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

FUNDAMENTOS DA ELETRODEPOSIÇÃO

INTRODUÇÃO

DISCIPLINA : ELETROQUÍMICA APLICADA E CORROSÃO

TQ - 417

Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Curitiba

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO GERAL 03

2- CONDUÇÃO DOS ELETRÓLITOS 04

3- LEI DE FARADAY 05

4- EFICIÊNCIA DA CORRENTE 07

5- POTENCIAL DO ELETRODO 09

6- SÉRIES DE FORÇA ELETROMOTRIZ, FEM 11

7- POTENCIAL DE ELETRODEPOSIÇÃO 13

7.1- Deposição a partir de solução simples 13

7.2- Deposição a partir de mistura de soluções 14

8- POLARIZAÇÃO E SOBREPOTENCIAL 15

8.1- Sobrepotencial de Concentração 16

8.2- Polarização Ôhmica 17

8.3- Sobrepotencial de Ativação 17

9- FATORES QUE AFETAM A VELOCIDADE DE REAÇÃO 18

9.1- Controle por Ativação 18

9.2- Transporte de Massa 23

9.2.1 Efeito do Transporte de Massa 24

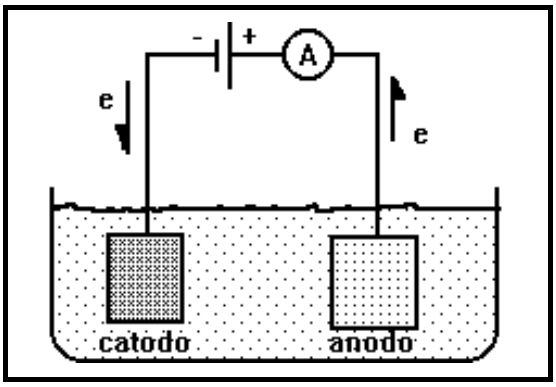
9.2.2 Amplificação da Rugosidade Superficial 26

9.2.3 Surgimento e crescimento de Dendritas 27

9.2.4 Formação de Pó 27

1- INTRODUÇÃO GERAL

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo (que envolve uma interface sólido/solução) envolvendo a transferência de cargas para ou de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor.



A transferência de carga pode ser um processo **catódico** no qual uma espécie é reduzida pela transferência de elétrons do eletrodo. Exemplos de tais reações na tecnologia eletroquímica incluem:

(1) $2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

(2) $Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$

(3) $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

Ao contrário, a transferência de carga pode ser um processo **anódico** onde uma espécie é oxidada pela remoção de elétrons para o eletrodo e exemplos deste caso são:

(4) $2H_2O - 4e \longrightarrow O_2 + 4H^+$

(5) $2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2$

(6) $Ce^{3+} - e \longrightarrow Ce^{4+}$

(7) $Pb + SO_4^{2-} - 2e \longrightarrow PbSO_4$

Um processo eletroquímico só é possível em uma cela que apresente ambas as reações catódica e anódica de forma a se manter um balanço de cargas, isto é, a quantidade de carga envolvida no processo de redução tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação.

$$Q_a = Q_c$$

A variação química total na cela é determinada pela adição de duas reações individuais no eletrodo, desta forma a variação química numa bateria de chumbo/ácido é obtida pela adição das reações (3) e (7), isto é:

(3) $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

(7) $Pb + SO_4^{2-} - 2e \longrightarrow PbSO_4$

Reação Global : $PbO_2 + Pb + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

e para a eletrólise da água, pela adição das reações (1) e (4), isto é:

(1) $(2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-)$x2

(4) $2H_2O - 4e \longrightarrow O_2 + 4H^+$

Reação Global : $2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$

2- CONDUÇÃO DOS ELETRÓLITOS

A quantidade de carga (corrente) que flui através de um eletrólito depende da voltagem aplicada (potencial) e da resistência da solução. Nos processos de eletrodeposição costuma-se considerar a condutividade ou condutância, C, da solução que é o inverso da resistência, R.

Com um propósito de possibilitar comparações, utilizam-se termos como resistência específica, ρ, que é definida como a resistência oferecida por 1 cm^3 de solução, e condutividade específica, k, que é o recíproco de ρ. Desta forma, se "a" é a área dos eletrodos, em centímetros quadrados, posicionados a uma distância “l”de 1cm;

$$R = \rho \frac{l}{a} \text{ ou}$$

$$C = k \frac{a}{l}$$

onde ρ é dado em ohm.cm e k em S/cm (Siemens/cm) ou seja, (1/ohm).cm. Portanto, desejando-se aumentar o fluxo de cargas (corrente) num processo de eletrodeposição tem-se como alternativas:

a) melhorar a condutividade específica do banho pela adição de sais ou ácidos, aumentando assim o número de transportadores de carga;

b) aumentar a área dos eletrodos;

c) diminuir a distância entre os eletrodos;

d) aumentar a temperatura que, por aumentar a mobilidade dos íons, causa um aumento da condutividade.

3- LEI DE FARADAY

Para que qualquer reação eletroquímica ocorra numa cela, os elétrons devem passar através de um circuito conectando os dois eletrodos. Por esta razão, a corrente I se torna uma medida conveniente da taxa de reação na cela enquanto a carga Q, que passa durante um período "t", indica a quantidade total de reação que ocorreu. Na verdade, a carga necessária para a conversão de "m" moles de um material em produto, em uma reação com "n" elétrons (onde "n"é o número de cargas envolvidas na reação), é perfeitamente calculada usando-se a Lei de Faraday:

$$Q = \int Idt = mnF$$

onde F = 96.500C. O número de moles do material depositado é obtido pela razão entre o peso do material depositado, P, e seu peso atômico, A, ou seja:

$$m = \frac{P}{A}$$

O Faraday é, portanto, por definição, a carga necessária para se depositar um equivalente eletroquímico de um material, ou seja m/n = e.

O equivalente eletroquímico, e, é usualmente expresso em miligramas ou em gramas por Ampere por hora (g/Ah) como verificado na Tabela abaixo. A quantidade de energia é, normalmente, medida em Ah e o Faraday é iqual a 26,8 Ah.

