

AUTO-CATÁLISE E DISSIPACÃO DURANTE A ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS

AUTO-CATALYSIS AND DISSIPATION DURING METAL ELECTRODEPOSITION

Raphael Nagao, Hamilton Varela e Ernesto Rafael Gonzalez*
Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo
Av. Trabalhador São Carlense 400, Cx. Postal 780. CEP: 13566-590. São Carlos – SP, Brazil.
*ernesto@iqsc.usp.br

RESUMO

Efeitos não-lineares como multi-estabilidade, oscilações e padrões espaço-temporais são muito comuns em sistemas eletroquímicos quando operados afastados do estado de equilíbrio termodinâmico. Todos esse fenômenos são particularmente importantes durante a eletrodeposição de metais em diferentes substratos. A descrição desse processo tem sido feita tradicionalmente através de termos específicos do sistema estudado. Neste trabalho o problema da eletrodeposição de metais é tratado através de um método com base nos ciclos de retro-alimentação envolvidos no processo. A principal idéia envolvida no método sugerido é a descrição do processo de eletrodeposição de metais em termos de ciclos de retro-alimentação positiva e negativa, ou auto-catálise e dissipação, respectivamente. A validade do método é testada em resultados experimentais previamente publicados da eletrodeposição de mercúrio sobre carbono vítreo, resultando em um acordo bastante satisfatório. Os aspectos universais emergentes deste estudo inicial claramente qualificam a investigação em outros sistemas experimentais do tratamento proposto.

Palavras-Chave: eletrodeposição de metais, equação logística, auto-catálise, dissipação.

ABSTRACT

Non-linear effects such as multistability, oscillations and spatiotemporal patterns are quite common in electrochemical systems when operated far from thermodynamic equilibrium. All these phenomena are particularly important during metal electrodeposition on foreign substrates. The description of this process has been traditionally done by taking into account specific terms of the system into consideration. In this work it is investigated the problem of metal electrodeposition by means of a generalized feedback based approach. The main idea underlying the suggested approach is the description of metal electrodeposition in terms of positive and negative feedback loops, or auto-catalysis and dissipation, respectively. The validity of the method is tested with previously published experimental data for mercury electrodeposition on glassy carbon, resulting in a very satisfactory agreement. The universal features that emerged from this initial study clearly qualify the approach to be further investigated in other experimental systems.

Keywords: metal electrodeposition, logistic equation, auto-catalysis, dissipation.

INTRODUÇÃO

Fenômenos não-lineares como auto-organização temporal na forma de cinéticas multi-estável e oscilatória são considerados corriqueiros em sistemas eletroquímicos. De fato, pode-se seguramente afirmar que a maioria dos sistemas eletroquímicos apresenta tais instabilidades em determinada faixa de parâmetros^{1,2}. No tocante à eletrodeposição de metais, muitos são os estudos sobre a dinâmica oscilatória observada nesses sistemas.

Em geral, o processo de eletrodeposição de metais é descrito e modelado em termos das especificidades cinéticas do sistema além das propriedades de transporte. Uma das principais limitações dos métodos tradicionais na descrição desse processo é que a resposta observada representa a média ponderada entre diferentes contribuições ao crescimento do depósito, dificultando assim a interpretação direta e a distinção entre os controles cinético e difusional. Portanto, parece bastante atrativa a busca por uma descrição generalizada alternativa do processo de eletrodeposição de metais que

não considere especificidades do sistema. Considerando o processo em questão sendo conduzido suficientemente afastado do equilíbrio termodinâmico, o mesmo pode ser considerado como regido por ciclos de retro-alimentação positiva e negativa, ou auto-catálise e dissipação, respectivamente. Ciclos de retro-alimentação positiva e negativa estão contidos na equação que descreve o crescimento de determinada população em relação à capacidade do ambiente em prover esse crescimento. De fato, a chamada equação de crescimento logístico ou equação logística (EL) tem sido vastamente utilizada em modelos matemáticos aplicados a ecologia (processos de crescimento populacional), relações presa-predador, interações competitivas, gerenciamento de fontes renováveis, evolução da resistência a pesticidas, controle ecológico de pestes, entre outros³.

Numa série de trabalhos recentes, Gonzalez e colaboradores³⁻⁸ vêm explorando sistematicamente a utilização da equação logística quadrática (ELQ) na descrição e modelagem de processos físico-químicos como resposta de células a combustível com eletrólito

polimérico sólido, transporte de cargas em filmes finos e condutividade de eletrólitos numa larga faixa de concentração. Não obstante a aparentemente disparidade entre esses sistemas, a descrição com base na ELQ tem sido fundamentada pelas características como não-linearidade, auto-catalise e dissipação, comuns aos sistemas mencionados.

