

MARCELO CORREA RIBEIRO

EFEITO DE MOVIMENTOS CONVECTIVOS  
SOBRE CURVAS DE CORRENTE

Florianópolis

2008

MARCELO CORREA RIBEIRO

# EFEITO DE MOVIMENTOS CONVECTIVOS SOBRE CURVAS DE CORRENTE

Trabalho apresentado ao curso de Pós-Graduação em Física, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Paulo Cesar Tettamanzy D'Ajello

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Florianópolis

2008

# EFEITO DE MOVIMENTOS CONVECTIVOS SOBRE CURVAS DE CORRENTE

MARCELO CORREA RIBEIRO

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **Mestre em Física**, na área de concentração de **Mecânica Estatística e Transições de Fase** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

---

Prof. Dr. Paulo Cesar Tettamanzy D'Ajello  
FSC/UFSC - Orientador

---

Profa Dr. Débora Perez de Menezes  
FSC/UFSC - Coordenadora do Curso

## BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Paulo Cesar Tettamanzy  
D'Ajello - FSC/UFSC  
Presidente

---

Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos  
Filho - PSI/EPUSP

---

Prof. Dr. Marcus Emmanuel  
Benghi Pinto - FSC/UFSC

---

Prof. Dr. Nilton da Silva Branco  
FSC/UFSC

## RESUMO

Neste trabalho investigamos a influência de movimentos convectivos sobre transientes de correntes elétricas obtidas durante a deposição de metais em células eletroquímicas. Observa-se que ao aumentarmos a temperatura do banho além de 315K os voltamogramas apresentam irregularidades na parte das curvas que corresponde a corrente estacionária (platôs). Estas irregularidades apresentam formas aleatórias em cada varredura, ainda que a preparação do sistema permaneça constante. Observa-se também que a intensidade dessas irregularidades são amplificadas com o aumento da temperatura. No trabalho teórico que desenvolvemos argumentamos que esse comportamento pode ser uma consequência dos movimentos convectivos que se desenvolvem em função de flutuações na concentração do eletrólito, favorecidas pelo aumento de temperatura ou perturbações mecânicas não intencionais no interior da célula eletrolítica. Curvas teóricas de corrente contra potencial que descrevem a deposição de metais em eletrodos de silício são derivadas a partir de um modelo representado por uma equação de balanço unidimensional que inclui difusão e convecção. A cinética reativa, que também está presente no processo, é incluída no modelo através de uma condição de contorno dependente do tempo e determina o abrandamento da concentração na superfície do substrato, até que a concentração alcance um valor final constante. Um caso particular dessa descrição corresponde ao processo de convecção forçada com velocidade constante. Nesse caso a solução do modelo proposto oferece a densidade de corrente, associada com a adsorção de espécies na superfície, o que permite uma análise da contribuição do efeito convectivo sobre as correntes transientes. Concluímos este trabalho examinando o efeito de movimentos convectivos aleatórios, descritos por um algoritmo Monte Carlo que considera a flutuação temporal aleatória de velocidades de convecção, com média nula, e seus efeitos sobre os perfis de correntes transientes. O modelo prevê acentuadas flutuações no voltamograma, especialmente no platô que corresponde a corrente estacionária que se segue ao processo transiente. Os resultados do modelo teórico são confrontados com dados experimentais de forma a checar sua validade.

# ABSTRACT

In this work we investigate the influence of intermittent convective movements over current transients during metal deposition in electrochemical cells. When the bath temperature rises to 315K, the voltammogram exhibit irregular curve plateaus which match the stationary current. These irregularities exhibit random shapes in each scanning, even when the setup is maintained under exactly the same conditions. It is also noted that the intensity of the fluctuations are amplified when temperature increases. In the theoretical work we show that such behavior can be a consequence of convective movements developed due to fluctuations on the electrolyte concentration, further by the temperature rises or by non-intentional mechanics perturbations inside the electrochemical cell. Current-versus-potential theoretical curves, which describe the metal deposition on silicon electrodes, are derived from a model consisting of a one-dimensional balance equation that include diffusion and convection. The reaction kinetics included in the process, is introduced through a time dependent boundary condition which determines the concentration drop on the substrate surface, until it reaches a constant final value. A particular case of this description concern of drive convection process with constant velocity. In this case a solution of the proposing model is a current density, related with species adsorption on the surface, in fact this allow the analysis of the convective effect under currents transients. We conclude this work examining the effect of random convective movements, which are described by a Monte Carlo algorithm that take into account the random fluctuations in the hydrodynamical velocity, around the reference value. We also observe the effects of velocities fluctuations on the current transients profiles. The model predicts accentuated fluctuations on the voltammogram profile, especially on the current plateaus that correspond to the stationary current that arises at the end of transient process. The validity of the theoretical model is checked against experimental data.

# SUMÁRIO

Lista de símbolos	vii
Lista de abreviaturas e siglas	x
1 Introdução e Objetivos	1
1.1 Introdução . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	4
1.3 Visão Geral . . . . .	4
2 Sistemas Eletroquímicos: Aspectos Gerais	6
2.1 Célula Eletroquímica . . . . .	6
2.2 Reações Eletroquímicas . . . . .	8
2.3 Interfaces Eletrizadas . . . . .	10
2.3.1 O Modelo de Helmholtz . . . . .	11
2.3.2 A Teoria de Gouy-Chapman . . . . .	12
2.3.3 A Modificação de Stern . . . . .	17
2.4 Transporte de Íons na Solução . . . . .	21
2.4.1 Difusão . . . . .	23
2.4.2 A Primeira Lei de Fick para a Difusão . . . . .	25
2.4.3 O Caso do Caminho Aleatório . . . . .	28

---

2.4.4	A Equação de Einstein-Smoluchowski . . . . .	29
2.4.5	Estado não estacionário de Difusão . . . . .	32
2.4.6	Condições de Contorno . . . . .	34
2.4.7	Equação de Cottrell . . . . .	35
2.4.8	Condução Elétrica . . . . .	40
2.4.9	Convecção . . . . .	41
2.5	Nucleação . . . . .	44
2.6	Modelos de Deposição . . . . .	47
3	Deposição Controlada por Difusão, Convecção e Reação: Um Modelo . . . . .	59
3.1	Transporte na Camada de Difusão . . . . .	60
3.1.1	Sistema de Coordenadas . . . . .	63
3.2	O Campo de Velocidade . . . . .	64
3.3	Condições de Contorno . . . . .	65
3.4	Solução Matemática . . . . .	68
3.5	Fluxo e Corrente Elétrica . . . . .	74
4	Explorando os Resultados do Modelo . . . . .	77
4.1	Perfis de Concentração . . . . .	79
4.2	Transientes de Corrente . . . . .	83
4.3	A Velocidade de Convecção e a Concentração na Interface . . . . .	86
4.4	Voltamogramas . . . . .	88
5	O Efeito da Convecção Natural sobre Curvas de Corrente . . . . .	94
5.1	A Natureza das Flutuações . . . . .	97

---

5.2	Transientes Sob Convecção Natural . . . . .	103
5.3	Efeito da Convecção Natural Sobre os Voltamogramas . . . . .	104
6	Nosso Trabalho em Perspectiva e Conclusões	108
	Referências Bibliográficas	112



## LISTA DE SÍMBOLOS

$E^0$	potencial padrão
$q$	carga elétrica
$C$	capacitância
$\sigma$	densidade superficial de carga
$\varepsilon$	constante dielétrica do meio
$\varepsilon_0$	permissividade elétrica do vácuo
$V$	potencial elétrico em nosso modelo
$C_d$	capacitância diferencial da dupla camada por unidade de área
$n$	número de íons por unidade de volume
$T$	temperatura
$k_B$	constante de Boltzmann
$\phi$	potencial elétrico em outros modelos
$e$	carga eletrônica
$\rho$	densidade volumétrica de carga
$\kappa$	parâmetro de espessura da dupla camada
$\vec{E}$	vetor campo elétrico
$\sigma^M$	densidade de carga no metal
$\sigma^S$	densidade de carga na solução
$c_b$	concentração no volume da solução
$E_z$	potencial de carga zero
$x_1$	distância da superfície do eletrodo até IHP
$x_2$	distância do superfície do eletrodo até OHP
$C_D$	capacitância da camada difusa

---

$C_H$	capacitância da camada de Helmholtz
$\mu$	potencial químico
$c_i$	concentração da espécie $i$
$W$	trabalho
$J$	fluxo de partículas
$D$	coeficiente de difusão
$F$	constante de Faraday
$A$	área do eletrodo
$J_E$	fluxo de carga por efeito de campo elétrico
$\mathbf{v}$	campo vetorial de velocidade
$\rho_m$	densidade de massa do meio líquido
$v_{1ex}$	volume estendido
$V_{1ex}$	volume total da fase
$V'_1$	volume total transformado por unidade de volume
$V'_2$	fração de volume compartilhada por dois grãos
$V'_3$	fração de volume compartilhada por três grãos
$v'$	volume não transformado de um grão
$\theta_1$	fração de área transformada
$\theta_{1ex}$	área estendida
$N$	número de núcleos
$A$	taxa de ativação de núcleos
$r$	raio de um núcleo
$v$	volume de um núcleo
$\rho$	densidade
$M$	massa molar
$\delta$	raio da zona de difusão
$\theta_{ins}$	fração de área ativa para nucleação instantânea
$\theta_{prog}$	fração de área ativa para a nucleação progressiva
$P_r$	probabilidade de ocorrer reação

---

$P_n$	probabilidade da reação não ocorrer
$\Delta E$	variação de energia
$k$	Probabilidade de que ocorra a reação por unidade de tempo
$v_c$	magnitude da velocidade de convecção
$\delta$	espessura da camada de difusão
$c_s$	concentração de equilíbrio na superfície do eletrodo
$\theta$	razão entre contribuições convectiva/difusiva
$I_{sta}$	corrente estacionária
$b$	constante que regula inclinação da sigmoidal
$V_k$	potencial na sigmoidal
$V_l$	potencial de deposição
$C_A$	capacitância da camada difusa
$N$	número de doadores por unidade de volume no silício em nosso modelo
$R$	constante universal dos gases
$\rho_l$	resistividade do meio eletrolítico
$V_o$	potencial em que se inicia a varredura
$V_m$	potencial máximo da varredura
$\omega$	taxa de varredura
$t_m$	tempo necessário para que se atinja o potencial máximo durante uma varredura
$\Delta v_c$	incremento em um passo na flutuação
$v_{ref}$	velocidade convectiva de referência

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SHE	standard Hydrogen electrode
SCE	saturated calomel electrode
SI	sistema internacional de unidades
IHP	inner Helmholtz plane
OHP	outer Helmholtz plane
EDO	equação diferencial ordinária
SH	Scharifker-Hills
EDP	Equação diferencial parcial

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição em células eletrolíticas é atualmente uma das mais eficientes e pouco dispendiosa técnica utilizada para o crescimento de filmes sobre um substrato, metálico ou não. A técnica consiste na dissolução de espécies químicas em uma solução aquosa, que por intermédio de uma diferença de potencial, convenientemente escolhida, induz a formação de um depósito pré-determinado que se fixa sobre a superfície do eletrodo, i.e, permite que uma nova fase seja formada a partir de uma particular espécie da solução. Esta técnica é orientada por conceitos de eletroquímica pois a adesão de matéria sobre o eletrodo se dá por intermédio de reações químicas que envolvem troca de carga entre duas fases distintas, nesse caso o eletrodo e a solução.

A grande demanda por tecnologias especialmente voltadas para a fabricação de componentes eletrônicos exige, cada vez mais, dispositivos com menor espessura, menor custo de produção e regularidade reprodutiva. Justamente por estas características esta técnica torna-se atrativa possibilitando a obtenção de filmes de boa qualidade, com baixa rugosidade, boa adesão e espessura bem definida. A viabilidade econômica da técnica é consequência da pouca potência demandada pelo equipamento e do fato de sua utilização se efetuar a temperatura e pressão ambiente dispensando a utilização de atmosfera de vácuo.

A compreensão completa do complexo fenômeno físico-químico envolvido nos processo de deposição eletroquímica, além de apresentar vários benefícios para uma produção em escala industrial, também desperta interesse acadêmico por sua capacidade de tratar, de forma controlada, um sistema aberto no qual diversas

dinâmicas competem para definir um comportamento global para o sistema. A comunidade acadêmica tem-se utilizado das linhas clássicas de enfrentamento do fenômeno na tentativa de descreve-lo de forma realista. Por um lado os experimentalistas se ocupam em obter medidas, informações e testar diversos sistemas eletroquímicos, além de explorar técnicas de produção e caracterização de filmes finos. Por outro lado o esforço teórico contribui com a realização de simulações que imitam as condições do sistema, e através da construção de modelos fundamentados em conceitos físico-químicos exploram tentativas de reproduzir e descrever os resultados experimentais.

Uma das formas de investigar as propriedades características dos sistemas eletroquímicos consiste na aquisição e avaliação do comportamento da corrente elétrica que flui através da interface eletrodo/solução sob as condições escolhidas em cada situação. Hoje em dia, fruto de um extraordinário desenvolvimento experimental, é muito grande a facilidade e a qualidade com que se consegue adquirir esses transientes de corrente de deposição mantendo-se um rigoroso controle dos parâmetros físico-químicos que otimizam os resultados. No entanto, o conhecimento teórico se desenvolve a uma taxa mais discreta não oferecendo muitas abordagens descritivas do processo. Dentre os modelos teóricos, os pioneiros descrevem o sistema enfatizando os fenômenos que ocorrem na superfície do substrato, em especial destacando que o mecanismo de adsorção da espécie química selecionada é fortemente influenciado pela área reativa do substrato sobre a qual ela se deposita. Os modelos mais atuais, por sua vez, tem procurado descrever o fenômeno a partir da análise dos mecanismos de transporte do eletrólito no seio da solução (em geral por difusão), introduzindo a contribuição reativa através de uma taxa de reação química na superfície do eletrodo, que aparece inserida na solução das equações de balanço de massa. Estes modelos conseguem descrever com algumas limitações, a corrente elétrica como função do tempo, os assim chamados transientes de corrente.

Uma outra forma de registrar experimentalmente as correntes transientes é obtida através dos registros dessas correntes em função do potencial elétrico aplicado as células eletrolíticas, nesse caso as curvas de corrente transientes chamam-

se curvas voltamétricas ou voltamogramas. Embora os voltamogramas sejam registros experimentais tão comuns como os transientes de corrente, existe carência absoluta de modelos que proponham a descrição da corrente elétrica, associada a eletrodeposição, em função do potencial aplicado sobre os eletrodos.

No departamento de física da UFSC a pesquisa teórica se orientou no sentido de descrever os transientes de uma forma em que os mecanismos responsáveis pelo processo (migração e reação dos íons) estivessem claramente representados e integrados em uma única formulação matemática. Aperfeiçoamentos sistemáticos permitiram desenvolver a pretensão de relacionar as duas formas de expressar os transientes das correntes associadas a deposição. Assim termina-se por conseguir uma descrição única na qual pode-se equacionar a corrente em função do potencial ou em função do tempo. Essa flexibilidade está associada aos compromisso que a varredura da magnitude do potencial (nos voltamogramas) tem com o tempo, e este com a taxa de reação, como veremos nos capítulos finais desta dissertação. Um objetivo adicional alcançado na UFSC consiste na introdução da temperatura como variável explícita nas expressões que descrevem a corrente. Esta simples conquista é fundamental para distinguir nossa linha de investigação dos demais modelos que descrevem os transientes [1, 2, 3, 4] que embora alcancem um bom resultado, quanto a obtenção da forma com que varia a corrente em função do tempo, não conseguem expressá-los em termos de qualquer outro parâmetro de controle físico real (temperatura, potencial, resistividade etc). Neste trabalho pretendemos avançar um pouco. A descrição anterior considerava o processo de eletrodeposição como uma consequência do movimento difusivo dos íons nas proximidades do eletrodo, concomitante com a relação de transferência de cargas sobre a superfície do eletrodo. Aqui incluímos um outro mecanismo que se associa a difusão, podendo incrementar a migração dos íons na direção do eletrodo ou desfavorecê-la. Estamos falando da convecção forçada de íons na célula eletroquímica, ou da convecção natural decorrente de flutuações de densidade, temperatura ou movimento no interior da solução eletrolítica.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação é o aprimoramento e generalização de modelos previamente derivados por membros do nosso grupo na UFSC. Para isso, propomos incluir, nas equações que caracterizam o modelo, uma componente que represente o escoamento hidrodinâmico da solução eletrolítica. Anexando esta dinâmica podemos fornecer ao modelo maior abrangência e generalidade permitindo que a descrição apresente, como caso limite quando a velocidade de convecção for nula, as expressões anteriormente verificadas em sistemas onde o fluido eletroquímico é mantido estacionário.

A partir da inclusão da convecção nas equações, nos propomos a desenvolvê-las em um tratamento matemático que possibilite a obtenção da função que descreve a corrente como função primeiramente do tempo, e que seja também parametrizada pelas grandezas físicas, em especial a velocidade de convecção.

Tendo desenvolvido uma expressão para a corrente elétrica, que seja parametrizada pela velocidade de convecção, vamos investigar a convecção em regime forçado atuando de duas formas: com o escoamento ocorrendo em direção ao eletrodo, e portanto favorecendo o transporte de íons, e num segundo caso, com o escoamento se produzindo em direção contrária, i.e., em direção ao interior da solução. Em ambos casos, pretendemos analisar a corrente elétrica examinando-a em função do tempo e do potencial.

Neste trabalho também nos propomos a descrever o processo de convecção natural como um caso particular da convecção em regime forçado. Para isso, vamos estudar efeitos de flutuação na corrente convectiva causado por perturbações térmicas e mecânicas na solução eletrolítica.

## 1.3 VISÃO GERAL

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: No capítulo 2 apresentamos uma revisão que trata os aspectos básicos dos sistemas eletroquímicos e de



---

maneira breve apresentamos algumas clássicas descrições teóricas de modelos de corrente. No capítulo 3 apresentamos o modelo que considera a dinâmica convectiva, bem como seu tratamento matemático. No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos ao considerar-se o processo de deposição sob condições de convecção forçada. No capítulo 5 exploramos o modelo de convecção forçada para extrair uma descrição apropriada a sistemas regulados por convecção natural. Um exame de nosso modelo em perspectivas e as conclusões são apresentadas no capítulo 6.

## 2 SISTEMAS ELETROQUÍMICOS: ASPECTOS GERAIS

A eletroquímica é o campo da ciência que se ocupa do estudo e da aplicação dos processos que envolvem a transferência de carga elétrica através de uma interface que separa duas fases distintas. A transferência de nutrientes através de uma membrana biológica [5, 6], o armazenamento de eletricidade em baterias, a produção de nylon [7], a eletrodeposição, a ação dos nervos [8], a corrosão, são algumas áreas na qual conceitos eletroquímicos estão presentes.

A publicação das leis de conversão eletroquímica no século XIX por Michael Faraday permitiu o estabelecimento de uma eletroquímica quantitativa. Depois, com o desenvolvimento da *Termodinâmica*, essa poderosa ferramenta intelectual, foi possível a fundamentação daquela teoria. Já no final do século XX a demanda por tecnologia em microeletrônica incentivou o aprimoramento da técnica de deposição de metais sobre substratos semicondutores.

### 2.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Os sistemas eletroquímicos obedecem a um esquema geral que pode ser caracterizado como constituído de duas fases, sendo uma delas o *eletrólito* onde a carga é transportada através do movimento de íons. Eletrólitos podem ser soluções líquidas ou sais fundidos, ou ainda condutores iônicos sólidos [9]. A outra fase, que forma a interface com a primeira, pode ser outro eletrólito, ou então um *eletrodo* que define a região do espaço na qual a carga é transportada pelo movimento de elétrons. Eletrodos podem ser metais, semicondutores sólidos ou líquidos. A área de atuação da eletroquímica é justamente o estudo da intera-

ção entre essas duas fases e os compromissos que estabelecem para produzir os diferentes processos de transferências de carga e matéria entre uma e outra.

É natural pensarmos o processo observando uma única interface, mas efetivamente uma configuração onde se tenha somente uma interface isolada não é possível ser desenvolvida experimentalmente. Assim, devemos estudar as propriedades de um conjunto de interfaces a que chamamos *célula eletroquímica*. Comumente utiliza-se o sistema mais simples constituído por dois eletrodos separados por um eletrólito, como mostramos esquematicamente na figura (2.1).

Em geral existe uma diferença de potencial entre os dois eletrodos ainda que nenhuma corrente flua no sistema, isto se deve as diferenças entre os potenciais de todas as várias fases existentes no circuito. Não obstante esse fato a transição de uma fase para outra é aguda o que implica em um campo elétrico suficientemente intenso na interface, de forma a possibilitar a energia de ativação necessária para a transferência de cargas na interface. De fato a magnitude da diferença de potencial na interface, afeta também a energia relativa nas duas fases e conseqüentemente controla a direção da transferência de carga. Portanto o controle da diferença de potencial na célula eletroquímica é de fundamental importância no processo.

As mudanças químicas que se desenvolvem nos dois eletrodos resultam de duas semi-reações independentes. Cada semi-reação está associada a diferença de potencial em uma interface. Frequentemente estamos interessados em apenas uma dessas semi-reações, e o eletrodo no qual esta se desenvolve é chamado de *eletrodo de trabalho*. A segunda semi-reação, inevitável mas em geral desinteressante frente aos objetivos, ocorre no *contra-eletrodo*, projetado de forma a manter sua composição constante sem afetar o processo que se desenvolve no eletrodo de interesse, o eletrodo de trabalho.

Existe ainda um terceiro eletrodo que se faz necessário na célula. Em relação a ele se efetuam os controles dos potenciais aplicados, por isso é chamado *eletrodo de referência*. Estes tipos de eletrodos são padronizados conforme a solução que os define, como exemplo citamos, o *eletrodo padrão de hidrogênio* (SHE) e o *eletrodo*

de calomelano saturado (SCE). Como todos os eletrodos de referência estes são projetados de forma que nenhuma reação ocorra sobre sua superfície.

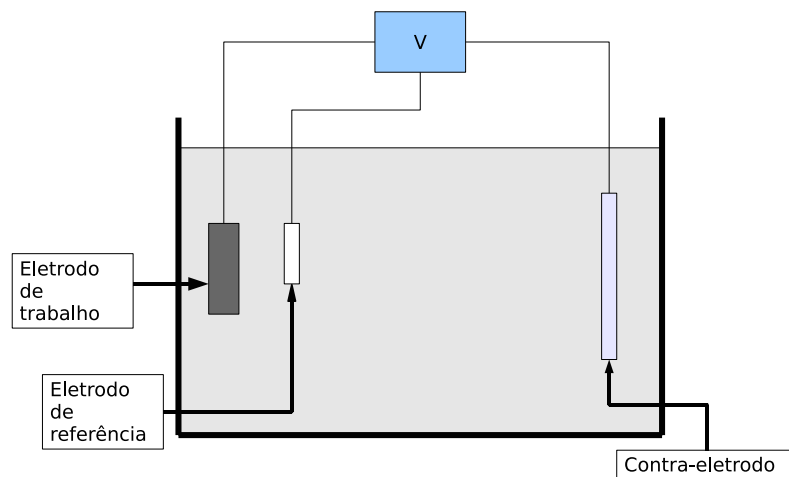


FIGURA 2.1: Diagrama mostrando os três eletrodos imersos em uma solução eletrolítica. Os eletrodos estão ligados a uma fonte controladora que determina o potencial a ser aplicado.

## 2.2 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Dado que a constituição do eletrodo de referência permanece constante por não ser reativo, seu potencial se mantém fixo. Portanto, qualquer mudança de potencial na célula é atribuída ao eletrodo de trabalho. Medir ou controlar o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao de referência é equivalente a medir ou controlar a energia dos elétrons no eletrodo de trabalho. A medida que se aumenta a magnitude do potencial a que está submetido o eletrodo, aumenta-se a energia dos elétrons no eletrodo. Se continuarmos a aumentar o potencial eventualmente chegaremos a uma situação em que os elétrons atingirão níveis de energia altos suficientes para ocupar estados livres de espécies no eletrólito. Se nosso eletrodo de trabalho for o cátodo, isto é, o eletrodo mais negativamente carregado em relação a solução eletrolítica, o fluxo de elétrons ocorre no sentido

eletrodo  $\rightarrow$  solução, o que caracteriza uma *redução* de íons, como ilustra a figura (2.2). A redução é um processo de transferência de cargas em que o íon recebe elétrons para suprir sua deficiência de cargas. Este processo está representado pela reação (2.1)



De modo semelhante, no contra-eletrodo, o ânodo, o controle do potencial favorece a transferência de carga dos íons para o eletrodo. Com este processo os íons, nesse caso os ânions, perdem o excesso de carga, numa reação que chamamos oxidação. O fluxo de carga neste caso vai da solução para o eletrodo, o que define uma corrente de *oxidação*, equação (2.2). O potencial crítico no qual esse processo ocorre é o potencial padrão,  $E^0$ , e é específico para cada espécie química.

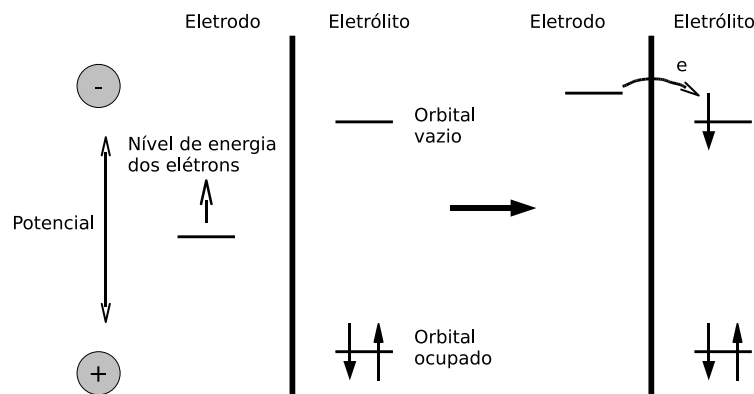


FIGURA 2.2: Representação de um processo de redução de uma espécie em solução. O deslocamento do potencial aplicado em direção a valores mais negativos eleva a energia dos elétrons no eletrodo. Quando o sistema atinge uma região energeticamente favorável a transferência eletrônica acontece.

Em geral, quando o potencial do eletrodo é movido a partir do equilíbrio (na

ausência de corrente) para valores mais negativos de potencial, a substância que primeiro será reduzida é o oxidante com  $E^0$  menos negativo dentre as espécies em solução. Quando o potencial do eletrodo é movido para valores mais positivos, a substância que primeiro será oxidada é aquela que possuir  $E^0$  menos positivo (ou mais negativo).

## 2.3 INTERFACES ELETRIZADAS

Podemos conceber que a existência de uma diferença de potencial não implica necessariamente em uma corrente fluindo no circuito, visto que, se a diferença de potencial não for suficiente para que os elétrons alcancem o mínimo de energia  $E^0$ , então não se inicia o fluxo de carga. Enquanto o potencial externo não proporciona essa energia mínima só é possível uma mudança na configuração do sistema que se manifesta com o carregamento dos eletrodos, na intensificação do campo entre eles e na polarização dos íons em solução, como mostra a figura (2.3). Dessa forma o sistema manifesta comportamento análogo ao de um capacitor onde as placas são separadas por um meio eletrolítico. Diante desta perspectiva é importante lembrar que a capacitância de um capacitor é definida como a razão entre a carga acumulada nas placas e o potencial aplicado sobre estas,

$$C = \frac{q}{V}. \quad (2.3)$$

A capacitância depende das propriedades do dielétrico e de sua geometria. Sendo assim a razão entre carga e voltagem aplicada sempre será uma constante. No sistema internacional de unidades *SI* a capacitância é medida em *Farads* (F), a carga em *Coulomb* (C), e o potencial fornecido em *Volts* (V). A carga induzida na superfície do eletrodo é sempre igual a carga induzida na solução exceto pelo sinal.