Metal	Valência	Peso Atômico	Equivalente Eletroquímico (g/Ah)
Cromo	6	52,00	0,323
Cobre	1	63,54	2,372
Ferro	3	55,85	1,042
Chumbo	2	207,19	3,865
Níquel	2	58,71	1,095
Estanho	2	118,69	2,213
Zinco	2	65,38	1,220

EXEMPLOS

a) Cálculo do Peso do Depósito

Está sendo depositado cobre, a uma densidade de corrente de 2 A/dm^2 sobre uma área total de 25 dm^2, a partir de um banho ácido de cobre. A corrente utilizada é de 50 A e a deposição dura 30 min. Então, o peso do cobre, P, depositado é obtido utilizando-se a equação:

$$P = \frac{It}{96.500} \cdot \frac{A}{n}$$

em que "n"=2 (Cu^{2+}), de forma que se obtem P = 29,63g.

b) Cálculo da Espessura do Depósito

Qual a espessura do depósito obtido, L, no exemplo acima.

$$L = \frac{P}{ad}$$

onde "a" é a área depositada e "d" é a densidade do material depositado.O cobre tem uma densidade d=8,93 g/cm^3.

Aplicando-se a equação acima obtem-se que L = 13,27μm (1μm = 1x10^{-4}cm).

c) Cálculo do Tempo de Duração do Processo

Numa empresa de deposição, deve-se saber calcular o tempo necessário para se obter uma determinada espessura de depósito. Considerando-se a deposição do cobre e que se deseja depositar 25μm de espessura a uma densidade de corrente de 2 A/dm^2 sobre uma área de 25 dm^2. Qual o tempo necessário para este processo?

(i) cálculo inicial do volume de depósito do metal, V = a . L = 6,25cm^3.

(ii) cálculo do peso do depósito, P = V . d = 55,82g.

(iii) aplicação da Lei de Faraday, $P = \frac{It}{96.500} . \frac{A}{n}$ = 0,9877t

de forma que aplicando-se (ii) em (iii) obtem-se que t = 56,52min.

4- EFICIÊNCIA DA CORRENTE

Num processo de deposição, espera-se que toda a corrente aplicada seja utilizada para a eletrodeposição do material de interesse. Se uma fração desta corrente for utilizada por algum outro processo (em paralelo) ela é considerada desperdiçada. Infelizmente, de uma maneira geral isto ocorre. Por exemplo, na deposição do níquel, uma certa quantidade de hidrogênio é reduzida juntamente com o níquel. O mesmo ocorre com o cobre e outros metais. Um caso mais grave é a deposição do cromo em que a maior parte da corrente é gasta na redução de hidrogênio levando a uma eficiência de 12 a 16 % de deposição de cromo. Desta forma definiu-se a eficiência de corrente na eletrodeposição, ou eficiência catódica, como sendo a porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição catódica do metal, ou medindo-se a carga envolvida no processo, isto é:

$$\% = \frac{q_{proceso}}{q_{teórico}} x100 = \frac{m_{dep}}{m_{teórico}} x100$$

Para medir a carga q utiliza-se um amperímetro em série e um cronômetro. A quantidade de material depositado é obtida pela variaçào no peso e a quantidade teórica de material que deveria ser depositado é dado pela Lei de Faraday e a carga q medida.

Os possíveis erros na medida da eficiência são:

- flutuações na corrente durante o período de deposição;
- imprecisão no amperímetro;
- imprecisão na medida do tempo.

Alternativamente, pode ser utilizado um medidor de Ampere-hora ou um coulometro.

O coulometro consiste num aparelho, acoplado em série com o banho, em que se faz uma deposição com 100% de eficiência de corrente. Um exemplo de coulometro consiste em utilizar anodo e catodo de cobre numa solução de:

- $CuSO_4$ 150g/l
- H_2SO_4 50 g/l
- Alcool etílico 50 g/l

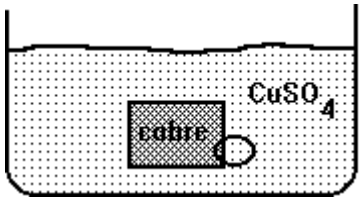
Considere que para a deposição de 1g de cobre são necessários 3.037 Coulombs.

O conhecimento da quantidade total de eletricidade que passou durante um processo é útil para os seguintes propósitos:

- reposição de reativos químicos no banho, que pode ser previsto baseado em Ah de trabalho;
- reposição de aditivos, abrilhantadores, niveladores, aliviadores de tensões, etc, que pode tambem ser baseado em Ah;
- cálculo de quantidade de material depositado;
- o custo do processo pode ser baseado em Ah consumidos.

5- POTENCIAL DO ELETRODO

Considere um metal puro imerso numa solução aquosa (eletrólito), por exemplo cobre em sulfato de cobre ($CuSO_4$). O que acontece na superfície do metal?

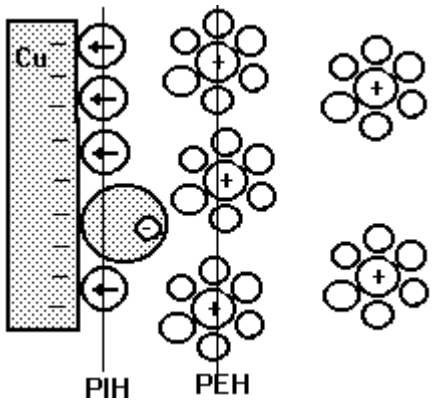


Na superfície do metal irão ocorrer duas reações sendo uma catódica e outra anódica. As reações são, respectivamente:

$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$ (reação catódica)

$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e$ (reação anódica)

Após um certo tempo será atingido um equilíbrio entre estas reações de forma que a taxa de redução (reação catódica) se iguala à taxa de oxidação (reação anódica). Neste momento, pode-se representar, esquematicamente, a interface eletrodo/solução, marcada pelo circulo na figura acima, da seguinte forma:

