

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

## APLICAÇÃO DE CELA DE HULL



*Dr. Richard Ostrander Hull*

**DISCIPLINA: ELETROQUÍMICA APLICADA**  
**TQ – 417**

Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

## **1. INTRODUÇÃO TEÓRICA**

### *1.1 Finalidade e utilização da célula de Hull*

Um eletrólito é uma solução composta de uma série de compostos químicos, dos quais cada um tem uma determinada influência sobre as propriedades do eletrodeposição metálico obtido. Gerar um depósito com as características desejadas requer um certo conhecimento da composição do eletrólito. Tratando-se da determinação do conteúdo metálico e de sais condutores, são atualmente conhecidos suficientes métodos de análise. Estes métodos simples levam a valores úteis quando efetuados com um pouco de treino e limpeza. No entanto, algumas análises são muito demoradas, como por exemplo, a determinação de acidez desconhecida dos banhos de cromo.

Na maioria dos eletrólitos atualmente são adicionados aditivos orgânicos que influenciam no brilho, ductilidade, polimento da superfície e outras propriedades do depósito metálico. Embora os tipos de aditivos serem freqüentemente conhecidos a partir das patentes existentes, na minoria dos casos é conhecida sua composição química precisa. Geralmente também não se dispõe de procedimentos de análises simples a fim de determinar o teor dos aditivos orgânicos de eletrólito.

Até onde uma deficiência baixa ou um excesso dos aditivos não tem uma influência sobre as propriedades dos depósitos metálicos visíveis a olho nu sob condições normais de trabalho, existe para a maioria dos casos o perigo de uma breve falta ou iminente pioramento das propriedades físicas não distinguíveis por uma adição ulterior. Mas, às vezes, um desvio da composição ótima pode ser reconhecido prontamente pela variação de um parâmetro como temperatura do banho, intensidade de corrente, pH, limpidez, etc. No entanto, tais experiências não devem ser realizadas nos banhos galvânicos propriamente ditos, mas sim, em ensaios simples relativos a estes banhos. A célula de Hull é um equipamento adequado para este tipo de análise.

O essencial da prova da célula de Hull consiste em reconhecer a aparência do depósito metálico sobre uma placa teste (geralmente ligada como catodo) submetida ao domínio de uma densidade de corrente determinada e regulável. Justamente pelas diferenças de aparência do depósito metálico obtido em comparação com os depósitos normais obtidos com densidade de corrente diferente reconhece-se faltas ou excessos de determinados aditivos.

Em um ou mais experimentos consegue-se reconhecer a influência dos vários aditivos. Desta forma é possível chegar à composição ótima dos eletrólitos analisados. Enquanto a análise química resulta em valores numéricos, a célula de Hull resulta apenas em uma imagem. Para interpretar estas imagens, necessita-se de imagens de comparação (padrões). Tais padrões, no entanto, ainda não estão disponíveis.

### 1.2 A Célula de Hull e a instalação elétrica

A forma e as dimensões de uma célula de Hull estão representadas na figura abaixo:

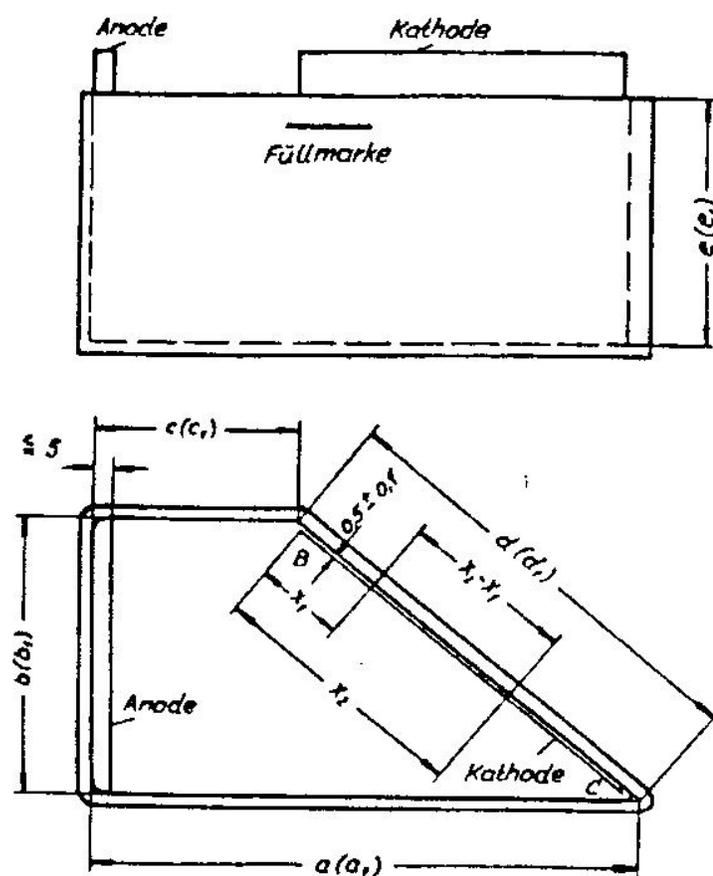


Figura 1. Célula de Hull. Medidas entre parênteses para célula de 11 e as outras para a de 250ml

250ml	11
a = 127mm	a <sub>1</sub> = 212mm
b = 64mm	b <sub>1</sub> = 85mm
c = 48mm	c <sub>1</sub> = 120mm
d = 102mm	d <sub>1</sub> = 127mm
e = 65mm	e <sub>1</sub> = 85mm

O material de construção da célula deve ser um plástico que não conduza a corrente elétrica que atravessa a célula e que não seja atacado pelos eletrólitos. Como a célula de Hull é, muitas vezes, utilizada para determinar vestígios de impurezas, o material da cela deve ser totalmente insolúvel no eletrólito. Celas normalmente utilizadas são as de cloreto de polivinila. O material deve ser cuidadosamente colado ou soldado. Em algumas análises necessita-se colocar a cela de Hull em um banho-maria a altas temperaturas, logo o material desta deve apresentar uma certa resistência e não perder a forma quando submetido a temperaturas mais altas. Para exigências peculiares, existem celas de Hull com camisa de água cujas temperaturas são mantidas constantes através de um termostato. Celas de Hull com volume maior de eletrólito, mas com forma essencialmente igual e com aquecimento regulável estão disponíveis no mercado americano.

#### 1.2.1. Ânodo

A largura do ânodo varia de 64-85 milímetros. Ele encontra-se junto à parede da cela. A espessura não deve ultrapassar 5 mm, enquanto que a altura deve superar o nível do banho, de forma que o contato elétrico possa ser facilmente conectado. O material do ânodo deve ser compatível ao eletrólito a ser analisado. Para eliminar a influência de diferentes materiais anódicos no resultado da análise, deve-se utilizar sempre o mesmo ânodo. Costuma-se envolver o ânodo com um papel de filtro. Para ensaio em série não se deve trabalhar com papel de filtro. É melhor trabalhar sem papel de filtro e em substituição a este, tratar previamente o ânodo com um banho de decapagem para purificação e ativação.

#### 1.2.2. Cátodo

Sobre o cátodo aparece a imagem do eletrólito a ser analisado. Logo, o material do cátodo e a qualidade da superfície devem corresponder às condições de trabalho no banho galvânico. Tratando-se de avaliar características de brilho pura e simplesmente, utiliza-se normalmente latão ou aço polido. O polimento do verso da placa de latão pode ser necessário para observação de ancoramentos.

Como demonstrado na figura 1, o cátodo encontra-se junto à parede de comprimento de 102 mm, perto e com distância uniforme. Seu comprimento é de 100 mm. A altura deve ser, como no caso do ânodo, superior ao nível do banho para que o contato eletrônico possa ser,

facilmente conectado. Se possível, a espessura deve ser de  $0,5 \pm 0,1$  mm. O cátodo deve ser metalicamente puro para não ocorrer a formação de falhas no depósito.

### 1.2.3. Instalação Elétrica:

Para colocar a cela em funcionamento, necessita-se uma fonte de eletricidade sem flutuações. Utiliza-se normalmente um estabilizador ou uma fonte. É de conhecimento, que as flutuações de eletricidade podem ter influência sobre o tipo de depósito metálico. Por isso é importante, ao utilizar estabilizadores, ter a certeza de que não ocorram flutuações maiores que 15%.

