

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**Monitoramento e Controle do Transporte de Cargas Elétricas  
em Simulação de Célula Eletroquímica**

Diego Tadeu da Silva

Trabalho de Conclusão de Curso realizado sob a orientação do Prof. Leonardo G. Brunnet, apresentado ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Porto Alegre, 23 de dezembro de 2014

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos professores da minha formação básica e média.

A todos os professores que me deram aula na UFRGS, inclusive àqueles que me reprovaram. Sempre aprendi algo em cada semestre.

Gostaria de agradecer aos meus colegas da empresa em que trabalho por toda a compreensão.

Agradeço aos meus colegas de curso que sem eles eu nunca teria chegado aqui.

Agradeço aos meus amigos que fazem me sentir admirado por cursar física.

Aos meus familiares e a minha companheira Fran que me aturaram esses anos trabalhando e estudando e tendo um tempo limitado para eles. Agradeço ao meu orientador Prof. Brunnet pela oportunidade e por acreditar e me incentivar além de me orientar nesse trabalho.



# Epígrafe

*"Minha energia é o desafio,  
minha motivação é o impos-  
sível, e é por isso que eu pre-  
ciso ser, à força e a esmo,  
inabalável. "*

*(Augusto Branco)*

# Resumo

Este trabalho trata de uma simulação de uma célula eletroquímica, mais precisamente de uma eletrólise. Este sistema se constitui de no mínimo dois eletrodos metálicos e um eletrólito. Ao se forçar a passagem de corrente elétrica pelo sistema surgem duas reações eletroquímicas na superfície dos eletrodos que estão na interface com os eletrólitos. Essas reações são proporcionais a quantidade de corrente que atravessa a superfície. A corrente elétrica é proporcional ao campo elétrico local. O campo elétrico depende da geometria do sistema. E, frequentemente, as configurações das peças onde se realizam os depósitos são tais que esses resultam ter espessuras variadas ou mesmo porosidades. Nesse trabalho programamos um modelo para simular esse sistema e tentar controlar por meio de um potencial externo as regiões em que haverá maior ou menor reação de oxidação ou redução interferindo na densidade de corrente superficial.

**Palavras-chave:** Eletroquímica Computacional, eletrólise, galvanoplastia, simulação.

## Abstract

This paper deals with a simulation of an electrochemical cell, more specifically a electrolysis. This system is composed of at least two metallic electrodes and an electrolyte. By forcing the passage of electric current through the system two electrochemical reactions occur on the surface of the electrodes that are at the interface with the electrolyte. These reactions are proportional to the amount of current through the surface. The electric current is proportional to the local electric field. The electric field depends on the geometry of the system. And, often, the configuration of the parts where the deposits are made are such that these result showing variable width or even porosities. In this work we consider a model system to address this and try to control through an external potential the regions in which there is excess or lack of the reactions of oxidation or reduction interfering with the surface current density.

**Keywords:** computational electrochemistry, eletrolysis, Plating, simulation.

# Lista de Figuras

4.1	Evolução da fase sólida com cilindro elíptico maciço em $z=30$ . . . . .	24
4.2	Evolução da quantidade de massa em cilindro elíptico maciço em $z=30$ . . . . .	25
4.3	Evolução da ddp em cilindro elíptico maciço em $z=30$ . . . . .	25
4.4	Evolução da quantidade de massa em cilindro elíptico maciço em $z=30$ . . . . .	26
4.5	Evolução da fase sólida em cilindro elíptico maciço em $z=14$ . . . . .	27
4.6	Evolução da ddp em cilindro elíptico maciço em $z=14$ . . . . .	27
4.7	Evolução da fase sólida em cilindro elíptico oco em $z=30$ . . . . .	28
4.8	Evolução da ddp em cilindro elíptico oco em $z=30$ . . . . .	28
4.9	Evolução da fase sólida em cilindro elíptico oco em $z=14$ . . . . .	29
4.10	Evolução da ddp em cilindro elíptico oco em $z=14$ . . . . .	29
4.11	Evolução da fase sólida em cilindro cortado em $z=30$ . . . . .	30
4.12	Evolução da ddp em cilindro elíptico cortado em $z=30$ . . . . .	30
4.13	Evolução da ddp em cilindro elíptico cortado em $z=14$ . . . . .	31
4.14	Evolução da ddp em cilindro elíptico cortado em $z=14$ . . . . .	31
5.1	Evolução da fase sólida em cilindro elíptico cortado em $z=30$ . . . . .	33
5.2	Evolução da ddp em cilindro elíptico cortado em $z=30$ . . . . .	34
5.3	Evolução da fase sólida em cilindro elíptico oco em $z=14$ . . . . .	34
5.4	Evolução ddp em cilindro elíptico oco em $z=14$ . . . . .	35
5.5	Evolução da fase sólida em cilindro elíptico oco em $z=30$ . . . . .	35
5.6	Evolução ddp em cilindro elíptico maciço em $z=30$ . . . . .	36

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>7</b>
1.1	Eletroquímica . . . . .	7
1.2	Evolução Histórica . . . . .	7
1.2.1	Contribuição de Faraday . . . . .	7
1.2.2	Contribuições Posteriores . . . . .	8
1.3	Aplicações na Atualidade . . . . .	9
<b>2</b>	<b>A Atividade de Galvanoplastia</b>	<b>10</b>
2.1	Áreas de Atuação . . . . .	10
2.2	Tipos de Tratamentos . . . . .	11
2.3	Problemas e Desenvolvimento . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Célula Eletroquímica</b>	<b>14</b>
3.1	Conceitos . . . . .	14
3.2	Eletrodos . . . . .	16
3.3	Eletrólito . . . . .	17
3.4	Interface do Eletrodo com o Eletrólito . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Modelagem</b>	<b>21</b>
4.1	Simplificações . . . . .	21
4.2	Modelagem da massa específica . . . . .	23
4.3	Simulações . . . . .	23
4.4	Proposta de controle de transferencia de cargas elétricas . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Simulações e Resultados</b>	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>37</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Eletroquímica

A eletroquímica trata de sistemas de dois tipos de processos: a eletrólise e a célula galvânica. Na célula galvânica, reações de oxirredução produzem trabalho elétrico como em baterias e pilhas. Já na eletrólise se fornece o trabalho elétrico para a produção de reações de oxirredução, sistema o qual é o foco desse trabalho [1].

### 1.2 Evolução Histórica

A célula galvânica tem esse nome em homenagem a Luigi Galvani, o pioneiro nos estudos sobre eletroquímica com o clássico experimento com uma perna de rã em 1786. Ele observou que ao se aplicar uma diferença de potencial elétrico entre o músculo e o nervo da perna de rã, ela se movia.

Com a contribuição de Alessandro Volta, outro italiano e contemporâneo a Galvani, percebeu-se que o tecido da perna permitia a passagem de eletricidade de mesma forma que aos condutores metálicos, o outro tipo de condutor conhecido na época, e batizou-se esse novo tipo de condutor eletrolítico.

O conhecimento eletroquímico evoluiu até a descoberta da pilha voltaica por Volta em 1796, a eletrólise da água em 1800 por Nicholson e Carlisle, o salto protônico para condução de eletricidade em soluções ácidas em 1805 por Grotthuss, isso para citar alguns exemplos até a chegada de Faraday em 1835.

#### 1.2.1 Contribuição de Faraday

Michael Faraday, inglês que viveu de 1791 a 1867, estudou, entre outras coisas, sistemas eletroquímicos. Sua contribuição inclui os termos como íon, cátion, ânion, eletrodo, eletrólito e outros que são usados até hoje.

Faraday classificou os elementos de uma célula eletroquímica e propôs dois enunciados conhecidos e usados até hoje como Leis de Faraday. Elas podem ser enunciadas da seguinte

maneira [2]:

*1ª Lei: A massa de uma substância eletrolisada é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que atravessa a solução.*

*2ª Lei: A massa de uma substância eletrolisada, para uma quantidade de carga elétrica, é diretamente proporcional ao equivalente-grama do elemento.*

O equivalente-grama é a massa de uma substância que reage com um mol de elétrons. Logo essa definição depende de qual reação está ocorrendo.

Reunindo os dois enunciados é possível criar uma relação matemática que expressa a massa eletrolisada em relação a corrente elétrica que atravessa a célula eletroquímica e o tempo.

$$m = \frac{itE_q}{F} \quad (1.1)$$

Nessa equação  $i$  é a corrente elétrica em Ampères,  $t$  é o tempo em segundos,  $F$  é a constante de Faraday em Coulomb por mol e  $E_q$  é o equivalente-grama expresso em grama.

Um sistema eletroquímico pode ser minimizado a uma célula eletroquímica com um condutor eletrolítico, chamado eletrólito, e dois condutores metálicos, chamados eletrodos. Há também a meia célula com apenas um eletrodo mas ele é considerado um subsistema eletroquímico.

Uma célula eletroquímica pode estar em equilíbrio e não apresentar passagem de corrente elétrica nem reações, ou pode estar fora do equilíbrio e classificar-se em espontânea e não-espontânea.

Em um sistema espontâneo as reações eletródicas surgem naturalmente e entre os pólos dos eletrodos, se ligados a um mecanismo que aproveite trabalho elétrico, surgirá a passagem de corrente elétrica.

Em um sistema não-espontâneo uma fonte de eletricidade ligada nos pólos dos eletrodos impõe a passagem de uma corrente elétrica no sistema fazendo surgir reações eletródicas.

É possível forçar uma corrente no sentido contrário de um sistema espontâneo exatamente em uma quantidade para fazê-lo entrar em equilíbrio.