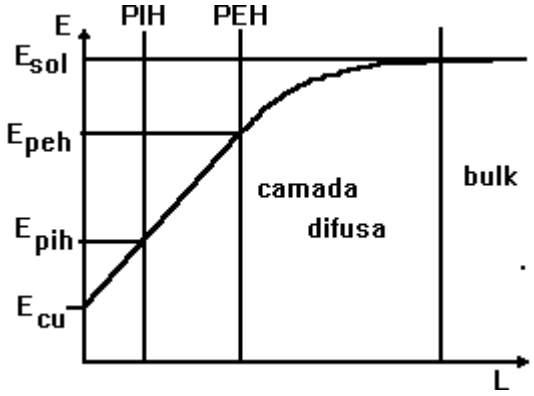


onde se observam os dipolos (moléculas de água) adsorvidos na superfície do metal bem como ânions específicamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Também estão representados os cátions metálicos que encontram-se cercados por uma bainha de solvatação. Esta estrutura formada na interface entre o metal e a solução, que se assemelha a de um capacitor, é denominada de **Dupla Camada**.

A primeira linha, traçada paralelamente à superfície do metal, representa o plano que corta a região central das cargas dos dipolos. Este plano é denominado de **Plano Interno de Helmholtz**, PIH. A segunda linha traçada representa o plano que corta a região central das cargas dos cátions solvatados mais próximos da superfície do metal. Este plano é denominado de **Plano Externo de Helmholtz**, PEH. A região compreendida entre o PEH e a superfície do metal é denominada de **Camada de Helmholtz** ou simplesmente **Camada Interna** ou Compacta.

A região compreendida entre o PEH e a região em que a concentração de cátions solvatados passa a ser constante, isto é, no seio da solução, é denominada de **Camada Difusa**. A maior concentração dos cátions, nas proximidades da superfície do metal, deve-se ao fato da existência de forças de atração de origem eletrostática entre a sua carga e a da superfície do metal. Porém, devido à agitação térmica, quanto mais distante se está da superfície do metal, menor é a influência das forças de atração e, conseqüentemente, mais uniformemente estes cátions estarão distribuidos.

Observa-se, portanto, que se forma, como já comentado, uma estrutura semelhante a de um capacitor apresentando uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução. Esta diferença de potencial tem uma variação como mostra o gráfico a seguir:



Neste gráfico observa-se uma diferença entre o potencial do metal, E_{cu}, e o potencial da solução, E_{sol}, que corresponde ao potencial em que a concentração de cátions se torna constante.

Esta diferença de potencial é que corresponde ao potencial do eletrodo e é representada pela **Equação de Nernst**:

$$E = E^{o'} + \frac{2{,}3RT}{nF}\log C$$

onde R é a constante dos gases (8,314j/molK), T é a temperatura da solução (em Kelvin), "n" é a valência do cátion, F o Faraday (96.500C) e C a concentração dos cátions em solução. O $E^{o,}$ é o **Potencial Formal** do metal, isto é, o potencial quando a concentração deste em solução é igual a 1 molar. Considerando-se que a temperatura da solução seja a ambiente, o termo 2,3RT/F assume o valor de 0,059. Desta forma a Equação de Nernst pode ser simplificada para:

$$E = E^{o'} + \frac{0,059}{n}\log C$$

INFORMAÇÕES

a) Considerando-se que o potencial dos eletrodos tem um valor em torno de 1V e que a espessura da Camada Interna é de cerca de 1 nm, teria-se uma intensidade de campo elétrico da ordem de 10^7V/cm.

b) A espessura da Camada Difusa, para uma concentração de cátions > 10^{-2}M , é menor que 30 nm, ou seja $3x10^{-2}\mu m$.

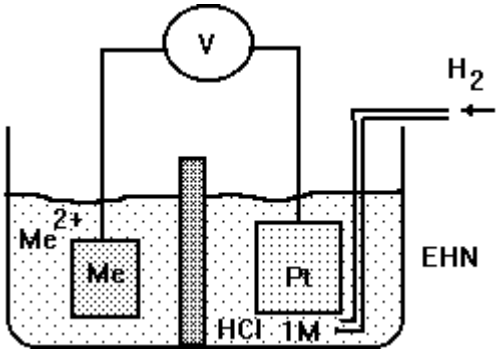
6- SÉRIES DE FORÇA ELETROMOTRIZ, **FEM**

Baseado no discutido acima, para se determinar o valor do Potencial Padrão de um metal, basta introduzir uma amostra deste metal puro numa solução contendo uma concentração conhecida de seus íons, medir o potencial do eletrodo e aplicar a equação de Nernst.

Surge aqui uma questão. Como se medir o potencial do eletrodo?

Logicamente, para se medir o potencial do eletrodo (interface metal/solução) utiliza-se um voltímetro de alta impedância (alta resistência), para que não passe corrente. Porém a medida tem que ser feita entre dois pontos, isto é, entre dois eletrodos. Desta forma não mais se estará medindo o potencial de um eletrodo e sim a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos. Para resolver este problema, convencionou-se que o potencial de um eletrodo de hidrogênio, numa solução 1M de HCl, a uma temperatura de 25^oC e a uma pressão de 1atm, seria zero. Sendo assim, ao se medir a diferença entre o potencial do eletrodo de hidrogênio, numa solução 1 normal, (EHN) e o de um metal, tem-se o "potencial do eletrodo".

Uma vez que há dificuldades em se manusear um EHN, outros eletrodos de referência são utilizados, como o Eletrodo de Calomelano Saturado ECS. Este eletrodo consiste num contato entre mercúrio, cloreto mercuroso e uma solução saturada de cloreto de potássio.



APLICAÇÃO DAS SÉRIES FEM

a) Troca iônica

Uma peça de zinco é imersa numa solução de $CuSO_4$. O que ocorre?

