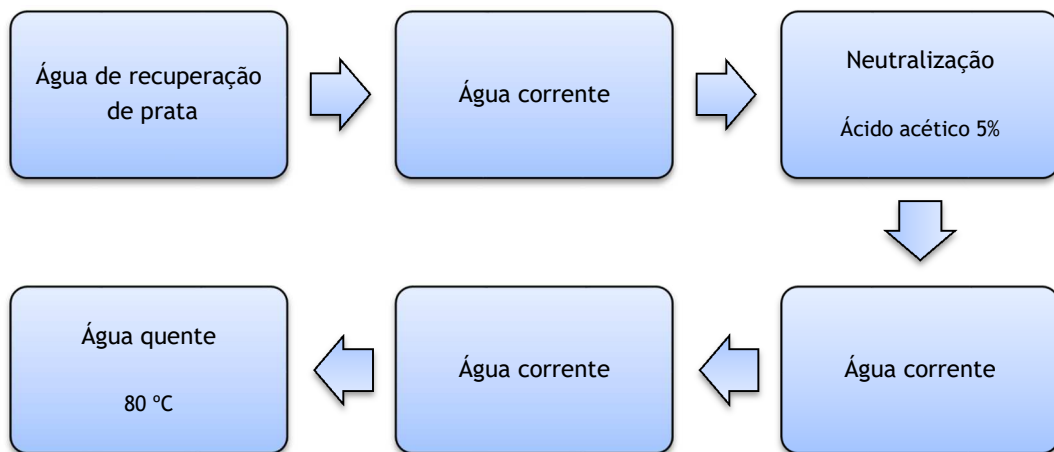


Figura 14 - Fluxograma da linha de neutralização e lavagens



Figura 15 - Linha de neutralização e lavagens

3.4 Linha auxiliar de cobres

Nesta linha existem dois tipos de banhos de cobre. Cobre alcalino a aplicar em peças para corrigir pequenas áreas antes do filme de prata. Cobre ácido a aplicar camada em peças que é necessário uniformizar a superfície antes da prateação, representadas nas Figuras 16 e 17.



Figura 16 - Linha auxiliar

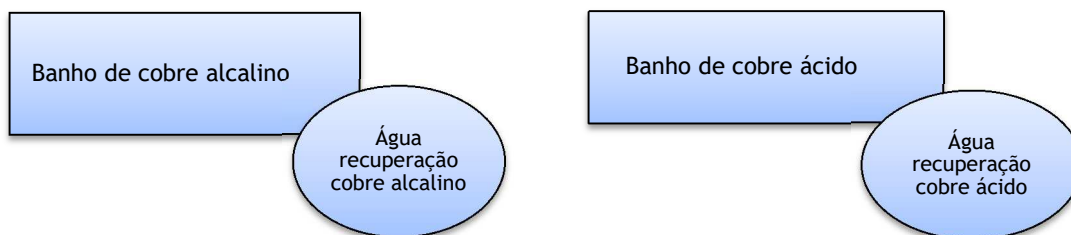


Figura 17 - Representação da linha auxiliar de cobres

4 Estudo da prateação de alumínio

4.1 O alumínio

Atualmente a TOPÁZIO produz faqueiro em três materiais base: aço inox, alpaca e prata. Como é característico da marca, prestigiamos a qualidade e o rigor, fazendo com que estejamos direcionados para um mercado de luxo. No entanto, devido à crise mundial existe a necessidade de procura de novos mercados, nesse sentido foi feito um estudo sobre a possibilidade de produzir talheres em alumínio com banho de prata, tornando os faqueiros mais leves e mais apelativos economicamente.

O metal alumínio apresenta características que transmitem a ideia de modernidade entre os jovens, que visualizam o alumínio como o metal do futuro, pela associação da sua presença em naves e objetos espaciais, sendo muito utilizado na combinação das suas características estruturais, leveza e plasticidade com acabamentos protetivos e decorativos.