## 1.2.2 Contribuições Posteriores

Podemos simplificar a eletroquímica baseado nessa classificação em dois tópicos de estudos: estudos dos eletrólitos e estudos da interface entre o eletrodo e o eletrólito. O aprofundamento desses estudos teve a contribuição de inúmeras pessoas.

O estudo do eletrólito pode ser em condições de equilíbrio e fora do equilíbrio. No equilíbrio não passa corrente elétrica e os estudos podem ser focados na termodinâmica dos eletrólitos, que é um conteúdo bem extenso e será levemente mencionado no capítulo 3. A termodinâmica eletrolítica teve contribuições de W. H. Nerst, físico alemão que viveu de 1864 a 1941.

Em um eletrólito em equilíbrio pode ser estudado a interação íon-íon, íon-dipolo etc. Outros campos são as teorias de dissociação eletrolítica.

Em condições fora do equilíbrio abordam-se fenômenos de transporte de massa e consequentemente, transporte de carga, um dos temas centrais desse trabalho que será abordado novamente nos capítulos a seguir.

Na interface eletrodo/eletrólito acontecem fenômenos de termodinâmica eletroquímica em condições de equilíbrio fazendo surgir as teorias de dupla camada elétrica. E quando circula uma corrente elétrica existe fenômenos de corrosão e oxidação abordados pelos conceitos de cinética eletroquímica.

### **1.3 Aplicações na Atualidade**

Como vimos, a eletroquímica é uma área que aborda vários ramos da ciência como eletrodinâmica, termodinâmica, sistemas de partículas entre outros. E além de todos estes temas científicos básicos ela possui ainda uma grande variedade de aplicações industriais em engenharias.

Os conceitos de eletroquímica são usados para desenvolver sensores de concentrações químicas por meio de membranas semi-permeáveis, muito úteis para processos de plantas industriais.

Esses conceitos são usados no tratamento de minérios. Processos especiais são usados em série para obter-se uma pureza de um material desejado.

É usada na produção de energia. Produção de baterias e de células de combustível. A eletrólise é usada para produção de produtos químicos.

E como um último exemplo, a célula eletroquímica é a base da galvanoplastia. A galvanoplastia trata do revestimento altamente aderente a peças e materiais afim de se modificar por várias razões as propriedades superficiais do material.

## Capítulo 2

# A Atividade de Galvanoplastia

A galvanoplastia é uma área que trata de mudanças de propriedades superficiais de materiais através de um recobrimento do substrato com uma reação eletroquímica. O tratamento galvânico também pode ser por meio de uma camada de conversão, uma reação que não depende de corrente elétrica aplicada.

Uma oficina de galvanoplastia normalmente é um local com alguns tanques nas dimensões do objeto de trabalho que podem ser jóias minúsculas como anéis a até peças navais de vários metros de comprimentos. Esse tipo de oficina requer espaço para o tratamento de descarte de produtos químicos que na sua maioria são nocivos a saúde e ao meio ambiente.

Como o material para tratamento pode sofrer diversas etapas anteriores em uma linha de produção, uma oficina requer equipamentos de pré-tratamento como politrizes, máquinas de jateamento, além de uma estrutura para controle de temperatura e um ferramentário especialmente desenvolvido para o produto fim que depende muito da área de atuação.

### 2.1 Áreas de Atuação

A galvanoplastia é usado em muitas áreas industriais, desde fabricação de semi-jóias com recobrimento estético em prata e ouro a indústria aeroespacial. O recobrimento de um material por um depósito de um composto metálico é chamado pelo termo técnico de banho. Logo, banho de ouro ou banho de prata é o recobrimento por reação de redução desses metais.

São usados banhos galvânicos na fabricação de automóveis principalmente em peças de motor e de estrutura. Banhos para a proteção contra corrosão e para retenção de fluido, óleos de lubrificação em pistão do motor para ser mais específico, são as finalidades mais comuns.

A indústria naval tem uma preocupação especial ao revestimento anticorrosivo devido à atmosfera marinha. Eixos e pás de hélices ficam em contato direto com o mar. A proteção das pás também deve protegê-las do desgaste mecânico provocado pelo atrito.

A indústria metal-mecânica que atende o setor moveleiro, fábricas de eletrodoméstico, fábricas de utensílios doméstico tem objetivo decorativo. Aplicam banhos que cobrem pequenos defeitos e outros que deixam o material mais brilhante e reluzente.

Na indústria de peças plásticas são usados moldes para injetoras. Esses moldes usam

banhos galvânicos especiais para criar uma repelência e a peça sair com facilidade na velocidade que a produção exige. Esses tipos de banhos são usados também para fabricação de peças de vidro e de borracha.

Na indústria eletrônica são usados linhas de processos para a fabricação de circuitos impressos. Basicamente tem-se um material isolante elétrico com uma fina camada de cobre aderida que será protegida em regiões que formaram as trilhas do circuito. Essas trilhas são recobertas por banhos galvânicos para evitar corrosão e aumentar a resistência mecânica. Existem também banhos para preencher os furos e aumentar a condução elétrica de uma face para a outra da placa.

Na eletrônica há também a preocupação de blindagem eletromagnética para evitar a radiação excessiva sobre pessoas ou interferências de sinais.

Na indústria aeroespacial se utiliza processos galvânicos para muitos fins. Proteção contra corrosão em partes expostas ao meio externo ou a óleos especiais. Nos motores é aplicado tratamento para resistência à altas temperaturas, para melhorar contato elétrico, para baixar o coeficiente de atrito, aumentar a resistência à abrasão e até para evitar a formação de pilhas em superfícies que ficaram em contato.

## 2.2 Tipos de Tratamentos

Existem muitos banhos para diversos fins que dependem do material base ao qual se vai tratar. Para termos uma visão geral vamos ilustrar com os mais comuns.

### Fosfatização

Proteção contra corrosão de ferro e aço usando ácido fosfórico e aditivos. Essa proteção serve também como base para pintura, pois cria poros ao qual uma tinta pode aderir. Nesse banho não se usa corrente elétrica, apenas uma conversão mergulhando o material numa solução a quente.

### Oxidação Negra

Assim como na fosfatização esse tratamento não requer corrente elétrica e é para proteção anticorrosiva, porém, com a diferença de ter uma resistência mecânica maior.

### Banho de Zinco e suas ligas

Esse banho é usado para proteção contra corrosão e pode ser aplicado usando corrente elétrica ou simplesmente submergindo o material em zinco fundido.

## **Banho de Cobre e suas ligas**

O cobre é dúctil, de baixa dureza, com ótima condutividade para o calor e para a eletricidade e é fácil de polir e lustrar.

## **Níquel**

Existem vários tipos de banho de níquel mas duas finalidades principais são a decorativa e a conformacional estrutural em aços que sofreram desgastes.

## **Cromo**

Também é usado como decorativo por ter um brilho mais claro, mas devido a banhos de alta dureza, baixo atrito e a capacidade de absorver filmes de óleos, é usado também em êmbolos hidráulicos, pistões e camisas de motores.

## **Cádmio**

É usado em substituição ao zinco devido a boa soldabilidade, autolubrificação e proteção anódica ao ferro, cobre e latão.

Existem ainda processos de anodização, banhos em plástico, deposição com espessura sem corrente elétrica, e várias outras tecnologias.

## **2.3 Problemas e Desenvolvimento**

Todos esses processos são usados na produção de materiais úteis na ciência e indústria, os quais, possuem diversos tipos de problemas na fabricação.

Existem problemas de adesão do depósito, rugosidade da base que é copiada não conferindo brilho.

Esses problemas são abordados desenvolvendo-se composições químicas que geralmente são patenteadas ou mantidas em segredo industrial, já que esses problemas são enfrentados pela indústria e não por cientistas.

Outro problema é a distribuição de campo elétrico dentro da célula galvânica. Dependendo do formato do artefato a ser tratado, regiões na superfície terão uma maior densidade de corrente que outras. Esse fator é determinante na qualidade do depósito. Esse problema é controlado usando-se uma técnica que consiste em aproximar um objetos nessas regiões dividindo-se assim a densidade de corrente para evitar uma reação eletroquímica altamente porosa e de baixa adesão, ou usando-se eletrodos auxiliares para evitar áreas que não sofrem depósito ou que ficam com camada de recobrimento muito fina. Esses problemas são mais frequentes em banhos de cromo, onde a baixa condutividade do eletrólito, acentua os efeitos.

E é aqui que esse trabalho se concentra: conhecer a distribuição do campo elétrico dentro da célula, saber como as cargas são transportadas e transferidas e tentar uma forma alternativa de controle desse problema que é descrito em [2] como "exigindo do montador criatividade e imaginação" ou até como em [3] que chama de "art of electroplating", a arte da galvanoplastia em tradução livre, e que isso se adquire com acúmulo de tempo de experiência na função.

Para enfrentar esse problema é necessário avaliar o que influencia o sistema em questão e como manipulá-lo.

# Capítulo 3

## Célula Eletroquímica

Célula eletroquímica é um assunto bastante vasto porque envolve equilíbrio químico, logo termodinâmica com enfoque no potencial químico, mas também existe a contribuição de campos elétricos, ou seja, de potenciais elétricos que influenciam no equilíbrio químico tratados assim pela termodinâmica eletroquímica.

Além disso sabemos que a solução, que vamos restringir em solução aquosa, possui íons dissociados que se movimentam em regiões de concentração diferentes que são analisado como sendo fenômenos de transporte.