O objetivo central do presente trabalho é estudar a eletrodeposição de metais em regime afastado do equilíbrio, a partir de conceitos de dinâmica não-linear utilizando um tratamento baseado nos ciclos de retro-alimentação envolvidos. Os processos de eletrodeposição de metais foram inicialmente estudados a partir da aplicação de equações cujas cinéticas envolvem ciclos de retro-alimentação como por exemplo equações logísticas quadrática (ELQ) e cúbica (ELC). A partir desses resultados foi sugerido um tratamento geral com base em ciclos generalizados de retro-alimentação. A validade do tratamento proposto é testada através de dados experimentais previamente publicados.

DESENVOLVIMENTO

Estudos iniciais do processo de eletrodeposição tomaram como base a análise de dados experimentais obtidos na literatura através da utilização das versões quadrática e cúbica da equação logística. Como exemplo dos resultados experimentais utilizados, a FIGURA 1 mostra os perfis de corrente e carga durante a eletrodeposição de mercúrio sobre carbono vítreo obtidos a partir de Sharifker e colaboradores⁹. Apesar de interessantes sob o ponto de vista conceitual, essa abordagem inicial baseada simplesmente na ELQ e ELC se mostrou limitada em termos da qualidade inferior dos ajustes dos dados experimentais a partir dessas duas equações. Não obstante tais dificuldades, observou-se uma tendência geral em que cinéticas de nucleação progressiva e instantânea foram melhor representadas pela ELQ e ELC, respectivamente.

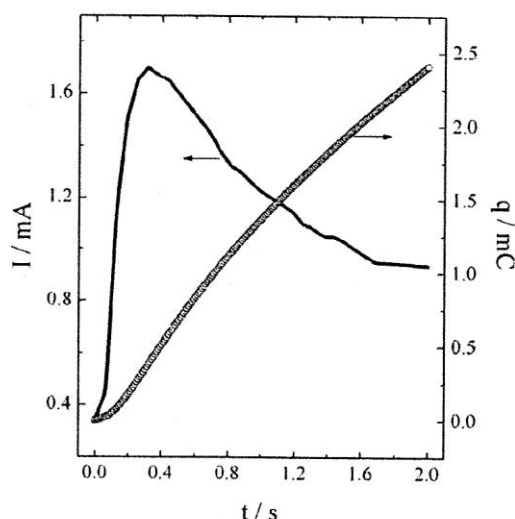
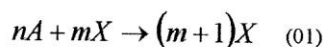


FIGURA 1: Perfis experimentais de corrente (linha sólida) e carga (círculos abertos) referentes à eletrodeposição de mercúrio em carbono vítreo, obtido através de 0,01M $Hg_2(NO_3)_2$ em solução aquosa de 1M KNO_3 , após um salto de potencial. Sharifker e Hills⁹.

A partir desses estudos iniciais, partiu-se para a formulação de um tratamento com base na utilização de ciclos de retro-alimentação generalizados como discutido a seguir. Considere inicialmente a seguinte reação irreversível:



nesse esquema, a produção de X depende diretamente das populações das espécies A e X . Obviamente a relação entre os coeficientes estequiométricos m e $(m+1)$ assegura que há produção auto-catalítica de X . Em outras palavras, a produção de X depende da sua própria concentração através de um ciclo de retro-alimentação positiva ou auto-catalise. Argumento similar tem sido discutido no contexto menos geral da equação logística quadrática¹⁰.

Tomando as concentrações de X e A como sendo x e a , a produção de x segundo a reação (01) é dada pela seguinte equação:

$$\frac{dx}{dt} = r' a^n x^m \quad (02)$$

onde r' é uma constante de velocidade. Nessa equação fica clara a presença do processo auto-catalítico no termo x^m . A inclusão de um fator auto-limitante restringe o crescimento ilimitado da espécie X e é feito em termos da espécie A , co-responsável por tal crescimento. Dessa forma, um ciclo de retro-alimentação negativa pode ser dado através da condição em que a soma das concentrações a e x é constante durante o processo, ou seja: $a + x = k$. Dessa forma, a equação (02) se torna,

$$\frac{dx}{dt} = rx^m \left(1 - \frac{x}{k}\right)^n \quad (03)$$

em que $r = r'/k^n$. Como antecipado, os termos de retro-alimentação positiva e negativa são identificados por x^m e $(1-x/k)^n$, respectivamente; assim, os coeficientes m e n informam sobre os pesos relativos dos processos auto-catalítico e limitante ou dissipativo envolvidos no processo. Obviamente as ELQ e ELC são recuperadas pela equação (03) para $m = 1$, e $n = 1$ e $n = 2$, respectivamente.