A configuração de cargas que acabamos de descrever e que se desenvolve na interface eletrodo/solução é conhecida por *dupla camada elétrica*. Mais adiante veremos que o sistema apresenta um arranjo de cargas mais complexo do que esta

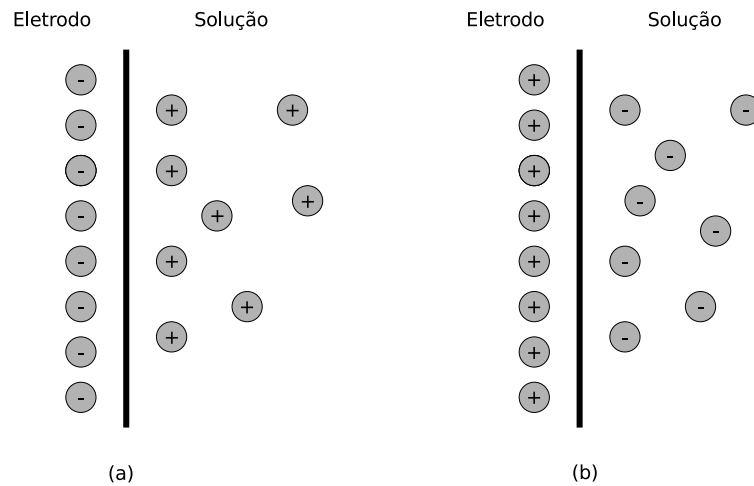


FIGURA 2.3: Representação da interface metal solução polarizada em duas situações: com eletrodo carregado com cargas (a) negativas e (b) positivas

representação simplificada, onde a dupla camada é constituída por apenas dois planos de carga.

### 2.3.1 O Modelo de Helmholtz

A primeira teoria que trata da configuração da interface eletrodo solução foi proposta por Helmholtz considerando que o sistema teria o comportamento idêntico ao de um capacitor de placas paralelas. Em um eletrodo metálico o excesso de carga se localiza sobre sua superfície, no outro lado da interface, na solução junto ao eletrodo, se formará uma camada de cargas formadas pelas espécies iônicas dissolvidas na solução. A separação dessas camadas seria determinada por uma distância de ordem molecular. De fato, o nome *dupla camada* faz menção aos trabalhos de Helmholtz [10, 11]

A estrutura proposta por Helmholtz é equivalente a de um capacitor de placas paralelas. Para esses dispositivos a densidade de carga armazenada no capacitor é dado por

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}V, \quad (2.4)$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo, e  $d$  é a distância entre as placas. Assim podemos definir a capacitância por unidade de área

$$C_d = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}. \quad (2.5)$$

Embora conveniente, essa descrição não corresponde adequadamente aos sistemas reais. Experimentos tem mostrado que a capacitância é afetada por variações no potencial e na concentração, fato que torna necessário a introdução de um modelo mais sofisticado para a descrição correta da configuração de cargas em uma interface metal/solução.

### 2.3.2 A Teoria de Gouy-Chapman

Embora a carga em um eletrodo metálico esteja distribuída em sua superfície, o mesmo não acontece necessariamente quando consideramos cargas em solução. De fato, para contrabalançar a carga na superfície de eletrodo é necessário uma camada com espessura finita no interior da solução eletrolítica. Esta necessidade decorre da existência de duas tendências que competem. Uma delas é a atração elétrica exercida pelo eletrodo sobre as cargas na solução, a outra associa-se aos efeitos térmicos que tendem a distribuir aleatoriamente as cargas na solução, de modo a manter a homogeneidade do sistema.

O modelo de Gouy e Chapman (GC) propõe que os íons em solução se encontrem em uma *camada difusa*, com maior concentração de cargas localizada nas proximidades do eletrodo, onde os campos elétrico são mais significativos e conseguem manter o sistema organizado. A medida que a distância ao eletrodo aumenta o campo elétrico é atenuado e os efeitos térmicos se tornam mais relevantes, de forma que a concentração de íons se torna menor. Neste caso para calcular a capacitância diferencial de acordo com a expressão (2.5) é necessário considerar uma distância média ao eletrodo, já que a camada de carga tem uma



espessura finita que difere de um diâmetro molecular. A distância média depende do potencial e da concentração do eletrólito. O modelo supõe que num eletrodo mais carregado a camada difusa deve se tornar mais compacta e  $C_d$  deve aumentar. O aumento da concentração do eletrólito, também torna a camada difusa mais compacta aumentando a capacitância.

Gouy e Chapman independentemente propuseram a idéia de uma camada difusa e utilizaram a mecânica estatística para descrevê-la. [12, 13, 14]. A seguir faremos um breve esboço desse modelo.

Imaginemos que a solução possa ser dividida em “lâminas”, paralelas ao eletrodo e com espessura  $dx$ , figura (2.4)

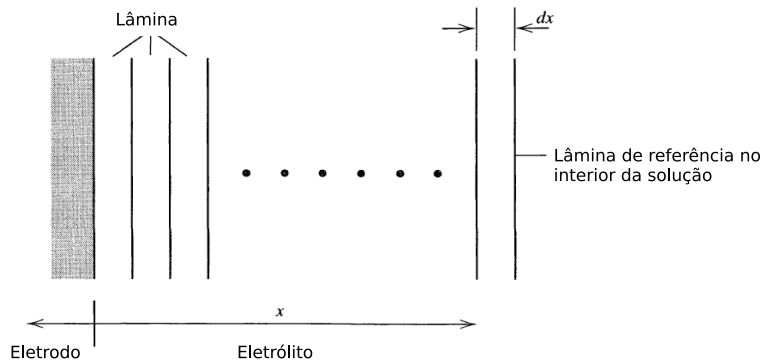


FIGURA 2.4: Representação da solução próximo à superfície do eletrodo segundo a teoria de GC. A concentração da espécie  $i$  é descrita por uma série de lâminas paralelas ao eletrodo. Extraído da referência [9].

Cada uma das lâminas está em equilíbrio térmico com as demais, porém cada lâmina possui uma energia diferente das outras já que o potencial  $\phi$  diminui à medida que aumenta a distância em relação ao eletrodo. Dessa forma, cada uma das lâminas representa um estado de energia, conseqüentemente a concentração de espécies em duas lâminas tem uma proporção definida pelo fator de Boltzmann. Tomando como referência uma lâmina, longe o bastante do eletrodo de modo que

nessa lamina a concentração de íons seja igual à concentração no volume da solução  $n^0$ , então a população de íons em outra lâmina qualquer será

$$n = n^0 \exp\left(\frac{-ze\phi}{k_B T}\right), \quad (2.6)$$

onde  $\phi$  é o potencial medido em relação ao volume da solução,  $e$  é a carga do elétron,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  a temperatura absoluta,  $z$  é o número de carga do íon considerado. A carga total por unidade de volume em qualquer lâmina é, portanto,

$$\rho(x) = nze = n^0 ze \exp\left(\frac{-ze\phi}{k_B T}\right). \quad (2.7)$$

A dependência da densidade de carga com a distância está contida no potencial  $\phi$  que varia com a posição. No entanto, podemos relacionar a densidade de carga e o potencial através da equação de Poisson,

$$\rho(x) = -\varepsilon\varepsilon_o \frac{d^2\phi}{dx^2}, \quad (2.8)$$

combinando as equações temos a *equação de Poisson-Boltzmann* para descrever o sistema

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_o} n^0 z \exp\left(\frac{-ze\phi}{k_B T}\right), \quad (2.9)$$

a equação pode ser integrada de forma a se obter

$$\frac{d\phi}{dx} = -\left(\frac{8k_B T n^0}{\varepsilon\varepsilon_o}\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{ez\phi}{2k_B T}\right). \quad (2.10)$$

A equação (2.10) por sua vez pode ser novamente arranjada e integrada obtendo-se a igualdade

$$\frac{2k_B T}{ze} \log\left[\frac{\tanh\left(\frac{ze\phi}{4k_B T}\right)}{\tanh\left(\frac{ze\phi_0}{4k_B T}\right)}\right] = -\left(\frac{8k_B T n^0}{\varepsilon\varepsilon_o}\right)^{1/2} x. \quad (2.11)$$

Daí temos,

$$\left[ \frac{\tanh\left(\frac{ze\phi}{4k_B T}\right)}{\tanh\left(\frac{ze\phi_0}{4k_B T}\right)} \right] = e^{-\kappa x} \quad (2.12)$$

onde

$$\kappa = \left( \frac{2n^0 z^2 e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \right)^{1/2}. \quad (2.13)$$

A equação (2.12) descreve de forma geral o comportamento do potencial na camada difusa. É possível observar que o potencial sempre cai quando a distância ao eletrodo aumenta. Fica explícito que um potencial  $\phi_0$  mais elevado resulta numa queda mais acentuada nas proximidades do eletrodo, o que atesta a compactação da camada difusa. Para potenciais menores a queda de potencial é suave e se aproxima da forma exponencial. De fato se  $\phi_0$  for pequeno podemos escrever

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa x}. \quad (2.14)$$

Notamos que  $\kappa$  deve ter dimensões de (comprimento)<sup>-1</sup> sendo o parâmetro que quantifica o decaimento espacial do potencial. Podemos considerá-lo como associado a uma espessura característica da camada difusa. No entanto, o tamanho desta camada difusa é extremamente pequena se comparada com a camada de difusão típica em processos farádicos.

Com a descrição do potencial conforme o modelo de Gouy-Chapman é possível estabelecer uma relação entre o potencial no eletrodo  $\phi_0$  e a densidade de carga induzida no mesmo  $\sigma^M$  através da lei de Gauss:

$$q = \varepsilon \varepsilon_0 \oint \vec{E} \cdot d\vec{S}. \quad (2.15)$$

Com isso encontramos

$$\sigma^M = -\sigma^S = \left(8k_B T \varepsilon \varepsilon_0 n^0\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\phi_0}{2k_B T}\right). \quad (2.16)$$

Conhecendo a densidade de carga expressa em função do potencial podemos obter a capacitância da camada de difusão por simples diferenciação da densidade de carga

$$C_d = \frac{d\sigma^M}{d\phi_0} = \left(\frac{2z^2 e^2 \varepsilon \varepsilon_0 n^0}{k_B T}\right)^{1/2} \cosh\left(\frac{ze\phi_0}{2k_B T}\right). \quad (2.17)$$

Para uma solução aquosa a 298K, esta equação pode ser escrita como

$$C_d = 228z c_b^{1/2} \cosh(19,5z\phi_0), \quad (2.18)$$

onde  $C_d$  é dada em  $\mu F/cm^2$  e a concentração de eletrólito no bulk  $c_b$  está dada em mol/L. A figura (2.5) mostra o comportamento de  $C_d$  quando o potencial varia em relação a um potencial de referencia  $E_z$ , que é o potencial para o qual  $\sigma^M = \sigma^S = 0$ .

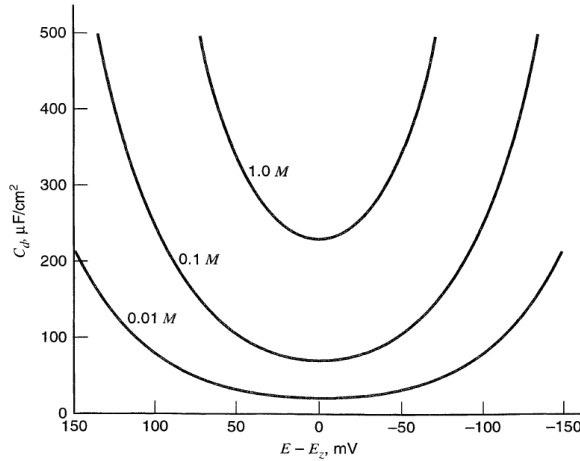


FIGURA 2.5: Capacitância diferencial prevista pela teoria de Gouy-Chapman. Calculada para concentração de um eletrólito simétrico em água a 298K. É possível notar que a capacitância é mínima no potencial igual a  $E_z$ , mas que esta cresce rapidamente a medida que o potencial se afasta de  $E_z$ . Extraído de [9].

A forma da curva apresentada na figura (2.5) é semelhante a observada experimentalmente quando se utilizam baixas concentrações e potenciais não muito distantes de  $E_z$ ; No entanto em sistemas reais se observa que a capacitância assume uma forma plana para potenciais que se afastam do potencial de carga zero ( $E_z$ ). Verifica-se experimentalmente que a altas concentrações do eletrólito o mínimo nas proximidades de  $E_z$  tende a desaparecer.

Embora de construção elegante, quando os resultados são confrontados com experimentos verifica-se que a capacitância medida é bem menor que os valores previstos pela teoria. O sucesso parcial de Gouy-Chapman indica que o modelo está bem fundamentado, no entanto algumas modificações se tornam necessárias para uma descrição mais completa e mais ajustada da interface eletrizada. Veremos a seguir como estas modificações foram implementadas.

### 2.3.3 A Modificação de Stern

O crescimento ilimitado da capacitância com o potencial apresentado pelo modelo de Gouy-Chapman se deve ao fato de que, nesse caso, os íons na solução são considerados como pontos carregados e assim podem se aproximar da superfície do eletrodo indefinidamente.

Esta não é uma interpretação realista, pois íons possuem um tamanho finito e não podem se aproximar da superfície a distâncias menores que o seu raio iônico. Se os íons estiverem solvatados, a espessura da capa de solvatação deve ser incluída, o que aumenta o raio da partícula. Uma nova perspectiva pode ser construída para descrever a interface, esta não seria mais uma única camada de íons como propôs Helmholtz, tão pouco uma camada difusa como sugeria Gouy e Chapman, mas pode ser proposta como uma combinação destas duas proposições. O sistema pode ser constituído por um conjunto de camadas que formam a estrutura da interface. Observemos a figura (2.6).

A parte da interface, no lado da solução, é composta por várias camadas. A camada mais próxima ao eletrodo, a *camada interna*, contém moléculas de solventes e as vezes outras espécies adsorvidas. A camada interna é também

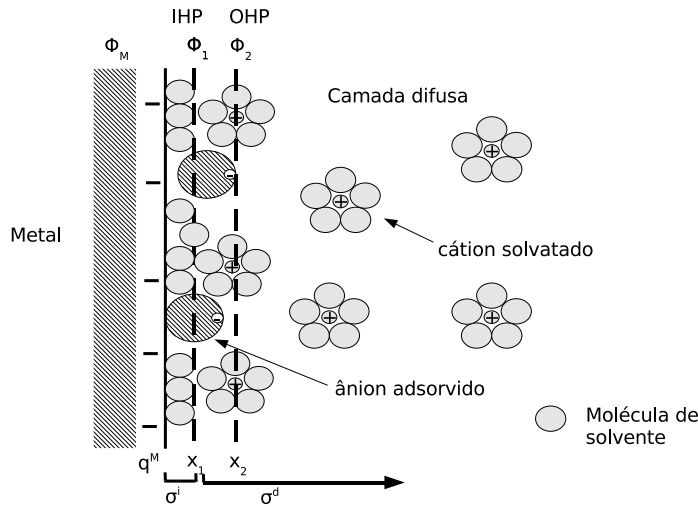


FIGURA 2.6: Modelo de interface com dupla camada eletrizada. No eletrodo a carga se encontra distribuída em sua superfície, enquanto na solução a carga se encontra nos planos interno e externo de Helmholtz e também na camada difusa.

chamada de compacta, camada de Helmholtz, ou camada de Stern. A linha que passa pelos centros dessas moléculas, determina o *plano interno de Helmholtz* (IHP), que na figura está localizado por  $x_1$ . A carga total dos íons adsorvidos nessa camada é  $\sigma^i$ . Os íons solvatados podem se aproximar no máximo até a distância  $x_2$ , o *plano externo de Helmholtz* (OHP). Os íons se distribuem na camada difusa que vai de OHP até o interior da solução, de forma a estabelecer um equilíbrio entre as forças elétricas e a agitação térmica. Uma das importantes modificações propostas por Stern, é o fato de a camada difusa não se originar em  $x = 0$  (sobre o eletrodo), mas sim em  $x = x_2$  que localiza OHP.

A restrição de que íons solvatados possam chegar no máximo até o plano externo de Helmholtz, causa pequeno impacto em sistemas com baixas concentrações de eletrólito próximo ao potencial  $E_2$ . De fato, isto acontece porque nesse caso a espessura da camada difusa é grande comparada com  $x_2$ . No entanto quando a polarização na solução, provocada pelo potencial aplicado, é grande ou ainda existe alta concentração de eletrólito, a carga na solução se torna mais compactada em torno de  $x_2$ , e com isso o sistema toma a forma de uma única

camada de cargas, como sugeria Helmholtz.

Esse modelo interfacial primeiramente sugerido por Stern, pode ser tratado como uma extensão do modelo Gouy-Chapman. Sendo assim, a equação de Poisson-Boltzmann e sua solução ainda se aplicam para distâncias que vão além do plano externo de Helmholtz. Com isso a solução da equação fica deslocada de  $x_2$ ,

$$\left[ \frac{\tanh\left(\frac{ze\phi}{4k_B T}\right)}{\tanh\left(\frac{ze\phi_2}{4k_B T}\right)} \right] = e^{-\kappa(x-x_2)}, \quad (2.19)$$

onde  $\phi_2$  é o potencial em  $x_2$  medido em relação ao volume da solução,  $\kappa$  tem o mesmo significado apresentado no modelo GC.

Desde que não existam cargas livres além do OHP, a equação de Poisson nos garante que nessa região o campo elétrico é uniforme, portanto o potencial deve ser linear assim como em um capacitor de placas paralelas.

Toda carga induzida na solução se encontra na camada difusa, dessa forma imaginando uma superfície gaussiana podemos calcular

$$\sigma^M = -\sigma^S = -\varepsilon\varepsilon_o \left( \frac{d\phi}{dx} \right)_{x=x_2} = (8k_B T \varepsilon n^0)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\phi_2}{2k_B T}\right). \quad (2.20)$$

Conhecendo a densidade de carga induzida, é possível encontrar a capacitância diferencial em relação a  $\phi_0$ , fazendo isso obtemos

$$\frac{1}{C_d} = \frac{x_2}{\varepsilon\varepsilon_o} + \frac{1}{(2\varepsilon\varepsilon_o z^2 e^2 n^0 / k_B T)^{1/2} \cosh(ze\phi_2 / 2k_B T)}. \quad (2.21)$$

Esta expressão mostra que a capacitância tem duas componentes, que coincidem como o caso de uma associação de capacitores em série. Ou seja

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (2.22)$$

onde  $C_H$  é a capacitância da camada compacta como proposta por Helmholtz na equação (2.5). A capacitância da camada difusa fica sendo  $C_D$ , que vai desde o plano externo de Helmholtz até o interior da solução.

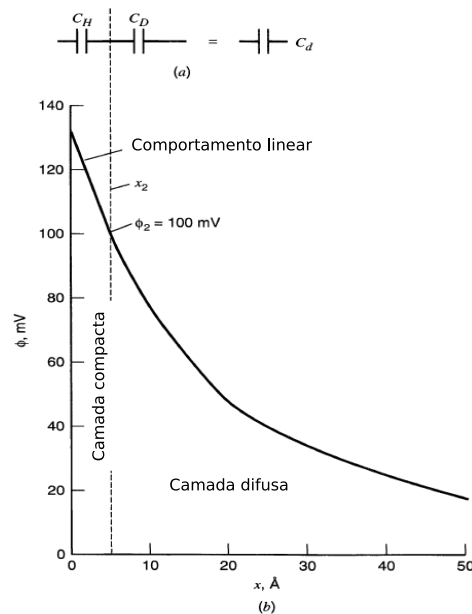


FIGURA 2.7: (a) Representação da associação de capacitores no modelo GCS, os capacitores correspondem a camada de Helmholtz e a camada difusa. (b) Potencial elétrico na região da interface de acordo com a teórica GCS. Calculados para uma concentração de  $10^{-2}\text{M}$ ; de um eletrólito simétrico em água a 298K. Extraído de [9].

Como no capacitor de placas paralelas, a capacitância da camada compacta independe do potencial, enquanto a capacitância da camada difusa  $C_D$  é a parte responsável pela presença de um mínimo na capacitância total. Nas proximidades do potencial no qual a carga induzida é nula esperamos ver a função característica da capacitância da camada difusa  $C_D$ , se o sistema contiver baixa concentração de eletrólito. Por outro lado a altas concentrações ou mesmo a alta polarização do meio, a camada difusa se torna muito compactada em torno do plano externo de Helmholtz e a capacitância da camada compacta  $C_H$  se torna o termo de maior relevância. A figura (2.8) mostra um esquema para o comportamento da capacitância.



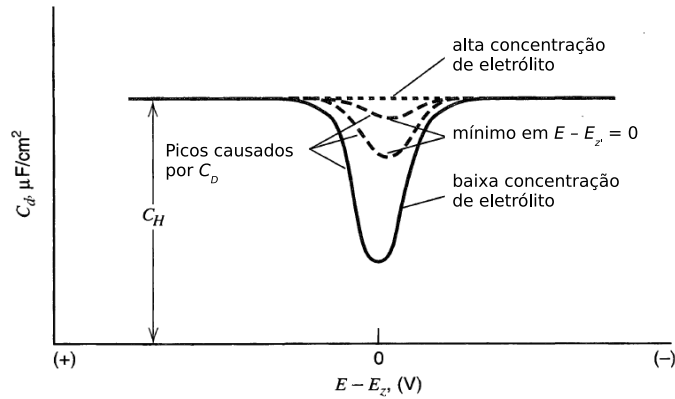


FIGURA 2.8: Comportamento da capacitância diferencial previsto pela teoria GCS. Na figura percebe-se o surgimento do pico em  $E = E_z$ , quando solução que se encontra com baixa concentração de íons. Extraído de [9].

Este modelo conhecido como modelo Gouy-Chapman-Stern (GCS), é capaz de prever boa parte das características de um sistema real. No entanto, ainda existem discrepâncias, como por exemplo o fato de  $C_H$  ser independente do potencial o que parece não concordar com as características de um meio eletrolítico. Não obstante esses aspectos podem ser corrigidos a partir de refinamentos da teoria GCS ao se levar em consideração a estrutura dos dielétricos na camada compacta, saturação da polarização devido a rigidez dielétrica e diferenças no tamanho da camada compacta. No entanto podemos admitir que o esboço básico para se conceber a interface é fornecida pelo modelo GCS.

## 2.4 TRANSPORTE DE ÍONS NA SOLUÇÃO

Nas seções anteriores descrevemos as propriedades da interface eletrodo/solução em sistemas estáticos, onde não há uma corrente fluindo no sistema. Vamos agora focalizar nossa atenção no processo de transporte dos íons dissolvidos em uma solução aquosa.

Existem dois aspectos básicos nos movimentos iônicos. O primeiro é o aspecto individual, que diz respeito ao comportamento individual, as trajetórias que estes descrevem no eletrólito e a velocidade com que realizam estes movimentos. Estes movimentos são basicamente aleatórios tanto em direção quanto em velocidade. O segundo aspecto diz respeito às características coletivas que se magnificam quando os íons são de alguma forma induzidos a se mover em uma direção preferencial, dando origem a um fluxo de íons. O fluxo é de fundamental importância do ponto de vista eletroquímico pois um íon possui massa e carga, portanto um fluxo de massa está associado a uma corrente elétrica, e vice-versa.

Em geral, nas reações que ocorrem sobre o eletrodo há um consumo de uma ou mais das espécies iônicas que se encontram dissolvidas na solução. Dessa forma o fluxo de íons se desenvolve no sentido de homogeneizar a concentração após uma quebra de simetria na solução. Se este fluxo por algum motivo não ocorrer o sistema deixará de funcionar, visto que a quantidade de íons disponíveis para reagir será consumida, levando o sistema a assumir um estado estático.

Um fluxo de íons pode surgir por três motivos básicos. Caso exista uma diferença na concentração de íons em diferentes regiões do eletrólito, o gradiente resultante desta diferença produz um fluxo de matéria, este fenômeno é conhecido como *difusão*. Se existir uma diferença de potencial elétrico entre vários pontos do eletrólito, então o campo elétrico força uma *condução*, desde que exista uma carga líquida em solução. Finalmente, se existir uma diferença de pressão ou densidade ou ainda temperatura em varias partes do eletrólito, então o líquido se move como um todo ou parte dele se move em relação a outras partes. Este é chamado escoamento hidrodinâmico ou *convecção*

A termodinâmica de equilíbrio não pode ser aplicada no sistema em consideração, devido aos fenômenos de transporte. O fluxo de íons ocorre precisamente porque o sistema não está em equilíbrio, não obstante haver uma tendência para o equilíbrio. Em outras palavras, o sistema se submete a mudanças porque a energia livre não é uniforme e há um estado de energia mínima, a ser alcançado, o sistema então flui para explorar possibilidades. A existência de tais gradientes de energia livre, que dá origem ao processo de transporte de íons, faz com que o

sistema se esforce para atingir o equilíbrio pela dissipação da energia livre. Uma estrutura apropriada para a fenomenologia ou uma visão bruta do transporte de íons pode ser derivada a partir da termodinâmica de não-equilíbrio, levando em conta que o sistema se encontra próximo do equilíbrio e se move em direção a este.

### 2.4.1 Difusão

Como mencionamos anteriormente a difusão ocorre quando há um gradiente de concentração na solução. Vamos agora investigar as bases teóricas desse mecanismo

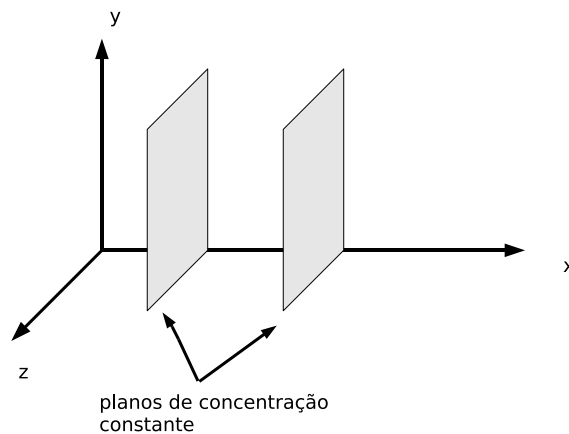


FIGURA 2.9: Visão esquemática da solução eletrolítica na qual a concentração de espécies é constante nas superfícies em destaque, paralelas ao plano  $yz$ .

Consideremos uma solução eletrolítica onde a concentração de uma espécie iônica  $i$  varia na direção  $x$ , embora seja constantes nas direções  $y$  e  $z$ . Dessa forma, teremos que superfícies paralelas ao plano  $yz$  são caracterizadas por manter a concentração uniforme sobre o plano embora cada plano apresente uma concentração diferente dos demais, figura (2.9). Essa situação pode também ser considerada utilizando-se o conceito de energia livre molar parcial, ou potencial

químico  $\mu$ , das espécies  $i$  em lugar da concentração. Isto é obtido através do uso da definição do potencial químico [15] como

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i). \quad (2.23)$$

Dado que a concentração  $c_i$  é função de  $x$  o potencial químico também o será. Assim o potencial químico varia ao longo da coordenada  $x$ , e se assim desejarmos, podemos imaginar que os planos mostrados na figura (2.9) são planos que apresentam o mesmo potencial químico  $\mu$ , uma vez que, em cada plano todos os pontos possuem a mesma coordenada  $x$ , logo a mesma concentração  $c_i$  tornando-se constante sobre os planos.

Na transferência de um mol de partículas do tipo  $i$ , de uma concentração inicial  $c_I$  em  $x_I$  até uma concentração final  $c_F$  em  $x_F$ , a variação do potencial químico do sistema será

$$\Delta\mu = \mu_F - \mu_I = RT \ln \frac{c_F}{c_I}. \quad (2.24)$$

No entanto, uma variação no potencial químico implica em uma variação na energia de Gibbs. Mas a variação na energia livre nesse caso é igual ao trabalho químico feito sobre o sistema, pois mantém-se a pressão e temperatura constante. Assim o trabalho feito para transportar um mol de espécies do tipo  $i$  de  $x_I$  até  $x_F$  é

$$W = \Delta\mu. \quad (2.25)$$

Assim como força gravitacional concorre par o movimento de uma massa e a força elétrica para o movimento de uma carga, o gradiente de potencial químico funciona como uma força generalizada para a transferência de espécies  $i$  de uma região de alto potencial químico para uma região de mais baixo potencial químico.

Este fluxo de partículas para uma região de mais baixo potencial químico devido a um gradiente de potencial químico se identifica com aquilo que chamamos difusão. O gradiente de potencial químico pode ser associado a essa força generalizada representada por  $F_D$

$$F_D = -\frac{d\mu_i}{dx}. \quad (2.26)$$

Portanto, podemos considerar que a força generalizada de difusão produz um fluxo  $J$ , computado como o número de moles da espécie  $i$  que, por segundo e por unidade de área, cruzam um plano ortogonal à direção do fluxo.

### 2.4.2 A Primeira Lei de Fick para a Difusão

A descrição macroscópica qualitativa do processo de transporte por difusão é simples. Um gradiente de potencial químico resultante de uma distribuição de concentração não uniforme é equivalente a uma força generalizada para a difusão, e essa força por sua vez produz um fluxo difusivo.