O alumínio é um metal abundante e de fácil obtenção na crosta terrestre, muito fácil de trabalhar, permitindo todos os tipos de conformação mecânica - fresagem, perfuração, corte, punçoamento e encurvamento - e é extremamente leve, sendo a sua massa específica cerca de 1/3 do aço. A comparação das propriedades físicas do alumínio, aço e cobre pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas do alumínio, aço e cobre

	Alumínio	Aço	Cobre
Massa específica (g/cm ³)	2,71	7,86	8,96
Temperatura de fusão (°C)	655	1500	1083
Módulo de elasticidade (MPa)	69000	205940	110325
Coefficiente de expansão linear (L/°C)	23x10 ⁶	11,7x10 ⁶	16,5x10 ⁶
Condutibilidade térmica 25°C (Cal./cm °C)	0,56	0,12	0,94
Condutibilidade elétrica (IACS)%	62,00	14,50	100,00

Apresentado o comparativo com outros materiais, o alumínio torna-se um material base em que vale a pena investir.

O alumínio puro é mais dúctil em relação ao aço, porém as suas ligas com pequenas quantidades de cobre, manganês, silício, magnésio, zinco e outros elementos apresentam uma grande variedade de características adequadas às mais diversas aplicações.

Neste trabalho foi usada a liga 1050, por ser alumínio comercialmente puro e muito dúctil.

A liga 1050 pertence à série 1xxx - Al puro não ligado com 99,00% mínimo de Al.

Na série 1xxx, os dois últimos dígitos indicam a % de Al acima de 99%. Exemplos: liga 1050 - 99,50% de Al liga 1060 - 99,60% de Al. O segundo dígito indica modificações no limite de impurezas ou a adição de algum elemento de liga. Se o 2º dígito for 0 (zero), indica que o Al não foi ligado e apresenta o limite de impurezas convencional. Os números entre 1 e 9 indicam controlo especial sobre uma ou mais impurezas ou a adição de elementos de liga.

SÉRIE 1XXX Alumínio comercialmente puro, não ligado, com pureza igual ou superior a 99% de Al. Sendo o Fe e Si as principais impurezas. As ligas da série 1000 são caracterizadas pela excelente resistência à corrosão, alta condutibilidade térmica e elétrica, baixa resistência mecânica e elevada ductilidade. Um aumento moderado na resistência mecânica pode ser obtido por meio de encruamento. A composição química da liga 1050 de alumínio é apresentada na Tabela 2, Davis (1993).

Tabela 2 - Composição química da liga 1050 de alumínio

Elemento	%
Alumínio	99,50
Silício	0,25
Ferro	0,40
Cobre	0,05
Manganês	0,05
Magnésio	0,05
Zinco	0,05
Titânio	0,03
Outros (cada)	0,03

4.2 Eletrodeposição de prata sobre alumínio

A eletrodeposição no alumínio passa por um processo específico de eletrodeposição que é complicado pelo facto do alumínio oxidar rapidamente quando exposto ao meio ambiente, adquirindo uma película passiva. Na eletrodeposição de qualquer substrato metálico, dois passos básicos devem ocorrer: 1) limpar óleos, gorduras e sujidades da superfície do produto, e 2) remover os óxidos metálicos presentes na superfície das peças. Na maioria dos metais não há reforma de óxidos na superfície imediatamente após o passo 2). No entanto, no caso do alumínio este reoxida quase de imediato após o passo 2), o que obriga a um pré-tratamento específico.

Para contrariar a rápida oxidação do alumínio aplica-se um processo de imersão numa solução alcalina de iões de zinco - banho de zincato, Hewitson (1927) - que origina um fino depósito de zinco na superfície do alumínio.

Uma dupla aplicação de zincato, i.e., deposição de zinco seguida de dissolução em meio nítrico e novamente deposição de zinco, é comumente utilizado no revestimento de alumínio para proporcionar um depósito de zinco muito fino, denso e uniforme, Azumi et al. (2001). O zinco estabelece um involucro metálico que sela o alumínio, impedindo a oxidação, até próximo passo do fluxograma processual.

Após o zincato deposita-se um filme de níquel químico, e finalmente o revestimento pretendido, como seja, estanho, prata ou ouro. Convém referir que a aplicação de camadas intermédias de níquel e cobre têm um papel importante na uniformidade do filme de prata final, Pavlovic et al. (2005).

4.2.1 Preparação da superfície

Na preparação da superfície de alumínio para a eletrodeposição foram usados produtos fornecidos pela ENTHONE, de acordo com as seguintes etapas:

- Desengorduramento químico
- Decapagem do alumínio
- Zincato
- Deposição química de níquel

A Figura 18 retrata a montagem laboratorial efetuada para realizar o estudo de preparação da superfície do alumínio.