Nas interfaces entre os eletrodos e o eletrólito acontece a transferência de elétrons. E como a interface é caracterizada por forças anisotrópicas devido a presença de diferentes fases. Um exemplo disso é a tensão superficial da água.

Baseado nesse contexto trataremos primeiro de alguns conceitos sem nos preocupar em aprofundar muito. Buscaremos apenas o necessário para elaboração de um modelo matemático simples.

### 3.1 Conceitos

O potencial químico  $\mu$  é uma grandeza em termodinâmica que é usada para encontrar o estado de equilíbrio de um sistema químico. E definido como:

$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial x_j} \right)_{x_i \neq j, T, p} \quad (3.1)$$

onde  $G$  é o potencial termodinâmico de Gibbs,  $x_j$  é a fração molar do composto químico  $j$ . A Energia Livre de Gibbs é

$$G(T, p, \{N_j\}) = U - TS + pV, \quad (3.2)$$

sendo  $U$  a energia interna do sistema,  $T$  a temperatura absoluta,  $S$  a entropia,  $p$  a pressão e  $V$  o volume e  $\{N_j\}$  é o conjunto de números de partículas das espécies químicas  $j$ .

A fração molar é definida como

$$x_j = \frac{N_j}{N} \quad (3.3)$$

$$N = \sum_j N_j \quad (3.4)$$

e  $N_j$  é o número de mols do componente químico  $j$ .

É preciso estender um pouco o conceito de potencial químico porque sabemos que as espécies químicas são íons e estão sob a presença de um campo elétrico na interface eletrodo/eletrólito. O potencial eletroquímico  $\bar{\mu}$  surge para considerar essa influência

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + z_j F \phi, \quad (3.5)$$

onde  $z_j$  é a valência do componente  $j$ ,  $F$  é a constante de Faraday e  $\phi$  é o potencial elétrico ao qual a espécie química está submetida.

Para encontrarmos o estado de equilíbrio de um sistema termodinâmico químico é necessário que os potenciais eletroquímicos de uma espécie química que se encontre em duas fases diferentes  $\alpha$  e  $\beta$  que estão em contato sejam iguais.

$$\bar{\mu}_j^\alpha = \bar{\mu}_j^\beta. \quad (3.6)$$

As fases  $\alpha$  e  $\beta$  são consideradas como sendo o eletrodo (sólido) e o eletrólito (líquido). Essa condição de igualdade é necessário porque a Energia Livre de Gibbs é uma medida da capacidade de realizar trabalho. Se a variação de energia não for igual nas duas fases 3.1 haverá uma transferência de energia líquida entre elas realizando trabalho eletroquímico.

Utilizando 3.5 e 3.6 podemos obter

$$\mu_j^\alpha + z_j F \phi^\alpha = \mu_j^\beta + z_j F \phi^\beta, \quad (3.7)$$

e também

$$\Delta\phi = \phi^\alpha - \phi^\beta = \frac{\mu_j^\beta - \mu_j^\alpha}{z_j F}, \quad (3.8)$$

sendo  $\Delta\phi$  a diferença de potencial elétrico entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Como o potencial químico para soluções ideais também pode ser representado por

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln x_j, \quad (3.9)$$

onde  $\mu_j^0$  é o potencial eletroquímico da espécie  $j$  em seu estado-padrão, ou seja, quando  $x = 1$ .

Para soluções não ideais a fração molar deverá ser substituída pela atividade  $a$  que tem uma relação linear com a fração molar.

$$a_j = \gamma_j x_j, \quad (3.10)$$

sendo  $\gamma_j$  o coeficiente de atividade da espécie  $j$ .

Para encontrar o coeficiente de atividade  $\gamma_j$  é necessário entender a teoria de Debye-Huckel e entrar em mecânica estatística. Esse aprofundamento não é necessário, basta saber que, segundo [1], a relação entre  $x$  e  $\gamma$  é

$$\log \gamma = -A\sqrt{x} \quad (3.11)$$

e que  $A$  é uma constante que depende da constante dielétrica e da temperatura do solvente. Para água a 25°C,  $A \simeq 0,507$ .

Se considerarmos uma célula eletroquímica com dois eletrodos temos

$$E = \Delta\phi(\text{direita}) - \Delta\phi(\text{esquerda}) \quad (3.12)$$

Para prevermos o valor de  $E$  para quaisquer valores de atividade em uma célula devemos usar

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_p^v}{\prod a_r^v} \quad (3.13)$$

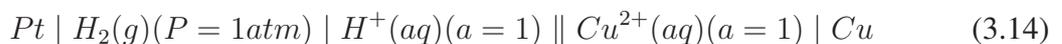
conhecida como equação de Nernst, onde  $a_p$  a atividade do produto  $p$ ,  $a_r$  a atividade do reagente  $r$  e  $E^0$  é o valor de  $E$  em uma célula padrão, conceito apresentado a seguir.

## 3.2 Eletrodos

A corrente elétrica que flui através dos eletrodos é fruto da diferença de potencial elétrico em cada interface eletrodo/eletrólito. É muito complicado medir a diferença de potencial em uma meia-célula, mas é fácil medir a corrente elétrica de uma célula.

Para resolver esse problema, se estipulou o eletrodo padrão de Hidrogênio, EPH. Para usarmos o EPH é necessário montar uma célula padrão. Os potenciais padrão de diferentes interfaces são medidas com a concentração do soluto em fase aquosa igual a 1mol/Kg, no caso de sólidos dissolvidos, ou 1atm de pressão no caso do soluto ser gasoso. A temperatura também influencia os potenciais e é corriqueiro tabelar-se valores a 25°C.

O EPH é uma interface eletródica formada por Platina e gás Hidrogênio a 1bar em fase aquosa. Usando a notação de Hitherto apresentada em [4] e colocando junto com um eletrodo de  $Cu$  em solução de  $Cu^{2+}$  para ilustrar temos



onde  $|$  denota a interface entre as fases e  $||$  denota a ponte salina entre as meia-células.

Tabela 3.1: Potenciais de Eletrodo Padrão em solução aquosa a 25°C

Eletrodo	$E^0/V$
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$Ag^2 + e^- \rightarrow Ag^+$	+1,98
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0,07
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	-0,15

Para que possamos medir o potencial é necessário termos uma concentração conhecida na interface estudada. Isso é obtido usando-se duas meia-células ligadas por uma ponte salina.

Ao medirmos a diferença de potencial dessa célula com EPH e eletrodo padrão de  $Cu/Cu^{2+}$  obtemos

$$E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = \phi_{Cu} - \phi_{Pt} \quad (3.15)$$

e encontramos o valor de +0,34V. O sinal do valor depende de como ligamos o nosso sensor nos pólos. Mas se identificarmos que a platina está positivamente carregada, saberemos que o eletrodo padrão  $Cu/Cu^{2+}$  tem um potencial 0,34V abaixo do EPH. É estipulado que o valor do potencial do EPH é  $E_{Pt/H_2}^0 = 0$ , logo o valor do eletrodopadrão  $Cu/Cu^{2+}$  é  $E_{Cu/Cu^{2+}}^0 = -0,34V$ .

E assim se usarmos a equação de Nerst 3.13 podemos encontrar o potencial para células com quaisquer valores de atividades.

### 3.3 Eletrólito

O eletrólito é composto por moléculas de água, moléculas de água dissociada,  $H^+$  e  $OH^-$  e as moléculas e íons das espécies químicas dissolvidas. Íon é uma átomo ou molécula que perdeu ou ganhou elétrons, ou seja, possui carga elétrica desbalanceada. Os íon com cargas negativas são chamados ânions e os íon com cargas positivas são chamados cátions.

São os íons que conduzem a eletricidade dentro do eletrólito. O transporte de carga e de massa são feitos pela movimentação de íons e de partículas neutras dentro da solução e podem acontecer por 3 formas: difusão, convecção e migração.

Difusão é o movimento de partículas causados por um gradiente de concentração ou de potencial químico. Como a reação acontece apenas na interface entre os eletrodos e a solução, aparece uma diferença na concentração dos reagentes próximos da interface e em região bulk. Essa dinâmica obedece a primeira Lei de Fick

$$\vec{j} = -D \frac{\partial C}{\partial \vec{r}} \quad (3.16)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão,  $\vec{j}$  é o fluxo de espécies químicas que acessam a superfície do eletrodo e  $C$  é a concentração da espécie química.

Outro comportamento previsto é a variação da concentração em relação ao tempo. Essa variação obedece a equação diferencial da difusão e segue a segunda Lei de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (3.17)$$

Estudos em mobilidade iônica entre a relação da condutividade elétrica  $\sigma$  do eletrólito e a constante de difusão  $D$ , encontrou-se uma relação chamada de Equação de Nernst-Einstein [4]:

$$D_j = \frac{\sigma k_B T}{C z^2 e^2} \quad (3.18)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta e  $C$  a concentração.

A convecção é o movimento das partículas devido a agitação por força externa, movimentos causados por gradientes de densidade em reações exotérmicas ou outros aquecimentos e movimentos causado por arraste de bolhas de gás.

A Migração ou eletroforese é o movimento de partículas carregadas devido a uma diferença de potencial elétrico. Uma análise fenomenológica pode nos ajudar a simplificar o comportamento.