Vamos agora considerar a relação causa-efeito entre o gradiente de potencial químico e o fluxo difusivo. Vamos supor que quando a difusão está ocorrendo, a força  $F_D$  e o fluxo  $J$  alcancem valores que não mais se alteram com o passar do tempo. Nesse momento o sistema é dito como tendo atingido o *estado estacionário*. Nesse caso a relação entre  $J$  e  $F_D$  pode ser representada por uma série de potência

$$J = A + BF_D + CF_D^2 + DF_D^3 + \dots, \quad (2.27)$$

onde  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , etc., são constantes. No entanto se  $F_D$  for pequena, então podemos negligenciar os termos de segunda ordem. Assim ficamos com

$$J = A + BF_D. \quad (2.28)$$

Vamos considerar o caso onde não existe fluxo sem que haja uma força, por-

tanto  $A = 0$ . Com essa suposição temos uma relação linear entre fluxo e força

$$J = BF_D. \quad (2.29)$$

Com essas considerações a condição de equilíbrio requer uma força nula. Por isso a suposição inicial que fizemos, considerando  $F_D$  pequena, é equivalente a dizer que o sistema está próximo ao equilíbrio, mas não no equilíbrio. A força que atua sobre um mol de moléculas é simplesmente o gradiente de potencial químico, porém se a concentração de espécies que atravessam um plano devido ao fluxo for  $c_i$ , então a força será

$$F_D = -c_i \frac{\mu_i}{dx}, \quad (2.30)$$

reescrevendo o fluxo temos

$$J_i = -Bc_i \frac{\mu_i}{dx}, \quad (2.31)$$

explicitando a concentração na função do potencial químico de acordo com a equação (2.23) chegamos a

$$J_i = -Bc_i \frac{d}{dx} (\mu^0 + RT \ln c_i), \quad (2.32)$$

derivando temos

$$J_i = -Bc_i \frac{RT}{c_i} \frac{dc_i}{dx} = -BRT \frac{dc_i}{dx}. \quad (2.33)$$

Assim, o estado estacionário de difusão foi teoricamente mostrada como sendo proporcional ao gradiente de concentração. No entanto, essa proporcionalidade já era conhecida empiricamente desde 1855 através do enunciado da primeira lei de Fick para o estado estacionário da difusão que diz

$$J_i = -D \frac{dc_i}{dx}, \quad (2.34)$$

onde  $D$  é o chamado *coeficiente de Difusão*.

Na lei de Fick, a concentração pode ser dada em mol por centímetro cúbico, o fluxo em moles por centímetro quadrado por segundo. Sendo assim, o coeficiente

de difusão  $D$  deve ser dado em centímetros quadrados por segundo.

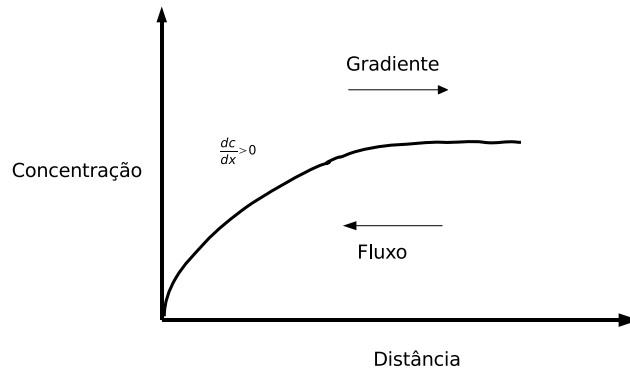


FIGURA 2.10: Diagrama mostrando que o fluxo por difusão ocorre na direção oposta a do gradiente de concentração. A matéria flui de uma região de maior a concentração para uma de mais baixa concentração.

O fluxo e o gradiente de concentração são vetores que possuem a mesma direção, porém apontam em direções opostas, veja figura (2.10). Isto se dá porque o fluxo ocorre naturalmente de uma região de mais alta concentração para uma de mais baixa concentração, requerendo o sinal negativo na equação (2.34) para a correta identificação do sentido, já que o coeficiente de difusão é uma constante positiva.

Rigorosamente o coeficiente de difusão depende da concentração, pois na equação que define o potencial químico como função da concentração, equação (2.23) foram feitas suposições que definem esse comportamento. Na prática, no entanto, o coeficiente de difusão pode ser considerado constante, pois é necessário uma mudança muito aguda na concentração para que o coeficiente sofra uma variação quantitativa significativa.

### 2.4.3 O Caso do Caminho Aleatório

O movimento dos íons imersos na solução são em alguns aspectos semelhantes ao movimento de moléculas em um gás. O movimento de uma molécula se dá conforme a primeira lei de Newton de movimento, ou seja, a molécula viaja com uma velocidade constante até que esta colida com outra molécula. Durante a colisão ocorre a transferência de momento linear. Então as moléculas continuam se movendo, eventualmente voltando a colidir com outras moléculas do gás que preenche o espaço. O número de colisões cresce com o tempo, e em breve, todas as moléculas do gás estarão continuamente em movimento, colidindo, mudando suas direções de movimento e suas velocidades.

Existem algumas idéias de grande relevância no estudo do movimento molecular em um gás ou íons em uma solução, uma delas é o conceito de *caminho aleatório*. Vamos desenvolver um exemplo prático para explicar esta idéia e em seguida vamos relacioná-lo com a teoria de difusão.

Consideremos uma partícula que descreve uma trajetória unidimensional partindo de  $x = 0$ . No instante inicial a partícula escolhe aleatoriamente em que direção seguir, e então percorre uma distância  $L$ . Ao final do percurso a partícula escolhe novamente, de maneira aleatória, se deve avançar ou retroceder a mesma distância. Em um intervalo de tempo  $t$ , após ter realizado um grande número destes movimentos, a partícula estará a uma distância  $x$  da origem.

Se o experimento for reproduzido um número considerável de vezes, se observará que a média de um conjunto de valores para  $x$ , converge para zero. Isto é uma consequência de termos escolhido aleatoriamente cada passo, não havendo razão para a existência de uma direção privilegiada. De fato, a média para um grande número de experimentos em que se meça a posição no espaço será sempre nula.

No entanto existe uma grandeza média associada a este movimento que não apresenta valor nulo, esta é a *distância quadrática média* que é uma quantidade sempre positiva,



$$\langle x^2 \rangle = \frac{\sum (x(i))^2}{\sum i}. \quad (2.35)$$

A distância quadrática média é proporcional ao número de passos  $N$  e como os passos são considerados em igual intervalo de tempo, podemos relacionar o número de passos com o tempo decorrido durante a caminhada

$$\langle x^2 \rangle \propto t. \quad (2.36)$$

Assim, a partícula não se move com velocidade constante já que a distância média não é, neste caso, proporcional ao tempo. A trajetória de um íon que se encontra na solução pode ser, de modo igual, considerada como um caso do caminho aleatório, onde a distância quadrática média é proporcional ao tempo característico da caminhada aleatória.

#### 2.4.4 A Equação de Einstein-Smoluchowski

Considerando uma situação em que a solução eletrolítica apresenta concentração constante sobre planos paralelos a  $yz$ , mas com concentração variando na direção do eixo  $x$ , vamos analisar a difusão de íons. Tomaremos o plano  $T$  como referência, este será o *plano de trânsito*, que mostramos na figura (2.11).

O plano  $T$  divide nossa solução em duas regiões de interesse. Os íons na solução desenvolvem trajetórias de caminho aleatório em ambas as regiões podendo eventualmente cruzar o plano de trânsito. Podemos ainda imaginar que cada uma das regiões a direita e esquerda do plano é limitada por outros dois planos cuja face chamamos  $D$  e  $E$ , respectivamente. A distância destes planos ao plano  $T$  é  $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ . Em outras palavras, a região que estamos considerando está dividida em dois compartimentos que possuem concentrações  $c_E$  e  $c_D$ , respectivamente.

Em um intervalo de tempo  $t$  o movimento de um íon define uma distância quadrática média  $\langle x^2 \rangle$ , ou uma distância média de  $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ . Como a distância entre os planos  $D$  e  $E$  e o plano de trânsito é justamente esta, temos a garantia de

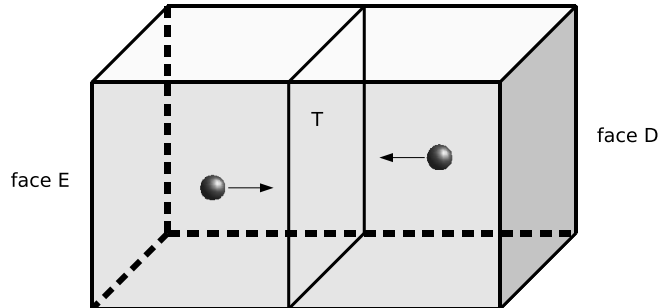


FIGURA 2.11: Diagrama esquemático para a derivação da relação de Einstein-Smoluchowski mostrando o plano de trânsito  $T$  entre dois planos  $E$  e  $D$  situados a uma distância  $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ . A concentração no compartimento esquerdo e direito é  $c_E$  e  $c_D$  respectivamente.

que todos os íons no compartimento da esquerda que executarem um movimento da esquerda para a direita podem cruzar o plano  $T$  no sentido da esquerda para direita, nesse intervalo de tempo  $t$ .

O número de moles de íons no compartimento por unidade de área é igual a seu comprimento  $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$  multiplicado pela concentração. Sendo assim, o número de íons que cruzam o plano  $T$  é o número total de íons no compartimento esquerdo que se movimentam em direção ao plano  $T$ . Como os movimentos são aleatórios, podemos considerar que metade destes íons se movem para a direita e metade se movem para a esquerda, logo o número de íons que cruza efetivamente o plano de referência por unidade de tempo é  $\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{t} c_E$ . O mesmo raciocínio nos leva ao número de íons oriundos do outro compartimento que cruzam o plano de referência no sentido de  $D \rightarrow T$ ,  $\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{t} c_D$ .

O fluxo difusivo de íons através do plano de referência, isto é, o número líquido de íons cruzando a unidade de área do plano  $T$  por segundo, da direita para a esquerda é dado por

$$J = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{t} (c_E - c_D). \quad (2.37)$$

A equação mostra que o requisito necessário, para que ocorra uma migração de íons por difusão, é uma diferença na concentração destes em diferentes pontos do espaço. A difusão é ainda uma característica coletiva dos íons, pois não há uma força que atue sobre os íons que os faça mover na direção do fluxo. De fato cada íon se move aleatoriamente, porém em uma região com um número maior de íons (mais concentrada), há um número maior deles deixando esta região.

A força que mencionamos na equação (2.26) não é formalmente uma força que atua sobre um corpo, mas sim uma pseudoforça (uma força química, termodinâmica, força generalizada) que é característica em um sistema de partículas. O gradiente de potencial químico não age como uma força em cada partícula individualmente, como é o caso das forças columbiana e gravitacional.

Podemos tomar o gradiente de concentração como

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_E - c_D}{\sqrt{\langle x^2 \rangle}} \quad (2.38)$$

ou

$$c_D - c_E = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \frac{dc}{dx}. \quad (2.39)$$

Substituindo na equação (2.37) ficamos com

$$J = -\frac{1}{2} \frac{\langle x^2 \rangle}{t} \frac{dc}{dx}. \quad (2.40)$$

Comparando os coeficientes com a equação da primeira lei de Fick dada na equação (2.34), obtemos uma relação entre a distância média percorrida e o coeficiente de difusão

$$\frac{\langle x^2 \rangle}{2t} = D \quad (2.41)$$

ou ainda

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (2.42)$$

esta é a equação de *Einstein-Smoluchowski*; ela estabelece uma relação entre a descrição microscópica (caminhada aleatória de íons) e o coeficiente de difusão macroscópico (lei de Fick).

O fator 2 que aparece na equação (2.42) diz respeito a natureza do caminho aleatório adotado na derivação. Como nosso objetivo é apenas efetuar uma ilustração desse tipo de transporte, utilizamos um processo unidimensional, onde é permitido ao íon apenas avançar ou retroceder sobre a direção  $x$ . Uma derivação mais rigorosa [16] considerando um processo tridimensional, resulta em um coeficiente 6 na equação (2.42).

A característica da caminhada aleatória na equação de Einstein-Smoluchowski é a presença da distância quadrática média. Como esta é proporcional ao tempo através do coeficiente de difusão, para manter a dimensionalidade da equação devemos ter  $D$  em unidades de comprimento ao quadrado por tempo, usualmente em  $cm^2/s$ . Como a distância percorrida aqui tem um significado estatístico, não são todos os íons que cobrem uma distância igual a  $2Dt$  em um intervalo de tempo. De fato, em um experimento imaginário onde  $n$  íons partem do plano  $x = 0$ , cada um destes se movendo de maneira independente, é possível que muitos não alcancem percorrer uma distância como aquela dada pela equação de Einstein-Smoluchowski. No entanto sabendo que a equação é válida para o comportamento médio dos íons, tem-se

$$\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n} = \langle x^2 \rangle = 2Dt. \quad (2.43)$$

### 2.4.5 Estado não estacionário de Difusão

Na seção anterior discutimos o comportamento da difusão em estado estacionário, nessa situação tanto o fluxo quanto a concentração são independentes do tempo. No entanto, este regime não se manifesta instantaneamente. Existe um regime transiente onde o sistema sofre uma transformação a partir de uma condição inicial e evolui até atingir um regime estacionário.

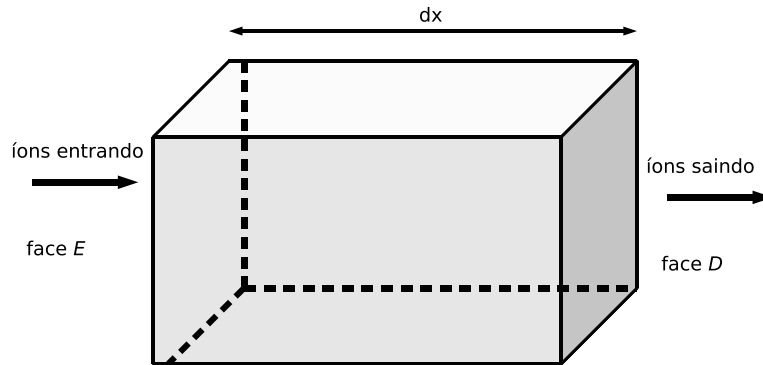


FIGURA 2.12: Representação do elemento de volume da solução usado na derivação da segunda lei de Fick. As faces  $E$  e  $D$  representadas na figura possuem área unitária e concentração de íons igual a  $c_E$  e  $c_D$  respectivamente.

Consideremos um elemento de volume com área unitária e comprimento  $dx$ , como mostra a figura (2.12). Íons estão entrando pela face esquerda e saindo pela face direita da caixa. Consideremos a concentração como uma função contínua de  $x$ . Então se  $c$  for a concentração de íons na face esquerda, a concentração na face direita será

$$c + \frac{dc}{dx} dx. \quad (2.44)$$

De acordo com a lei de Fick expressa pela equação (2.34), o fluxo na face esquerda é

$$J_E = -D \frac{dc}{dx}. \quad (2.45)$$

Na face direita temos

$$\begin{aligned} J_D &= -D \frac{d}{dx} \left( c + \frac{dc}{dx} dx \right) \\ &= -D \frac{dc}{dx} - D \frac{d^2c}{dx^2} dx. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Combinando as equações temos o fluxo *líquido* de íons através do elemento de volume

$$J_E - J_D = D \frac{d^2 c}{dx^2} dx. \quad (2.47)$$

Este fluxo representa a quantidade de íons que efetivamente deixa (ou chega) ao elemento de volume, ou seja, esta quantidade representa a variação da concentração de íons no interior da caixa em um intervalo de tempo. A concentração neste elemento de volume varia no tempo. Assim o ganho líquido de íons por unidade de volume  $D \frac{d^2 c}{dx^2}$  corresponde também a uma variação na concentração no tempo. Como nesse caso  $x$  e  $t$  são variáveis independentes e a concentração é função de ambas  $c = c(x, t)$ , chegamos a uma *equação diferencial parcial*

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.48)$$

Essa equação diferencial parcial é conhecida como *segunda lei de Fick*, e é a base para o tratamento dos problemas de difusão dependente do tempo.

### 2.4.6 Condições de Contorno

A segunda lei de Fick cuja expressão matemática é dada pela equação diferencial (2.48) descreve de modo geral a concentração na presença de difusão. Não obstante a difusão ocorre em uma grande variedade de condições. As características particulares de cada sistema são matematicamente introduzidas por meio das condições de contorno. Com elas a solução particular da segunda lei de Fick torna-se a representação matemática do processo que ocorre em condições e sistema específico.

As características expressas nas condições de contorno de um processo particular de difusão não podem ser encontradas através de argumentos matemáticos aplicados. Para obtermos as condições de contorno, devemos recorrer a compreensão física da dinâmica do sistema. Em geral, as condições de contorno em

problemas de difusão são informações sobre a concentração nas fronteiras do sistema. Dependendo das dimensões do sistema podemos tratá-lo como infinito, semi-infinito ou ainda finito.

O conhecimento acerca das propriedades do sistema, antes que se estabeleça a difusão é de fundamental importância na derivação de uma expressão para a concentração. Juntamente com as condições de contorno, a condição inicial forma um problema de valor inicial. Em geral, a condição inicial define a simetria do sistema em  $t = 0$ .

O sucesso de um modelo em reproduzir os resultados experimentais está diretamente ligado a precisão com que as condições de contorno são propostas. Cada conjunto de condições de contorno e inicial leva a uma expressão unívoca para a corrente. Vamos agora estudar as condições que levam a um resultado clássico do eletroquímica, a equação de Cotrell.

### 2.4.7 Equação de Cotrell

Toda a descrição das condições de contorno dependem fortemente de como está montada a estrutura especial do sistema. Em eletroquímica devemos voltar nossa atenção para a configuração da célula eletrolítica para estabelecer as condições de contorno apropriadas.

A célula eletrolítica é preparada de forma que os eletrodos estejam conectados a uma fonte controlável. Assim, o processo de deposição pode se desenvolver basicamente de duas maneiras. Numa regulamos a fonte externa de forma a manter uma corrente constante fluindo no circuito. Este tipo de deposição chamamos *deposição galvanostática*, pois a tensão aplicada sobre os eletrodos varia de forma a sustentar uma corrente elétrica de intensidade constante. A outra maneira de efetuar a deposição recebe o nome de *deposição potencioestática*. Nesse caso mantém-se constante o potencial aplicado aos eletrodos, deixando que a corrente sofra as variações impostas pela dinâmica que se estabelece.

A deposição potencioestática permite especificar o potencial em que uma dada

espécie principia a ser depositada, já que cada espécie química possui um potencial mínimo característico, que determina a energia mínima necessária para transferência de elétrons, possibilitando a redução/oxidação e a conseqüente adesão no substrato. Em virtude da existência desse potencial limite é comum que o processo de deposição se desenvolva a potencial constante. Este processo de deposição é particularmente interessante para nós, pois o modelo que desenvolvemos se aplica a sistemas com essas características.

Nesta técnica o potencial é definido em duas regiões. Na região  $E_1$  o potencial aplicado (não necessariamente nulo) é insuficiente para promover a transferência de elétrons na interface, assim não há corrente fluindo no sistema. A região na qual se estabelece as reações que vão caracterizar a corrente elétrica e também a deposição é definida como  $E_2$ . A passagem de uma região para outra é feita em um intervalo de tempo muito pequeno, que para efeitos práticos se admite como instantâneo. Teoricamente o potencial é escrito com uma função degrau, e como referência identificamos  $t = 0$  com o instante no qual se alcança o potencial  $E_2$ .

Enquanto o sistema permanece na região  $E_1$ , íons diluídos na solução permanecem homoganeamente distribuídos pois nenhuma reação está a ocorrer, no entanto, ao passar para a região  $E_2$  a fonte fornece a energia necessária para que ocorra uma reação de redução (ou oxidação) e assim uma quantidade da espécie iônica que se encontra nas proximidades do eletrodo recebe (ou fornece) elétrons, neutralizando a espécie e permitindo sua adesão à superfície. Por exemplo um íon  $A^+$  recebe um elétron e se torna neutro,



Este tipo de reação modifica a espécie de tal forma que a concentração iônica diminui nas proximidades do eletrodo. Em consequência um gradiente de concentração se estabelece na solução. Este por sua vez induz o sistema a recuperar a homogeneidade provocando um fluxo de íons em direção ao eletrodo.

A magnitude do potencial é que regula a dinâmica de reação de íons, assim se



o potencial na região  $E_2$  for elevado a reação ocorre a uma taxa alta. Passados os instantes iniciais, onde a oferta de íons para reação é grande, a corrente é limitada pelo transporte de matéria e a difusão torna-se responsável por “abastecer” a interface com novos íons para a reação.

Cotrell propôs condições de contorno para um processo controlado pelo transporte de matéria. A condição inicial identifica a simetria do sistema enquanto o potencial está na região  $E_1$ , ou seja as espécies diluídas se distribuem homogeneamente mantendo-se a concentração em um valor fixo

$$c(x,0) = c_b. \quad (2.49)$$

Se o processo é limitado por difusão, podemos considerar que a quantidade de íons que chega devido ao transporte é instantaneamente consumida por reação. Na concepção de Cotrell, assim que é iniciado o processo o sistema assume, instantaneamente, concentração nula na interface

$$c(0,t) = 0. \quad (2.50)$$

O sistema considerado por Cotrell não possui uma fronteira finita, dessa forma, a segunda condição de contorno deve ser estabelecida no infinito.

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) = c_b. \quad (2.51)$$

instantaneamente

Já que o transporte é definido unicamente pela difusão, a equação que descreve o transporte é a segunda lei de Fick (2.48)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Esta é a expressão matemática associada ao sistema de Cotrell, que agora passamos a resolver. A *transformada de Laplace* da função concentração é definida

como

$$L\{c(x,t)\} \equiv \int_0^\infty e^{-st} c(x,t) dt = \bar{C}(x,s). \quad (2.52)$$

Aplicando a transformada em ambos os lados da equação (2.48) podemos transformá-la em uma equação diferencial ordinária EDO

$$s\bar{C}(x,s) - c(x,0) = D \frac{d^2 \bar{C}(x,s)}{dx^2}. \quad (2.53)$$

Utilizando a condição inicial (2.49) podemos reescrever a equação

$$\frac{s}{D} \bar{C}(x,s) - \frac{c_b}{D} = \frac{d^2}{dx^2} \bar{C}(x,s). \quad (2.54)$$

A solução da equação (2.54) tem a forma exponencial, assim vamos propor que

$$\bar{C}(x,s) = A(s)e^{\sqrt{s/D}x} + B(s)e^{-\sqrt{s/D}x} + \frac{c_b}{s}. \quad (2.55)$$

Esta é uma solução geral e para encontrarmos as constantes e determinar a solução particular utilizamos as condições de contorno (2.50) e (2.51). Fazendo isso obtemos a solução particular para a equação que envolve a transformada de Laplace

$$\bar{C}(x,s) = -\frac{c_b}{s} e^{-\sqrt{s/D}x} + \frac{c_b}{s}. \quad (2.56)$$

Tomando a transformada inversa temos

$$c(x,t) = c_b \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2Dt}\right). \quad (2.57)$$

O fluxo de matéria na interface pode ser obtido aplicando-se a primeira Lei de Fick.

$$J(t) = -D \left[ \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = D \left[ c_b \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]_{x=0}. \quad (2.58)$$

O fluxo representa o número de moles da espécie iônica que chega ao eletrodo, por unidade de tempo por unidade de área. Além de definir o transporte de massa o fluxo também determina uma corrente elétrica, haja vista que neste caso as partículas transportadas por difusão são portadoras de carga. A densidade de corrente medida é o resultado do fluxo de partículas carregadas na interface, assim basta multiplicar a carga molar pelo fluxo para obter a corrente elétrica que flui no circuito. Então

$$i(t) = -zFA \frac{Dc_b}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{t^{1/2}}, \quad (2.59)$$

onde  $z$  é o número de carga,  $F$  é a constante de Faraday e  $A$  a área do eletrodo. Essa equação, conhecida por *equação de Cottrell* é caracterizada por uma dependência com o inverso de  $t^{1/2}$  e representa a base teórica para grande parte das teorias de transporte desenvolvida para a eletroquímica.

A equação de Cottrell explicita a dependência temporal da corrente que se expressa de forma muito intensa nos instantes iniciais. No entanto, a equação não apresenta dependência com o potencial que, sabemos por experimentação, certamente afeta a magnitude da corrente.

A equação de Cottrell leva em consideração apenas o transporte por difusão quando o sistema se encontra em regime limitado pela transferência de massa. Portanto para verificar experimentalmente este resultado é necessário que o sistema seja preparado com extremo rigor, de forma a evitar que outros efeitos afetem o sistema. Por exemplo, deve se controlar a temperatura, que em alguns casos pode provocar o surgimento de movimentos convectivos naturais, que por sua vez acabam por afetar a camada de depleção que regula a migração por difusão.

### 2.4.8 Condução Elétrica

Em sistemas eletrizados reais o transporte de íons, além de receber contribuição difusiva, pode também ser estimulado pela existência de um gradiente de potencial elétrico na solução. Na região da interface eletrodo/solução o campo elétrico é bastante intenso sendo capaz de exercer força elétrica sobre as espécies presentes na solução. Dessa forma, podemos esperar que o campo elétrico induza o movimento de íons em direção ao eletrodo. Em geral a migração estimulada pelo campo elétrico provoca um fluxo na mesma direção da difusão, de forma que o fluxo total resulte da soma das duas contribuições.

O fluxo por migração é proporcional a concentração de íons  $c$  e ao campo elétrico expresso através do gradiente de potencial,

$$J_E \propto \frac{\partial \phi}{\partial x} c(x, t). \quad (2.60)$$

No entanto processos de transferência de carga no eletrodo afetam consideravelmente o potencial nas proximidades do eletrodo, fazendo que a descrição e o controle preciso do potencial seja extremamente complicado. Sendo assim a migração estimulada pela força elétrica age como uma perturbação indesejada.

Em contrapartida, o sistema pode ser preparado de forma tal que as perturbações provocadas pela condução possam ser negligenciadas. A forma usual de se diminuir a contribuição elétrica é adicionar um eletrólito quimicamente inerte, que em alta concentração diminui a resistividade da solução. Este eletrólito é chamado *eletrólito de suporte* e não afeta a difusão.

O excesso de íons no eletrólito de suporte, faz com que aconteça uma rápida redistribuição de cátions e ânions, das diferentes espécies, na interface de modo que a interface possa ser considerada eletricamente neutra, exceto na região extremamente fina da dupla camada onde não se deixa de se observar um campo elétrico. A grande disponibilidade de íons do eletrólito de suporte garante que não se formem campos além do plano externo de Helmholtz, de forma que o

gradiente na equação (2.60) possa ser negligenciado. Cálculos mostram que uma concentração aproximadamente 100 vezes maior que a do reagente é necessária para que a perturbação medida na corrente seja menor que 1% [17].

A adição de um eletrólito de suporte traz outras vantagens, como tornar o meio mais condutor e assim menos resistente a passagem de corrente.

### 2.4.9 Convecção

Além de difusão e condução, temos uma terceira dinâmica para o transporte de íons quando há um movimento da solução na qual o eletrólito está diluído, nesse caso os íons são transportados também por convecção. O movimento convectivo pode ocorrer quando um agente externo atua na solução, arrasta as partículas de interesse fazendo com que o meio se desloque como um todo. O transporte por convecção ocorre por intermédio do movimento da solução, que com isso transporta partículas. A convecção pode ocorrer basicamente de duas formas, que chamamos:

**convecção natural** quando existem diferenças de densidade e/ou temperatura no interior da solução.

**convecção forçada** ocorre quando um agente externo promove o movimento do fluido como um todo.

A convecção natural pode se manifestar em todo tipo de solução pelo surgimento de gradientes térmicos e/ou diferenças de densidades no interior da solução. Gradientes térmicos podem ser provocados por processos de reação seletiva na superfície do eletrodo que podem ter características endotérmicas ou exotérmicas. Os produtos da reação também podem gerar elementos de volume com diferentes densidades nas proximidades da interface, quebrando a homogeneidade da concentração

Por outro lado, a convecção forçada é provocada por um elemento externo ao meio líquido, como por exemplo uma hélice mecânica que produza propulsão da

solução em direção ao eletrodo [18]. Nesse caso os íons são transportados pelo movimento da solução

Em alguns experimentos em eletroquímica a convecção forçada pode ser utilizada deliberadamente com o intuito de suprimir perturbações oriundas da convecção natural. Em particular o escoamento que caracteriza a convecção é montado de forma que o comportamento hidrodinâmico não seja turbulento. Isso permite uma descrição quantitativa do fluxo com padrão do transporte de massa em direção ao eletrodo podendo ser rigorosamente previsto.