Dados: $E_{o(Zn^{2+})}$= -0,76V e $E_{o(Cu^{2+})}$=+0,34V para reação de redução, portanto irá fluir elétrons do zinco, cujo potencial é mais negativo, provocando a redução do cobre em sua superfície, conforme as reações:

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{2+}$$

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$

b) Descarga de Hidrogênio

Os metais com potencial de redução mais negativo que o do hidrogênio têm a capacidade de promever, através da redução do hidrogênio, a evolução de bolhas de hidrogênio. Como exemplos tem-se o caso do ferro em HCl ou o caso de metais como o K, Na e Mg em água.

c) Banhos Strike

Um banho strike é formulado de forma a diminuir a diferença entre o potencial de um metal e de uma solução, para se evitar a troca iônica. Um exemplo é:

Deposição de prata sobre cobre. A prata apresenta um potencial padrão de redução E_O=+0,80V enquanto que o potencial padrão do cobre é de E_O=+0,34V de forma que se tem uma diferença de 0,46V. Devido a esta diferença, quando se introduz a peça de cobre no banho de prata, imediatamente ocorre uma reação de troca iônica, isto é, a prata se deposita sobre o cobre, com conseqüente dissolução do cobre. O depósito de prata assim obtido, entretanto, não apresenta aderência nem boas características físicas.

O que se faz então é reduzir a diferença entre os potenciais, do cobre e do banho de prata, através da diminuição da concentração de íons prata em solução. Desta forma, pela equação de Nernst, uma solução com 0,01M de prata apresentaria um potencial de 0,68V reduzindo a diferença entre os potenciais de 0,46V para 0,34V. A partir deste banho, podería-se obter depósitos com melhor qualidade e caso queira-se obter uma maior espessura, após uma deposição inicial de prata na solução diluída, podería-se passar para uma outra solução com maior concentração de prata sem prejuizos.

7- POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO

7-1 DEPOSIÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÃO SIMPLES

Considere o caso de duas peças de cobre imersas em uma solução de $CuSO_4$. Aplique uma diferença de potencial de forma a tornar uma delas catódica e outra anódica. aumente lentamente a diferença de potencial aplicado e observe o momento em que começa a ocorrer a deposição no catodo. O potencial no catodo, nesse instante, é chamado de Potencial de Deposição do cobre.

Se este valor de potencial for comparado com o potencial reversível E do cobre, na solução particular do experimento, será notado que eles são aproximadamente o mesmo. Tal propriedade é observada para vários outros metais.

Em resumo, diz-se, nesse caso, que o metal forma um Eletrodo Reversível.

O que esta propriedade reversível significa na prática? O que o potencial de deposição significa para uma deposição na prática?

Tome o caso da deposição do cádmio a partir de $CdSO_4$, contendo 11,24g de cádmio em 1 litro (concentração 0,1M).

Peso atômico do cádmio = 112,4g/mol

Concentração de íons Cd na solução = 0,1molar

Potencial padrão do $Cd\ /\ Cd^{2+}$ = -0,40V

Potencial E = -0,40 + (0,059 log0,1)/2 = -0,43V

Como o cádmio é um eletrodo reversível, seu potencial de deposição, nessa solução, será de -0,43V. Portanto, desejando-se depositar cádmio, a partir dessa solução, o potencial do catodo deve ser de -0,43V.

7-2 DEPOSIÇÃO A PARTIR DE MISTURA DE SOLUÇÕES

Suponha que se esteja eletrolisando uma solução contendo dois íons diferentes, como o zinco e o cádmio, isto é, uma mistura de soluções de $ZnSO_4$ e $CdSO_4$, cada uma com concentração iônica de metal de 1g íon/l (concentração 1M).

Observa-se, na prática , que, na ausência de fatores complicantes, cada espécie iônica é depositada, uma após a outra, a medida que o catodo atinge os potenciais específicos de cada metal. O potencial padrão do Cd e do Zn são -0,40V e -0,76V, respectivamente. No início, quando o potencial atinge -0,40V, o cádmio é depositado isoladamente, uma vez que seu potencial padrão é relativamente menos negativo que o zinco. Se o potencial do catodo é mantido neste valor, apenas o cádmio se deposita. A medida que a eletrodeposição prossegue, a concentração de íons cádmio no banho diminue tornando o potencial de deposição deste mais negativo (conforme a Eq. de Nernst). Chega-se um momento em que potencial pode atingir o valor do potencial de deposição do zinco, que por sua vez passa a se depositar simultaneamente com o cádmio.

Uma outra forma de se proceder a deposição de cádmio e zinco é se aplicar, já no início do processo, um potencial em que se tenha a deposição do zinco. Desta forma, ocorrerá a deposição simultânea de Cd/Zn.

8- POLARIZAÇÃO E SOBREPOTENCIAL

Um número de outros metais se comportam irreversivelmente como, por exemplo, ferro, cobalto, níquel, etc. O que isso significa na prática?

Para o níquel, o potencial padrão Eo = -0,25V. Portanto, num processo de deposição de níquel a partir de uma solução de $NiSO_4$ 1M espera-se o início da deposição, no catodo, quando o potencial atingir -0,25V. Mas isso não ocorre. O potencial de início do processo de deposição do níquel nessa solução é de cerca de -0,45V, isto é, aproximadamente 0,20V mais negativo que o valor do Eo. Em outras palavras, um potencial extra é necessário para a deposição do níquel.

Isto também ocorre quando se deseja passar uma maior corrente através do eletrodo a fim de que a reação de deposição ocorra a uma maior taxa. Mesmo no caso dos eletrodos reversíveis, um potencial extra é necessário.

A princípio, diz-se que o eletrodo está POLARIZADO e que a diferença numérica entre o potencial do eletrodo de trabalho e seu potencial reversível é chamada de SOBREPOTENCIAL.

Quando o sobrepotencial referido tem origem no processo de deposição, ele é chamado de sobrepotencial de deposição. Em geral, mesmo a baixas densidades de corrente ocorre polarização e a magnitude depende das condições de trabalho e da natureza do processo de redução dos íons. A presença de um sobrepotencial torna o potencial de deposição do catodo mais negativo.