É possível medir a resistência  $R$  de uma camada do eletrólito usando a relação

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.19)$$

onde  $A$  é a área da seção transversal,  $\rho$  é a resistividade do material e  $l$  é o comprimento da região analisada da solução. Fazendo essas medidas constatou-se que a resistividade do material varia linearmente com a concentração. Usando a condutividade elétrica no lugar da resistividade  $\sigma = \frac{1}{\rho}$  temos

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C}, \quad (3.20)$$

onde  $\Lambda$  é a condutividade elétrica molar. Outro conceito importante para a condutância eletrolítica é o número de transporte. Considerando  $\Lambda = \sum_i \lambda_i$  e  $\lambda_i$  a condutividade elétrica molar do íon  $i$ , o número de transporte  $t$  da espécie  $i$  é definida na relação

$$\lambda_i = t_i \Lambda \quad (3.21)$$

Existe uma relação que considera a difusão, a migração e a convecção, todas em uma equação

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left[ D \vec{\nabla} C - \vec{u} C + \frac{D z e}{k_B T} C \left( \vec{\nabla} \phi + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) \right] \quad (3.22)$$

conhecida como equação de Nernst-Planck [5] em que  $\vec{u}$  é a velocidade do fluido,  $z$  a valência do íon,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $e$  é a carga do elétron e  $\vec{A}$  é o potencial magnético.

### 3.4 Interface do Eletrodo com o Eletrólito

Primeiramente vamos considerar uma célula eletroquímica em equilíbrio. Não há passagem de corrente elétrica e nem reações eletroquímicas. Nesse regime percebe-se que os íons que estão no interior da solução são governados por forças isotrópicas enquanto os íons que estão próximos da superfície enfrentam uma diferença de forças elétricas causadas pelo eletrodo, de um lado, e de outros íons, do outro. Essa anisotropia de força gerada por um pequeno campo elétrico atraindo ou repelindo espécies químicas na interface.

Por exemplo, a aproximação de um ânion sobre o eletrodo de metal cria cargas induzidas que atraem o ânion. Possivelmente um dipolo como uma molécula de água também pode ficar adsorvida na superfície. Esse sistema tem como equivalente elétrico um capacitor.

Esse fenômeno é chamado de dupla camada elétrica. De um lado existe uma camada de metal polarizado e do outro íons e dipolos adsorvidos. Existem vários modelos para explicar a dupla camada mas para esse trabalho é preciso apenas chamar a atenção a alguns tópicos.

- A dupla camada sempre se forma na interface de duas fases.
- Para uma interface eletrodo/solução existe uma camada de alguns angströms onde as forças são anisotrópicas.
- Existe uma diferença de potencial entre o eletrodo e a solução bulk.
- O potencial é devido a uma camada de íons e dipolos adsorvida podendo ter partículas presas entre eles.

Considerando agora que o sistema não está em equilíbrio, a passagem de corrente elétrica indica que de alguma maneira existe transferência de carga na interface.

Para que o sistema esteja fora do equilíbrio é preciso ter pelo menos dois eletrodos com potenciais de equilíbrio diferentes imersos na solução e ainda, eles devem estar conectados através de um condutor.

Uma observação que deve ser feita é que o potencial dos eletrodos são diferentes dos potenciais quando estão no equilíbrio. O deslocamento do potencial é proporcional à corrente elétrica que atravessa o sistema. Essa variação em relação ao equilíbrio é chamado de polarização eletroquímica.

A polarização eletroquímica pode acontecer de 3 formas:

1. Polarização por ativação: Essa polarização se caracteriza pela lenta transferência de elétrons entre o íon próximo a superfície e o eletrodo. Essas transferências são feitas por características quânticas de tunelamento devido a níveis de Fermi diferentes. Se a probabilidade de tunelar é baixa, a velocidade de transferência de carga não é suficientemente rápida para deixar o sistema em equilíbrio.
2. Polarização por transporte de massa: Se a corrente for muito alta ou a concentração de íons for muito baixa, haverá um esgotamento de reagentes na interface. A velocidade de chegada dos íons à região reacional é a determinante para a dinâmica do sistema.

3. Polarização por queda ôhmica: No deslocamento dos íons durante a reação, eles acabam se concentrando em regiões diferentes da célula criando um campo que diminui o potencial de processos espontâneos e acaba aumentando o potencial em processos não-espontâneos. O eletrólito apresenta uma resistência à passagem de corrente, deslocando o potencial do eletrodo do seu valor de equilíbrio.

Basicamente o controle de reações eletródicas pode ser feito através de controle do potencial aplicado, chamado de sobretensão. A partir daí, usar a equação 1.1 das Leis de Faraday e determinar um rendimento para o sistema.

# Capítulo 4

## Modelagem

A elaboração do modelo foi a etapa crucial desse trabalho. O modelo foi desenvolvido em linguagem de programação C em ambiente Linux.

Várias etapas da evolução do modelo serão omitidas porque foram suposições falhas porém valiosas para encontrar um caminho aceitável.

Para o início da idealização do modelo descartou-se processos galvânicos como a Fostatização e a Oxidação Negra, apresentados na seção 2.2, por não usarem corrente elétrica.

Tentou-se banho de cromo que se mostrou muito instável devido a magnitude de valores. Os banhos de Zinco, Cobre, Níquel e Cádmiu apresentaram dificuldades de encontrar valores na literatura. Optou-se então por um processo fictício de Na em solução de NaCl. As variáveis das condições desse processo são facilmente encontradas mas as reações não ocorrem em um sistema real, havendo a formação de gás cloro e não sódio metálico como era considerado.

Cabe destacar que por um bom tempo tentou-se reproduzir resultados da literatura em um ambiente bidimensional até encontrar-se a nota de rodapé da página 69 de [6]:

*"Nem toda carga de um disco condutor vai para o perímetro e nem a carga de uma agulha condutora vai para as pontas."*

Para criar o ambiente, se discretizou o espaço em células de tamanho iguais com quantidades iguais em cada dimensão formando um cubo.

Para cada célula se designou valores que correspondessem às variáveis consideradas do sistema.

### 4.1 Simplificações

Para se criar um ambiente propício a aparições de efeitos encontrados em literatura, foram colocados os ânodos em somente duas faces opostas do cubo. Essa conformação é usada em tanques de galvanoplastia segundo [2].

O cátion, aqui denominado objeto, pode assumir formatos variados dependendo do que se deseja testar. Foi usado basicamente modificações de um cilindro.

Apesar de uma célula eletrolítica sempre apresentar polarização por queda ôhmica segundo [1], assumiu-se que o eletrólito é neutro.

É possível encontrar a configuração de campo elétrico procurando primeiro o potencial elétrico de cada célula. Para isso se deve resolver a equação de Poisson [6]:

$$\vec{\nabla}^2 V = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho \quad (4.1)$$

Sabemos que no interior de um condutor o potencial é constante e que a solução eletrolítica não tem carga. Precisamos então resolver a equação de Laplace na região líquida

$$\vec{\nabla}^2 V = 0 \quad (4.2)$$

E para isso foi usado uma adaptação do método da relaxação apresentado em [6] e [7].

Basicamente esse método consiste em encontrar a solução estacionária do problema tomando as médias de valores interiores mantendo as condições de contorno que podem ser com valores fixos, condições de Dirichlet, ou com a derivada fixa, condições de Neumann. Para essa simulação foi necessário condições de contorno mistas.

De posse de toda a variação de diferença de potencial elétrico se aplicou a Lei de Ôhm:

$$\vec{J} = \sigma (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (4.3)$$

onde  $\vec{J}$  é a densidade superficial de corrente elétrica,  $v$  é a velocidade das cargas, que é desprezível e  $\vec{B} = 0$  é o campo magnético, temos

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (4.4)$$

O campo elétrico é encontrado como

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V \quad (4.5)$$

Usando 3.20, 4.4 e 4.5 temos

$$\vec{J} = -\Lambda C \vec{\nabla} V \quad (4.6)$$

Assim temos a corrente elétrica superficial em função da concentração do soluto e da condutividade elétrica molar. Para esse sistema foi considerada uma difusão instantânea e o interior da solução é um reservatório de soluto. Logo podemos determinar um valor fixo para a concentração  $C$ .

Usando a equação ?? temos

$$dm = \frac{\vec{J} \cdot \vec{A} dt E_q}{F} \quad (4.7)$$

Para essa simulação não existe polarização por queda ôhmica, logo a eficiência da reação é 100%.

Para que haja esse depósito, a massa presente na solução é consumida. Com isso, através de uma relação estequiométrica é possível avaliar a queda na concentração do soluto na superfície.

Para considerar uma difusão na interface, foi usada 3.16 e 3.18 para determinar o fluxo  $\vec{j}$  de massa que passa para a região de superfície.

A última variável a ser incluída no modelo foi a formação da dupla camada. Apesar do sistema não estar em equilíbrio existe uma pequena impedância por igual em toda a interface que depende apenas da concentração do soluto.

## 4.2 Modelagem da massa específica

Afim de obter-se resultados satisfatório, adicionou-se ao modelo uma dependência da massa específica ou densidade de depósito  $d$  a densidade corrente  $\vec{J}$ . Primeiramente usou-se uma dependência linear que não se mostrou satisfatória. Em seguida usou-se uma dependência da forma

$$d = f(\vec{J}) \quad (4.8)$$

onde  $f$  será mostrado a seguir.

## 4.3 Simulações

As primeiras simulações não se mostraram frutíferas e então abandonou-se tentar representar uma reação química real. Para que efeitos aparecessem dentro do período de simulação foi arbitrado um valor para a concentração. Em seguida, foi escolhido um valor para a condutividade molar  $\Lambda$  para que resultasse uma condutividade elétrica  $\sigma$  unitária.

O valor do consumo estequiométrico da solução também foi escolhido para causar uma pequena variação da concentração na superfície. Foi escolhido também um valor bem baixo para a voltagem da dupla camada elétrica para que ela crie efeitos apenas em regiões crítica da ordem de um centésimo da diferença de potencial típica no sistema.