Figura 18 - Montagem laboratorial.

4.2.2 Eletrodeposição

Após preparação prévia da superfície do alumínio procedeu-se à deposição de cobre e/ou prata. No final, os revestimentos foram avaliados quanto à aderência e acabamento. Nas tabelas seguintes resumem-se os resultados obtidos.

A Tabela 3 mostra os melhores ensaios do alumínio prateado após a deposição de níquel. A primeira coluna da tabela indica a sequência de operações realizada.

Tabela 3 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com um zincato e níquel químico na preparação da superfície.

		1	7	8	11	15
ENPREP 2370-P	T (°C)	70	80	85	85	85
	t (min)	10	15	10	15	15
Actane 70 (1)	t (min)	0,5	0,5	1	0,25	1
ALUMON EN	t (min)	1	2	2	1	2
ENPLATEAL AL-100	t (min)	10	15	10	10	10
Pré prata	t (min)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Prata	m (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Resultado		Aderente, muito baço	Aderente, mas baço	Aderente, mais baço	Brilhante e poucas bolhas	Bom, mas precisa de mais brilho

De acordo com alguns investigadores as camadas antecedentes à prata são importantes para se obter um revestimento uniforme, pelo que se testaram vários sistemas sequenciais, cujos melhores resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com um zincato na preparação da superfície e cobre eletrolítico antes da prata.

		21	25	26	28	29
ENPREP 2370-P	T (°C)	75	75	75	75	75
	t (min)	10	10	5	10	10
Actane 70 (1)	t (min)	1	0,25	0,25	1	0,25
ALUMON EN	t (min)	2	3	3	2	2
Cobre alcalino	t (min)	1	1	1	1	1
Cobre ácido	t (min)	1	1	1	1	1
Pré prata	t (min)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Prata	m (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Resultado		Brilhante, áspero	Brilhante, áspero	Áspero e bolhas	Brilhante e áspero	Brilhante, bolhas e áspero

Apesar da superfície do alumínio estar brilhante e os filmes depositados com boa aderência, ainda persistem algumas rugosidades. Assim, foram feitos ensaios com duplo zincato seguido de níquel químico, cobre eletrodepositado e finalmente a prata. Os melhores resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com duplo zincato e níquel químico na preparação da superfície, e cobre eletrolítico antes da prata.

		16	C	D	F
ENPREP 2370-P	T (°C)	85	70	70	70
	t (min)	15	5	5	5
Actane 70 (1)	t (min)	1	1	0,5	0,5
ALUMON EN	t (min)	2	2	0,25	0,25
HNO ₃ (50%)	t (min)	1	1	1	1
Actane 70 (2)	t (min)	0,3	0,25	0,25	0,25
ALUMON EN	t (min)	2	0,5	0,3	0,3
ENPLATEAL AL-100	t (min)	10	5	3	3
Cobre alcalino	t (min)	1	10	10	10
Cobre ácido	t (min)	1	20	20	20
Pré prata	t (min)	0,5	0,5	0,5	0,5
Prata	m (g)	0,1	0,1	0,1	0,1
Resultado		Aderente, mas baço	Áspero	BOM	Muito áspero

O melhor ensaio é o D, onde se obteve um revestimento uniforme de prata sem asperezas, segundo o fluxograma apresentado na Figura 19. A descrição experimental é apresentada no anexo 3.