O transporte por convecção não é comum a todos os sistemas que envolvem fluidos, assim o tratamento do fluxo de partículas carregadas em uma solução eletrolítica é semelhante ao tratamento do escoamento de um fluido em um tubo de corrente. A descrição do fluxo nesse sistema é baseada no método de Euler [19], onde é fundamental conhecer a velocidade em cada ponto do fluido

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t). \quad (2.61)$$

A associação de um vetor a cada ponto do espaço define um campo vetorial, que é, neste caso o campo de velocidades do fluido. Quando o campo de velocidade de um fluido não varia com o tempo o escoamento recebe um nome especial, o de *escoamento estacionário*, nesse caso a equação (2.61) se reduz unicamente a dependência espacial

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}). \quad (2.62)$$

Esta suposição implica que a velocidade de qualquer partícula que passe pela posição  $\mathbf{r}$  é a mesma, embora se possa ter velocidades diferentes em diferentes pontos do fluido. Em um escoamento estacionário, as linhas de corrente coincidem com as trajetórias das partículas do fluido sem que ocorra o cruzamento de duas linhas em ponto algum do escoamento.

Para descrever o fluxo de massa neste tipo de sistema vamos considerar que o escoamento estacionário ocorre em tubos como aquele mostrado na figura (2.13). Considerando uma superfície qualquer do tubo, de área  $A$ , temos que a variação de massa nessa superfície é igual a quantidade de massa no interior do paralelepípedo de área  $A$  e comprimento  $v\Delta t$ . Se a densidade do meio for  $\rho_m$  então,

$$\Delta m = \rho_m v A \Delta t. \quad (2.63)$$

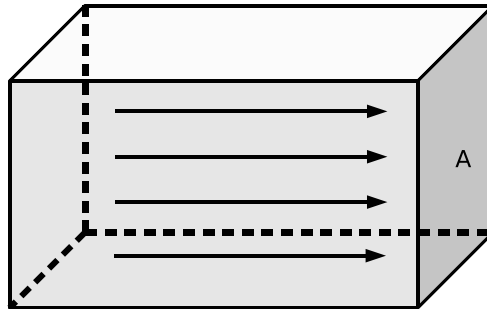


FIGURA 2.13: Representação de um escoamento homogêneo de um fluido através de uma área de seção reta  $A$ .

Como a variação de massa em um ponto se deve exclusivamente ao fluxo de matéria para este ponto temos que o fluxo na área indicada, é

$$\mathbf{J} = \mathbf{v} \rho_m. \quad (2.64)$$

A mesma derivação se aplica quando estamos interessados no fluxo de partículas de uma espécie do eletrólito, nesse caso temos

$$\mathbf{J} = \mathbf{v}c(\mathbf{r}, t). \quad (2.65)$$

A questão fundamental a ser resolvida em um problema de convecção é determinar o perfil da velocidade do escoamento. Em poucos casos esta pode ser determinada com precisão para todo o espaço. Em um escoamento não estacionário a velocidade muda a cada instante e não coincide mais com as trajetórias. Um caso extremo é o escoamento turbulento, onde  $\mathbf{v}$  varia de forma rápida e irregular tanto em  $t$  como em  $\mathbf{r}$ .

## 2.5 NUCLEAÇÃO

Ao chegar ao eletrodo os íons que são transportados através da solução, sofrem reação e aderem a superfície do substrato. No entanto, microscopicamente se observa que a reação não acontece de forma uniforme sobre a superfície do eletrodo. A deposição só ocorre sobre *núcleos ativos* que estão distribuídos sobre a superfície do eletrodo, cuja origem está ligada as propriedades estruturais do eletrodo como a rugosidade, a não homogeneidade da superfície, defeitos (vacâncias, deslocamentos), impurezas etc.

Ao processo de ativação dos núcleos chamamos de *nucleação* que supomos poder ocorrer de duas formas

**Nucleação Instantânea** assim chamada porque se supõe que os núcleos sejam todos ativados instantaneamente, com a deposição se efetuando sobre um número fixo de sítios.

**Nucleação Progressiva** porque admite-se que os núcleos vão sendo ativados gradativamente ao longo do processo de deposição; assim a deposição evolui considerando-se a existência de um número crescente de núcleos.

A adesão de matéria sobre núcleos ativos dá origem ao crescimento de um hemisfério em torno do núcleo original, fazendo com que a área eletroativa aumente de tamanho. No entanto, como a área não cresce indefinidamente pois os



núcleos em algum momento do seu crescimento acabam se tocando e provocando um compartilhamento de área de seus hemisférios, os efeitos da nucleação cessam no momento em que toda a área do eletrodo se torna eletricamente ativa.

Portanto a área eletroativa varia durante o processo de nucleação ainda que não varie o número de núcleos. Então, para determinar a corrente elétrica é necessário quantificar a área em cada instante de tempo. A forma de tratamento deste problema foi desenvolvida por Avrami [20, 21, 22] em 1939.

Avrami supôs que uma nova fase é nucleada a partir de um *germ nuclei*. O número real de germ nuclei diminui a medida que transcorre o tempo. Isto acontece por duas razões:

- Devido a transformação destes em núcleos ativos.
- Por absorção. Se um germ nuclei que se encontrar na proximidade de um núcleo ativo e vier a ser envolvido por este.

Em tempos suficientemente longos o núcleo irá crescer e uma fração de seu volume será compartilhada com o volume de outro núcleo já em estado granular. O volume que um grão teria caso não existisse o *overlap* com outro núcleo é denominado *volume estendido*  $v_{1ex}$ . Logo o volume total da nova fase  $V_{1ex}$ , em um instante  $t$ , pode ser computado como

$$V_{1ex} = \int_0^t v_{1ex}(t, u) N(u) dt, \quad (2.66)$$

onde  $v_{1ex}(t, u)$  é o volume estendido de um único núcleo ativado em  $t = u$ .

A sobreposição de volumes pode envolver o contato de dois ou mais grãos. Dessa maneira é necessário diversificar a notação. Assim o volume total transformado por unidade de volume é denotado por  $V_1'$ . A fração de volume em uma região de overlap devido ao contato de dois grãos é indicada por  $V_2'$ , quando há a sobreposição de três grãos  $V_3'$ , e assim sucessivamente.

Em média, a proporção de volume de um grão compartilhado com outro, ou seja, o volume não transformado,  $v'$ , em relação ao volume estendido  $v_{1ex}$ ,

(em uma região selecionada aleatoriamente) é igual a densidade de matéria não transformada nesse instante de tempo

$$\frac{v'}{v_{1ex}} = 1 - V_1. \quad (2.67)$$

Como os novos núcleos são ativados aleatoriamente, podemos generalizar para o volume total

$$\frac{V'}{V_{1ex}} = 1 - V_1. \quad (2.68)$$

Em realidade os núcleos não são ativados de maneira completamente aleatória, pois o crescimento dos grãos delimita uma área cada vez menor para o nascimento de um novo núcleo, tendo em vista que os núcleos só se formam na região que não foi transformada. No entanto, este problema pode ser contornado se imaginarmos que os núcleos que se formariam dentro de um grão já estabelecido são entendidos como grãos fantasmas que estão associados a núcleos que teriam crescidos se não fossem absorvidos por núcleos reais. Avrami demonstrou na verdade que a real contribuição destes grão fantasmas para  $V_1'$  e  $V_1$  são nulas.

Este raciocínio serve não só para o volume do núcleo como também para o incremento de volume. Sendo assim

$$\frac{dv'}{dv_{1ex}} = 1 - V_1. \quad (2.69)$$

e por unidade de volume

$$\frac{dV'}{dV_{1ex}} = 1 - V_1. \quad (2.70)$$

Integrando obtemos a expressão do conhecido *teorema de Avrami*,

$$V_1 = 1 - e^{-V_{1ex}}. \quad (2.71)$$

O teorema originalmente expresso em termos do volumes é igualmente aplicável a área de uma fase em formação. Nesse caso temos

$$\theta_1 = 1 - e^{\theta_{1ex}}. \quad (2.72)$$

## 2.6 MODELOS DE DEPOSIÇÃO

O estudo da deposição eletroquímica constitui campo de conhecimento de considerável interesse do ponto de vista formal e experimental. Em consequência vê-se como natural o surgimento de vários trabalhos desenvolvidos para investigar e esclarecer o funcionamento dos mecanismos que a regulam [23]. Entretanto, apesar da existência de diversos modelos e de uma já longa história, a eletroquímica mantém controvérsias sobre alguns princípios básicos que orientam o modelamento de tais sistemas [24, 25, 26, 27]. Apesar disto, observando-se a bibliografia, torna-se aparente que a eletrodeposição é supostamente derivada de um processo de nucleação e adesão da matéria depositada sobre núcleos. O crescimento dos depósitos eletrodepositados podem ser classificados em duas categorias, Aqueles:

**Limitado por reação** onde o crescimento é regulado pela taxa na qual os íons são incorporados na nova fase.

**Limitados por transporte** que corresponde aos casos onde íons são incorporados com velocidade muito maior do que aquela com a qual são transportados desde a solução até a superfície do eletrodo. Nesse caso a dinâmica de transporte, em geral a difusão, é o fator que regula o crescimento dos núcleos.

A primeira destas categorias é favorecida em sistemas preparados com alta concentrações de eletrólito e baixo potencial de deposição, enquanto que deposições realizadas a baixa concentração e alto sobrepotencial são em geral limitadas por transporte difusivo. A deposição de  $\text{PbO}_2$ , por exemplo, é usualmente feita

sob controle reativo, enquanto a deposição de mercúrio é um clássico exemplo de deposição limitada por difusão. Trataremos agora, e nos próximos capítulos de deposições que se desenvolvem submetidas ao controle do transporte de íons.

Na década de 1950 surgem os primeiros estudos sobre os mecanismos de nucleação e crescimento de materiais eletrodepositados. Entre os pioneiros encontram-se os autores Fleischmann, Thirsk [28, 29, 30]. O objeto de estudos encontrava-se então centralizado na formação de dióxido de chumbo depositado sobre eletrodos metálicos e de forma pioneira esses pesquisadores utilizaram a técnica de *deposição potencioestática*, na qual a célula é submetida instantaneamente a um potencial fixo. Como resultado, a medida da corrente era registrada em função do tempo e daí se procurava extrair informações sobre o processo de nucleação. Os transientes de corrente obtidos dessa forma manifestavam uma característica básica. A corrente atingia um valor máximo seguido por um decaimento de forma aproximadamente exponencial, o que sugeria que os núcleos eram formados de acordo com equação do tipo:

$$N = N_0(1 - e^{-At}) \quad (2.73)$$

onde  $N$  é o número de núcleos,  $N_0$  é o número máximo de núcleos, e  $A$  é taxa de nucleação, dependente do potencial. Essa lei de nucleação possui relevância significativa tendo sido utilizada para embasar grande parte dos trabalhos que sucederam aos de Fleischmann [29].

A evolução desta linha de interpretação se manifesta com os trabalhos de Astley e colaboradores [31] que investigam a eletrodeposição de vários metais sobre carbono vítreo, utilizando a então inovadora técnica de deposição potencioestática. No entanto, o experimento era montado de forma que o transiente de corrente fosse medido em um sistema submetido a dois vínculos diferentes:

- (a) Após a aplicação de um potencial fixo
- (b) Procedendo-se a aplicação, por um breve intervalo de tempo, de um potencial alto, antes de se fixar o potencial de deposição em valores mais baixos.

O duplo potencial é aplicado com o objetivo de tornar ativos todos os sítios na superfície do eletrodo, enquanto o potencial normal é aplicado para a deposição, sendo que esta gera a corrente medida durante o crescimento dos núcleos. No caso da deposição de mercúrio [31], foi observado que para tempos pequenos a corrente era proporcional a  $t^{3/2}$  no primeiro dos caso listados, e  $t^{1/2}$  quando um potencial era aplicado antes da deposição. Os autores argumentavam que estes fatos eram consequência do fato de o mercúrio não possuir rede cristalina, o que torna presumível que a deposição não se desenvolva por um lento processo de incorporação de átomos à rede.

Nesse mesmo trabalho Astley ainda desenvolveu um modelo para descrever esta situação, considerando o crescimento radial de núcleos hemisféricos de raio  $r$  e volume  $v$ , como mostra a figura (2.14)

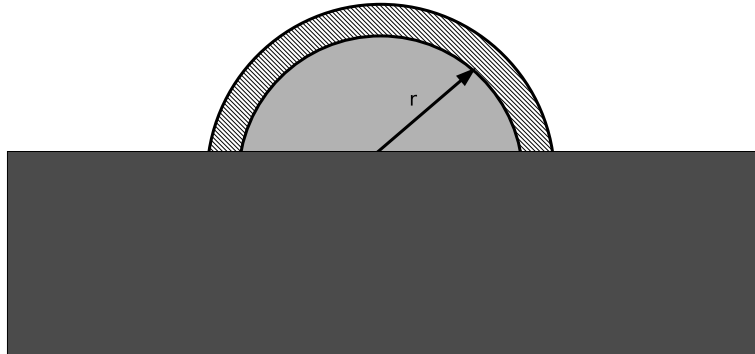


FIGURA 2.14: Representação de um núcleo de depósito com a forma de um hemisfério. O crescimento do depósito é proporcionado pela adesão de matéria ao núcleo que promove neste um crescimento radial.

A adesão de matéria a um núcleo implica em um aumento de volume do grão, no entanto se considerarmos que o núcleo hemisférico cresce radialmente, temos

$$\frac{dv}{dt} = 2\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (2.74)$$

A variação de volume ocorre devido a matéria que é incorporada ao núcleo. Associado a isto deve existir uma corrente que é dada por

$$i = \frac{F\rho}{M} \frac{dv}{dt} = \frac{2\pi F\rho r^2}{M} \frac{dr}{dt}, \quad (2.75)$$

onde  $F$  é a constante de Faraday,  $\rho$  e  $M$  são a densidade e a massa molar respectivamente.

Astley considerou que o crescimento dos núcleos é alimentado e limitado por difusão planar, cada núcleo se comporta de forma independente dos outros e existe uma zona de difusão exclusiva para cada um dos grãos (figura 2.15). Para descrever o transporte por difusão, Astley admitiu que esta se processava obedecendo as condições de contorno propostas por Cottrell [32], sob essas condições a corrente de matéria que chega a superfície é dada pela equação de Cottrell,

$$i = 2F\pi r^2 c \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}, \quad (2.76)$$

onde  $c$  é a concentração de íons na solução,  $D$  é o coeficiente de difusão.

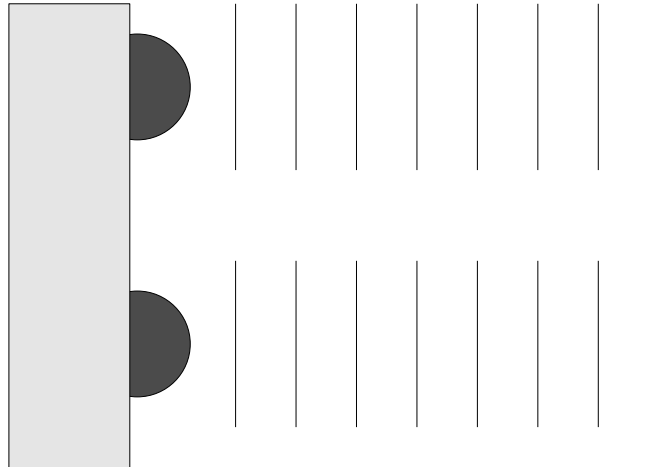


FIGURA 2.15: Representação do crescimento de núcleos alimentados por difusão planar. Cada núcleo possui uma zona de difusão particular que é paralela ao eletrodo de maneira que não existe sobreposição de zonas de difusão.

A conservação de massa obriga que as equações sejam igualadas, pois o material que chega a superfície por difusão é idêntico aquele que é incorporado ao núcleo. Fazendo isso obtemos

$$r = 2 \frac{M c}{\rho} \sqrt{\frac{D t}{\pi}}. \quad (2.77)$$

Portanto, conhecendo  $r$  podemos escrever a corrente para um único núcleo

$$i = \left( \frac{8 F M^2 c^3 D^{3/2}}{\rho^2 \pi^{1/2}} \right) t^{1/2}. \quad (2.78)$$

A corrente devido a contribuição de todos os núcleos é então,

$$I(t) = \int_0^t i(u) \left( \frac{dN(t)}{dt} \right)_{t=(t-u)} du. \quad (2.79)$$

O tratamento dos diferentes tipos de nucleação pode ser feito analisando os limites da equação (2.73). A nucleação instantânea é identificada quando a taxa de nucleação ( $A$ ) tende a zero, pois assim o número se mantém constante desde o princípio. Quando  $A$  se torna grande temos a descrição de um sistema com nucleação progressiva. Integrando a equação para cada caso em separado, chegamos a uma solução exata para um conjunto de núcleos alimentados por difusão planar. O resultado da integração fornece boa concordância com experimentos realizado por Astley.

Hills e colaboradores [33] sugeriram como melhoria ao modelo ao considerar núcleos alimentados por difusão hemisférica ao invés de planar. A incorporação desta idéia não modifica a estrutura do modelo, alterando unicamente a equação da difusão que passa a ser descrita em um sistema de coordenadas esféricas ao invés de retangular, então

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right), \quad (2.80)$$

e as condições de contorno associadas, bem como a condição inicial, se traduzem por

$$c(r, 0) = c_b, \quad (2.81)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c = c_b, \quad (2.82)$$

$$c(r_0, t) = 0. \quad (2.83)$$

Apesar da mudança no sistema de coordenadas, a dependência temporal na corrente se mantém, tal que a solução apresenta-se na forma

$$i(t) = FADc \left[ \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r_0} \right] = i(t)_{(\text{planar})} + \frac{FADc}{r_0}. \quad (2.84)$$

A simples proposta acrescentada por Hills consegue que o modelo reproduza mais adequadamente o comportamento da eletrodeposição observada em microeletrodos [34, 35, 2] metálicos.

Não obstante os avanços na qualidade das descrições, os modelos continuam a apresentar uma debilidade que se associa a sua incapacidade de reproduzir o “overlap” das zonas de difusão, haja vista que no caso de nucleação múltipla em um macroeletrodo, cada núcleo individual necessariamente terá uma zona de difusão com um tamanho que depende da idade dos núcleos. Estes porém não deixarão, em um dado instante, de se envolver em um processo de sobreposição que afetará as zonas de difusão, como mostra a figura (2.16)

Uma outra característica deste tipo de modelo é que a nucleação ocorre apenas na superfície do eletrodo, bidimensional. Os núcleos entretanto crescem em direção ao volume da solução o que define o problema como tendo natureza tridimensional. Para enfrentar essa situação Scharifker, Hills e colaboradores [37, 38] desenvolveram um modelo que trata zonas de difusão hemisféricas alimentando o crescimento de um núcleo também hemisférico.

No modelo de Scharifker e Hills (SH) as zonas de difusão radiais são definidas por um raio, que quantifica a espessura da zona de depleção, A medida que o tempo passa a difusão avança para o interior da solução e com isso o raio da zona



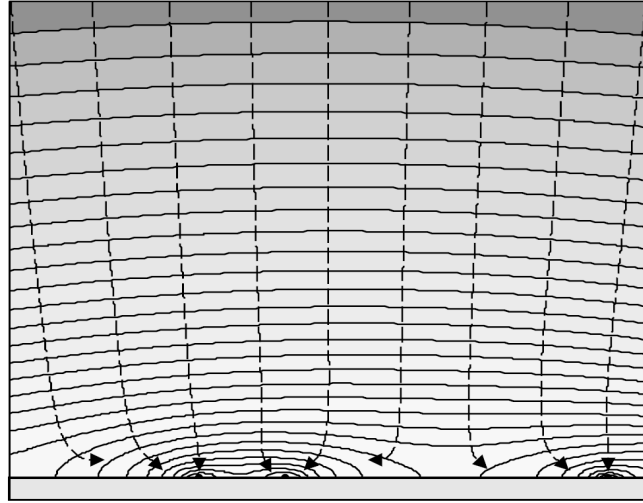


FIGURA 2.16: Diagrama mostrando o crescimento das zonas de difusão em torno dos núcleos na superfície do eletrodo. Na figura é possível observar o overlap das zonas de difusão. Extraído de [36].

de difusão é uma função crescente no tempo

$$\delta = \sqrt{kDt}. \quad (2.85)$$

Na equação (2.85)  $k$  é uma constante determinada pelas condições experimentais. Dessa forma a zona de difusão também cresce hemisféricamente com  $t^{1/2}$  até ocorrer o overlap com a zona de difusão de outro núcleo. Quando ocorre o overlap a quantidade de matéria disponível para cada núcleo é compartilhada com outros núcleos, e com isso devemos ter em média uma quantidade menor para cada núcleo. A medida que a distância ao eletrodo aumenta, o overlap suaviza a zona de difusão global tornando-a paralela a superfície do eletrodo, como mostrado na figura (2.16). A área de seção reta de um único núcleo é

$$\theta_1 = \pi\delta^2 = \pi kDt. \quad (2.86)$$

Assim a área estendida lê-se

$$\theta_{ex} = N\pi kDt. \quad (2.87)$$

Com o teorema de Avrami podemos conhecer a área transformada

$$\theta = 1 - e^{-\theta_{ex}} = 1 - e^{-N\pi Dkt}. \quad (2.88)$$

Para o caso da nucleação instantânea o número de núcleos  $N$  se mantém constante durante a deposição, assim a área efetiva é simplesmente

$$\theta_{ins} = 1 - e^{-\theta_{ex}} = 1 - e^{-N\pi Dkt}. \quad (2.89)$$

Já para o caso da nucleação progressiva, o número de núcleos varia com o tempo, a área estendida fica sendo

$$\theta_{ex} = \int_0^t AN_{\infty}\pi k' D dt = AN_{\infty}\pi k' D \frac{t^2}{2}, \quad (2.90)$$

o que gera uma área efetiva

$$\theta_{prog} = 1 - e^{-\theta_{ex}} = 1 - \exp(-AN\pi Dk't^2/2). \quad (2.91)$$

Em síntese o modelo SH utiliza a difusão de Cottrell para determinar o fluxo sob controle difusivo, que se desenvolve com adesão de partículas sobre uma área efetiva descrita pelo teorema de Avrami. O resultado do modelo oferece uma expressão que define a corrente elétrica para dois tipos particulares de nucleação: para a nucleação instantânea temos

$$I(t) = zF\sqrt{Dc\pi t}[1 - \exp(-N\pi kDt)], \quad (2.92)$$

e para nucleação progressiva

$$I(t) = 2zF\sqrt{Dc\pi t} \left[ 1 - \exp(-N_\infty \pi k' Dt^2/2) \right]. \quad (2.93)$$

No entanto, os resultados do modelo SH são usualmente mostrados de forma normalizada, com curvas de  $(I/I_m)^2$  plotadas contra  $t/t_m$ , a figura (2.17) ilustra o resultado final do modelo.

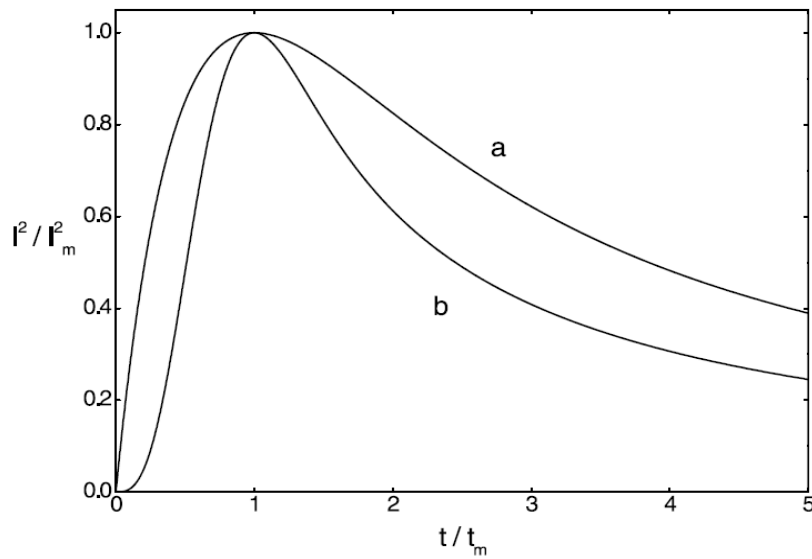


FIGURA 2.17: Curvas teóricas adimensionais de  $(I/I_m)^2$  vs.  $(t/t_m)^2$  para nucleação (a) instantânea e (b) progressiva. Extraído de [36].

Em 2004 D'Ajello desenvolveu um modelo [39] para a descrição de transientes de corrente verificados durante a eletrodeposição de metais sobre silício do tipo  $n$ . O modelo considerou difusão e reação como mecanismos que competem para construir a dinâmica geral do sistema. A corrente obtida surge então como função de parâmetros como a concentração e a taxa de reação. nessa expressão  $k$  era um parâmetro teórico que representava o caráter reativo da superfície do eletrodo. Através do uso da expressão derivada da corrente e variando-se a magnitude de  $k$ , construiu-se um conjunto de resultados teóricos que puderam

ser comparados a resultados experimentais sistemáticos que evidenciaram uma possível dependência de  $k$  com o potencial  $V$ .

Nesse trabalho D'Ajello concebe a idéia de que também a concentração na interface é governada pela reatividade do eletrodo através do parâmetro  $k$ . D'Ajello tratou ainda de derivar uma solução em espaço finito, de espessura  $\delta$ , que caracteriza a magnitude da camada de difusão em regime estacionário. Assim sendo o modelo resume o fenômeno ao domínio do transporte difusivo nessa região onde

$$\frac{\partial}{\partial t}c(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2}c(x,t). \quad (2.94)$$

Nesse modelo percebe-se a opção por uma descrição macroscópica do fenômeno. Assim, detalhes finos, relacionados a eventos microscópicos não são relevantes, ao invés disso se observa o sinal de corrente medido no eletrodo, tido como uma média macroscópica de um resultado de grande número de eventos. Dessa maneira o modelo torna irrelevante as indagações sobre o formato exato e a distribuição dos núcleos em crescimento, basta definir a condição macroscópica que descreve a evolução da concentração na superfície para resolver a equação da difusão. As três suposições que acabamos de mencionar dão origem as condições de contorno que a equação (2.94) deve obedecer, i.e.,

$$c(0,t) = (c_b - c_s)e^{-kt} + c_s, \quad (2.95)$$

$$c(\delta,t) = c_b, \quad (2.96)$$

$$c(x,0) = c_b. \quad (2.97)$$

A condição de contorno dependente do tempo desempenha papel fundamental na descrição do fenômeno pois nela se encontra inserida a taxa de reação, ou seja, é essa condição que introduz de forma explícita a reação como ingrediente controlador do fenômeno, junto com a migração iônica.

Em um trabalho posterior D'Ajello e Scherevenski [40] promovem um aprimoramento desse modelo. Eles descrevem o parâmetro  $k$  que indica a taxa de reação

utilizando argumentos estatísticos, considerando que a probabilidade de reação se ajusta a um processo de dupla alternativa, assim pelo princípio de Boltzmann

$$\frac{P_r}{P_n} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.98)$$

onde  $P_r$  é a probabilidade de um íons reagir na superfície em um intervalo de tempo e  $P_n$  a probabilidade de não reagir, tal que  $P_n + P_r = 1$ .

Estabelecendo o fator  $k$  como a probabilidade de que ocorra a reação em um intervalo de tempo unitário teremos,

$$k = P_r = \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right]^{-1}. \quad (2.99)$$

A variação de energia  $\Delta E$  é fornecida pela diferença de potencial, e a descrição completa da taxa de reação fica sendo

$$k = [1 + \exp(b(V - V_k))]^{-1} \left[1 + \exp\left(-\frac{zF\alpha(V - V_l)}{k_b T}\right)\right]^{-1}. \quad (2.100)$$

Como não iremos detalhar o processo de obtenção da expressão (2.100) efetuaremos somente duas observações. A primeira consiste em identificar  $\Delta E$  com  $q\Delta V$  assim, como  $q = zF\alpha$ , fica claro que o segundo colchete em (2.100) se identifica com a expressão (2.99). A segunda observação justifica o aparecimento do primeiro colchete na expressão (2.100). Este nada mais é do que uma função sigmoideal logística, que descreve o comportamento de uma função degrau sem apresentar descontinuidades. Esse termo representa uma probabilidade condicional, i.e., se o potencial for igual ou superior a  $V_k$  ela (a sigmoideal) valerá 1 de outra forma terá valor zero. Isso representa a reatividade que só tem significado quando o sistema operar acima de um potencial limite que garanta energia suficiente para uma transferência de cargas.