Para as simulações, criou-se um ambiente cúbico com 60 células de lado. Os ânodos foram colocados nas faces  $x = 1$  e  $x = 60$  com uma célula de espessura.

A forma escolhida para a função  $f(\vec{J})$  e que apresentou um bom comportamento é a seguinte:

$$f(\vec{J}) = \begin{cases} 1,5 + 325\vec{J}; & 0 \leq \vec{J} \leq 0,26 \\ 184 - 320\vec{J}; & 0,26 < \vec{J} \leq 0,4 \\ 1; & \vec{J} > 0,4 \end{cases} \quad (4.9)$$

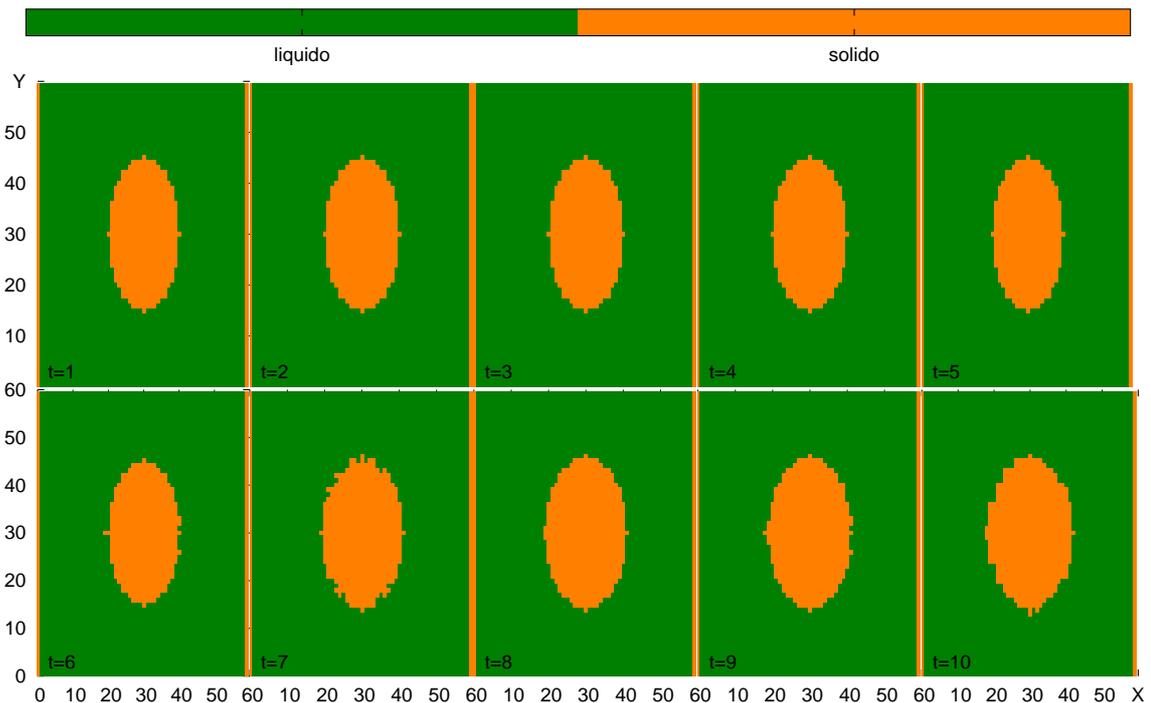


Figura 4.1: Evolução da fase sólida com cilindro elíptico maciço em  $z=30$ .

Ela tem um um máximo que causa redução no crescimento até esse ponto. E depois do máximo o crescimento é facilitado com a diminuição da densidade de depósito. Próximo da superfície adicionou-se um termo aleatório que causava o aparecimento de formas fractais de ADL, Agregação por difusão limitada, outro efeito natural reproduzido por esse modelo mas que para obtermos resultados para analisar o controle, criou-se situações em que esse efeito não aparece mais.

Primeiramente criou-se uma peça cilíndrica elíptica maciça com 45 células de altura no centro do ambiente e raios de 10 células na direção  $x$  e 15 células na direção  $y$ .

Nas simulações usou-se 10 passos de tempo do tamanho de 0,1 segundo e células do tamanho de 0,1cm.

Foi usado um computador com 2GB de memória RAM e um processador Intel ATOM N450. Cada execução demorava cerca de 40min de processamento.

Para analisar as primeiras imagens escolheu-se o plano que corta o cilindro elíptico bem no centro na altura  $z = 30$ . Observando a fase sólida, é possível ver um crescimento lento da peça figura 4.1.

Fica mais claro se observado a quantidade de massa depositada na figura 4.2.

É interessante ver como se distribui o potencial na figura 4.3. Nesse plano temos que analisar a imagem do ponto de vista da equação 4.4, regiões que mudam de cor em um segmento menor possuem densidade de corrente maior.

Outra análise que pode ser feita é o consumo do soluto na superfície figura 4.4.

Em regiões de arestas e pontas, o objeto deve apresentar uma diferença de potencial

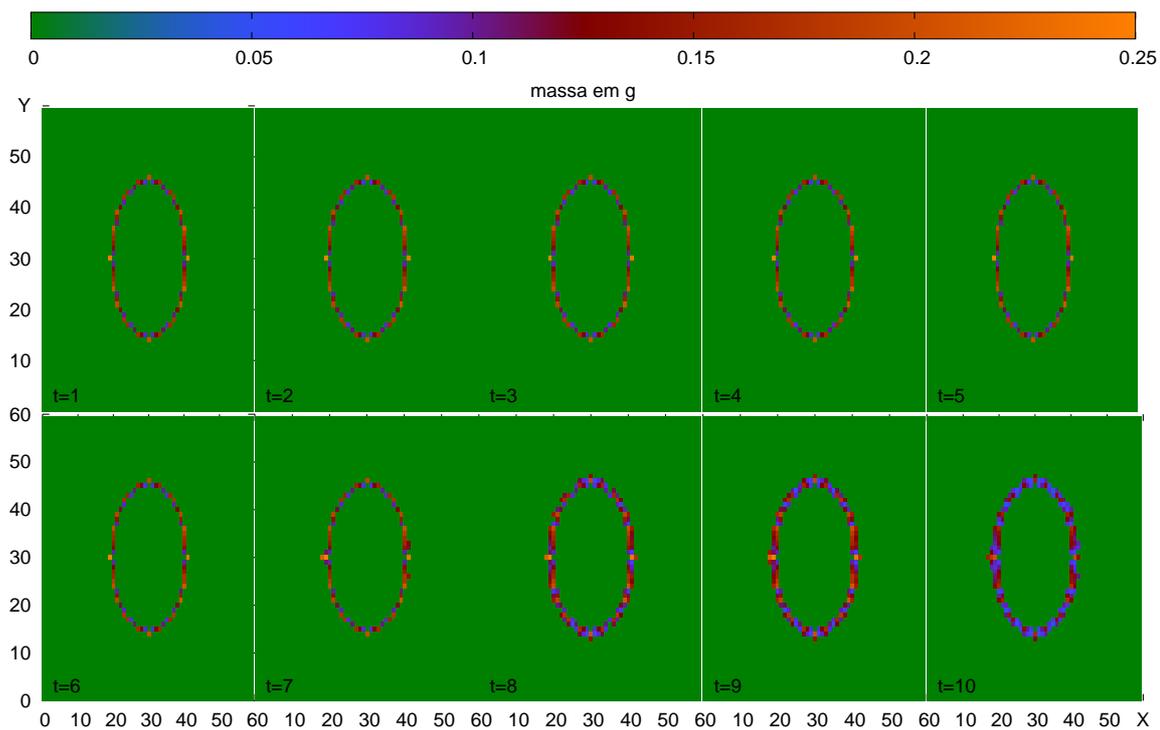


Figura 4.2: Evolução da quantidade de massa em cilindro elíptico maciço em  $z=30$ .

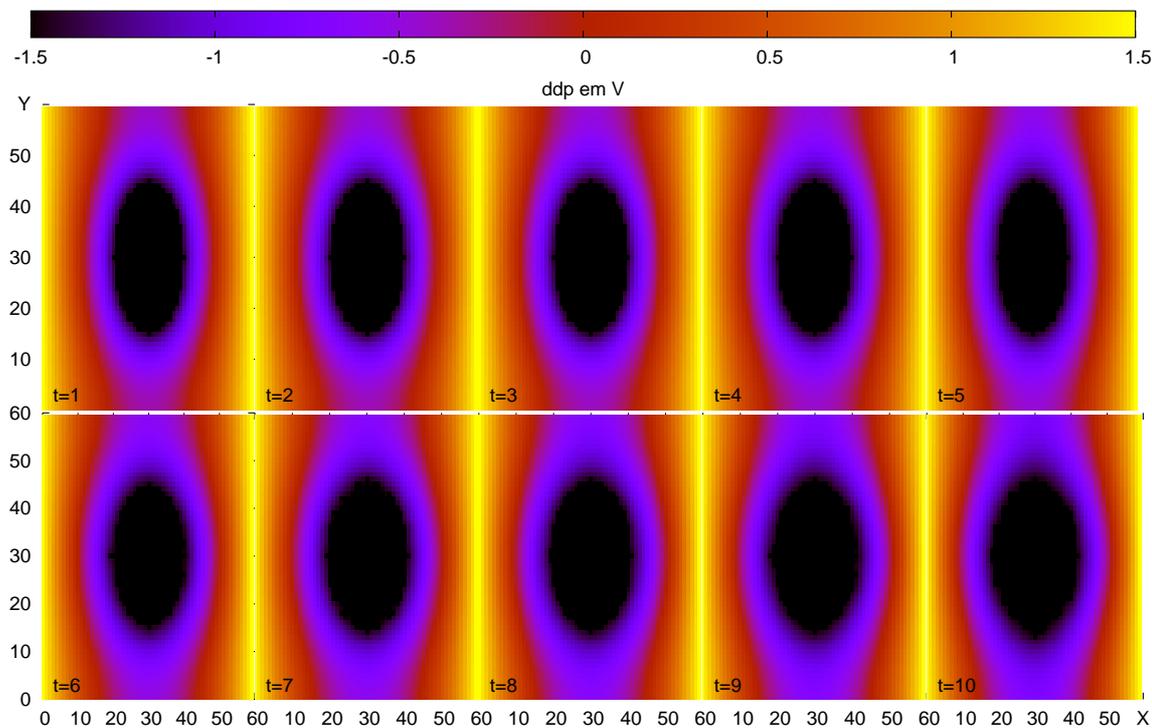


Figura 4.3: Evolução da ddp em cilindro elíptico maciço em  $z=30$ .