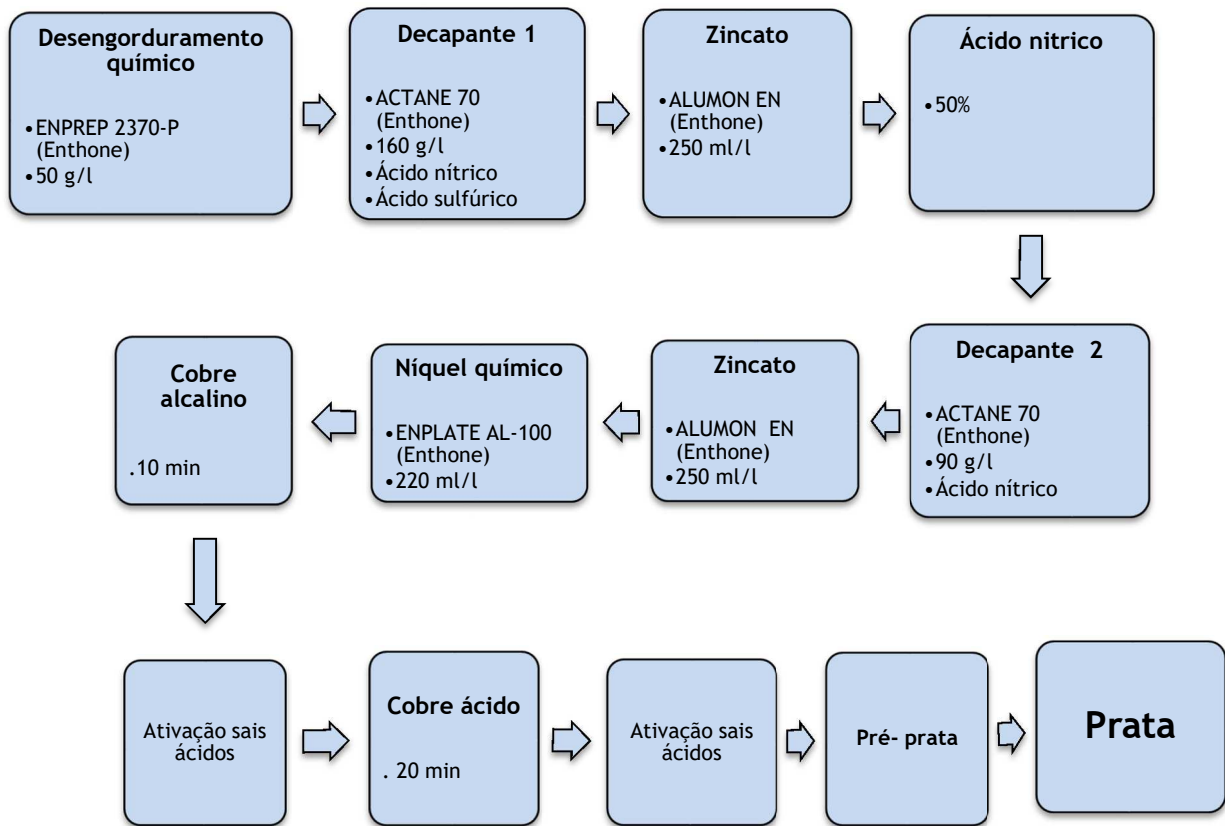


Figura 19 - Fluxograma de prateação de alumínio.

A Figura 20 mostra o aspeto dos provetes nas várias fases do processo.

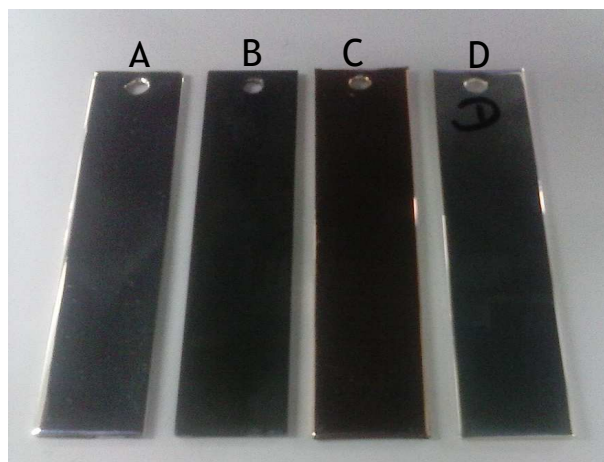


Figura 20 - Provetes de alumínio nas várias fases do processo: A) Alumínio; B) Zincato e níquel químico; C) Camadas de cobre; D) Prata

O teste de aderência realizado com fita-cola, verificação da percentagem de arranque de material, mostrou para o provete D uma aderência de 100%, Figura 21.



Figura 21 - Teste de aderência em alumínio prateado.

4.3 Investimento na linha de preparação de alumínio

A viabilidade de implementação de uma linha de prateação sobre alumínio foi analisada através de um estudo económico, cujos investimentos sugeridos são apresentados no anexo 4.

Neste contexto, o primeiro indicador da possível alternativa consiste na comparação de custos de preparação da superfície antes da prateação para o alumínio e os metais habitualmente utilizados pela TOPÁZIO, na procura de novos mercados de venda. Essa análise comparativa foi realizada para uma colher de mesa, Tabela 6.

Tabela 6 - Estudo comparativo dos custos de uma colher de mesa produzida em alpaca e em alumínio até à prateação.