## *1.3. Execução da prova e exploração*

### 1.3.1 Densidade de Corrente na Cela:

A faixa de densidade de corrente de trabalho deve estar englobada entre os valores de densidade de corrente que fazem parte dos banhos testados. As densidades de corrente locais no cátodo podem ser estimadas a partir das seguintes equações:

$$\text{Para a cela de 250 ml: } S_k = I \cdot (5,1 - 5,24 I \cdot x)$$

onde

$S_k$  = densidade de corrente no cátodo em  $A/dm^2$

$I$  = corrente ajustada total que é aplicada à cela em A

$x$  = distância da região analisada do canto de maior densidade de corrente em cm.

A equação é válida para distribuição linear de linhas de corrente. São observados desvios, principalmente, quando da utilização de eletrólitos cianídricos. Ou seja, a densidade de corrente de  $3 A/dm^2$  (por exemplo) determinada pela utilização da figura 2 não garante que esta densidade de corrente tenha-se mantido constante durante todo o experimento. Ao ligar a fonte, dominava nesta posição uma densidade de corrente de  $3 A/dm^2$ . Uma mudança da densidade de corrente na região considerada, ou a própria oscilação da densidade de corrente, pode causar uma polarização catódica. Da prática, no entanto, sabe-se que a partir da equação acima se podem realizar afirmações suficientemente precisas sobre a densidade de corrente local.

Como o trabalho com equações é muito demorado, elabora-se um gráfico como o demonstrado na figura 2. Este é válido para a cela de Hull de 250 ml, segundo DIN 50 957, assim como para celas de mesma imagem. Coloca-se a placa teste sobre o diagrama com a base inferior paralela à abscissa  $x$  e com o lado de densidade de corrente menor na borda I. Desloca-se a placa até que a borda inferior encontre-se no valor da corrente na cela I. A intersecção entre a borda inferior da placa com o grupo de curvas demonstra a distribuição de corrente primária na região de análise. Este diagrama tem vantagens sobre os diagramas da DIN 50957 por poder-se trabalhar com o valor de corrente de cela I, ou seja, também valores intermediários, como por exemplo,  $I = 2,3$  A, sem necessidade de interpolações.