O sobrepotencial total observado no eletrodo é composto por várias componentes, entre elas:

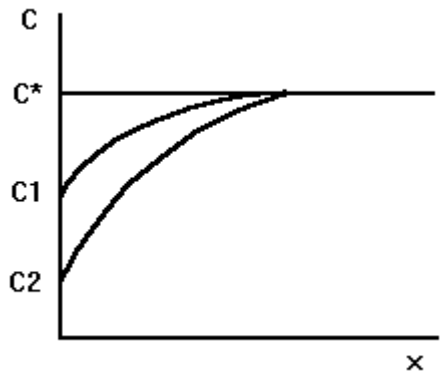
a) sobrepotencial de concentração

b) Polarização ôhmica ou por resistência

c) sobrepotencial de ativação

8-1 SOBREPOTENCIAL DE CONCENTRAÇÃO η_C

Considere a eletrólise em uma solução de $ZnSO_4$ com um eletrodo de zinco. Quando passamos uma corrente através da solução, os íons de zinco na solução próximos do catodo se reduziram incorporando-se ao catodo de zinco. Isso resulta na diminuição da concentração de íons na vizinhança imediata do catodo. A figura abaixo apresenta o perfil de concentração, C, com a distância da superfície do eletrodo, x, onde C1 e C2 são as concentrações após um certo tempo T1<T2, e C* é a concentração no seio da solução.



A reposição dos íons de Zn consumidos é feita através de processos de transporte de massa como a migração, difusão e convecção, a partir do seio da solução.

Na ausência de variações na densidade do banho, a convecção depende de diferenças de temperatura. Uma vez que as diferenças de temperatura não são significativas, a contribuição da convecção pode ser desprezada.

A migração dos íons depende do número e natureza dos íons presentes (íons transportadores de carga). Geralmente, as soluções de deposição contêm ácidos ou outros eletrólitos em quantidade suficiente para que a maior parte da corrente seja transportada por eles (H^+, OH^-).

Portanto, conclui-se que a reposição dos íons de Zn, removidos da solução pela deposição no catodo, é, praticamente, dependente da difusão.

O resultado desta variação de concentração dos íons de Zn na superfície do eletrodo, torna, portanto (de acordo com Nernst), o potencial do catodo mais negativo que seu valor reversível. Esta variação no potencial é chamada de SOBREPOTENCIAL DE DIFUSÃO , η_d .

Outra forma de se ter η_C é quando se tem evolução de H_2, pois isso causa a diminuição da concentração de H^+ na superfície do catodo, que leva a um aumento relativo da concentração de OH^-. Como resultado, pode ocorrer a formação e precipitação de hidróxidos ou sais metálicos ($Ni(OH)_2$), reduzindo a concentração de Ni^{2+} e causando um SOBREPOTENCIAL DE REAÇÃO, η_r. Uma forma de se reduzir este efeito é se aumentar a concentração de H^+ ou se utilizar tampões.

O sobrepotencial de Concentração será, portanto, a soma dos sobrepotenciais de difusão e de reação.

8-2.POLARIZAÇÃO ÔHMICA η_Ω

Quando o eletrodo é recoberto com um filme pouco condutor, tal como uma camada de óxido, sulfato, sal insolúvel, graxa, gás ou outro material isolante, ou camada de líquido pouco condutora, a resistência dessas camadas é diferente da do eletrólito. Isto torna necessário um aumento no potencial aplicado para o processo de deposição.

Também, durante o processo de deposição, se mantem uma certa distância entre o catodo e o anodo de forma que sempre se terá uma resistência adicional decorrente da resistividade do eletrólito.

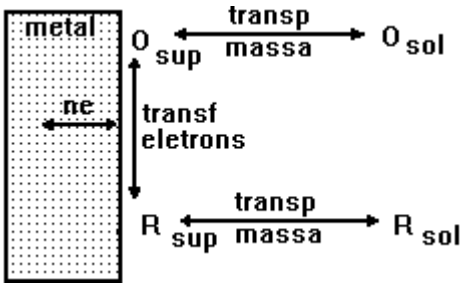
8-3.SOBREPOTENCIAL DE ATIVAÇÃO η_a

Existem vários passos envolvidos no processo de eletrodeposição, começando com o íons hidratado no seio da solução e terminando com o átomo do metal incorporado á estrutura metálica no catodo. o passo mais lento irá decidir a taxa global de reação e é chamado de passo determinante. A lentidão de um passo é equivalente a uma "resistência" oferecida ao processo de deposição e é observado através de um sobrepotencial. Quando o passo mais lento é a incorporação do íon à estrutura metálica, tem-se um sobrepotencial de ativação.

Este sobrepotencial de ativação surge devido ao aumento de cargas positivas na superfície do eletrodo devido a não incorporação imediata destas na rede do metal. No processo de deposição de muitos metais o η_a é desprezível, a menos que a densidade de corrente de deposição seja muito grande. Para o processo de redução de metais como o Fe, Co e Ni e de gases (H_2, O_2, etc) o sobrepotencial de ativação não pode ser desprezado.

9-.FATORES QUE AFETAM A VELOCIDADE DE REAÇÃO

Considere a reação no eletrodo do tipo $O + ne \leftrightarrow R$. Em que O é a espécie que é reduzida para R e R é a espécie que é oxidada para O. Esta reação será portanto governada pela velocidade dos seguintes processos:



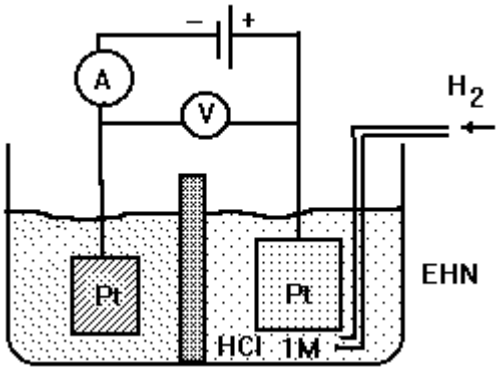
a) Transporte de massa da espécie **O** do seio da solução para a superfície do eletrodo ou da espécie **R** da superfície do eletrodo para o seio da solução.

b) Tranferência de elétrons na superfície do eletrodo provocando a redução da espécie O em R ou a oxidação de R em O.