Componente	Custos (€)	
	Alumínio	Alpaca
Preparação de superfície	0,4	0,2
Cobreagem	0,03	0
Material base	0,1	1,35
Total	0,53	1,55
Diferença de custos	1,02	
Economia (%)	65,8	

A redução de custos na produção de peças em alumínio é significativa, cerca de 66%. A implementação da linha de preparação da superfície do alumínio permitirá a produção de peças mais económicas. Este processo poderá aplicar-se em peças destinadas ao mercado da aeronáutica, não só pela leveza como pelo acabamento de prata tão do agrado dos residentes em países de exploração petrolífera.

5 Conclusões

Este trabalho no âmbito de uma Tese de Mestrado em ambiente empresarial procurou articular os princípios teóricos e práticos de uma indústria de galvanoplastia, mais propriamente da Topázio.

Após nota introdutória da empresa, organigrama e produção, apresentou-se o alicerce teórico do procedimento prático. Os fundamentos da eletroquímica foram dissecados na lógica dos fenómenos de transporte de massa e de transferência de carga que ocorrem no sistema, e de como eles influenciam a cinética dos fenómenos eletroquímicos responsáveis pela obtenção dos revestimentos metálicos.

A seguir descreveu-se a sequência das várias operações na produção dos artigos prateados produzidos na Topázio.

A finalizar, numa perspetiva de redução de custos e de novos mercados apresentou-se um estudo de prateação sobre superfície de alumínio.

5.1 Perspectivas futuras

É intenção da autora em paralelo com as funções de responsável pelo sector de prateação, manter uma atividade de investigação aplicada no interesse de criar novos produtos para a empresa.

No seguimento deste trabalho, irá produzir protótipos de alumínio e testar a sua recetividade no mercado.

Referências

- Hewitson, E.H. Process of coating aluminum surfaces. *United States Patent Office*, New York, 1,627,900, May 10, (1927).
- Azumi, K., Yugiri, T., Seo, M., Fujimoto, S. Double Zincate Pretreatment of Sputter-Deposited Al Films. *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (6), C433-C438 (2001).
- Pavlovic, M.G., Tomic, M.V., Pavlovic, L.J. *Electroplating of silver onto aluminum and its alloys*. *Zastita Materijala*, **46** broj 2 (2005).
- Davis, J.R., Ed., Aluminum and Aluminum Alloys, *ASM Specialty Handbook*, ASM International, (1993).
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley and Sons (1980).
- Butler, J.A.V. Studies in heterogeneous equilibria. Part III. A kinetic theory of reversible oxidation potentials at inert electrodes. *Trans Faraday Soc.*, **19**, 734, (1924).
- Erdey-Gruz, T., Volmer, M., Zur theorie der wasserstoffüberspannung. *Z. Phys. Chem. A*, **150**, 203-213 (1930).

Anexo 1 Controlo dos banhos eletrolíticos

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO TEOR DE CIANETO DE POTÁSSIO

- 1 - **Objectivo:** Determinar o teor de cianeto de potássio nos banhos da prateação.
- 2 - **Responsáveis:** Responsável oficina.
- 3 - **Equipamentos/ Materiais:** Utensílios de laboratório.
- 4 - **Posto(s) de Trabalho:** Laboratório da oficina de prateação.
- 5 - **Descrição**
 - Pipetar 1 ml de banho para um matrás de 250 ml.
 - Adicionar 100 ml de água destilada.
 - Juntar 5 ml de Amónia a 10 % - pode usar-se Amónia p.a. .
 - Medir 5 ml de Iodeto de Potássio a 15%. Juntar à solução do matrás.
 - Titular com Nitrato de Prata (AgNO_3) 0.1N, até surgir um p.p. de cor branca opalescente.
 - Regista-se o volume gasto no IMP.GIN.30
 - Cálculos:

Vol. gast. X 13 =g/l de cianeto de potássio

VALOR NORMAL

Pré prata --- 120 g/l

Prata 2 --- 150 g/l

Prata 3 --- 150 g/l

Prata dura --- 150 g/l

Cobre alcalino --- 25 g/l

- Verificar se os resultados obtidos estão de acordo com o valor normal. Caso contrário proceder às correções.
- Cálculos de correção do teor de cianetos:

Valor normal g/l - g/l cianeto obtido =..... g/l cianeto adicionar

g/l cianeto adicionar x vol. Banho =.....g de cianeto a adicionar

6 - Anotar no IMP.GIN.30 as correções efetuadas.