A inclusão do potencial como variável explícita na equação que define a corrente permite que se obtenha curvas de corrente contra potencial, os *voltamogramas*.

Nessa descrição a corrente fica definida em função de parâmetros que podem ser controlados pelo experimentador e desta forma a teoria pode ser colocada a prova na medida em que são realizadas comparações com resultados experimentais.

Em um refinamento desta teoria inclui-se também o efeito da temperatura [41] sobre os transientes. A inclusão da temperatura explícita o parâmetro  $\alpha$ , que aparece em (2.100), em termos de propriedades física do sistema. Em resumo a taxa de reação  $k$ , pode agora ser apresentada como função de parâmetros físicos controláveis que afetam o eletrodo e também do meio eletrolítico.

### 3 DEPOSIÇÃO CONTROLADA POR DIFUSÃO, CONVECÇÃO E REAÇÃO: UM MODELO

Nesse capítulo vamos derivar uma expressão para descrever a corrente elétrica obtida durante o crescimento de um filme metálico sobre substrato semiconductor. A expressão que obteremos para a corrente é consequência de um modelo onde a deposição da espécie investigada é limitada pelo transporte de íons na solução eletrolítica. Além da difusão, que se constitui na dinâmica de transporte dominante, vamos admitir que o transporte também é afetado por um movimento de convecção (que reforça ou contraria a orientação difusiva).

O processo de reação é heterogêneo e acontece sobre a superfície do eletrodo, não obstante os íons responsáveis pelo crescimento, estarem homogeneamente dissolvidos na solução eletrolítica. Assim o sistema em seu estado inicial, quando não se encontra sob a influência de uma diferença de potencial alta o suficiente para favorecer a redução de qualquer íon na solução eletrolítica, se mantém em equilíbrio. A simetria do sistema é quebrada quando o potencial elétrico é ativado. Esse potencial fornece a energia necessária para que elétrons existentes no eletrodo cruzem a interface e ocupem os orbitais livres dos íons que se encontram na interface. Os íons suscetíveis de receber essas cargas se encontram na região mais próxima da superfície do eletrodo que os íons podem estar, i.e., no plano externo de Helmholtz, como podemos ver no esquema mostrado na figura (3.1).

Os íons que sofrem reação, juntamente como os demais dessa espécie, se mantêm distribuídos em uma região que chamamos *camada de difusão* cujos limites estão compreendidos entre o plano externo de Helmholtz e uma distância

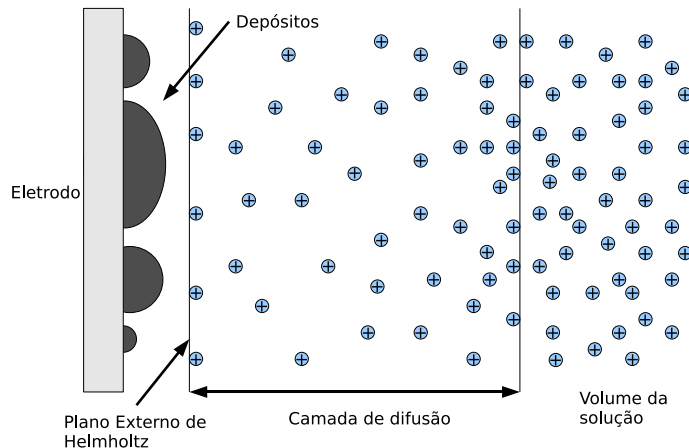


FIGURA 3.1: Representação esquemática da região próximo ao eletrodo. Podemos identificar três regiões distintas, a superfície do eletrodo onde se fixam os depósitos, a camada de difusão região onde se dá o transporte de íons e o volume da solução que funciona como reservatório de íons.

característica no interior da solução. Quando na camada de difusão, os íons são transportados em direção a interface onde reagem e são depositados. A redução ocorre com íons que estão juntos a interface, em um processo extremamente rápido que implica no crescimento de depósitos regulados pela oferta de íons no plano externo de Helmholtz. Assim, para descrever a deposição de matéria sobre os núcleos em crescimento devemos nos concentrar em descrever o transporte de massa até o plano externo de Helmholtz.

### 3.1 TRANSPORTE NA CAMADA DE DIFUSÃO

Vamos tratar do problema de transporte de íons de uma espécie particular, dissolvidos na solução eletrolítica. O transporte de matéria em meio líquido pode ocorrer basicamente de três formas. Por difusão, quando existe um gradiente de concentração. Por convecção, quando existe uma força externa ou de característica global no meio, que induz o fluxo preferencial ou então por condução elétrica, se houver um gradiente de potencial suficientemente intenso (se comparado as forças químicas generalizadas). Sendo assim, o fluxo de matéria em sua



forma mais geral pode ser escrito como

$$\mathbf{J} = -D\nabla c - \frac{zF}{RT}Dc\nabla\phi + c\mathbf{v}. \quad (3.1)$$

As três dinâmicas de transporte são explicitadas no lado direito da equação. O primeiro termo se refere a difusão, ocasionada por um gradiente de concentração. A migração devido a força elétrica está representada no segundo termo e o terceiro representa a convecção, um termo a ser incluído quando há um deslocamento da solução eletrolítica como um todo.

A variação de potencial elétrico é bastante significativa no interior da dupla camada de Helmholtz, como vimos no capítulo anterior. Em contrapartida, além do plano externo de Helmholtz o gradiente de potencial elétrico é insignificante para promover o fluxo de matéria de interesse, se a solução possuir um eletrólito de suporte, pois nesse caso a resistividade do meio se torna baixa, e o termo de origem elétrica pode ser negligenciado.

O termo convectivo, por sua vez, adquire relevância somente quando os íons são transportados pelo movimento da solução como um todo. A solução na qual estão dissolvidos os íons se move devido a ação de um agente externo, com o vetor velocidade representando a velocidade com a qual a solução se desloca em relação ao eletrodo. Vamos assumir,

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}). \quad (3.2)$$

Fazendo uso dessas considerações o fluxo de matéria é representado pela expressão

$$\mathbf{J} = -D\nabla c + c\mathbf{v}. \quad (3.3)$$

No entanto, a conservação da massa nos permite escrever

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (3.4)$$

combinando as equações (3.3) e (3.4) temos

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D\nabla c + c\mathbf{v}). \quad (3.5)$$

Expandindo o divergente, temos a equação

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla D \cdot \nabla c + D\nabla^2 c - (\mathbf{v} \cdot \nabla c + c(\nabla \cdot \mathbf{v})). \quad (3.6)$$

A equação de balanço pode ser simplificada a partir de duas considerações sobre a natureza do sistema. A primeira delas leva em conta que para as espécies diluídas em solução o coeficiente de difusão pode ser considerado uma constante isotrópica [42], sendo assim, o primeiro termo no lado direito da equação (3.6) desaparece. A segunda consideração se deve a estarmos tratando um fluido incompressível (apresenta densidade constante). A lei de conservação de massa para um fluido incompressível exige que o divergente de velocidade seja nulo [19], de forma que o último termo no lado direito da equação também se anula. Reescrevendo a equação sob estas circunstâncias chegamos a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c - \mathbf{v} \cdot \nabla c. \quad (3.7)$$

Obtemos dessa forma a equação geral para balanço de massa com convecção difusão, sem a presença de fontes em um fluido incompressível e isotrópico. Nota-se que na ausência de convecção (i.e.  $\mathbf{v} = 0$ ) a equação (3.7) se resume a equação da difusão. Agora que definimos a equação que descreve o transporte de matéria na região da camada difusa, devemos escolher o sistema de coordenadas adequado para resolvê-la.

### 3.1.1 Sistema de Coordenadas

A equação (3.7) é geral e aplicável em qualquer sistema de coordenadas. No entanto, é ainda necessário avaliar o sistema de coordenadas apropriado para a descrição do sistema.

Na solução eletrolítica a região onde ocorre o transporte de íons é pequena, quando comparada as dimensões que definem a área da face ativa de um eletrodo convencional (da ordem de milímetros). Como estamos tratando o fluxo de matéria em direção ao plano externo de Helmholtz, podemos considerar a camada de difusão em uma perspectiva tridimensional como mostra a figura (3.2), tal que o sistema cartesiano é o mais apropriado para descrever o transporte nessa região.

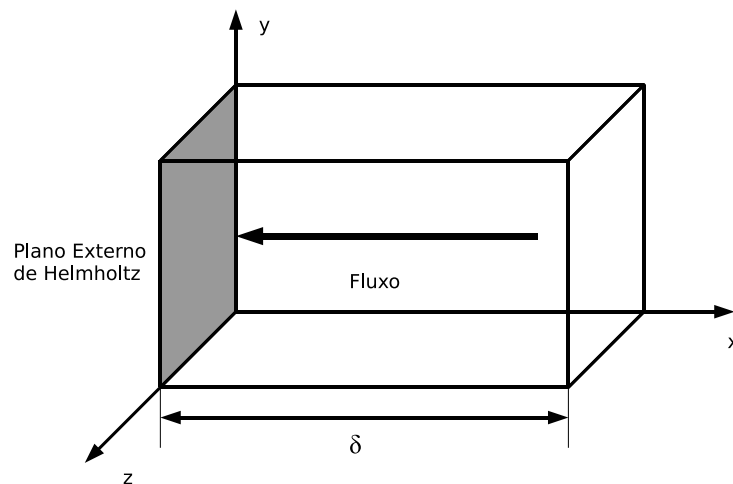


FIGURA 3.2: Representação da camada de difusão em três dimensões no sistema cartesiano. Em nossa descrição a camada difusão possui comprimento finito com espessura identificada por  $\delta$ . O fluxo de partículas ocorre em direção ao plano externo de Helmholtz que adotamos como origem do sistema de coordenadas.

A origem do sistema de coordenadas é arbitrariamente escolhida como sendo o plano externo de Helmholtz, assim os campos de concentração e a velocidade são descritos pontualmente pelas coordenadas  $x,y,z$  em relação ao plano externo de Helmholtz.

A geometria do sistema indica que o fluxo se dá em uma única dimensão. Assim, podemos considerar planos perpendiculares ( $yz$ ) com concentração homogênea, embora esta possa variar de um plano para outro. A suposição da existência de planos de concentração homogênea, implica em  $\frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial c}{\partial z} = 0$ , o que autoriza o exame do campo de velocidade unicamente na direção  $x$ ,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \mathbf{v} \cdot \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \mathbf{i}. \quad (3.8)$$

O último termo no lado direito da equação (3.8) que representa o efeito do movimento da solução eletrolítica em relação ao eletrodo, apresenta um produto escalar do campo de velocidade vetorial  $\mathbf{v}$  com o gradiente de concentração na direção  $x$ . Dado que o gradiente se manifesta em uma única direção, o resultado da multiplicação deve levar em conta apenas a componente do movimento na direção do gradiente. Por esta razão, se torna desnecessário considerarmos uma abordagem mais complexa que utilize um campo de velocidade tridimensional.

## 3.2 O CAMPO DE VELOCIDADE

Antes de obter a solução da equação diferencial, é necessário que se façam algumas considerações sobre o perfil da velocidade do fluido em movimento. Dadas as suposições sobre a existência de planos de concentrações homogêneas, a consideração de três componentes do vetor velocidade nada acrescenta na descrição. Portanto, podemos tomar um vetor velocidade unidimensional na direção do gradiente (eixo  $x$ ) sem que se perca generalidade,

$$\mathbf{v} = v(x, y, z) \mathbf{i}. \quad (3.9)$$

De maneira geral podemos imaginar uma diversidade de comportamentos para o movimento do fluido. Podemos inclusive propor uma velocidade com dependência das coordenadas  $y$  e  $z$ , no entanto, isto nos levaria possivelmente a um sistemas de equações acopladas, o que poderia tornar inviável a obtenção de

uma solução analítica. Portanto, vamos examinar a convecção em seu caso mais simples, considerando um campo de velocidade uniforme, na direção do gradiente de concentração. Esta suposição é aceitável a medida que a espessura da camada difusa é muito pequena (da ordem da centena de micros) então, durante a passagem do fluido pela camada de espessura  $\delta$  a velocidade se mantenha uniforme e constante. Sendo assim, estabelecemos que em todos os pontos da camada de difusão a solução se move com velocidade constante  $v_c$ , portanto o vetor velocidade fica definido como

$$\mathbf{v} = v_c \mathbf{i}. \quad (3.10)$$

Nosso objetivo é fazer um estudo sobre o efeito da convecção sobre o transporte regulado por difusão, para isso, vamos nos ater a situações onde o efeito da convecção sejam secundário.

Considerando a velocidade de convecção  $v_c$  um termo constante temos duas situações a examinar: a primeira é o transporte na direção contrária ao fluxo difusivo que ocorre quando adotamos ( $v_c > 0$ ). Para valores negativos de  $v_c$  temos a convecção atuando na mesma direção indicada pelo fluxo difusivo. Definida a velocidade podemos estruturar matematicamente o problema através da equação

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t) - v_c \frac{\partial}{\partial x} c(x, t). \quad (3.11)$$

Temos portanto uma equação diferencial parcial, linear, de segunda ordem. Como desejamos obter uma solução particular, necessitamos estabelecer condições de contorno que especifiquem o sistema.

### 3.3 CONDIÇÕES DE CONTORNO

As condições de contorno e inicial a serem satisfeitas pela (3.11) são obtidas por considerações sobre a concentração em pontos do espaço e instantes específicos e inspecionando-se as propriedades físicas que definem o sistema. A simetria

apresentada pelo sistema antes de submeter os eletrodos a uma diferença de potencial elétrico dá origem a condição inicial

$$c(x, 0) = c_b, \quad 0 < x < \delta, \quad (3.12)$$

ou seja no instante inicial os íons solvatados estão distribuídos homogeneamente na solução, apresentando concentração constante determinada pela preparação do sistema  $c_b$ .

Definimos  $t = 0$  como sendo o instante em que o potencial é ativado. Quando isso acontece o processo de reação, responsável pelo crescimento dos depósitos, é iniciado. Ocorrendo reação, os íons que estavam alojados em  $x = 0$  são modificados pela recepção de carga e portando subtraídos de sua distribuição original, isto causa uma diminuição da espécie na região reativa considerada. Cria-se um gradiente de concentração. O sistema responde no sentido de repor a quantidade subtraída, transportando íons da solução para a interface como forma de homogeneizar o sistema. Com a evolução do tempo uma região maior acaba sendo afetada pela difusão até que um regime estacionário seja definido. Quando isso acontece a região em que se verificam variações de concentração atinge um comprimento máximo que define o que chamamos zona de depleção. A concentração observada além desse ponto sempre se manterá com a concentração do volume da solução. Esse tipo de interpretação nos conduz a primeira condição de contorno, que escrevemos

$$c(\delta, t) = c_b, \quad \forall t. \quad (3.13)$$

Dessa forma, vamos procurar uma solução da equação (3.11) utilizando uma função que descreva a concentração de íons em um espaço finito delimitado por  $0 < x < \delta$ , onde  $\delta$  é o comprimento da camada de difusão.

A região em torno da camada externa de Helmholtz é de extrema importância no processo, nessa região ocorre a reação química que acaba por consumir íons. Íons que estejam nessa região eventualmente recebem elétrons que cruzam

a interface e ao sofrer este processo são neutralizados e adsorvidos. Assim a concentração iônica diminui. A partir do momento em que se inicia a reação passam a existir duas dinâmicas, uma associada ao transporte de elétrons através da interface, para gerar a reação, e a segunda que define o mecanismo de transporte de massa. Esta última determina que outros íons sejam trazidos a região para alimentar a reação. Nos instantes iniciais a taxa de reação regula o processo de transformação de íons pois existe grande disponibilidade de íons para alimentar a reação, assim a corrente associada a esta transformação depende basicamente da facilidade com que os elétrons cruzam a interface. Essa potência reativa diminui a concentração junto a interface com uma eficácia que depende das propriedades da interface, do potencial aplicado e da oferta de íons, fatores que quantificam a reação.

O transporte é realizado principalmente por difusão que depende essencialmente da diferença de concentração. A medida que o tempo passa a diferença de concentração se propaga e a difusão se desenvolve em uma região crescente do espaço. Durante esse intervalo de tempo o processo reativo é regulado pelo transporte de massa (processo difusivo). O sistema evolui até que as duas dinâmicas, a reativa e a difusiva, alcancem um regime estacionário, definindo uma concentração de equilíbrio na superfície do eletrodo que identificamos pelo símbolo  $c_s$ .

A maneira como se desenvolve a queda de concentração na interface é processo complexo e depende de um grande número de fatores, no entanto como a concentração de equilíbrio é alcançada em tempos bem menores do que aqueles estimados para a obtenção de um depósito apreciável (filme fino), podemos admitir um decaimento exponencial na concentração,

$$c(0, t) = (c_b - c_s)e^{-kt} + c_s \quad \forall t \quad (3.14)$$

onde a constante de decaimento  $k$  representa as propriedades reativas do eletrodo e sua magnitude está associada a probabilidade de um íon ser reduzido em um certo intervalo de tempo. Definidas as condições de contorno (3.13, 3.14) e inicial

(3.12), podemos finalmente desenvolver tratamento matemático para obter a solução da equação (3.11), que juntamente com as condições mencionadas definem completamente o processo.

### 3.4 SOLUÇÃO MATEMÁTICA

Vamos analisar uma forma de obter uma função  $c(x, t)$  que satisfaça a equação diferencial (3.11) e que respeite as exigências físicas impostas pelas condições de contorno (3.14), (3.13) e pela condição inicial (3.12)

Existem algumas técnicas matemáticas para tratar um problema de contorno com valor inicial. O método da separação de variáveis é a maneira padrão de se obter a solução de uma equação diferencial parcial. O método consiste em propor a solução em termos de uma composição de funções de variável única para cada uma daquelas envolvidas no processo. Como consequência a equação diferencial parcial de  $n$  variáveis, se resume a um sistema de  $n$  equações diferenciais ordinárias.

Neste caso antes de aplicar o método de separação de variáveis vamos efetuar uma transformação de variáveis que simplifica a equação diferencial.

O lado direito da equação (3.11) envolve as derivadas com respeito a variável espacial, temos então termos, o primeiro caracteriza a difusão, o segundo foi inserido porque estamos levando em conta a possibilidade de um regime de convecção. No entanto, podemos fundir as duas dinâmicas em um único operador fazendo a transformação

$$u(x, t) = c(x, t) \exp(\theta x + D\theta^2 t), \quad (3.15)$$

onde

$$\theta = -\frac{v_c}{2D}. \quad (3.16)$$

De fato,  $\theta$  tem dimensão de  $cm^{-1}$  e fornece a conexão da dinâmica de difusão



representada pelo coeficiente de difusão  $D$  e da convecção, representada pela velocidade de convecção  $v_c$ . Isolando  $c(x, t)$  e substituindo na equação diferencial (3.11) temos

$$\frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} u(x, t) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t). \quad (3.17)$$

Esta equação mostra que para a função  $u$  podemos resolver apenas o problema da difusão, já que a equação (3.17) nada mais é do que a representação da segunda lei de Fick. Contudo efetuando essa transformação, as condições de contorno são modificadas. Assim as condições de contorno para o problema apresentado em termos da função  $u(x, t)$  são

$$u(0, t) = e^{\theta^2 D t} [(c_b - c_s)e^{-kt} + c_s], \quad (3.18)$$

$$u(\delta, t) = c_b \exp(\theta \delta + D \theta^2 t), \quad (3.19)$$

$$u(x, 0) = c_b e^{\theta x}. \quad (3.20)$$

A equação (3.17) é de tratamento mais simples que a (3.11), no entanto a forma das condições de contorno impedem uma solução direta. Assim antes de aplicar a separação de variáveis vamos realizar uma segunda transformação de forma que as condições de contorno se tornem homogêneas. Para isso vamos propor uma função  $w(x, t)$  definida por

$$w(x, t) = u(x, t) + \left( \frac{\delta - x}{\delta} \right) u(0, t) + \frac{x}{\delta} u(\delta, t). \quad (3.21)$$

De fato essa transformação torna homogênea qualquer das condições de contorno, pois no momento em que tomamos  $x = 0$  o último termo do lado direito desaparece, e o primeiro e o segundo termo se anulam, de maneira semelhante a condição se anula quando tomamos  $x = \delta$ . Com isso as condições de contorno e

inicial para a função  $w$  são

$$w(0, t) = 0, \quad (3.22)$$

$$w(\delta, t) = 0, \quad (3.23)$$

$$w(x, 0) = c_b e^{\theta x} - \left( \frac{\delta - x}{\delta} \right) c_b + \frac{x}{\delta} c_b \exp(\theta \delta). \quad (3.24)$$

A transformação nos permite trabalhar com condições de contorno homogêneas. Em contrapartida a equação diferencial, para  $w(x, t)$ , se torna não homogênea

$$\frac{\partial}{\partial t} w(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} w(x, t) + F(x, t). \quad (3.25)$$

onde o termo não homogêneo é

$$F(x, t) = - \left( \frac{\delta - x}{\delta} \right) \frac{\partial}{\partial t} u(0, t) - \frac{x}{\delta} \frac{\partial}{\partial t} u(\delta, t). \quad (3.26)$$

Vamos agora aplicar a separação de variáveis para resolver a equação diferencial (3.25). Para isso vamos tomar  $w$  como sendo o conjunto de soluções do tipo

$$w(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) X_n(x). \quad (3.27)$$

Aplicando (3.27) na equação (3.25) temos

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{n=1}^{\infty} X_n(x) T_n(t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{n=1}^{\infty} X_n(x) T_n(t) + F(x, t), \quad (3.28)$$

reescrevendo

$$\sum_{n=1}^{\infty} X_n(x) \frac{d}{dt} T_n(t) - \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) D \frac{d^2}{dx^2} X_n(x) = F(x, t). \quad (3.29)$$

A parte espacial da solução  $X_n(x)$  é o conjunto de autovetores do operador espacial. Assim temos a equação de autovalores

$$D \frac{d^2}{dx^2} X_n(x) = -\lambda_n^2 X_n(x), \quad (3.30)$$

onde  $\lambda_n^2$  são os autovalores do operador  $\frac{d^2}{dx^2}$ . Substituindo (3.30) na equação (3.29) obtemos

$$\sum_{n=1}^{\infty} X_n(x) \left[ \frac{d}{dt} T_n(t) - T_n(t) D\lambda_n^2 \right] = F(x, t). \quad (3.31)$$

Podemos agora multiplicar ambos os lados da equação por uma função  $X_m(x)$  e integrar. Assim temos

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{d}{dt} T_n(t) - T_n(t) D\lambda_n^2 \right] \int_0^{\delta} X_n(x) X_m(x) dx = \int_0^{\delta} F(x, t) X_m(x) dx. \quad (3.32)$$

Com a propriedade de ortogonalidade dos autovetores  $X(x)$  o somatório se reduz a um único termo em que  $n = m$ ,

$$\frac{d}{dt} T_m(t) - T_m(t) \lambda_m^2 = \int_0^{\delta} F(x, t) X_m(x) dx. \quad (3.33)$$

Como a variável de soma é muda podemos escrever a equação (3.33) na seguinte forma

$$\frac{d}{dt} T_n(t) - T_n(t) \lambda_n^2 = H_n(t), \quad (3.34)$$

onde

$$H_n(t) = \int_0^{\delta} F(x, t) X_n(x) dx. \quad (3.35)$$

A equação (3.34) pode ser resolvida utilizando o fator integrante  $\exp \int_0^t \lambda_n^2 ds$ . Assim chegamos a uma solução geral para  $T_n$ ,

$$T_n(t) = \int_0^t H_n(s) \exp(-\lambda_n^2(t-s)) ds + T_n^o \exp(-\lambda_n^2 t), \quad (3.36)$$

onde  $T_n^o$  é uma constante. Conhecendo  $T_n(t)$  podemos expressar a forma geral

de  $w(x, t)$

$$w(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \int_0^t H_n(s) \exp(-\lambda_n^2(t-s)) ds + T_n^0 \exp(-\lambda_n^2 t) \right] X_n(x). \quad (3.37)$$

A constante  $T_n^0$  pode ser encontrada utilizando-se a condição inicial para  $w$  e a propriedade de ortogonalidade de  $X(x)$ . Com isso obtemos

$$T_n^0 = \int_0^{\delta} w(x, 0) X_n(x) dx \quad (3.38)$$

e assim alcançamos a solução final para  $w$ ,

$$w(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \int_0^t H_n(s) \exp(-\lambda_n^2(t-s)) ds + \exp(-\lambda_n^2 t) \int_0^{\delta} w(z, 0) X_n(z) dz \right] X_n(x). \quad (3.39)$$

A expressão para a função  $w$  é dependente de  $X_n(x)$ , o que torna necessário resolver a equação de autovalores (3.30). A solução dessa equação pode ser escrita em termos das funções trigonométricas como

$$X_n(x) = k_1 \sin(\omega x) + k_2 \cos(\omega x). \quad (3.40)$$

Para determinar as constantes  $k_1$ ,  $k_2$  e  $\omega$  devemos analisar as condições de contorno que a função  $X_n(x)$  deve obedecer. A função espacial  $X_n(x)$  decorre da separação das variáveis propostas para função  $w(x, t)$ . As condições de contorno de  $w$  são homogêneas. Para que as condições de contorno  $w$  sejam respeitadas para qualquer instante de tempo devemos ter

$$X_n(0) = X_n(\delta) = 0 \quad \forall n. \quad (3.41)$$

Fazendo uso dessas condições de contorno temos

$$\begin{aligned} k_2 &= 0, \\ k_1 \sin(\omega \delta) &= 0. \end{aligned}$$

Portanto devemos ter

$$\omega = \frac{n\pi}{\delta}. \quad (3.42)$$

$X_n(x)$  é completamente definida realizando-se normalização

$$\int_0^\delta X_n^2(x) dx = 1 \quad (3.43)$$

e assim temos

$$X_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\delta}} \sin\left(\frac{n\pi x}{\delta}\right). \quad (3.44)$$

Após a obtenção da parte espacial podemos calcular as integrais do tipo exponencial na equação (3.39) e assim chegar a solução precisa de  $w(x,t)$ . No entanto desejamos obter a função  $c(x,t)$  que representa a concentração de íons em um ponto do espaço  $x$ , em um dado instante de tempo  $t$ . Isto é possível utilizando o processo inverso de transformação de variáveis que utilizamos nas equações (3.15, 3.21). Fazendo isso temos

$$c(x,t) = e^{-\theta x} \left[ \frac{(\delta-x)((c_b-c_s)e^{-kt}+c_s)}{\delta} + \frac{xc_b e^{\theta\delta}}{\delta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi x}{\delta}\right) f_n(t) \right], \quad (3.45)$$

onde

$$\begin{aligned} f_n(t) = & -\frac{(\theta^2 D - k)(c_b - c_s)}{\theta^2 D - k + \lambda_n^2} \left( e^{-kt} - e^{-(\theta^2 D + \lambda_n^2)t} \right) \\ & + \frac{\theta^2 D}{\theta^2 D + \lambda_n^2} \left( (-1)^n e^{\theta\delta} c_b - c_s - (c_b - c_s) e^{-(\theta^2 D + \lambda_n^2)t} \right). \end{aligned} \quad (3.46)$$

### Verificando Condições de Contorno

A equação (3.45) é o resultado principal do modelo, e fornece a concentração da espécie que desejamos depositar em qualquer ponto do espaço dentro da camada difusa  $0 < x < \delta$ , em qualquer instante de tempo  $t$ .

As condições de contorno podem ser verificadas na solução tomando a concentração nos limites de definição da função  $c(x,t)$ . Tomando ( $x=0$ ) na equação

(3.45) o termo que envolve o somatório desaparece pois a função seno se anula, então

$$c(0, t) = e^0 \left[ \frac{\delta((c_b - c_s)e^{-kt} + c_s)}{\delta} \right] = (c_b - c_s)e^{-kt} + c_s. \quad (3.47)$$

Da mesma forma quando tomamos ( $x = \delta$ ) na equação (3.45) o somatório também se anula já que

$$\sin(n\pi) = 0 \quad \forall n.$$

Assim temos

$$c(\delta, t) = e^{-\theta\delta} \left[ \frac{\delta c_b e^{\theta\delta}}{\delta} \right] = c_b,$$

que verifica a condição (3.13).

A expressão (3.45) é parametrizada pelo coeficiente de difusão  $D$ , pela concentração inicial  $c_b$ , a concentração de equilíbrio  $c_s$ , o parâmetro  $k$  que indica a probabilidade de reação, a velocidade de convecção  $v_c$ . A função concentração ( $c(x, t)$ ) fornece a possibilidade de se obter uma expressão para a densidade de corrente nos mesmos termos.