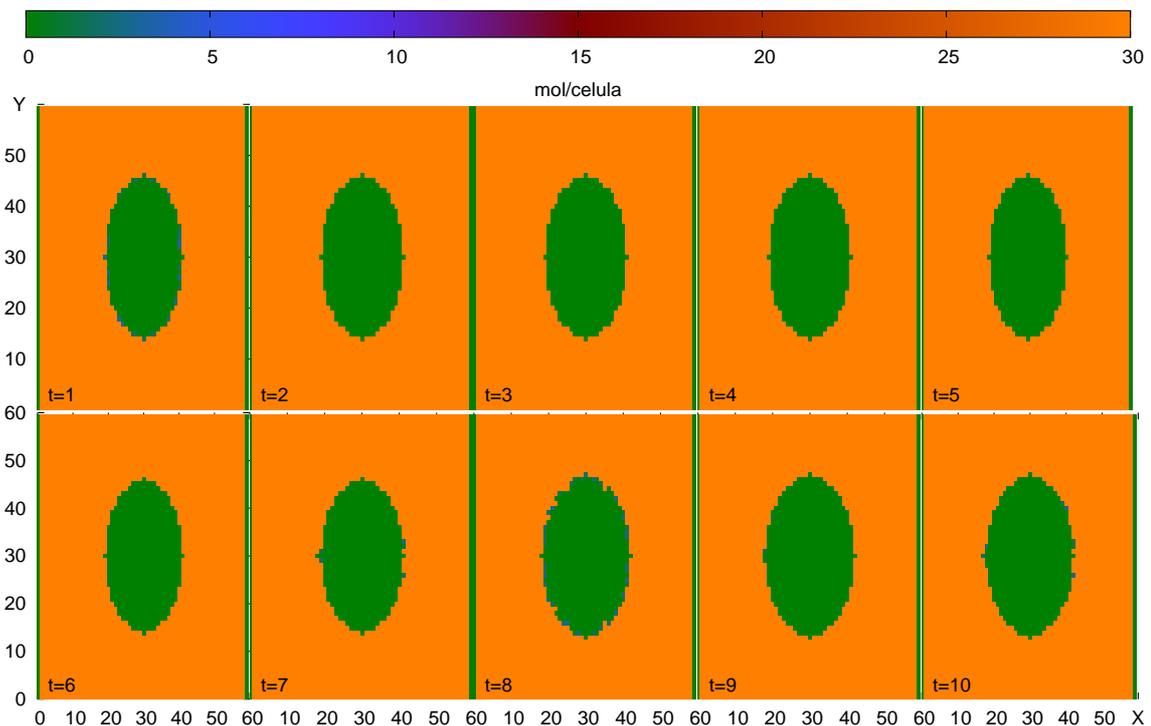


Figura 4.4: Evolução da quantidade de massa em cilindro elíptico maciço em  $z=30$ .

maior que nas outras regiões e, para testar a presença desse efeito, a figura 4.5 mostra a fase sólida no plano  $z = 14$ . Esse é o primeiro plano logo abaixo do objeto que nesse caso ainda é o cilindro elíptico.

Notóriamente o depósito cresceu mais do que no centro, reproduzindo assim efeitos conhecidos nas literaturas.

A distribuição de potencial no plano  $z = 14$  evolue sem grandes mudanças (figura 4.6) se comparada com a imagem no plano  $z = 30$ .

Para um próximo teste do simulador acrescentou-se um furo elíptico no objeto o tornando assemelhada a um cano e se comparou a massa eletrolisada no centro, em  $z = 30$  figura 4.7 e abaixo da borda, figura 4.9, em  $z = 14$ .

Novamente a diferença de crescimento é facilmente notada, mas uma observação interessante aconteceu. Olhamos primeiro para a figura 4.9 da fase sólida e descobrimos que há depósito no interior do cilindro oco mas na figura 4.7 não há depósito no interior no centro, efeito descrito como problema no banho de cromo na seção 2.3.

Podemos ver na figura 4.8 que no interior da peça o potencial é praticamente constante.

Fato que não se repete na figura 4.10.

Com o intuito de gerar acesso ao interior do objeto, criou-se outras simulações com um objeto que agora possui um corte transversal em  $x = 25$ .

Como esse objeto possui uma maior irregularidade, era esperado um depósito acentuado nas arestas convexas, mas, devido ao corte expor a parte interior do objeto, o depósito aparece agora no centro da peça também como visto na figura 4.11 e no plano logo acima da borda

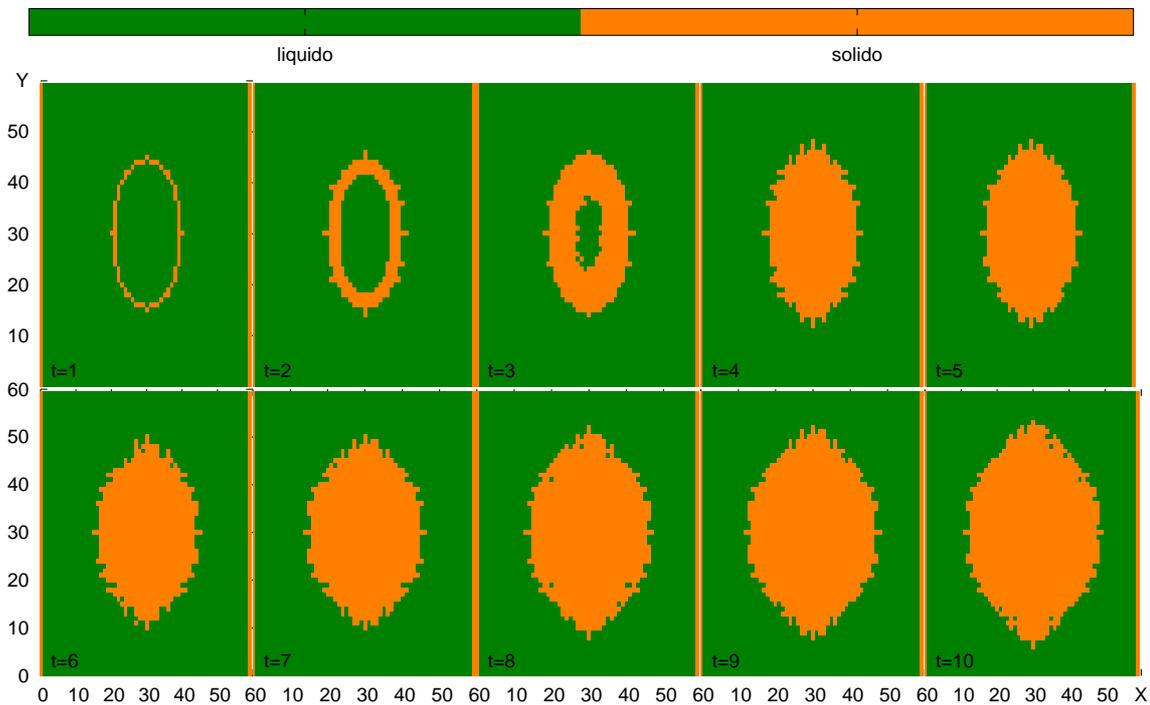


Figura 4.5: Evolução da fase sólida em cilindro elíptico maciço em  $z=14$ .