7 - Este controlo deve ser feito quinzenalmente em período de normal produção. Poderá ser alterado por decisão do responsável da oficina em função do volume de trabalho.

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO TEOR DE PRATA

1 - **Objetivo:** Determinar o teor de prata nos banhos de prateação.

2 - **Responsáveis:** Responsável oficina.

3 - **Equipamentos/ Materiais:** Utensílios de laboratório.

4 - **Posto(s) de Trabalho:** Laboratório da oficina de prateação.

5 - **Descrição**

- Verificar a densidade (25° Bé para um banho novo).
- Pipetar 5 ml de banho para um matrás de 250 ml.
- Adicionar no matrás 10 ml da mistura de ácidos (HNO_3 / H_2SO_4), previamente preparada.
Atenção, utilizar a Hotte (libertar-se o HCN).
- Aquecer o banho, lentamente, agitando a solução até desaparecerem os vapores nitrosos e a cor amarelada, bem como os cristais de Ag existentes nas paredes do matrás. O banho ficará transparente.
- Retira-se do aquecimento e deixa-se arrefecer a solução até à temperatura ambiente.
- Adicionar ao matrás 100 ml de água destilada, com esta adição lavar as paredes do matrás. Agitar.
- Juntar 10 ml de sulfato de ferro amoniacal 5%.
- **Titular com Sulfocianato de Amónia 0.1N, ou Tiocianato de Amónia 0.1N**
- A titulação terminará quando a solução mudar da cor branca para alaranjado.
- Registrar o volume gasto no IMP.GIN.30
- Cálculos:
 - Vol. gast. X 2 x 1.079 =g/l de prata metálica (Ag)
 - Vol. gast. X 2 x 1.34 =g/l de cianeto de prata 80%
- VALOR NORMAL

Pré prata --- 3 g/l de prata metálica (Ag)

Prata 2 --- 35 g/l de prata metálica (Ag)

Prata 3 --- 35 g/l de prata metálica (Ag)

Prata dura --- 35 g/l de prata metálica (Ag)

- Verificar se os resultados obtidos estão de acordo com o valor normal. Caso contrário proceder às correções.
- Cálculos de correção do teor de prata:
- Valor normal g/l - g/l Ag obtido =..... g/l Ag adicionar
- $\text{g/l Ag adicionar} \times \text{vol. banho} / 0.805 = \text{.....g de cianeto de prata (80.5\%)} \text{ a adicionar}$

6 - Anotar no IMP.GIN.30 as correções efetuadas.

7 - Este controlo deve ser feito quinzenalmente em período de normal produção. Poderá ser alterado por decisão do responsável da oficina em função do volume de trabalho.

Anexo 2 Resultados Experimentais

Tabela 7 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com um zincato e níquel químico na preparação da superfície.

		1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	15
ENPREP 2370-P	T (°C)	70	70	60	75	75	80	85	85	85	85	85	85
	t (min)	10	5	15	10	10	15	10	10	10	15	15	15
Actane 70 (1)	t (min)	0,5	0,5	0,5	0,25	0,5	0,5	1	0,5	0,25	0,25	0,25	1
ALUMON EN	t (min)	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1	2	2
ENPLATEAL AL-100	t (min)	10	10	10	10	10	15	10	10	10	10	10	10
Pré prata	t (min)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Prata	m (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Resultado		Aderente muito baço	Bolhas	Bolhas	Bolhas	Brilhante com bolhas no meio do provete	Aderente mas baço	Aderente mais baço	Brilhante e muitas bolhas	Brilhante e muitas bolhas	Brilhante e poucas bolhas	Brilhante e muitas bolhas	Bom, mas precisa de mais brilho

Tabela 8 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com um zincato na preparação da superfície e cobre eletrolítico antes da prata.