### 3.5 FLUXO E CORRENTE ELÉTRICA

A expressão que caracteriza a corrente elétrica é facilmente obtida a partir do fluxo de massa. O fluxo de massa é dado pela equação (3.3) e percebe-se a contribuição da difusão, dada pelo gradiente de concentração, e também a influência do deslocamento do fluido como um todo, ou seja, o escoamento hidrodinâmico que é caracterizado pela velocidade de convecção. Em coordenadas cartesianas temos

$$\mathbf{J}(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \mathbf{i} + v_c c(x, t) \mathbf{i}. \quad (3.48)$$

As componentes do transporte estão caracterizadas no lado direito da equação, o primeiro termo é o fluxo devido ao gradiente de concentração ou difusão. O regime de convecção forçada está presente no segundo termo no lado direito da equação. O conhecimento da velocidade de convecção é portanto essencial para determinar a forma exata do fluxo. Em experimentos controlados [43, 18] a velocidade pode ser determinada. O coeficiente de difusão é em geral conhecido assim como a concentração de “bulk” restando apenas estimar a concentração de equilíbrio na interface  $c_s$ .

O fluxo de massa pode ser determinado em um ponto qualquer dentro da camada de difusão, no entanto o dado experimental de que se dispõe corresponde a corrente medida nos eletrodos. A corrente medida decorre da carga dos elétrons que cruzam a interface para neutralizar os íons que chegam ao plano externo de Helmholtz. Para uma dada quantidade de íons que chega a interface são necessários um número  $z$  vezes maior de elétrons para satisfazer a reação. Portanto, a corrente elétrica medida deve ser igual ao produto da quantidade de íons que chega a interface pela sua carga molar  $zF$ . Assim a corrente elétrica pode ser obtida.

$$I(t) = zFJ(0, t) = zF \left[ -D \left[ \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right]_{x=0} + v_c c(0, t) \right], \quad (3.49)$$

onde  $z$  é o número de carga e  $F$  é a constante de Faraday. Calculando o fluxo na interface através da concentração dada pela expressão (3.45) chegamos a expressão para a corrente elétrica.

$$I(t) = -\frac{zFD}{\delta} \left\{ -((c_b - c_s)e^{-kt} + c_s)(\theta\delta + 1) + c_b e^{\theta\delta} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} f_n(t) \right\} + zFv_c \left( (c_b - c_s)e^{-kt} + c_s \right). \quad (3.50)$$

A corrente estacionária é obtida tomando o limite de  $t$  tendendo ao infinito na expressão (3.50), tal que

$$I_{\text{sta}} = \lim_{t \rightarrow \infty} I(t). \quad (3.51)$$

Assim temos

$$I_{\text{sta}} = -\frac{zFD}{\delta} \left\{ -c_s(\theta\delta + 1) + c_b e^{\theta\delta} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\theta^2 D}{\theta^2 D + \lambda_n^2} \left( (-1)^n e^{\theta\delta} c_b - c_s \right) \right\} + zFv_c c_s. \quad (3.52)$$

A corrente elétrica foi obtida de forma analítica, sem a necessidade de expansões. Podemos agora estudar o efeito da convecção atuando sobre o sistema sob diversas condições, o que será investigado no capítulo seguinte, quando também examinaremos com mais detalhes o efeito dos movimentos convectivos sobre a corrente elétrica.



## 4 EXPLORANDO OS RESULTADOS DO MODELO

No capítulo anterior descrevemos um modelo para a deposição eletroquímica, baseado no transporte de matéria por difusão e convecção, que recapitulamos nas linhas que seguem.

Em nosso desenvolvimento a velocidade convectiva foi admitida constante. O modelo foi estruturado matematicamente através de uma equação diferencial parcial (3.11) com condições de contorno dependentes do tempo (3.14, 3.13, 3.12), escrevendo-se

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}c(x,t) &= D\frac{\partial^2}{\partial x^2}c(x,t) - v_c\frac{\partial}{\partial x}c(x,t) \\ c(0,t) &= (c_b - c_s)e^{-kt} + c_s \\ c(\delta,t) &= c_b \\ c(x,0) &= c_b\end{aligned}$$

A condição de contorno na origem do sistema de coordenadas reflete o comportamento reativo dos íons na interface. A taxa de reação  $k$  que foi introduzida na condição de contorno traz a conexão da corrente elétrica com o potencial. O efeito do potencial sobre a taxa de reação foi previamente descrito em trabalhos desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa [40, 41] neles o potencial favorece a transferência de elétrons pois ao aumentarmos a energia por unidade de carga facilitamos a passagem dos elétrons sobre uma barreira de potencial que define a energia de ativação para transferência de cargas, desde o eletrodo aos orbitais iônicos da espécie de interesse. Nesse contexto a expressão para a taxa de reação

é,

$$k = [1 + e^{b(V-V_k)}]^{-1} \left[ 1 + \exp \left( \frac{zFC_A \rho_l N D}{RT} (V - V_l) \right) \right]^{-1} \quad (4.1)$$

A equação diferencial foi resolvida de forma analítica utilizando o método de separação de variáveis. Como resultado obtivemos uma função  $c(x,t)$  que informa a concentração de íons em qualquer ponto da camada de difusão. Uma vez conhecida a concentração obtivemos a corrente elétrica (3.50) resultante do fluxo de cargas utilizadas para neutralizar os íons na interface

$$I(t) = zF \left[ -D \left[ \frac{\partial}{\partial x} c(x,t) \right]_{x=0} + v_c c(0,t) \right]$$

Visando a comparação com resultados experimentais, ajustamos os parâmetros para descrever a deposição de cobalto sobre um eletrodo de silício tipo  $n$ , obtida a partir de uma solução aquosa contendo 26mM de  $\text{CoSO}_4$  e 0.5M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Portanto, os resultados obtidos neste capítulo são extraído destas duas equações (3.50, 3.45) utilizando-se como valores para os parâmetros característicos os listados na tabela (4.1).

Parâmetro	Valor	Unidade
$\delta$	0,03	cm
$c_b$	0,26	mM
$c_s$	0,14	mM
$D$	$1,0 \times 10^{-5}$	$\text{cm}^2/\text{s}$

TABELA 4.1: Parâmetros utilizados para a obtenção da corrente elétrica a partir da equação (3.50).

O parâmetro  $k$  que estabelece a contribuição reativa para um dado potencial  $V$  é fornecido pela equação (4.1), utilizando os parâmetros apresentados na tabela (4.2).

Nesse trabalho a temperatura em que se encontra o banho eletrolítico sempre será suposta 300K, a menos que se informe algo diferente no texto.

Parâmetro	Valor	Unidade
$b$	200,0	$V^{-1}$
$V_k$	-0,87	V
$V_l$	-0,89	V
$\omega$	10,0	mV/s
$\rho C_A$	$1,79 \times 10^{-6}$	cm F/S
$N$	$1,43 \times 10^{10}$	$cm^{-3}$

TABELA 4.2: Parâmetros para gerar os voltamogramas cíclicos utilizando a equação (3.50) com o potencial variando de acordo com a equação (4.1).

## 4.1 PERFIS DE CONCENTRAÇÃO

A expressão (3.45) obtida para  $c(x,t)$  fornece os perfis da concentração de íons no interior da camada difusa.

$$c(x,t) = e^{-\theta x} \left[ \frac{(\delta - x)((c_b - c_s)e^{-kt} + c_s)}{\delta} + \frac{xc_b e^{\theta\delta}}{\delta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi x}{\delta}\right) f_n(t) \right],$$

onde

$$f_n(t) = -\frac{(\theta^2 D - k)(c_b - c_s)}{\theta^2 D - k + \lambda_n^2} \left( e^{-kt} - e^{-(\theta^2 D + \lambda_n^2)t} \right) + \frac{\theta^2 D}{\theta^2 D + \lambda_n^2} \left( (-1)^n e^{\theta\delta} c_b - c_s - (c_b - c_s) e^{-(\theta^2 D + \lambda_n^2)t} \right).$$

O primeiro resultado a ser destacado liga-se ao fato de que na ausência de convecção ( $v_c = 0$ ), a expressão traduz unicamente o efeito da difusão no transporte de massa. Tomar  $v_c = 0$  equivale a tomar  $\theta = 0$  na expressão que define a concentração o que a identifica com a solução apresentado nas referências [39, 40]. Na figura (4.1) apresentamos um conjunto de curvas que representam  $c(x,t)$  obtidas a partir da equação (3.45) na ausência de convecção. Aí podemos verificar o comportamento característico da difusão. Em  $t = 0$  podemos verificar a distribuição homogênea de íons no sistema. No momento em que o potencial é aplicado o processo de reação tem início e a concentração na interface diminui de maneira exponencial. Em  $t = 5s$  a concentração na interface já alcançou seu valor de equilíbrio, embora o regime ainda não seja estacionário e a concentração

em outros pontos internos a camada difusa continue a variar. Por fim, decorridos 50s o regime atinge o estado estacionário, no momento em que a concentração é estabilizada com valores diferentes em cada ponto, porém sem variar no tempo. No regime estacionário a concentração aumenta linearmente desde a interface até o fim da camada difusa.

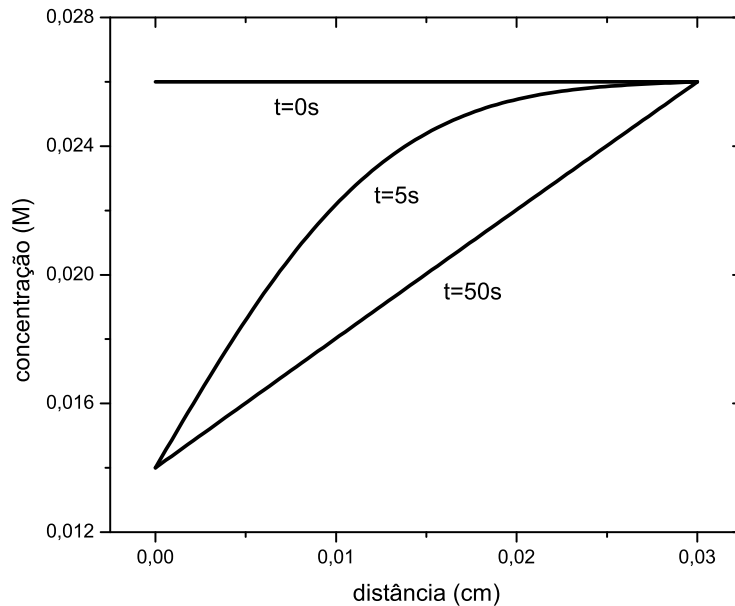


FIGURA 4.1: Perfis de concentração em um fluido estático obtidos a partir da equação (3.45) com  $v_c = 0$ . Comportamento característico da concentração na ausência de convecção. Obtido para  $V = -1,2V$ .

O fluxo por difusão sempre se estabelece no sentido oposto ao do gradiente de concentração. No entanto, a convecção em regime forçado pode atuar de duas formas: quando a velocidade de convecção ( $v_c$ ) for menor que zero, difusão e convecção atuam no mesmo sentido e o fluxo total é a soma das duas contribuições. Velocidades convectivas positivas caracterizam o fluxo hidrodinâmico em sentido contrário aquele determinado pela difusão.

A figura (4.2) apresenta o efeito da convecção reforçando o fluxo difusivo. Portanto, para um dado instante de tempo a concentração deve ser maior em cada ponto quando comparada a mesma situação na ausência de convecção, exceto nas extremidades ( $x = 0$  e  $x = \delta$ ) onde a concentração é definida pelas condições de

contorno.

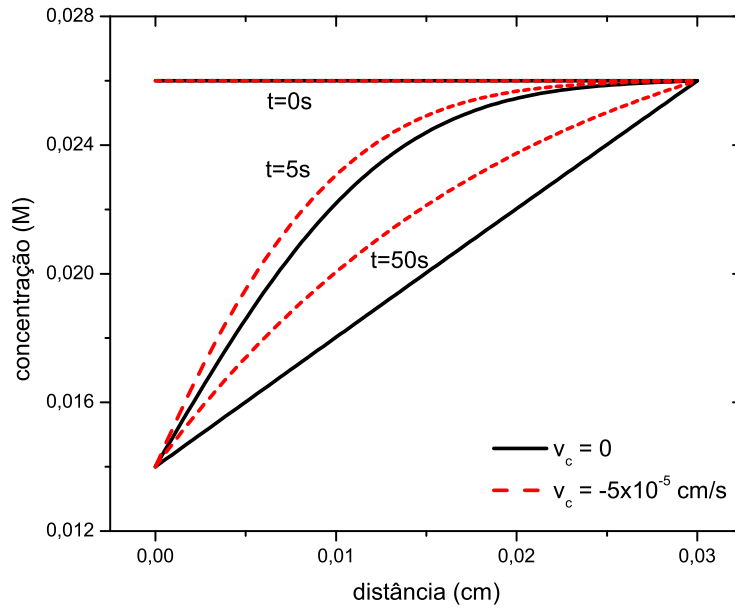


FIGURA 4.2: Perfis de concentração teóricos obtido a partir da equação (3.45). Os perfis foram gerados em três instantes de tempo e a temperatura constante (300K). O sistema foi mantido em potencial constante (-1,2V). A linha cheia exibe o comportamento difusivo ( $v_c = 0$ ), a linha tracejada apresenta o resultado considerando o deslocamento da solução em direção ao eletrodo com  $v_c = -5,0 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ .

A condição inicial garante que a convecção não tenha efeito em  $t = 0$ , assim as curvas com e sem convecção se sobrepõem no instante inicial. Em  $t = 5\text{s}$  podemos perceber que a espessura parcial da zona de depleção<sup>1</sup> é menor na ausência de convecção. Isto se dá porque a convecção no sentido da difusão tende a compactar os íons sobre a interface.

Diferentemente do caso onde o transporte é feito exclusivamente por difusão, em  $t = 50\text{s}$  o estado estacionário também foi alcançado mas o perfil de concentração estacionário se distingue daquele para o qual  $v_c = 0$ .

Analisemos agora o caso (bastante hipotético) em que a convecção se produz no sentido contrário (com  $v_c > 0$ ). O sinal positivo em  $v_c$  indica que a convecção compete com a difusão, abatendo o fluxo de íons na direção da interface. En-

<sup>1</sup>região afetada pela difusão

quanto a difusão transporta íons em direção a superfície do eletrodo, a convecção trabalha em sentido contrário, transportando íons da interface para o interior da solução. No entanto, sob condições em que a velocidade convectiva é de pouca eficácia para o transporte de matéria, quando comparada a contribuição difusiva, o efeito da convecção é apenas o de diminuir a quantidade líquida de íons que alcançam a interface.

Podemos observar o comportamento característico da velocidade convectiva positiva na figura (4.3). Uma vez iniciada a deposição a quantidade de íons em qualquer ponto da camada difusa, em um dado instante  $t$ , sob regime unicamente difusivo, é sempre maior do que aquela obtida quando o sistema se encontra em processo de convecção forçada que desfavoreça o transporte de íons para alimentar a reação.

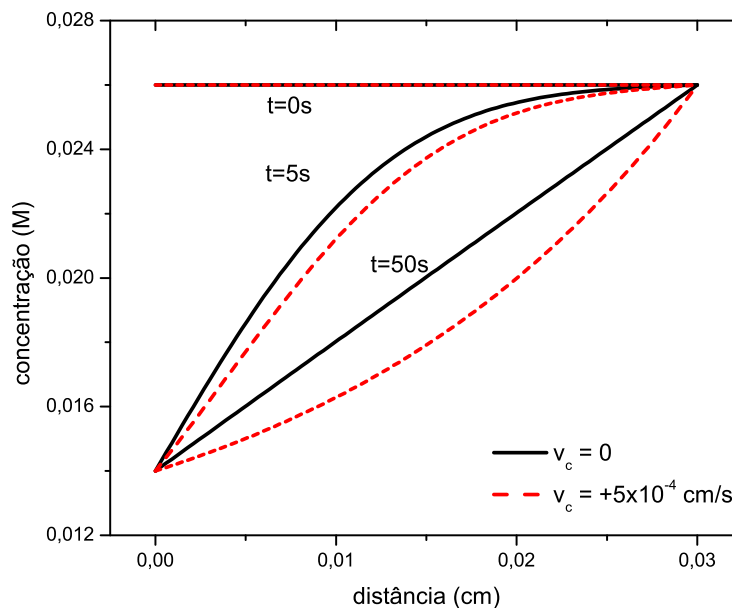


FIGURA 4.3: Perfis de concentração teórico obtido a partir da equação (3.45). Os perfis foram gerados em três instantes de tempo e a temperatura constante (300K). O sistema foi mantido em potencial constante (-1,2V). A linha cheia exibe o comportamento difusivo ( $v_c = 0$ ), a linha tracejada apresenta o resultado considerando o fluxo convectivo em sentido oposto ao difusivo  $v_c = +5,0 \times 10^{-4}$  cm/s.

Da mesma forma que no caso onde a velocidade convectiva é negativa, o sistema atinge o estado estacionário em  $t = 50s$ , mas o perfil de concentração

estacionário se distingue daquele onde a velocidade de convecção é nula. Na figura (4.3) podemos ver que a derivada segunda da curva de concentração muda de sinal com o decorrer do tempo, caracterizando o perfil de concentração mediante a inversão no sentido do transporte convectivo.

A inversão no sentido do fluxo não possui significado físico para o sistema que estamos tratando. Portanto, temos um limite de velocidade convectiva fisicamente plausível que podemos tratar em nosso modelo, já que as condições de contorno que estabelecemos são apropriadas apenas para casos onde a difusão é o mecanismo de transporte dominante.

## 4.2 TRANSIENTES DE CORRENTE

Na seção anterior discutimos os efeitos da convecção sobre as curvas de concentração. Vamos agora analisar o efeito da contribuição convectiva sobre a corrente elétrica. A corrente elétrica associada ao fluxo de matéria (íons) reduzida na interface é dado pela expressão (3.50),

$$I(t) = -\frac{zFD}{\delta} \left\{ -((c_b - c_s)e^{-kt} + c_s)(\theta\delta + 1) + c_b e^{\theta\delta} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} f_n(t) \right\} + zFv_c \left( (c_b - c_s)e^{-kt} + c_s \right).$$

Na figura (4.4) apresentamos os transientes de correntes obtidos em um processo onde o fluxo convectivo reforça o transporte por difusão. A curva obtida com  $v_c = 0$  mostra o comportamento da corrente quando o único mecanismo de transporte é a difusão. Em  $t = 0$  a corrente é nula. Nos instante iniciais a grande oferta de íons provoca um regime transiente caracterizado por um pico de corrente. O processo consome íons causando uma diferença de concentração que dá origem a força (termodinâmica) generalizada que define a difusão.

O efeito da convecção auxiliando a difusão fica evidente quando a corrente atinge o valor estacionário. No regime estacionário a corrente é mais intensa

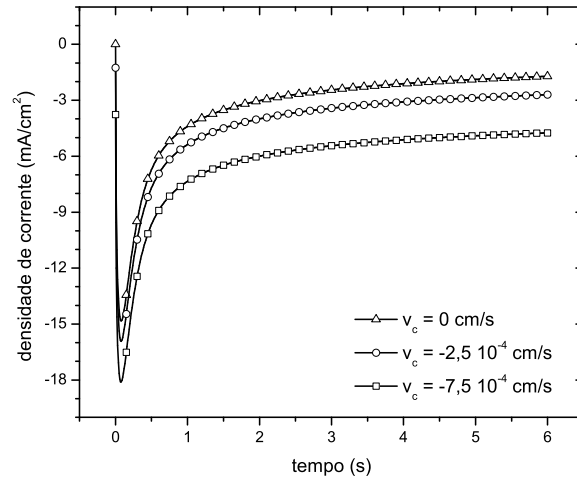


FIGURA 4.4: Transientes de corrente teórico obtido a partir da equação (3.50) considerando velocidades de convecção que reforçam o efeito difusivo. Pode-se ver o incremento na magnitude da corrente como resultado da contribuição convectiva. Para gerar as curvas usamos um potencial fixo de  $V = -1,2V$  e uma temperatura constante de  $T = 300K$ .

quanto maior for o módulo da velocidade convectiva ( $v_c < 0$ ; reforça o efeito difusivo).

Quando a velocidade convectiva é maior que zero, convecção e difusão tem sentidos opostos, a quantidade total de matéria transportada será dada pela diferença da quantidade transportada por cada mecanismo. Como estamos estudando sistemas onde a velocidade convectiva é baixa, a contribuição difusiva para a corrente é dominante, espera-se que essa competição não cause efeitos fisicamente injustificáveis. Não obstante esta situação bastante imaterial ( $v_c > 0$ ) deve ser considerada com muita cautela como ficará claro a seguir.

Antes de continuarmos devemos explicar a afirmação de que ( $v_c > 0$ ) corresponde a uma situação imaterial. Com essa expressão queremos simbolizar que ( $v_c > 0$ ) implica em um fluxo no qual o fluido se afasta do eletrodo como um todo. Essa situação é extremamente difícil de assumir realidade, pois o fluido teria que se deslocar do eletrodo em direção ao interior do volume da solução, o que é



impossível. Poderia também contornar o eletrodo e se afastar dele. Nesse caso é difícil imaginar como manteríamos a regularidade hidrodinâmica que o fluxo requer em nossa descrição. Isto posto, cabe esclarecer as razões que nos movem a discutir uma situação tão diferenciada da realidade. A resposta é simples, como iremos considerar flutuações de velocidade convectiva, que caracterizam a convecção natural, devemos explorar além da situação em que  $v_c < 0$  também a condição em  $v_c > 0$ . Esse exame é necessário para entendermos as limitações na magnitude de  $v_c$  suportada por nosso modelo, sem que certas “patologias físicas” se manifestem através do tratamento matemático. Acompanhem as discussões que seguem

A figura (4.5) exhibe os resultados do modelo submetido a velocidades convectivas positivas.

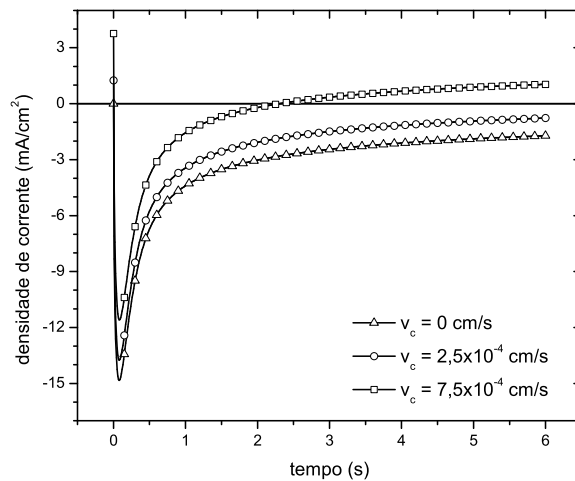


FIGURA 4.5: Transientes de corrente obtidos a partir da equação de corrente (3.50), com  $T = 300\text{K}$ . Pode-se observar a inversão no sentido da corrente na curva correspondente a  $v_c = 7,5 \times 10^{-4}\text{cm/s}$ .

Nessa figura evidenciamos alguns efeitos, consistentes com resultado matemático mas questionáveis desde um ponto de vista físico.

O primeiro defeito a destacar ocorre ao observarmos a magnitude da corrente

quando  $t = 0$ . No caso onde o transporte é feito totalmente por difusão ( $v_c = 0$ ) percebemos que a corrente é nula. No entanto, para velocidades maiores que zero, quando a contribuição difusiva ainda é tímida, uma vez que o gradiente de concentração não atingiu valores relevantes, a contribuição convectiva é máxima, o que torna a corrente positiva nos instantes iniciais. Uma velocidade de convecção maior caracteriza uma corrente elétrica ainda maior, como podemos ver ao utilizarmos as velocidades  $2,5 \times 10^{-4}$  cm/s e  $7,5 \times 10^{-4}$  cm/s, que geram uma densidade de corrente de  $1,25$  mA/cm<sup>2</sup> e  $3,76$  mA/cm<sup>2</sup> respectivamente. Do gráfico podemos inferir que corrente mais intensa que podemos tratar, corresponde a velocidade de convecção de  $2,5 \times 10^{-4}$  cm/s.

A magnitude da velocidade de convecção pode provocar a inversão do sentido da corrente, como vemos na figura (4.5) para  $v_c = 7,5 \times 10^{-4}$  cm/s. Este efeito evidencia uma patologia e ocorre exclusivamente para velocidades convectiva positivas. A corrente positiva indica que a matéria está deixando a interface e retornando a solução, o que certamente não é possível acontecer. Não pode acontecer que o fluido seja retirado do eletrodo. Mostramos este efeito porque, (embora não se cristalizem situações reais onde  $v_c > 0$ ) interessa-nos considerar a situação uma vez que ao tratarmos flutuações de velocidade estas ocorrerão nos dois sentidos.

### 4.3 A VELOCIDADE DE CONVECÇÃO E A CONCENTRAÇÃO NA INTERFACE

Alertados pela discussão desenvolvida no parágrafo anterior, vamos agora examinar o compromisso entre a magnitude da concentração limite na superfície do eletrodo  $c_s$ , e o valor tolerável para  $v_c$ . Vejamos,  $c_s$  é valor discricionário atribuído na definição da condição de contorno (3.14). Pode em principio assumir qualquer valor no intervalo  $0 \leq c_s \leq c_b$ . Em geral assume-se que  $c_s = 0$ , mas não existem resultados experimentais que possam definir essa questão, por isso insistimos em mantê-lo diferente de zero.

Se  $c_s$  for maior que zero podemos ter eventualmente, em função do movimento convectivo, uma concentração menor nas proximidades do eletrodo. Nesse caso difusão e convecção se associam para mudar o sinal da corrente e evidenciar a “patologia”. Isto evidentemente acontecerá quando  $D \frac{dc}{dx}$  for menor que  $v_c$  multiplicado pela concentração junto ao eletrodo. No entanto, se a concentração na interface for baixa o suficiente de forma que não existam pontos na camada de difusão com concentração menor, a inversão da corrente não ocorre, como mostra a figura (4.6) para  $c_s = 0$ .

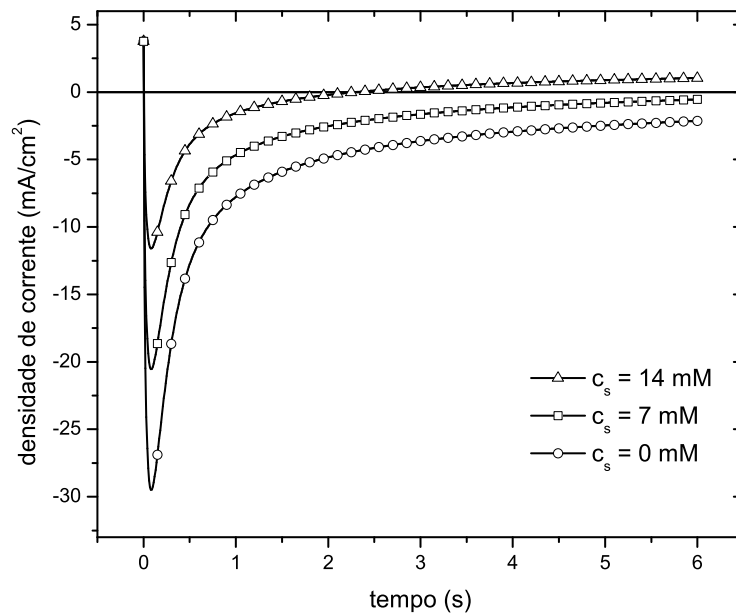


FIGURA 4.6: Transientes de corrente teóricos obtidos a diferentes valores para a concentração de equilíbrio  $c_s$ . Para gerar as curvas mantivemos constante a velocidade de convecção com valor  $v_c = 7,5 \times 10^{-4}$  cm/s. Pode-se observar que a curva correspondente a  $c_s = 14,0$  mM é a única que apresenta a inversão no sentido da corrente.

Não existem restrições físicas para a magnitude da velocidade de convecção se esta for negativa. No entanto, para velocidades convectivas positivas e altas o sistema adquire um comportamento que não apresenta realidade física. A convecção no sentido positivo transporta íons da interface para o seio da solução, no entanto, se considerarmos valores muito grandes de velocidade de convecção teremos o transporte de íons da interface para o interior da camada difusa. As condições de contorno propostas não se aplicam a sistemas onde a convec-

ção ocorre fortemente no sentido positivo, pois teríamos o transporte de matéria ocorrendo na direção de mais baixa para mais alta concentração. Em condições extremas, teríamos concentração nula no interior da camada difusa, enquanto nos contornos a concentração seria fixa em  $c_b$  e  $c_s$  o que se torna inconsistente desde um ponto de vista físico.