Quando comparada às formas dadas pela ELQ e ELC, a equação (03) se mostra como uma alternativa mais geral no sentido em que, além de mais flexível graças ao maior número de parâmetros envolvidos, seu ajuste a dados experimentais informa sobre a importância relativa dos dois ciclos de retro-alimentação envolvidos. Exemplos do que foi dito são mostrados na FIGURA 2 em termos da evolução temporal das espécies x mostrada na equação (03) para diferentes valores dos coeficientes m , n , e $r = k = 1$.

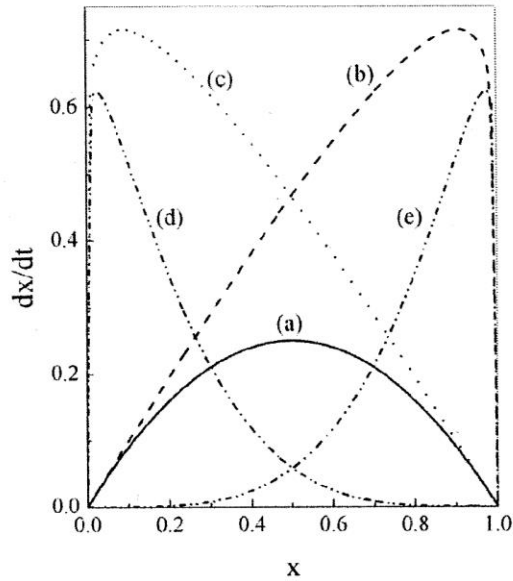


FIGURA 2: Exemplos do efeito dos coeficientes m e n dados na equação (03) em termos da evolução de dx/dt (ordenada) em função de x (abscissas). Coeficientes utilizados: (a) $m = 1$ e $n = 1$; (b) $m = 0,1$ e $n = 1$; (c) $m = 1$ e $n = 0,1$; (d) $m = 0,1$ e $n = 4$; (e) $m = 4$ e $n = 0,1$. Em todos os casos $r = k = 1$.

O primeiro caso mostrado na FIGURA 2 (a) ilustra a forma mais comum da ELQ na qual os coeficientes n e m são iguais a 1 e equivale à forma trivial de pesos idênticos para os dois ciclos de retroalimentação. Os casos (b) e (c) consideram os casos em que um dos coeficientes é unitário e o outro 0,1 e ilustram claramente o papel da “força” do ciclo envolvido. Considerando por exemplo o comportamento mostrado em (c) fica claro que grande parte da faixa de x (de 0 a 1) é dominada pelo ciclo positivo de crescimento ($m = 1$) e apenas para altos valores de x o fator limitante ($n = 0,1$) influencia a taxa dx/dt . Finalmente, o perfil dx/dt vs. x dado em (d) e (e) exemplifica o caso em que $m = 0,1$ e $n = 4$; $m = 4$ e $n = 0,1$, respectivamente.

Na discussão realizada até aqui, foi mostrado apenas o efeito dos coeficientes n e m . Se, por um lado a constante r analisada isoladamente afeta basicamente a magnitude absoluta da evolução dx/dt , a “constante de normalização” k afeta a estrutura da equação (03) ao longo do intervalo de x (0 a 1). Na FIGURA 3 são mostrados quatro casos obtidos a partir de diferentes valores de k . O primeiro exemplo dado em (a) mostra o caso base no qual $m = 8$, $n = 0,8$, $r = 1$, e $k = 1$. Nos demais casos o valor de k foi variado e os demais parâmetros mantidos constantes.

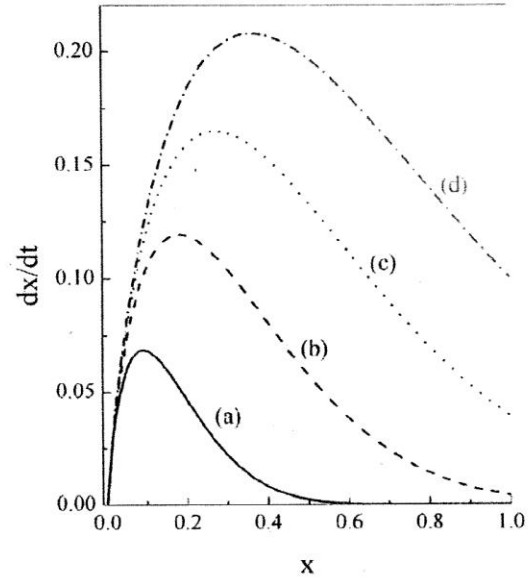


FIGURA 3: Exemplos do efeito do termo k dado na equação (03) para $m = 8$, $n = 0,8$, e $r = 1$, em termos da evolução de dx/dt (ordenadas) em função de x (abscissas). (a) $k = 1$; (b) $k = 2$; (c) $k = 3$; (d) $k = 4$.