		21	22	23	25	26	27	28	29	B	E
ENPREP 2370-P	T (°C)	75	75	75	75	75	75	75	75	70	70
	t (min)	10	10	10	10	5	10	10	10	5	5
Actane 70 (1)	t (min)	1	0,5	1	0,25	0,25	1	1	0,25	1	0,5
ALUMON EN	t (min)	2	2	1	3	3	2	2	2	2	0,25
Cobre alcalino	t (min)	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10
Cobre ácido	t (min)	1	1	1	1	1	1	1	1	20	20
Pré prata	t (min)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Prata	m (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Resultado		Brilhante, áspero	Brilhante mais áspero	Baço e mais áspero	Brilhante, áspero	Áspero e bolhas	Bolhas	Brilhante e áspero	Brilhante, bolhas e áspero	Bolhas e áspero	Áspero






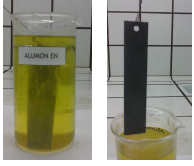

Tabela 9 - Eletrodeposição de prata sobre alumínio com duplo zincato e níquel químico na preparação da superfície e cobre eletrolítico antes da prata.

		5	16	17	20	C	D	F
ENPREP 2370-P	T (°C)	85	85	85	75	70	70	70
	t (min)	10	15	15	10	5	5	5
Actane 70 (1)	t (min)	0,25	1	1	1	1	0,5	0,5
ALUMON EN	t (min)	1	2	2	2	2	0,25	0,25
HNO ₃ (50%)	t (min)	1	1	1	1	1	1	1
Actane 70 (2)	t (seg)	25	25	25	25	0,25	0,25	0,25
ALUMON EN	t (min)	1	2	2	2	0,5	0,3	0,3
ENPLATEAL AL-100	t (min)	10	10	10	10	5	3	3
Cobre alcalino	t (min)	1	1	1	1	10	10	10
Cobre ácido	t (min)	1	1	1	0	20	20	20
Pré prata	t (min)	0,5	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0,5
Prata	m (g)	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1
Resultado		Bolhas	Aderente, mas baço	Cobre ácido com muitas bolhas e áspero	Cobre alcalino com muitas bolhas	Áspero	BOM	Muito áspero

Anexo 3 Descrição experimental

A sequência e condições de operação da preparação prévia da superfície do alumínio são apresentadas na Tabela 10, o provete foi lavado em água corrente entre cada operação:

Tabela 10 - Etapas da preparação prévia do alumínio.

1)	Desengorduramento químico		<ul style="list-style-type: none"> . ENPREP 2370-P (ENTHONE) . 50g/l . 70°C.
2)	Decapante 1		<ul style="list-style-type: none"> . Actane 70 (Enthone) . 160 g/l . 500 ml/l ácido nítrico . 250 ml/l ácido sulfúrico
3)	Zincato 1		<ul style="list-style-type: none"> . Alumon (Enthone) . 250 ml/l
4)	Remoção zincato		<ul style="list-style-type: none"> . HNO₃ . 50%
5)	Decapante 2		<ul style="list-style-type: none"> . Actane 70 (Enthone) . 90 g/l . 500ml/l ácido nítrico
6)	Zincato 2		<ul style="list-style-type: none"> . Alumon (Enthone) . 250 ml/l
7)	Níquel químico		<ul style="list-style-type: none"> . Enplate AL-100 . 220 ml/l

Após a preparação da superfície foi feita a eletrodeposição de cobre alcalino, cobre ácido, para recuperar brilho e finalmente a prata, nas condições definidas na linha galvânica.

Anexo 4 Investimento na prateação de alumínio

Nas Tabelas 11 e 12 mostra-se o investimento necessário para a implementação de uma linha de deposição de prata sobre o alumínio.

Tabela 11 - Investimento em equipamento.

Equipamento a comprar	Quantidade	€/unidade	Euros
Tinas polipropileno (PE)	10	700	7000
Tina aço inox	1	800	800
Tinas polipropileno (PE) com motor	2	1000	2000
Bomba com sistema filtração	1	1400	1400
Resistências aquecimento	4	100	400
Tubagens	100	10	1000
Material elétrico	50	10	500
		TOTAL	13.100,00 €

Tabela 12 - Investimento em produtos para a preparação do alumínio.

Produtos a comprar	Quantidade	€/unidade	Euros
ENPREP 2370-P	25	5,25	131,25
ACTANE 70	50	6,20	310
Ácido nítrico	200	1,85	370
Ácido sulfúrico	140	1,9	266
ALUMON	75	9,64	723
ENPLATEL A	50	11,68	584
ENPLATEL B	25	11,68	292
ENPLATEL C	25	11,68	292
ENPLATEL estabilizador	5	11,15	55,75
		TOTAL	3.024,00 €