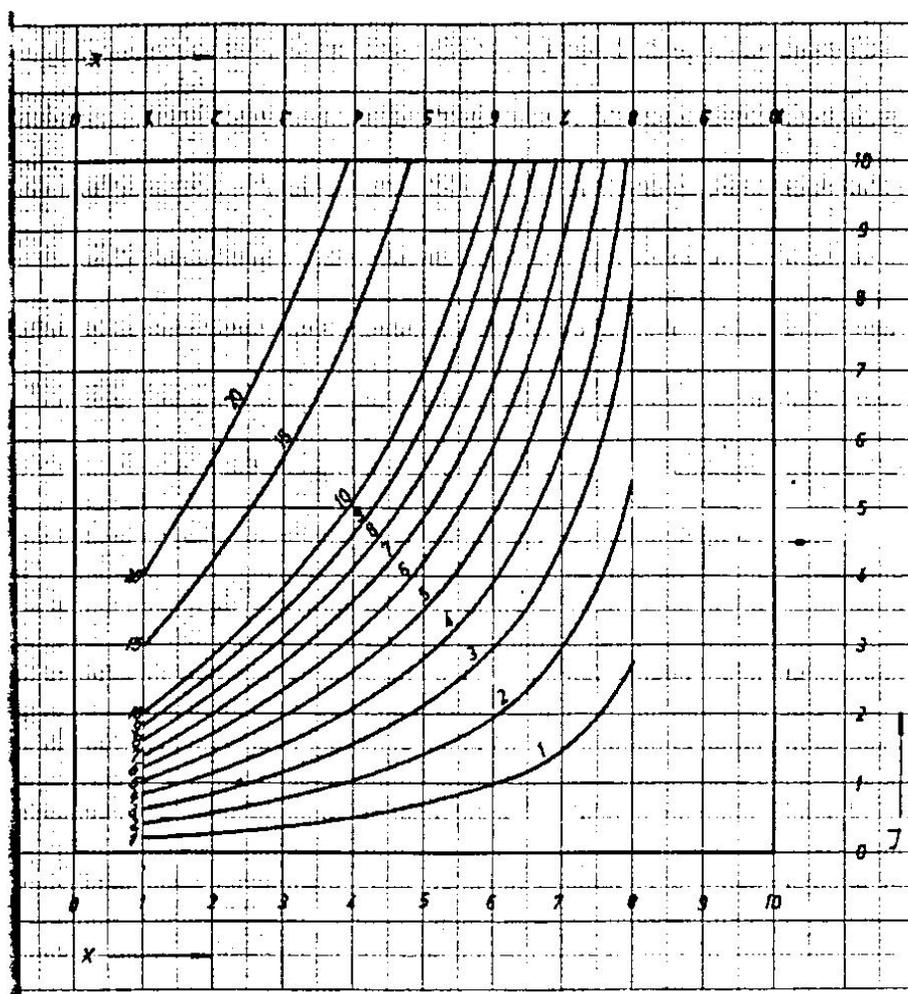


Figura 2. Diagrama de densidades de corrente para corrente entre 0-10A

$I$  – corrente na cela / A

$S_k$  – densidade de corrente catódica /  $A \cdot cm^{-2}$

$x$  – distância do canto de densidade de corrente mais alta / cm

### 1.3.2 Eletrólise:

Ao contrário do determinado pela DIN 50957, na prática costuma-se aquecer a cela de Hull e o banho de água muito utilizado até a temperatura da prova. Ao mesmo tempo, aquece-se em uma caneca de metal o eletrólito até a temperatura do experimento e, em seguida, enche-se a cela de Hull. A quantidade deve ser medida a exatamente  $\pm 10$  milímetros, o que pode ser controlado pela marca existente na cela. Para outro nível de eletrólito, as fórmulas anteriores e a figura não são válidas. Após colocar e conectar o ânodo, espera-se até o eletrólito atingir a temperatura de prova em  $\pm 1$  grau Celsius. Então, coloca-se o cátodo preparado, o conecta ao circuito de corrente e liga imediatamente a fonte de energia da cela. Em alguns casos, aconselha-se colocar o cátodo na cela com a corrente já ligada.

Após ligar a eletricidade, regula-se a corrente ao valor desejado.

A duração da eletrólise é determinada pela prática. DIN 50957 aconselha:

4 min  $\pm$  10s            para separação de cromo brilhante

15 min  $\pm$  0,5 min    para todas as outras separações.

Observou-se que a agitação do eletrólito com um agitador durante o experimento não é conveniente. Quando a agitação é imprescindível, pode-se utilizar um bastão de vidro ou o termômetro movimentando-o no compasso do segundo na frente do ânodo. A DIN 50957 aconselha este movimento na frente do cátodo. O autor aconselha o movimento em frente ao ânodo por perceber em seus experimentos que, a polarização do ânodo é geralmente muito maior que a do cátodo e que, com este procedimento é possível obter uma densidade de corrente mais constante.

Em qualquer caso, faz-se necessário uma nova análise do banho para cada eletrólise, uma vez que após cada experimento a composição do banho varia consideravelmente.

Após passar o tempo pré-determinado para a eletrólise, desliga-se a fonte, retira-se imediatamente a chapa catódica e enxágua-se minuciosamente. Para secagem é recomendado o enxágue com álcool, por resultar em uma secagem sem manchas.

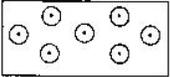
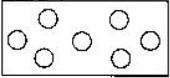
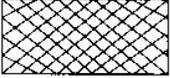
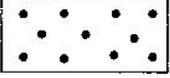
A chapa de ensaio é identificada com a designação do eletrólito, os dados do experimento e o número do experimento. Nenhum tipo de etiqueta é adequada para esta identificação.

### 1.3.3. Análise

Não se tratando de exceções, avalia-se simplesmente a imagem no domínio de apreciação. Este domínio é uma tira de aproximadamente 1,5 cm de largura que incia 1 cm abaixo do nível do banho. Muitas vezes, o verso da chapa teste também é uma referência do estado do banho.

Com ajuda da figura 2, pode-se ordenar a densidade de corrente correspondente às imagens formada. O experimento com a cela de Hull não tem que estar sempre relacionado à aparência do depósito. Dureza, ductilidade e distribuição da espessura das camadas podem também ser indícios para a análise. Por análise correspondente da placa pode-se avaliar a faixa de densidade de corrente a partir de diferenças destas características do depósito.

Para representar a imagem formada sobre a placa, utilizam-se os seguintes símbolos:

	brilhante		
	meio fosco		segundo DIN 50957
	fosco		
	listas, manchas		
	poros		segundo DIN 50957
	bolhas		
	áspero, queimado		segundo DIN 50957
	pulverizado		
	trincas		
	sem deposição		segundo DIN 50957