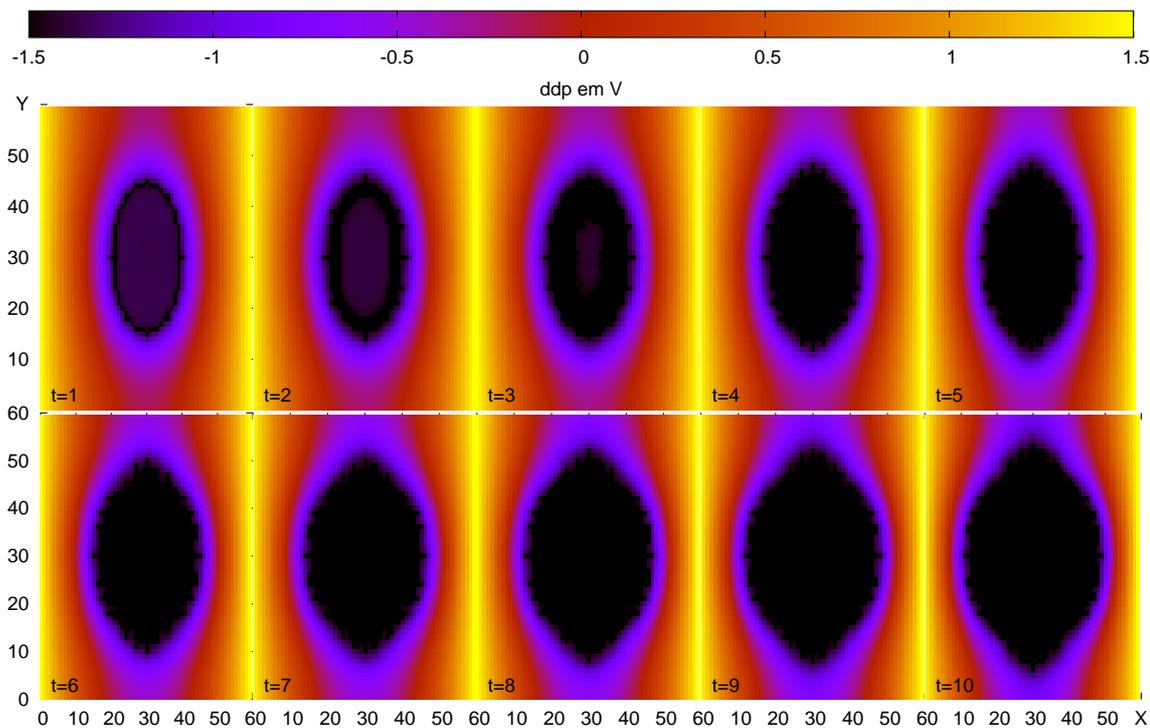


Figura 4.6: Evolução da ddp em cilindro elíptico maciço em  $z=14$ .

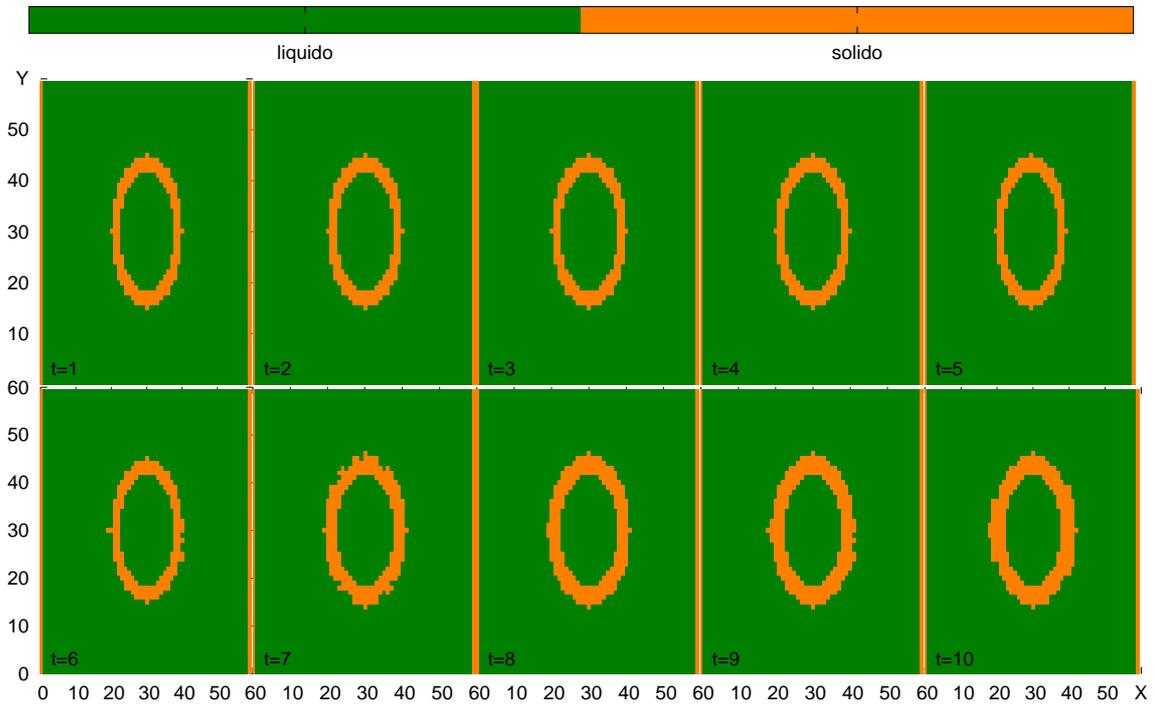


Figura 4.7: Evolução da fase sólida em cilindro elíptico oco em  $z=30$ .

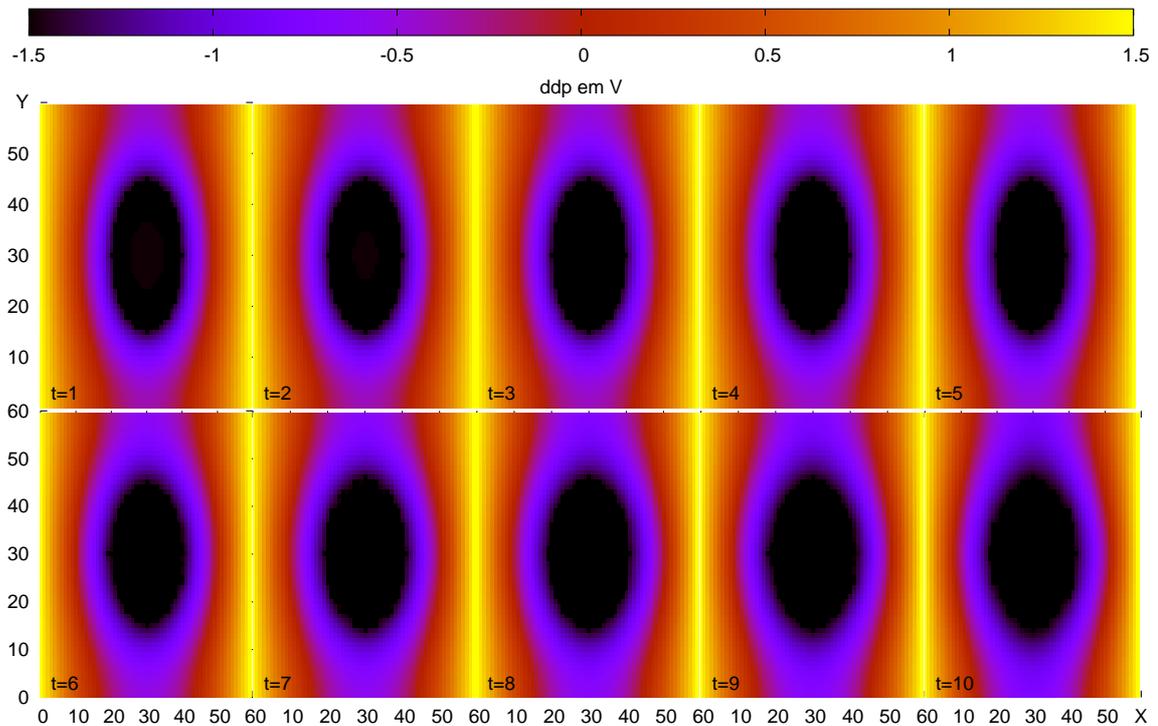


Figura 4.8: Evolução da ddp em cilindro elíptico oco em  $z=30$ .

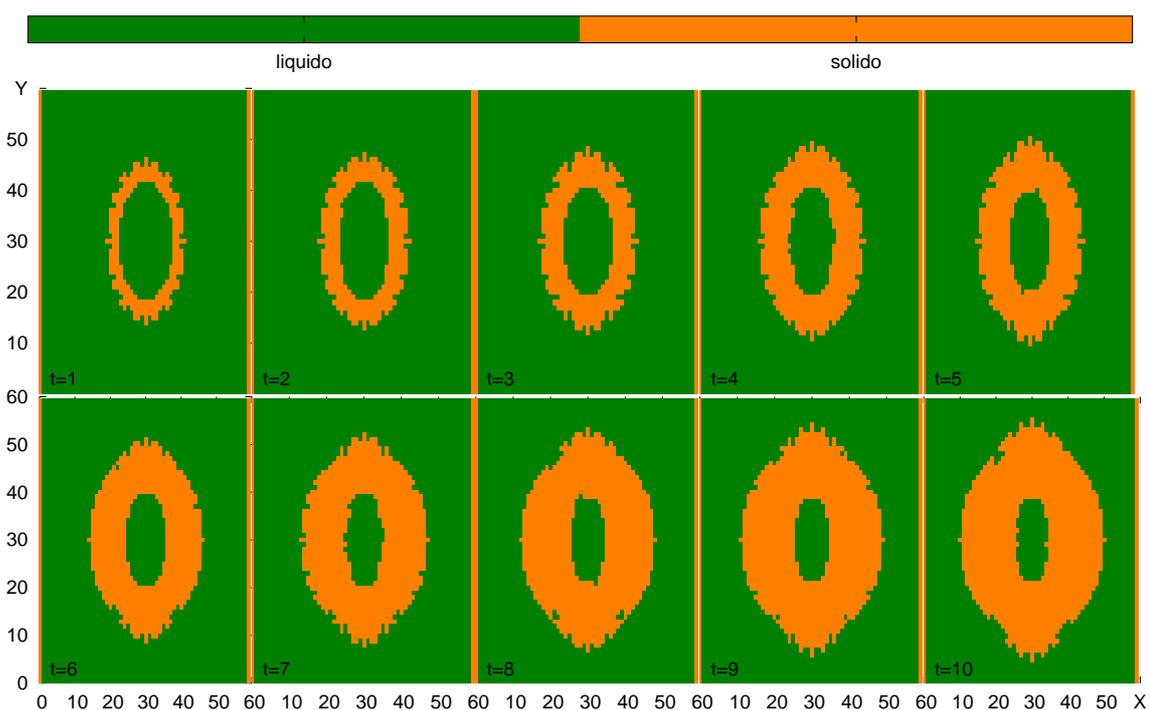


Figura 4.9: Evolução da fase sólida em cilindro elíptico oco em  $z=14$ .