Desta forma, a taxa da reação estará controlada pela etapa que for mais lenta e a reação estará controlada ou por **Transporte** (transporte de massa) ou por **Ativação** (transferência de elétrons).

9-1.CONTROLE POR ATIVAÇÃO

Considere mais uma vez a reação eletroquímica no eletrodo $O + ne \leftrightarrow R$ que ocorre numa cela, como a apresentada esquematicamente abaixo.



Esta cela contém dois eletrodos, um de trabalho, ET, com menor área e de material inerte (Platina) e um outro de referência do tipo EHN. A solução no compartimento do ET é desoxigenada e contém baixas concentrações C_O e C_R de espécies eletroativas O e R. Desta forma as características da cela são determinadas apenas pelas variações das propriedades na superfície do ET.

Se os dois eletrodos forem conectados e for monitorado o potencial da cela, verificar-se-a que após algum tempo o potencial do eletrodo de trabalho atingirá um valor estacionário, indicando que a cela está em equilíbrio. Neste momento o potencial do ET estará em acordo com a equação de Nernst,

$$E_{eq} = E^{o'} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{C_o}{C_R}\right)$$

em que o potencial de equilíbrio, E_{eq}, está relacionado ao potencial Formal, $E^{o'}$, do par O/R e às concentrações superficiais, C_O e C_R, de O e R.

Observa-se claramente que o potencial de equilíbrio assume o valor do potencial padrão quando C_O e C_R são iguais. Observa-se também que quando se atinge o equilíbrio a corrente indicada no amperímetro é zero. Entretanto, este equilíbrio é dinâmico, isto é, na realidade continua a ocorrer uma reação de oxidação e uma de redução, porém, com mesma intensidade de forma que

$$\vec{I} = \overleftarrow{I} = I_0$$

onde I_O é a corrente de troca e, portanto, a corrente resultante é zero.

Se o potencial do ET for deslocado para valores mais negativos que o potencial de equilíbrio, de acordo com a Eq. Nernst, para que o equilíbrio seja reestabelecido, tem que haver um aumento da concentração de R que é

obtido pela conversão de O em R, gerando uma corrente catódica. Ao contrário, se o potencial do ET for deslocado para valores mais positivos que o de equilíbrio, será gerada uma corrente anódica, devido à conversão de R em O.

Esta previsão simplificada do relacionamento entre o potencial e a corrente está baseada apenas nos aspectos termodinâmicos de forma que também é necessário serem considerados os aspectos cinéticos da transferência de elétrons.

A taxa de redução de O depende de uma taxa constante, k, e da concentração superficial de O, C_O.

Taxa de Redução de O = $f(\vec{k}, C_o)$

e portanto a densidade de corrente de redução é dada por

$$\vec{i} = \frac{\vec{I}}{a} = nF\,\vec{k}\,C_o$$

onde "a" é a área do eletrodo e k é dado por

$$\vec{k} = k_o \exp\left[-\left(\frac{\alpha nF}{RT}E\right)\right]$$

depende do campo elétrico, próximo da superfície do eletrodo, que interfere no movimento de elétrons e, conseqüentemente, no potencial aplicado ao eletrodo, E, e α é o coeficiente de transferência de carga, que tem valor entre 0 e 1. Normalmente este parâmetro assume uma valor de 0,5. O termo nF corresponde à carga por grama de íons.

A equação da densidade de corrente de redução assume, então, a forma

$$\vec{i} = nF\,\vec{k}_o\,C_o \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}E\right]$$

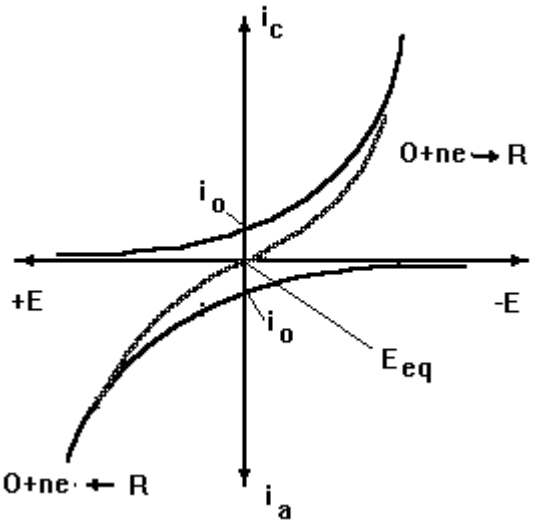
Para a reação de oxidação, seguindo-se o mesmo procedimento, chega-se à equação

$$\overleftarrow{i} = nF\,\overleftarrow{k}_o\,C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E\right]$$

de forma que a densidade de corrente resultante "i" será dada pela diferença entre a densidade de corrente de redução e da de oxidação

$$i = nF\left\{\vec{k}_o\, C_o \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}E\right] - \overleftarrow{k}_o\, C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E\right]\right\}$$

A representação gráfica destas curvas é apresentada a seguir de forma a se poder visualizar a curva resultante da densidade de corrente total, a densidade de corrente de troca e o potencial de equilíbrio.