Após a discussão dos parâmetros mostrados na equação (03), discutir-se-á agora a aplicação dessa equação aos resultados experimentais ilustrados acima na FIGURA 1. A FIGURA 4 mostra resultados experimentais de corrente versus carga após normalização, assim como uma curva otimizada obtida por intermédio da equação (03).

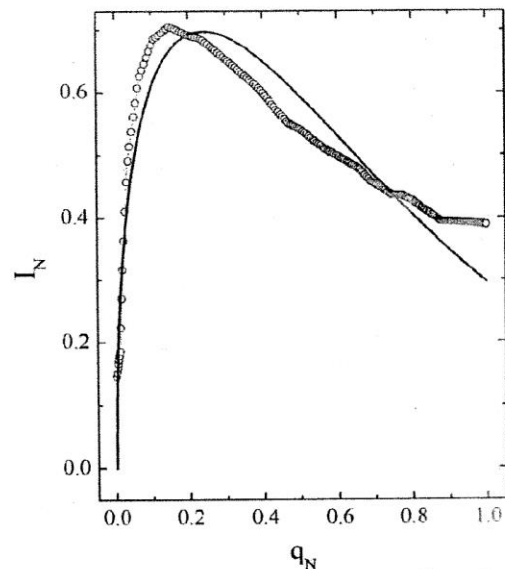


FIGURA 4: Resultados experimentais normalizados (círculos abertos)⁹ e obtidos através da utilização da equação (03) com os seguintes parâmetros: $m = 0,44$, $n = 10,47$, $r = 2$, e $k = 6$. A normalização foi realizada com base no valor máximo de carga de 0,00241 C. Chi-quadrado = 0,00496.

Como mostrado nessa figura, aparentemente o custo da utilização de quatro parâmetros de ajuste é compensado pela qualidade superior da otimização. Deve-se destacar nesse caso a predominância dissipativa que domina praticamente toda a faixa de carga (x). Outro aspecto notável a ser mencionado é o papel da constante de normalização k na descrição da não-saturação observado a altos valores de q_N .

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O fluxo de cargas durante a eletrodeposição de metais foi descrito como sendo influenciado por auto-catálise e dissipação. Estudos iniciais utilizando as formas quadrática e cúbica apontaram para uma tendência geral em que cinéticas de nucleação progressiva e instantânea foram melhor representadas pela ELQ e ELC, respectivamente. O tratamento proposto consiste na utilização de coeficientes genéricos (m e n) na avaliação das contribuições da auto-catálise e dissipação ao processo de eletrodeposição. Em linhas gerais, quando $m > n$ auto-catálise predomina, enquanto que quando $m < n$, o sistema será regido predominantemente pela dissipação. Para o caso específico da eletrodeposição de mercúrio sobre carbono vítreo, observou-se que, nas condições estudadas, o processo é basicamente regido pela dissipação como ilustrado pela queda de I_N em função de q_N na maior parte do processo, FIGURA 4. A eventual universalidade do presente tratamento está sendo atualmente investigada em outros sistemas experimentais.

REFERÊNCIAS

- ¹ M. T. M. KOPER, Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems, in *Advances in Chemical Physics*, I. Prigogine and S.A. Rice, Editors. 1996, New York: Wiley. vol. 92, p.161.
- ² HUDSON, J.L., TSOTSIS, T. T. Electrochemical Reaction Dynamics - A Review, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 10, p. 1493-1572, 1994.
- ³ VARELA, H., TORRESI, R. M., GONZALEZ, E. R. Aspects related to the use of the quadratic logistic equation in electrochemical processes. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 99-106, 2002.
- ⁴ GONZALEZ, E. R. Interpretation of the power response of a fuel cell with a quadratic logistic differential equation. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 6, p. L113-L115, 1996.
- ⁵ DE SENA, D. R., TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. Modelistic interpretation of the power response of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 24, p. 3755-3760, 1998.
- ⁶ TORRESI, R. M., DE TORRESI, S. I. C., GONZALEZ, E. R. On the use of the quadratic logistic differential equation for the interpretation of electrointercalation processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 461, n. 1-2, p. 161-166, 1999.
- ⁷ HUGUENIN, F., NART, F. C., GONZALEZ, E. R., OLIVEIRA, O. N. Using the quadratic logistic equation to analyze intercalation of lithium ions in layer-by-layer V_2O_5 films. *Journal of Physical Chemistry B*, v.108, n. 49, p. 18919-18924, 2004.

- ⁸ VILLULLAS, H. M., GONZALEZ, E.R. A general treatment for the conductivity of electrolytes in the whole concentration range in aqueous and nonaqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, n. 18, p. 9166-9173, 2005.
- ⁹ SCHARIFKER, B., HILLS, G. Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation *Electrochimica Acta*, v. 28, n. 7, p. 879-889, 1983.
- ¹⁰ NICOLIS, G., PRIGOGINE, Y. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, John Wiley & Sons, New York, 1977.