No capítulo anterior obtivemos a corrente estacionária (3.52) tomando o limite de  $t$  tendendo ao infinito. No entanto, se a concentração de equilíbrio  $c_s$  for nula a corrente estacionária fica reduzida a

$$I_{\text{sta}} = -\frac{zFD}{\delta} \left\{ c_b e^{\theta\delta} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\theta^2 D}{\theta^2 D + \lambda_n^2} \left( (-1)^n e^{\theta\delta} c_b \right) \right\}. \quad (4.2)$$

Cada termo entre chaves é positivo, então a corrente total é sempre negativa não importando os parâmetros adotados para a velocidade convectiva. Assim, para evitar a inconsistência que acabamos de discutir nosso modelo requer que a magnitude da velocidade de convecção, quando esta for positiva, seja limitada em função do valor atribuído a concentração de equilíbrio, de outra forma teríamos as inconsistências já discutidas.

## 4.4 VOLTAMOGRAMAS

Na secção anterior discutimos os transientes de corrente, que são curvas de corrente contra tempo obtidas a partir de um potencial fixo. Vamos agora analisar o sistema quando o potencial aplicado varia no tempo. Voltamogramas são curvas de corrente contra potencial. Em nossa descrição tanto os voltamogramas quanto os transientes são derivados de uma única expressão, a equação (3.50), que não possui dependência explícita do potencial, exceto para definir a taxa de reação  $k$ , que nos transientes é mantido fixo. Entretanto quando o potencial varia no tempo, não só a taxa de reação passa a variar mas também o tempo e o potencial passam a estar comprometidos através da taxa de varredura do potencial, como passamos a explicar. Em geral em um processo de voltametria cíclica o potencial parte de um valor  $V_o$  e cresce linearmente a uma taxa  $\omega$  até alcançar o valor mais

intenso  $V_m$ .

$$V(t) = V_o - \omega t. \quad (4.3)$$

Depois de atingir o valor máximo o potencial decresce, a mesma taxa, até alcançar novamente seu valor inicial  $V_o$ . No processo que estamos tratando, que chamamos deposição catódica, o potencial permanece com valores negativos durante toda a varredura. Assim, a varredura completa pode ser expressa por uma função modular da seguinte forma

$$V(t) = V_m + \omega |t - t_m|, \quad (4.4)$$

onde  $t_m$  é o tempo necessário para o potencial alcançar seu valor máximo  $V_m$ , e  $\omega$  é a constante positiva que indica a magnitude da taxa de varredura.

Nos transientes de corrente o potencial aplicado é fixo e constante, em geral suficiente para desencadear o processo de reação. Já nos voltamogramas, a varredura no potencial principia em uma região onde a energia fornecida aos elétrons do eletrodo é insuficiente para que estes cruzem a interface e se processe a reação. No entanto, de um ponto de vista matemático a corrente é função com dependência explícita do tempo, obedecendo uma forma não linear, sempre que o potencial seja alto o suficiente para ativar a reação.

Como a taxa de reação é função do potencial e sua contribuição aparece no argumento de uma exponencial, junto como o tempo, ao passarmos de uma descrição (transientes) para outra (voltamogramas) necessitamos estabelecer uma ajustada correspondência entre essas duas variáveis. Observa-se que não basta ajustar o potencial se o tempo não for compatível. Pois isto irá alterar a magnitude da corrente embora não fosse alterar a forma dos transientes ou voltamogramas. Dessa maneira para obtermos uma correspondência entre os transientes e os voltamogramas devemos ter em mente que a solução que obtivemos descrevem os transientes. Nos transientes  $t = 0$  assinala o instante em que o potencial é “ligado” e a corrente se afasta de um valor nulo. Portanto ao substituírmos o tempo pelo

potencial teremos que ajustar  $t = 0$  ao potencial  $V = V_k$ , que identifica o potencial mínimo, que em curvas corrente-potencial assinala o ponto em que a corrente se afasta de zero. Entretanto como em um voltamograma principiamos a variar o potencial desde um valor  $|V_o| < |V_k|$  e como, obviamente, o potencial varia no tempo, então temos que desenvolver o artifício de renormalizar o tempo para que  $t = 0$  corresponda a  $V = V_k$ . Somente desta maneira a magnitude da corrente, nos voltamogramas, corresponderá aos transientes das curvas corrente-tempo. A figura (4.7) esboça o comportamento adotado para o potencial durante a extração dos voltamogramas. Esta figura evidencia a variação regular do potencial com o tempo.

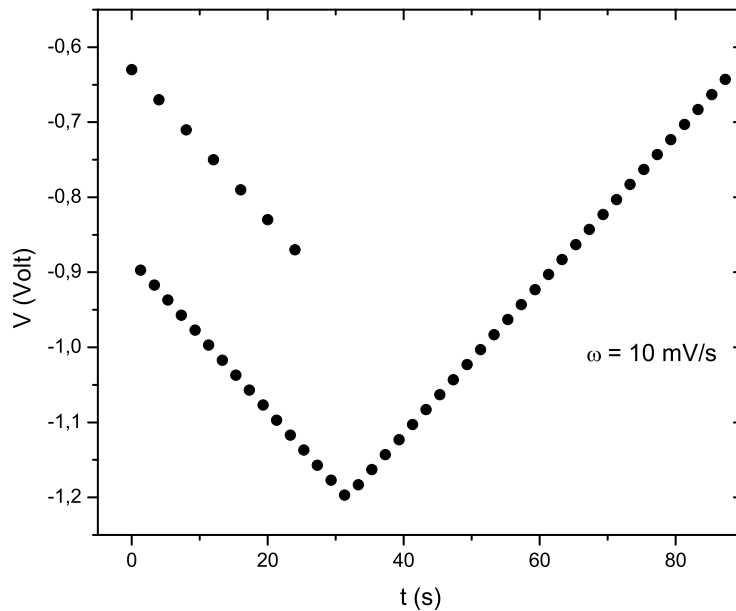


FIGURA 4.7: Variação do potencial durante uma voltametria cíclica resultante da equação (4.4). A curva foi gerada com  $V_o = -0,6V$  e  $V_m = -1,2V$ . No instante  $t = 25,2s$  ocorre a renormalização do tempo necessária para a descrição teórica do fenômeno.

Na figura (4.8) apresentamos o voltamograma cíclico obtido em uma situação onde temos ausência de movimento convectivo. Pode-se observar como o gráfico da figura apresenta comportamento semelhante aos verificados experimentalmente. A varredura se inicia em  $V = -0,6V$ , o potencial aumenta até alcançar o potencial de deposição  $V_l = -0,92V$ . No intervalo que vai desde  $V_o$  até  $V_l$  a

corrente permanece nula. Quando o potencial alcança o potencial característico de deposição os elétrons adquirem a energia necessária para cruzar a interface e dar início a reação. Nesse momento a deposição tem início e a corrente aumenta bruscamente devido a grande oferta de íons para a reação. No momento em que a quantidade de íons junto a interface é consumida passa a ser impositivo alimentar a reação com outros íons, de outra forma a corrente cai a zero, então o transporte de massa, da solução para a interface, passa a regular a reação. Dessa forma a partir do pico de corrente a intensidade diminui até alcançar um valor estacionário, definido no instante em que a migração de íons em direção ao eletrodo atinge um regime estacionário, equilibrado pelo processo reativo que subtrai esses íons da solução.

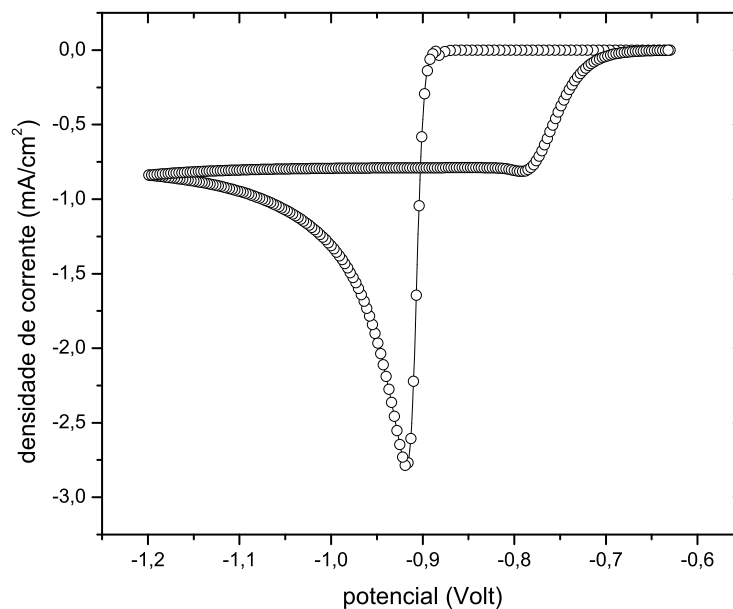


FIGURA 4.8: Voltamograma teórico obtido na ausência de convecção ( $v_c = 0$ ) a partir da equação (3.50). O potencial, presente no parâmetro  $k$ , varia linearmente de maneira cíclica segundo a equação (4.4) uma taxa de varredura de 10mV/s. O ajuste da curva foi baseado na deposição de cobalto sobre silício.

Durante a varredura de retorno o sistema está no estado estacionário a corrente se mantém sem alterações, enquanto o potencial decresce em direção a  $V_o$ . No entanto existe um potencial mínimo abaixo do qual a reação cessa por ausência de condições energéticas. Este potencial de corte é diferente do potencial

que indicava o início da deposição durante a varredura de evolução da diferença de potencial até o seu valor máximo. Em um sistema real isso decorre da deposição, na varredura de ida, se processar sobre um eletrodo estranho enquanto na varredura de retorno o eletrodo já se encontra coberto por uma camada do metal depositado, com pontos de nucleação já ativados, não requisitando energia adicional para formá-los. Essa diferença de energia explica o chamado laço de nucleação. Matematicamente podemos reproduzir este efeito substituindo o potencial  $V_l$  por um potencial menor na expressão para o parâmetro  $k$ .

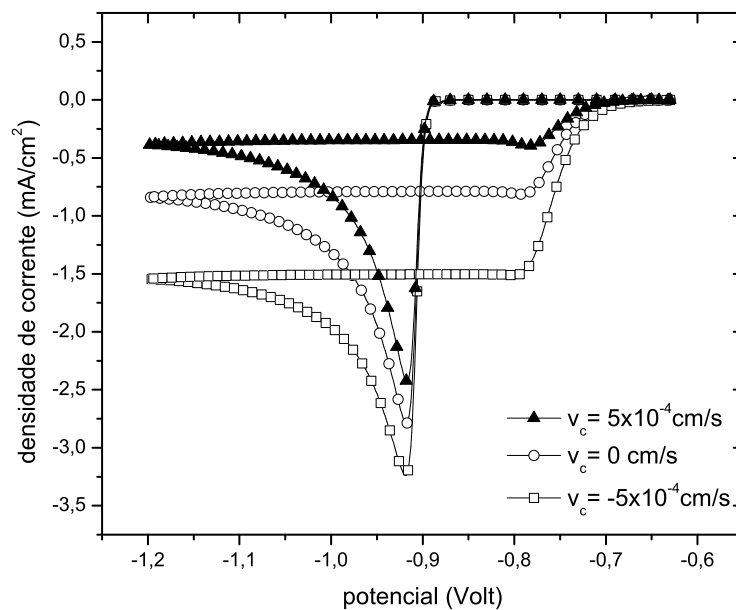


FIGURA 4.9: Voltamograma teórico obtido considerando velocidades convectivas de mesmo módulo porém com sentido contrário, em comparação com o caso onde não há convecção.

O efeito da convecção forçada sobre os voltamogramas pode ser apreciado na figura (4.9). Podemos perceber que a velocidade convectiva não afeta o potencial no qual a deposição inicia, porém a intensidade do pico de corrente assim como o valor de corrente estacionária são bastante afetados. A velocidade de convecção sendo menor que zero, caracteriza um reforço no transporte e assim a corrente medida é mais intensa. No entanto uma corrente elétrica menor é medida quando a convecção se dá no sentido eletrodo solução, já que nesse caso a convecção dificulta o transporte dos íons que são deslocados do interior da solução para



reagir na superfície do eletrodo.

## 5 O EFEITO DA CONVECÇÃO NATURAL SOBRE CURVAS DE CORRENTE

No capítulo anterior discutimos os efeitos da convecção forçada sobre curvas de corrente definidas em função do tempo ou em função do potencial. Este capítulo será dedicado a investigar o efeito da convecção natural (não forçada, aleatória) agindo sobre a célula eletroquímica. Em particular estamos interessados nas alterações que esse tipo de convecção pode provocar nas curvas de correntes transientes. Em geral a convecção natural é um efeito indesejado para o processo de deposição podendo se tornar significativo a media que se eleva a temperatura da célula eletrolítica. Em tais casos a convecção forçada pode ser utilizada para suprimir os efeitos da flutuações.

A convecção natural pode estar presente em qualquer tipo de solução, podendo surgir devido a gradientes térmicos ou diferenças de densidade no interior da solução. Essas diferenças surgem devido a reações endotérmicas ou exotérmicas no meio eletrolítico ou por qualquer outro tipo de perturbação mecânica não intencional.

Uma forma de se verificar a aplicabilidade desta teoria é compará-la com um sistema real em que se apresente o movimento da solução eletrolítica. Dada a dificuldade de se configurar um experimento, onde se possa controlar perfis de convecção forçada a baixa velocidade, se torna conveniente observar manifestações da convecção natural na solução eletrolítica. A temperatura em um processo de deposição é um parâmetro que pode ser bem controlado e determinado. De fato, correntes convectivas provocadas por gradientes de temperatura podem ser

melhor observadas quando a temperatura do banho térmico se eleva. Este fato pode ser constatado observando a figura (5.1) onde apresentamos um voltamograma experimental obtido a três temperaturas diferentes.

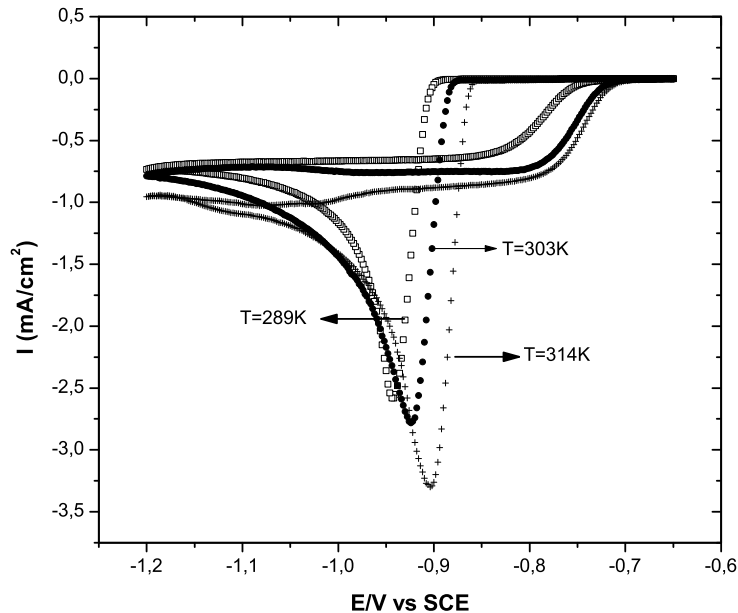


FIGURA 5.1: Voltamograma experimental obtido durante deposição eletroquímica de cobalto em um eletrodo de silício tipo *n*. O meio eletrolítico foi formada por uma solução contendo 26mM de  $\text{CoSO}_4$  e 0.5M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A varredura foi realizada a uma taxa de 10mV/s e a corrente obtida a várias temperaturas. Extraído de [44].

No voltamograma experimental registrado a uma temperatura de 314K verificamos que o platô, que caracteriza a corrente estacionária, não apresenta valor bem definido como os identificados a temperaturas mais baixas. Percebe-se que a corrente de platô no voltamograma a  $T = 314\text{K}$  é irregular, o que pode ser causado por um movimento desordenado do fluido no qual estão dissolvidos as espécies iônicas reagentes.

Para que as previsões teóricas possam ser comparadas com os resultados obtidos a partir da experiência, é necessário reconsiderar a hipótese de uma velocidade de convecção constante conforme utilizado até agora na descrição da convecção forçada. Na convecção natural o fluxo de matéria não é laminar como no regime forçado mas turbulento, o que acrescenta uma complexidade no tratamento analí-

tico das equações. Podemos entretanto considerar os efeitos da convecção natural a partir da solução que obtivemos nos capítulos anteriores ao descrevermos deposições sob regime que inclui a convecção forçada. Para isso é necessário descrever a velocidade de convecção sem deixar de levar em consideração os efeitos das flutuações.

No capítulo 3 obtivemos uma expressão para a corrente elétrica quando o processo de deposição é limitado por difusão e está submetido a uma discreta contribuição de convecção com velocidade uniforme. No entanto sabe-se que sobre condições de convecção natural a velocidade de deslocamento do fluido não é constante mas muda aleatoriamente no tempo. Vamos considerar portanto um sistema onde o fluido não apresenta um movimento líquido em um intervalo de tempo grande, quando comparado ao tempo de deposição. Nessa situação a velocidade pode apresentar-se constante e também uniforme quando observada em breves intervalos de tempo. A sucessão de uma quantidade grande de intervalos com velocidade constante e arbitrária, tanto em um quanto em outro sentido, resulta em descolamento líquido nulo. Para cada pequeno intervalo de tempo a solução da EDP com velocidade constante é válida. O resultado final é uma sobreposição de uma grande quantidade de soluções com a velocidade convectiva variável entre realizações temporais breve mas assumindo valores constantes nesses intervalos. A escolha aleatória da velocidade nesses intervalos, descreve o efeito de flutuações na velocidade convectiva.

Para reproduzir operacionalmente esta situação vamos proceder (do ponto de vista teórico) da seguinte maneira. Utilizando a expressão (3.50) com velocidade convectiva escolhida aleatoriamente através de uma rotina que obedece ao *método Monte Carlo*, calculamos a evolução da corrente durante um intervalo de tempo. Após esse intervalo, escolheremos novamente, também de forma aleatória, um outro valor para a velocidade de convecção e com ele verificamos a evolução da corrente por mais um intervalo de tempo, após o qual repetimos o processo até que o tempo total do “experimento” tenha se esgotado.

## 5.1 A NATUREZA DAS FLUTUAÇÕES

A ocorrência de variações na velocidade de convecção é favorecida pelo acréscimo de temperatura. O aumento de temperatura permite que qualquer pequena perturbação inicial seja amplificada. A razão desta afirmação tem origem no fato de reações químicas (endotérmicas ou exotérmicas) serem estimuladas pela temperatura e também por sabermos que fluxos de calor em fluidos se associam a fluxos de matéria. Portanto é natural pensar que a intensidade das flutuações devam ser determinadas pela magnitude da temperatura que regula o banho eletrolítico.

Considerando que a flutuação na velocidade de convecção seja um efeito térmico decorrente de reações seletiva em pontos isolados no interior da solução, é natural pensar que as flutuações sejam aleatórias. Em nosso caso não esperamos que reações seletivas aconteçam na solução, mas os procedimentos experimentais passam por um processo de termalização antes do início da deposição. Isto significa que o sistema ao ser preparado tem o eletrólito aquecido. Para selecionar a temperatura em que se desenvolverá o registro dos transientes espera-se o abaixamento da temperatura sob temperatura ambiente até que esta atinja o valor desejado. Nesse momento retira-se cuidadosamente o termômetro que se encontrava mergulhado na solução. Esse movimento provoca movimentos turbulentos no interior da solução e o deslocamento do fluido equivale a deslocamentos por flutuação de densidade. Este tipo de acontecimento, perturbações mecânicas involuntárias, está incluído naquilo que chamamos convecção natural em contraste com o termo convecção forçada. Observamos entretanto que conhecer a dependência precisa da magnitude das flutuações com a temperatura é aqui irrelevante. A característica realmente significativa neste caso, é que flutuações ocorrem de maneira aleatória no interior da cuba eletrolítica.

A escolha aleatória dos valores para a flutuação na velocidade convectiva pode ser feita através de diversos tipos de rotinas numéricas, sem que a escolha por uma ou outra rotina altere o comportamento da corrente. A primeira tentativa que iremos considerar é o caso em que a flutuação oscila entre dois valores simétricos

em torno de zero. Neste tipo de flutuação podemos verificar que em um grande intervalo de tempo a velocidade de convecção média é nula. Uma vez que a velocidade só pode assumir dois valores de velocidade, e que esses dois valores são igualmente prováveis, teremos uma distribuição igual para representar suas manifestações. Podemos ver na figura (5.2) o comportamento característico de um sistema em que incluímos este tipo de flutuação de velocidade.

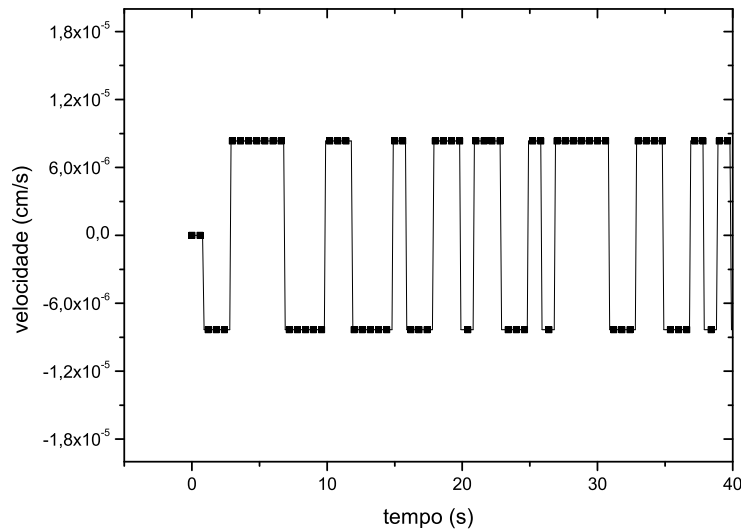


FIGURA 5.2: Flutuações na velocidade convectiva em torno de zero gerada a partir da rotina *updown*. Essa rotina estabelece a existência de valores dois valores de velocidade simétricos. Para gerar a flutuação escolhemos a magnitude da velocidade máxima com o valor  $9 \times 10^{-9}$  cm/s durante aproximadamente 40s.

Na figura (5.2) podemos observar a variação aleatória na velocidade convectiva. Em um intervalo de tempo suficientemente grande o número de passos com velocidades positivas se aproxima do número de passos com velocidades negativas, o que corresponde a uma média temporal nula.

Para verificar o efeito deste comportamento nas curvas de corrente elétrica, é necessário que recorramos a equação (3.50). A velocidade convectiva atua como um parâmetro que foi admitido constante durante o intervalo de tempo que se observa a corrente. No entanto, esta expressão que representa a solução da equação diferencial, é válida para qualquer valor constante de  $v_c$  no intervalo de tempo.

$$I(t) = -\frac{zFD}{\delta} \left\{ -((c_b - c_s)e^{-kt} + c_s)(\theta\delta + 1) + c_b e^{\theta\delta} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} f_n(t) \right\} + zFv_c \left( (c_b - c_s)e^{-kt} + c_s \right)$$

A flutuação que adotamos para velocidade muda em intervalos regulares de tempo, embora mantendo-se constante durante esse intervalo, o que nos permite utilizar a equação (3.50) em cada intervalo com um valor de velocidade convectiva particular. O resultado final da evolução temporal é uma combinação de soluções para cada  $v_c$ . Devemos lembrar também que o parâmetro  $\theta$  flutua da mesma maneira, já que  $\theta = -\frac{v_c}{2D}$ . Na figura (5.3) apresentamos o comportamento da corrente elétrica em um processo dinâmico, nesse caso, um voltamograma obtido a partir da equação (3.50) de acordo com rotina de flutuação que acabamos de descrever e que chamamos de rotina *updown*

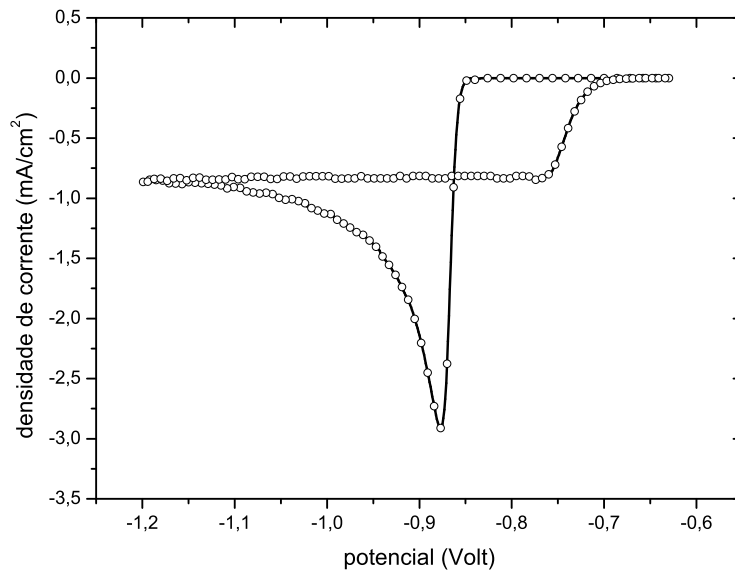


FIGURA 5.3: Voltamograma teórico obtido a partir da a rotina de flutuação *updown*. Para gerar o voltamograma mantivemos a temperatura constante em 314K. A velocidade convectiva é dada pela rotina *updown*.

Na figura (5.3) podemos observar que a flutuação na velocidade convectiva está associada a uma flutuação na corrente do platô que representa o regime

estacionário.

Uma possível generalização do caso anterior é considerar uma infinidade de valores intermediários entre os limites superior e inferior arbitrados para a velocidade. Nesse caso a flutuação ocorre de forma que uma mudança qualquer de velocidade é possível, desde que incluída no intervalo máximo definido arbitrariamente. A figura (5.4) exhibe o padrão de velocidade quando introduzimos este tipo de rotina de flutuação.

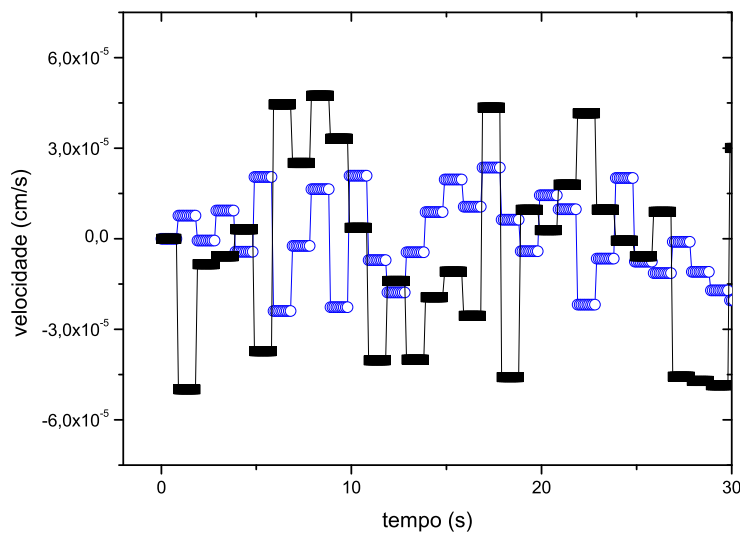


FIGURA 5.4: Flutuação na velocidade convectiva baseada em uma distribuição aleatória. A velocidade é escolhida aleatoriamente em cada passo, mas restrita a um intervalo definido arbitrariamente. A curva indicada por quadrados apresenta um valor máximo de  $1 \times 10^{-4}$  cm/s definida por campo. Para curva indicada por círculos a velocidade máxima é  $5 \times 10^{-5}$  cm/s.

Podemos avaliar o comportamento da corrente elétrica analisando um voltamograma teórico quando a velocidade de convecção flutua assumindo valores intermediários a um limite arbitrário. Na figura (5.5) apresentamos a curva de corrente contra potencial característica deste processo.

Para os dois diferentes casos de flutuação que descrevemos anteriormente obtemos um voltamograma teórico, que como o experimental apresenta irregularidades nos platôs de corrente. Apesar deste sucesso parcial da descrição devemos chamar atenção para o fato de haver um desacordo entre teoria e experimento.