Como no equilíbrio a corrente resultante é zero tem-se $\vec{I} = \overleftarrow{I} = I_0$, isto é i_c (-) = i_a (+) = i_o , e portanto pode-se obter que a densidade de corrente de troca que é dada por

$$i_0 = nF\,\vec{k}_o\, C_o \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}E_{eq}\right] = nF\,\overleftarrow{k}_o\, C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E_{eq}\right]$$

de forma que se for definido um novo parâmetro, o sobrepotencial, como sendo $\eta = E - E_{eq}$, que pode ser considerado como o potencial do ET usando-se o potencial de equilíbrio do par O/R como referência, pode-se obter uma equação mais simples e fundamentalmente mais importante

$$i = i_o\left\{\exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right]\right\}$$

que é conhecida como equação de Butler-Volmer e que apresenta uma forma de se calcular a relação I-E para qualquer solução de O em R desde que se conheça:

a) o potencial padrão do par O/R

b) a densidade de corrente de troca, i_o

c) o coeficiente de transferência de carga, α

Para o caso de um processo de deposição, a Eq. de Butler-Volmer se resume a

$$\vec{i} = i = i_o \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right]$$

de maneira que, passando para a forma logarítmica, obtem-se

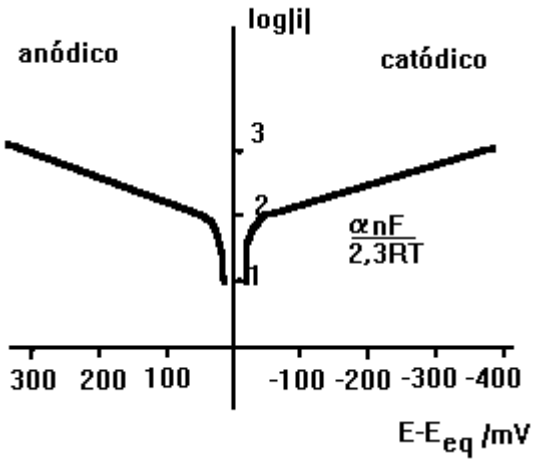
$$\log \vec{i} = \log i_o - \frac{\alpha nF}{2,3RT}\eta$$

ou seja, obtem-se uma expressão do tipo

$$\eta = a + b \log i$$

onde $a = \frac{2,3RT}{\alpha nF}\log i_o$ e $b = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$

tornando possível o cálculo do valor do coeficiente de transferência de carga, a partir do coeficiente angular da região linear da curva obtida, e da densidade de corrente de troca, pela extrapolação da região linear sobre o eixo de *log*i para o sobrepotencial igual a zero.



9-2 TRANSPORTE DE MASSA

Em geral, num sistema eletroquímico, é necessário se considerar tres modos de transporte de massa;

a) Difusão: quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de concentração.

b) Migração: quando o movimento de espécies carregadas ocorre devido a um gradiente de potencial.

c) Convecção: quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de pressão.

de forma que o fluxo total de espécies "i" é dado por

$$(fluxo)_i = -D_i gradC_i - U_i C_i grad\psi + C_i v$$

onde o primeiro termo da direita representa a contribuição devido à difusão, o segundo termo representa a contribuição devido à migração e o terceiro termo devido à convecção.

Com relação ao segundo termo, como na Camada Interna o campo é constante, tem-se que o gradiente de potencial é zero e portanto este termo pode ser desconsiderado.

O terceiro termo, como a velocidade do fluido (eletrólito) na superfície do eletrodo é zero, também pode ser desprezado. Entretanto deve-se resaltar que a convecção se torna importante na manutenção da concentração constante dos íons metálicos entre a camada difusa e o seio da solução. Uma maior agitação da solução diminui a espessura da camada difusa.

O primeiro termo, referente à difusão, é definido pela 1a Lei de Fick que relaciona o fluxo (corrente), à variação da concentração das espécies "i" com a distância a partir da superfície do eletrodo. Pode-se também utilizar esta Lei de Fick, juntamente com a Lei de Faraday, para se relacionar a densidade de corrente à variação química no eletrodo, através do relacionamento do fluxo de O e R com o fluxo de elétrons

$$\frac{i}{nF} = -D_o \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0}$$

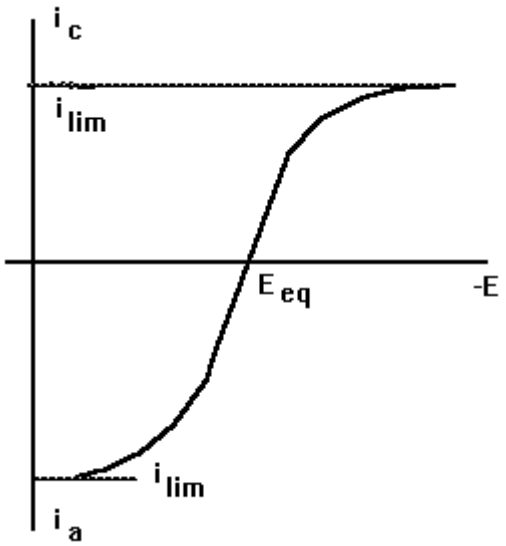
donde se tem que

$$i = -nFD_o\left(\frac{dC_o}{dx}\right)_{x=0} = -nFD_o\frac{C_o^{\sup} - C_o^{\infty}}{\delta}$$

onde δ é a espessura da camada em que a difusão é importante, $C_o^{\sup}$ é a concentração superficial da espécie O e C_o^{∞} é a concentração da espécie O no seio da solução. Observa-se nesta equação que, quando $C_o^{\sup}$ é zero, a densidade de corrente atinge um valor limite definido como **Densidade de Corrente Limite** dada pela expressão

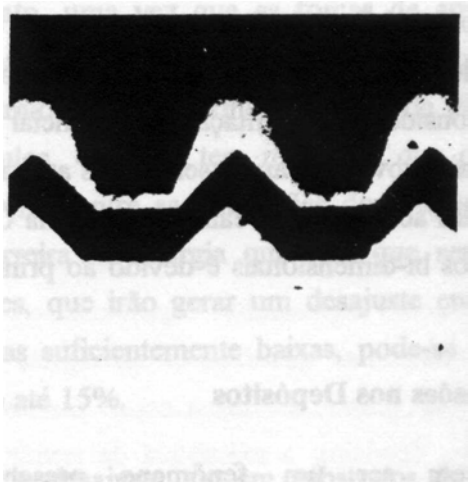
$$i_{\lim} = \frac{nFD_oC_o^{\infty}}{\delta}$$

Pode-se agora compreender uma curva I-E como a apresentada na representação da equação de Butler-Volmer, quando se extende a faixa de variação do potencial atingindo-se a densidade de corrente limite.