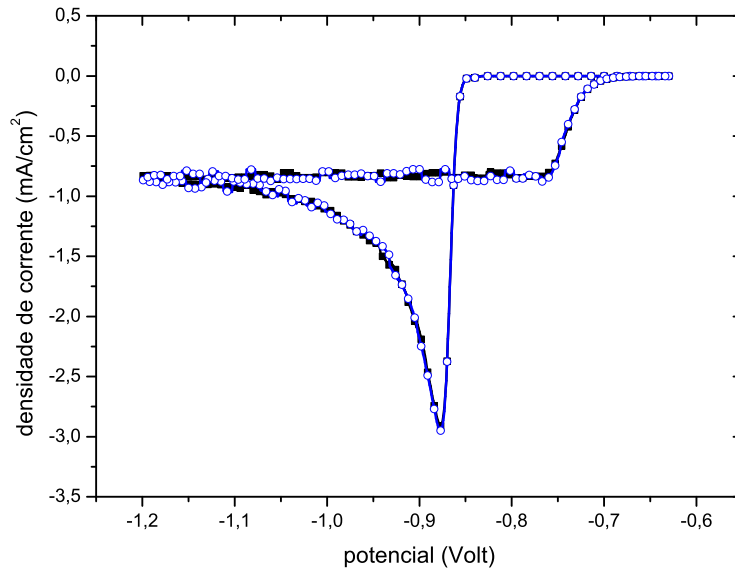


FIGURA 5.5: Voltamograma teórico obtido com a flutuação uniforme na velocidade de velocidade de convecção. As curvas foram geradas a partir dos perfis de velocidade convectivas mostrados na figura (5.4) a temperatura de 314K.

Na curva experimental (5.1), observamos que para o voltamograma obtido em uma solução cuja temperatura é de 314K a corrente estacionária média é mais intensa que a do voltamograma obtido a temperatura de 303K.

Esperamos que um acréscimo no incremento das flutuações ( $\Delta v_c$ ), assim como um acréscimo de temperatura, seja capaz de modificar a velocidade média da corrente estacionária. No entanto, isso não ocorre para as duas rotinas de flutuação anteriormente discutidas. Nesse caso se torna necessário a discussão de uma alternativa para representar as características verificadas a partir da flutuação na velocidade convectiva. Portanto, é necessário escolhermos um tipo de flutuação em que se possua média temporal nula necessariamente, embora ainda se esteja restrito a média de *ensemble* nula.

A maneira que escolhemos para gerar as flutuações está baseada no mesmo princípio utilizado na caminhada aleatória, descrito no capítulo 2. Na caminhada aleatória no espaço de velocidades, em cada intervalo de tempo  $\tau$ , a magnitude da velocidade sofre uma variação  $\pm \Delta v_c$ . Consideramos que um evento em que o

objeto seja acelerado é igualmente provável a um onde ocorra uma desaceleração, dessa forma garantimos a homogeneidade das flutuações. Neste tipo de flutuação o valor médio da variável em uma escala temporal se afasta do valor inicial de acordo com a magnitude do incremento em cada passo ( $\Delta v_c$ ). Baseado nos resultados experimentais escolhemos uma expressão que melhor ajusta a relação entre a variação de velocidade e a temperatura, neste caso uma função exponencial,

$$\Delta v_c = v_{\text{ref}} \left[ \exp \left( \frac{T}{20,58} - 14,35 \right) - 1 \right] \quad (5.1)$$

onde  $T$  é a temperatura na escala absoluta,  $v_{\text{ref}}$  é uma velocidade de referência que adotamos como  $8,0 \times 10^{-5}$  cm/s com a forma da função se justificando pela concordância com observações experimentais que mostram que a 300K não existe evidência de flutuações na corrente. No entanto quando a temperatura é aumentada, cerca de 10K, a suavidade da curva é perdida e as oscilações são bastante amplificadas indicando variação exponencial numa pequena faixa de temperatura. Vale lembrar que a equação (5.1) foi ajustada em um intervalo de temperatura que varia entre 300K e 289K, de forma que esta regra deve apenas ser utilizada nesta faixa de temperaturas.

A flutuação de velocidade do tipo caminho aleatório não converge para uma média temporal nula em uma única realização. No entanto, a velocidade média é nula se examinarmos um “ensemble” em que cada membro seja uma particular realização do experimento, efetuado sob as mesmas condições que os demais. A figura (5.7) exhibe o comportamento da flutuação sob essas condições.

Agora que definimos a forma das flutuações na velocidade de convecção, podemos investigar o efeito das flutuações na expressão que gera a corrente elétrica em função do tempo e do potencial.

Devemos ressaltar que nos limitaremos a examinar situações em que a temperatura permaneça no intervalo  $300\text{K} \leq T \leq 328\text{K}$ , não só devido a necessidade de se estabelecer uma correlação com os dados experimentais disponíveis para comparação, mas também porque não podemos aumentar em demasia  $\Delta v_c$  sob pena de incorrer nos “vícios” apontados no capítulo anterior.

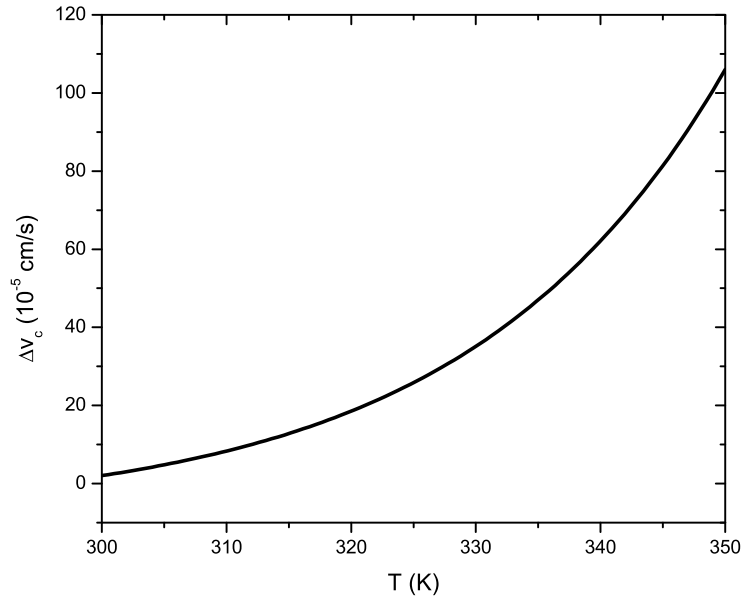


FIGURA 5.6: Incremento na velocidade de convecção em função da temperatura obtido conforme prescrição da equação (5.1).

## 5.2 TRANSIENTES SOB CONVECÇÃO NATURAL

A equação (3.50) expressa a corrente em função do tempo e daí percebe-se que a corrente é parametrizada pela velocidade de convecção  $v_c$  e por  $\theta$  que depende da velocidade convectiva. Para obter os transientes de corrente e os voltamogramas sob efeito de flutuações na velocidade convectiva vamos tomar esta solução, efetuando a intervalos regulares de tempo mudanças aleatórias na velocidade de convecção. No instante inicial vamos tomar  $v_c = 0$  caracterizando o fato de não haver deslocamento líquido do fluido no sistema.

Podemos observar na figura (5.8) que na temperatura de 300K o sistema exhibe flutuações, no entanto, a magnitude arbitrada pela equação (5.1) é muito pequena o que torna imperceptível seus efeitos sobre as curvas de corrente. A proposição de uma lei exponencial para o incremento na velocidade de convecção propicia um grande aumento em faixa pequena no intervalo de temperaturas. Podemos perceber que as flutuações já são perceptíveis a uma temperatura de 314K. A uma temperatura maior, de 328K, os efeitos perturbativos são magnificados a

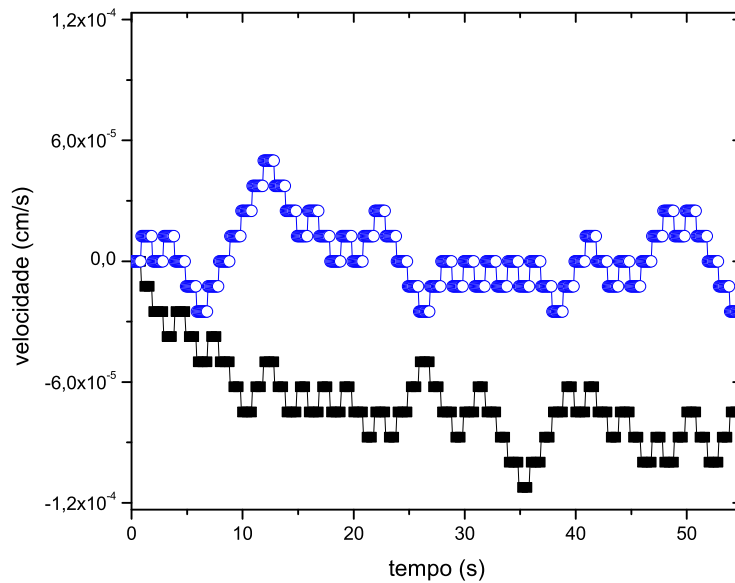


FIGURA 5.7: Flutuações na velocidade convectiva segundo uma rotina de caminho aleatório para duas sementes diferentes. Em ambas as curvas a velocidade inicial é nula e a temperatura  $T = 315\text{K}$ .

tal ponto que percebem-se flutuações com uma ordem de grandeza superior as flutuações verificadas quando  $T = 300\text{K}$ .

### 5.3 EFEITO DA CONVECÇÃO NATURAL SOBRE OS VOLTAMOGRAMAS

Nos voltamogramas a corrente elétrica é expressa em função do potencial que varia linearmente com o tempo. Portanto da mesma forma que nos transientes de corrente as flutuações se manifestam sobre os voltamogramas.

A natureza randômica das flutuações pode ser observada na figura (5.9) onde sementes<sup>1</sup> diferentes para o gerador de números aleatórios fornecem uma seqüência de velocidades diferente para cada processo. No entanto, a magnitude arbitrada para as flutuações é a mesma para as três curvas dado que correspondem a processos realizados a mesma temperatura. Observa-se também que as flutuações

<sup>1</sup>Parâmetro utilizado para inicializar um algoritmo gerador pseudo-aleatório de números

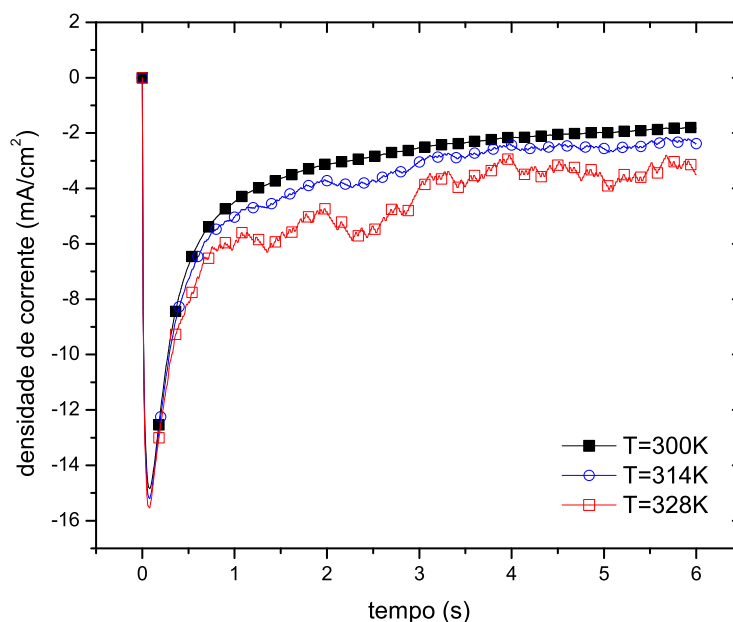


FIGURA 5.8: Transiente de corrente teórico considerando flutuações do tipo caminhada aleatória obtido para três diferentes temperaturas. Nota-se que não há flutuação na curva obtida a temperatura de 300K.

são perceptíveis somente quando a corrente se encontra em regime estacionário pois a corrente principia e alcança o pico transiente em um intervalo de tempo muito menor do que aquele em que a velocidade demora para sofrer uma variação. Podemos perceber também, que uma semente randômica não provoca aumento na corrente, exceto quando esta se aproxima do regime estacionário. A compatibilidade dessas realizações com casos em que não existem flutuações podem ser demonstradas se adquirirmos uma grande coleção de voltamogramas e sobre ele realizarmos um procedimento de média. Dessa forma verificamos que o voltamograma médio se identifica com aquele obtido na ausência de flutuação.

O aumento na magnitude das flutuações se observa com facilidade somente quando a temperatura se eleva, pois o passo do caminho aleatório no espaço de velocidades aumenta com a temperatura. A figura (5.10) apresenta voltamogramas quando levamos em consideração o efeito da elevação na temperatura. Podemos observar que quanto maior for a temperatura menor é o potencial necessário para iniciar a reação, pois nesse caso os íons adquirem contribuição térmica à energia

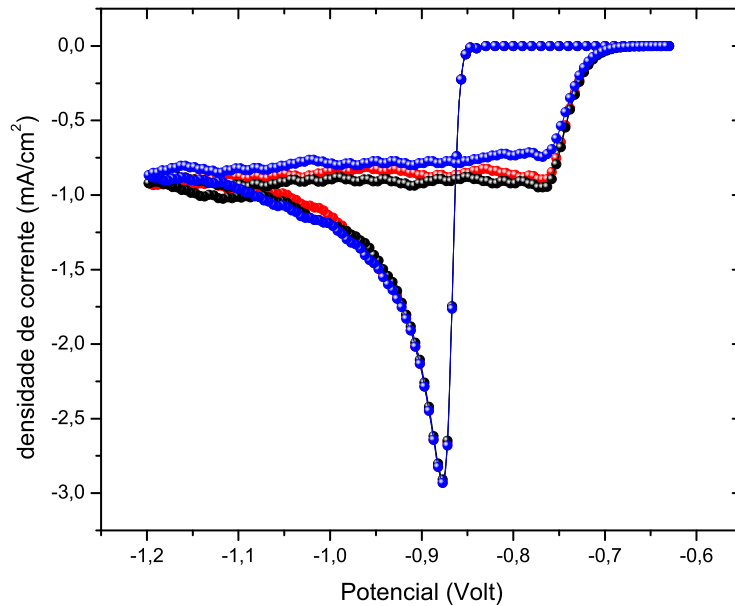


FIGURA 5.9: Voltamograma teórico sob condições de convecção natural a  $T = 314\text{K}$ . As curvas foram geradas a partir de uma flutuação em  $v_c$  do tipo caminho aleatório. Para cada uma das curvas foi utilizada uma semente aleatória diferentes.

de ativação, tendo com isso facilitada a transposição da barreira de potencial necessária para que ocorra a reação, mesmo a potenciais menores. A intensidade do pico de corrente também é afetado de forma que uma temperatura maior produz um pico de corrente maior. Não obstante, as flutuações na corrente se tornam bastante intensas quando a temperatura atinge  $328\text{K}$

O comportamento teórico previsto pelo modelo e representado na figura (5.10) exibe as características típicas do resultado obtido experimentalmente e mostrado na figura (5.1). Essa semelhança certifica que o processo de flutuação na velocidade convectiva ( $v_c$ ) é capaz de reproduzir o comportamento de um sistema real sob certas condições de temperatura. Em especial pode-se observar em ambos os casos (teórico e experimental) o acréscimo de flutuações na corrente estacionária a medida em que o processo se desenvolve a temperaturas cada vez mais elevadas.

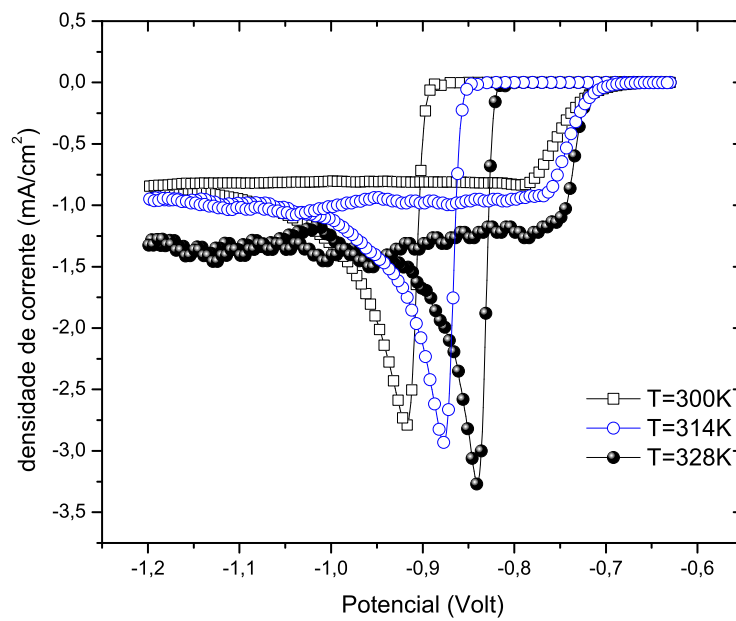


FIGURA 5.10: Voltamograma teórico para diferentes temperaturas considerando uma flutuação na velocidade de convectiva do tipo caminhada aleatória. A dependência com a temperatura está presente através da equação (5.1). As curvas foram geradas a partir de sementes aleatórias diferentes.

## 6 NOSSO TRABALHO EM PERSPECTIVA E CONCLUSÕES

Neste trabalho nos dedicamos a construção de argumentos que nos permitisse desenvolver o estudo de um sistema eletroquímico sob condições em que a solução eletrolítica se move como um todo. O ponto de partida escolhido consistiu no procedimento de anexar ao modelo limitado pelo transporte por difusão [39, 40], um termo característico representativo de um transporte por convecção. Esta suposição exigiu o desenvolvimento de equações adequadas que levassem em conta o caso convectivo.

Para concluir a apresentação e discussão deste trabalho vamos tentar examiná-lo em perspectiva, i.e, situá-lo em relação aos demais modelos encontrados na literatura, salientando os pontos de diferenciação.

A essa breve e geral comparação chamaremos perspectiva com o passado, para diferenciar da perspectiva com o futuro onde, também de forma abreviada, iremos projetar as possibilidades de desenvolvimentos do modelo e suas aplicações.

Atualmente tem-se como consensual a concepção de que a deposição eletroquímica é um processo dinâmico que ocorre mediante um mecanismo de nucleação, seguido por um crescimento de núcleos controlado por difusão. Não obstante, esse consenso não elimina uma considerável controvérsia a respeito dos fenômenos básicos envolvidos no modelamento desse sistemas e/ou também na forma como os mecanismos básicos são introduzidos nos esquemas que buscam descrever o fenômeno.

Devemos enfatizar que estamos nos referindo a deposições controladas por difusão, que não corresponde a totalidade das situações de eletrodeposição. A



respeito destas, podemos identificar duas correntes de pensamentos independentes, utilizadas para descrever os transientes de corrente (curvas de corrente contra tempo). Na primeira delas situam-se os modelos que utilizam o teorema de Avrami [20, 21, 22] e/ou adotam o conceito de zonas de difusão [2, 34, 37, 45, 38, 1, 4, 3, 46, 47, 48] para gerar uma expressão representativa dos transientes. A segunda linha de pensamento reúne aqueles modelos que evitam o teorema de Avrami e o conceito de área estendida [49, 50, 51, 52, 53] na descrição dos transientes de correntes. É necessário dizer que apesar das diferenças, todos esses modelos compartilham de duas características notáveis. Todos conseguem descrever o comportamento geral (forma) das correntes transientes, mas nenhum dos modelos é capaz de apresentar a dependência explícita da corrente com parâmetros físicos reais, como o potencial, a temperatura e a resistividade da solução. Na realidade os modelos citados são aplicáveis a situações onde esses parâmetros são mantidos constantes. No entanto uma descrição realística dos transientes de corrente exige uma relação explícita, envolvendo os parâmetros utilizados pelos modelos e seus equivalentes experimentais.

Como o leitor pôde observar, o modelo que desenvolvemos é capaz de apresentar uma descrição dos transientes nos quais os parâmetros de controle físico do sistema ( $V, T, \rho, c$ ) estão explicitados e identificados com os parâmetros da realidade experimental. Isto não significa dizer que o modelo é perfeito e está acabado. Significa entretanto que desenvolvemos um esforço para tornar mais realista a descrição da eletrodeposição. O fato de termos alcançado um sucesso razoável permite abrigar a esperança de que esta técnica possa se tornar, no futuro, através de outros trabalhos, um instrumento de análise quantitativa dos sistemas eletroquímicos. Isto significa que espera-se que um desenvolvimento adequado, deste ou de outros modelos com igual propósito, possam fazer com que a eletrodeposição assuma, para os sistemas bioquímicos, um “status” similar ao de técnicas de análise poderosas como RBS, espectroscopia Auger, etc.

Para concluir devemos mencionar que nosso modelo se distingue dos demais pela utilização de outros detalhes não menos importantes, são eles:

- (i) Os mecanismos, (difusão, reação, convecção) estão claramente explícitos em uma única e consistente formalização do fenômeno.
- (ii) O modelo aplica-se a sistema finitos, diferentemente dos demais.
- (iii) Possibilita modificações simultâneas nos parâmetros de controle ( $V, T, \rho, v_c$ ) e permite comparar os resultados teóricos com experimentos realizados em condições equivalentes.
- (iv) O modelo permite a obtenção de curva voltamétricas ou transientes de corrente expressos em função do potencial aplicado a célula eletrolítica. Isto se constitui numa contribuição singular para a área, já que não temos conhecimento de um modelo analítico que descreva os voltamogramas e que estes, ao mesmo tempo, sejam consistentes com as curvas de corrente contra tempo.

Para concluir devemos observar que neste trabalho privilegiamos um interesse menor, qual seja, examinar as flutuações na velocidade convectiva, ao invés de explorar o efeito bem mais relevante e mensurável, de convecções que forcem o movimento do fluido sobre o eletrodo. A justificativa é uma só. Não dispúnhamos de dados experimentais para aferir nosso modelo, exceto aquele mostrado na figura (5.1) onde as rugosidade nos platôs de corrente se relacionavam com flutuações que estimamos estarem, por sua vez, relacionadas a irregularidades convectivas conforme procuramos demonstrar. Atualmente estamos desenvolvendo uma exploração dos processos de convecção forçada, observando os resultados experimentais de Hyde e Compton [18]. A partir daí já podemos perceber um grande leque de possibilidades exploratórias, (a) examinar a vantagem de considerar sistema espacialmente finitos nas descrições teóricas dos processos de eletrodeposição, (b) examinar o compromisso entre a espessura da camada de difusão  $\delta$ , a velocidade convectiva  $v_c$ , e a temperatura, para definir a magnitude efetiva da camada que delimita a região onde o processo de deposição se desenvolve em células eletrolíticas; (c) conhecer a velocidade convectiva máxima que se ajusta a um processo controlado por difusão; (d) examinar a concentração limite na superfície do eletrodo em função da velocidade de convecção.

Como conclusão uma frase. O modelo mostra grande plasticidade para descrever transientes de corrente e voltamogramas sob variadas condições. Oferece possibilidade de ajuste a dados experimentais.

Como perspectiva para o futuro uma outra frase: aplicar o modelo para uma situação de eletrodeposição com geometria completamente diferente, i.e. deposição heterogênea em sistemas porosos que se relacionam com técnicas de eletrodeposição atualmente utilizadas para produzir máscaras de nanoesferas, que permitem o compartilhamento estruturado do espaço por duas espécie de depósitos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Scharifker and J. Mostany. *J. Electroanal. Chem.*, 177:13–23, 1984.
- [2] B Scharifker and G. Hills. *J. Electroanal. Chem*, 130:81–97, 1981.
- [3] L. Heerman and A. Tarallo. *J. Electroanal. Chem.*, 470(1):70–76, 1999.
- [4] MV Mirkin and AP Nilov. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 283(1-2):35–51, 1990.
- [5] A.Hodgkin and A.Huxley. *J. Physiol.*, 117:500–544, 1976.
- [6] L.Lauck P.C. D’Ajello, P.R.Hauser. *Physica A*, 351:404–416, 2004.
- [7] D.R. Crow. *Principles and Applications of Electrochemistry*. Blackie Academic and Professional, London, UK, 1994.
- [8] E.Neher and D.Sakmann. *Nature*, 260:799–802, 1976.
- [9] Allen J Bard. *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons Inc, New York, USA, 1980.
- [10] H. von Helmholtz. *Ann. Physik*, 7:337, 1879.
- [11] H. von Helmholtz. *Ann. Physik*, (89):211, 1853.
- [12] G. Gouy. *J. Phys. Radium*, (9):457, 1910.
- [13] G. Gouy. *Compt. Rend.J.*, (149):654, 1910.
- [14] D.L. Chapman. *Phil. Mag*, 25(6):475–481, 1913.
- [15] John O’M Bockris. *Modern Electrochemistry 1*. Plenum Press, New York, USA, 1970.
- [16] K. Huang. *Introduction to Statistical Physics*. Taylor & Francis, 2001.
- [17] A.C. Fisher. *Electrode Dynamics*. Oxford University Press, Oxford, UK, 1996.
- [18] M.Hyde O. Klymenko and R.Compton. *J. Electroanal. Chem.*, 581:224–230.

- [19] G.K. Batchelor. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1967.
- [20] Melvin Avrami. *J. Chem. Phys*, 7:1103–1112, 1939.
- [21] Melvin Avrami. *J. Chem. Phys*, 8:2212–224, 1940.
- [22] Melvin Avrami. *J. Chem. Phys*, 9:177–184, 1940.
- [23] E. Budevski, G. Staikov, and WJ Lorenz. *Electrochim. Acta*, 45(15-16):2559–2574, 2000.
- [24] M.Y. Abyaneh and M.Fleischmann. *J. Electroanal. Chem.*, 530:108–118, 2002.
- [25] M.Y. Abyaneh and M.Fleischmann. *J. Electroanal. Chem.*, 530:123–125, 2002.
- [26] S. Fletcher. *J. Electroanal. Chem.*, 530(1-2):105–107, 2002.
- [27] S. Fletcher. *J. Electroanal. Chem.*, 530(1-2):119–122, 2002.
- [28] M. Fleischmann and M. Liler. *Trans. Faraday Soc.*, 54:1370–1381, 1958.
- [29] M. Fleischmann and HR Thirsk. *Trans. Faraday Soc.*, 51:71–95, 1955.
- [30] M. Fleischmann and HR Thirsk. *Electrochim. Acta*, 1:146–160, 1959.
- [31] D. J. Astley, J. A. Harrison, and H.R. Thirsk. *Trans. Faraday Soc.*, 64:192–201, 1967.
- [32] FG Cottrell. *Z. Physik. Chem*, 42:385, 1902.
- [33] GJ Hills, DJ Schiffrin, and J. Thompson. *Electrochim. Acta*, 19(11):657–670, 1974.
- [34] G. Hills, I. Montenegro, and B. Scharifker. *J. Appl. Electrochem.*, 10(6):807–809, 1980.
- [35] G. Hills, AK Pour, and B. Scharifker. *Electrochim. Acta*, 28(7):891–898, 1983.
- [36] M.Hyde and R.Compton. *J. Electroanal. Chem.*, 549:1–12, 2003.
- [37] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, and B. Scharifker. *J. Electroanal. Chem*, 138:225–239, 1982.
- [38] B Scharifker and G. Hills. *Electrochim. Acta*, 28(7):879–889, 1983.

- [39] P.C. D'Ajello. *J. Electroanal. Chem.*, 573:29–35, 2004.
- [40] P.C. D'Ajello and A.Q.Schervenski. *J. Electroanal. Chem.*, 573:37–42, 2004.
- [41] PCT D'Ajello, AA Pasa, ML Munford, and AQ Schervenski. *Electrochim. Acta*, 53(7), 2007.
- [42] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [43] O. Klymenko M.Hyde and R.Compton. *J. Electroanal. Chem.*, 534:13–17, 2002.
- [44] MC Ribeiro, LG Rego, and PC D'Ajello. *J Chem Phys*, 128(5):054501, 2008.
- [45] L. Heerman, E. Matthijs, and S. Langerock. *Electrochim. Acta*, 47(6):905–911, 2001.
- [46] L. Heerman and A. Tarallo. *Electrochemistry Communications*, 2(2):85–89, 2000.
- [47] PCT D'Ajello, MA Fiori, AA Pasa, and ZG Kipervaser. *J. Electrochem. Soc.*, 147:4562, 2000.
- [48] S. Fletcher. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 79(2):467–479, 1983.
- [49] RL Deutscher and S. Fletcher. *J. Electroanal. Chem*, 239:17–54, 1988.
- [50] RL Deutsscher and S. Fletcher. *J Electroanal Chem*, 277:1–18, 1990.
- [51] A. Milchev. *J. Electroanal. Chem.*, 457(1-2):35–46, 1998.
- [52] A. Milchev. *J. Electroanal. Chem.*, 457(1-2):47–52, 1998.
- [53] M. Santos, W. Cavalcanti, AA Pasa, and W. Figueiredo. *Physica A*, 308(1-4):313–324, 2002.