9-2-1 EFEITO DO TRANSPORTE DE MASSA

Os depósitos obtidos pela redução eletroquímica podem apresentar grandes variações em sua aparência externa. eles podem ser extremamente planos e brilhantes, ou rugosos, granulares, possivelmente dendríticos e ainda pulverulentos (forma de pó). Algumas formas de morfologia superficial que podem ser obtida, por exemplo, no caso da deposição do zinco, estão apresentados na figura abaixo.



(a)

(b)

(c)

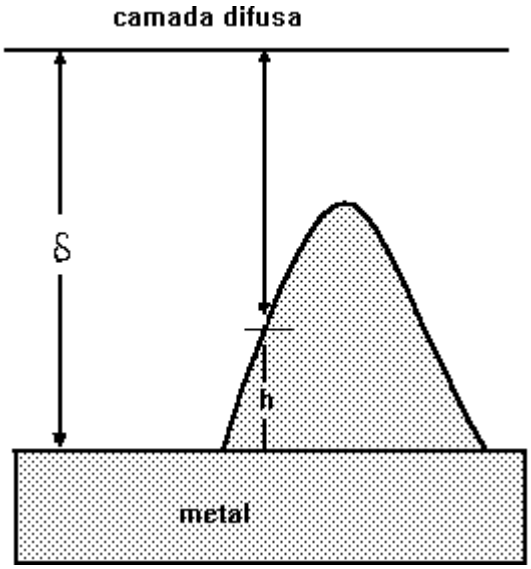
Dentre os fenômenos fundamentais que provocam o aparecimento de diferentes morfologias estão : a) a amplificação da rugosidade superficial, b) o aparecimento de dendritas, c) a formação de depósitos na forma de pó. Neste trabalho será abordado de forma mais aprofundada os aspectos referentes à amplificação superficial enquanto que será feito apenas um comentário com relação à formação de dendritas e de pós.

9-2-2 AMPLIFICAÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

A amplificação de irregularidades existentes sobre uma superfície é em geral um fenômeno observado na deposição de metais a partir de soluções puras de seus sais. A ampliação se torna mais intensa à medida que a taxa de deposição aumenta e a concentração dos íons metálicos, em solução, diminui. Estas condições são algumas das que levam o processo de eletrodeposição ao controle por transporte de massa, já que desta forma se aproxima da condição de densidade de corrente limite (veja eq. da densidade de corrente limite).

Segundo alguns pesquisadores as razões para a deposição mais rápida nas elevações são que existe uma menor região difusional entre a superfície onde a deposição ocorre e o plano externo da camada de difusão que no caso de uma reentrância, e também devido ao fato de que, no topo das elevações, as condições de difusão são aproximadas daquelas para difusão esférica, que é sempre maoir que para o caso linear, devido ao maior campo difusional.

Um exemplo típico está representado esquematicamente na figura abaixo. Neste caso, a amplificação ocorre, obviamente, pelo fato da deposição ser mais intensa nas regiões elevadas que na região plana, mas por que isto ocorre?



Na região plana da superfície a densidade de corrente limite será

$$i_{\lim} = \frac{nFD_o C_o^{\infty}}{\delta}$$

já na região da elevação, a densidade e corrente limite será dada por

$$i_{\lim} = \frac{nFD_o C_o^{\infty}}{\delta - h}$$

de forma que a densidade de corrente limite na região de elevação é maior que a correspondente à região plana.

9-2-3 SURGIMENTO E CRESCIMENTO DE DENDRITAS

Este tipo de depósito tem sido intensivamente estudado, e um lista de regras que governam a velocidade do crescimento das dendritas foi estabelecida. Estas regras são as seguintes: a) o crescimento exige um tempo de indução; b) deve-se exceder um determinado sobrepotencial crítico a fim de se provocar o crescimento das dendritas; c) a densidade de corrente crítica para o cescimento das dendritas está relacionada diretamente à concentração dos íons a serem depositados; d) a incidência de dendritas aumenta com o aumento da densidade de corrente total; e) uma vez que se observa a presença de dendritas, estas crescem a uma velocidade constante, dependente do sobrepotencial; f) a taxa com a qual várias dendritas crescem, a um determinado sobrepotencial, diferem mas parece existir uma velocidade limite de propagação, etc.

A causa básica para o surgimento das dendritas é a mesma que aquelas para a amplificação da rugosidade superficial, isto é, a formação de um campo difusional dos íons a serem depositados, favorecendo o desenvolvimento de protuberâncias dendríticas nadireção das altas concentrações.

9-2-4 FORMAÇÃO DE PÓ

A deposição pulverulenta de metal difere dos depósitos visíveis de dendrita principalmente por um grande grau de dispersão que faz com que o eletrodo se torne preto tão rápido quanto se inicie a deposição do metal na forma de pó. Estes depósitos apresentam uma baixíssima aderência ao substrato podendo ser removido facilmente.

As razões que levam à deposição de pó são as mesmas que aquelas para a amplificação da rugosidade superficial ou a formação de dendritas, isto

é, o crescimento do depósito do metal, sob controle por transporte de massa, numa região de maior gradiente de concentração das espécies depositadas. Entretanto, enquanto que a amplificação da rugosidade superficial inicia-se tão rapidamente quanto apareça um gradiente de concentração qualquer, na superfície do eletrodo, com relação ao seio da solução e enquanto as dendritas iniciam seu desenvolvimento bem abaixo da corrente limite de difusão, a obtensão de pó só é conseguida sob condições de corrente limite para o processo de deposição.

BIBLIOGRAFIAS PARA CONSULTA

CORROSÃO, Vicente Gentil.

GALVANOTÉCNICA PRÁTICA,

INDUSTRIAL ELECTROCHEMISTRY, Derek Pletcher

ELECTROCHEMISTRY IN INDUSTRY, U. Landau; E. Yeager & D. Kortan

MODERN ELECTROCHEMISTRY, Vol 2, J. O'M Bockris & A.K.N. Reddy

FUNDAMENTOS DA ELETROQUÍMICA TEÓRICA, B. Damaskin; O. Petri

ELECTROCHEMICAL METHODS, A.J.Bard; L.R.Falkner