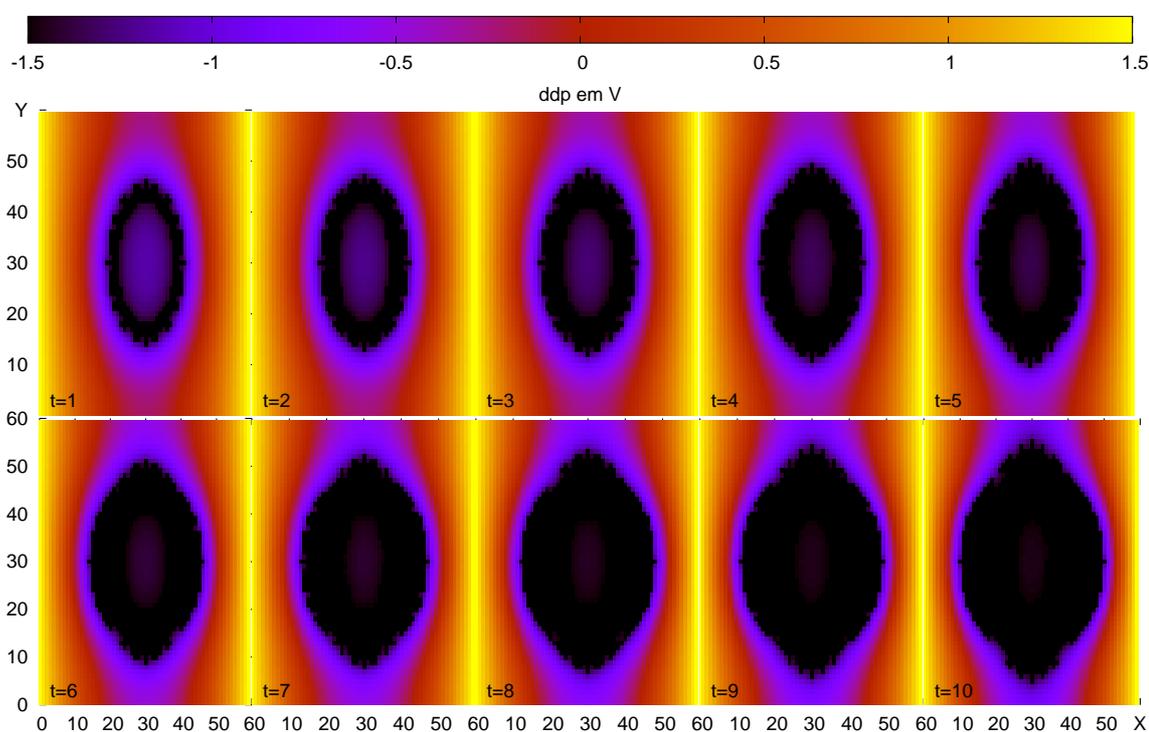


Figura 4.10: Evolução da ddp em cilindro elíptico oco em  $z=14$ .

também, figura 4.13.

Dessa forma ficou-se satisfeito com o simulador e passou-se a testar o controle no transporte de cargas.

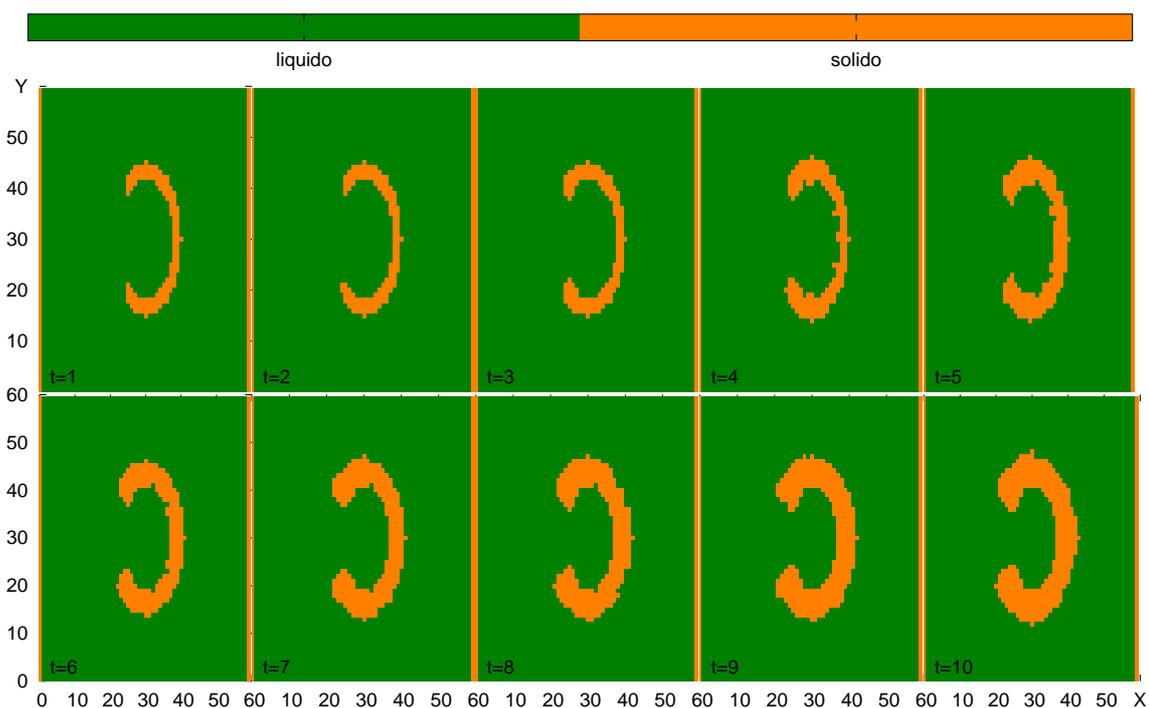


Figura 4.11: Evolução da fase sólida em cilindro cortado em  $z=30$ .

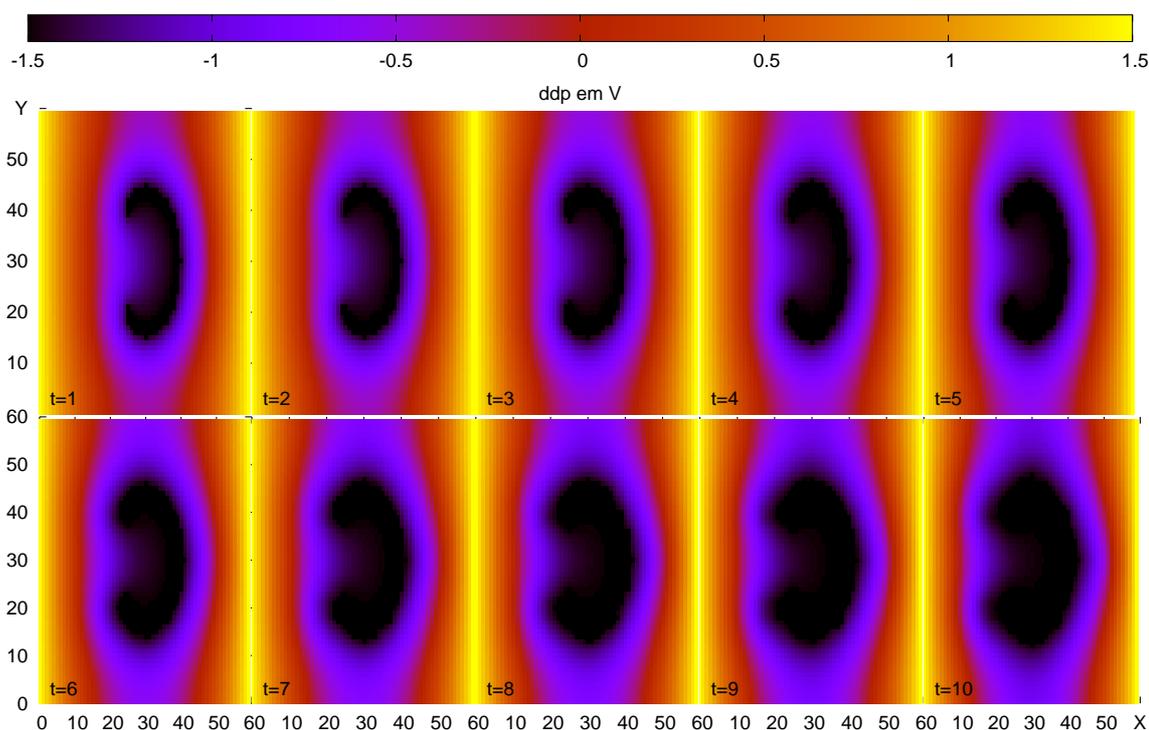


Figura 4.12: Evolução da ddp em cilindro elíptico cortado em  $z=30$ .

#### 4.4 Proposta de controle de transferencia de cargas elétricas

A idéia desse controle é, ao invés de termos dois ânodos fixos em um potencial elétrico, termos ânodos capazes de se dividir em uma matriz de ânodos e modificar o potencial entre si.

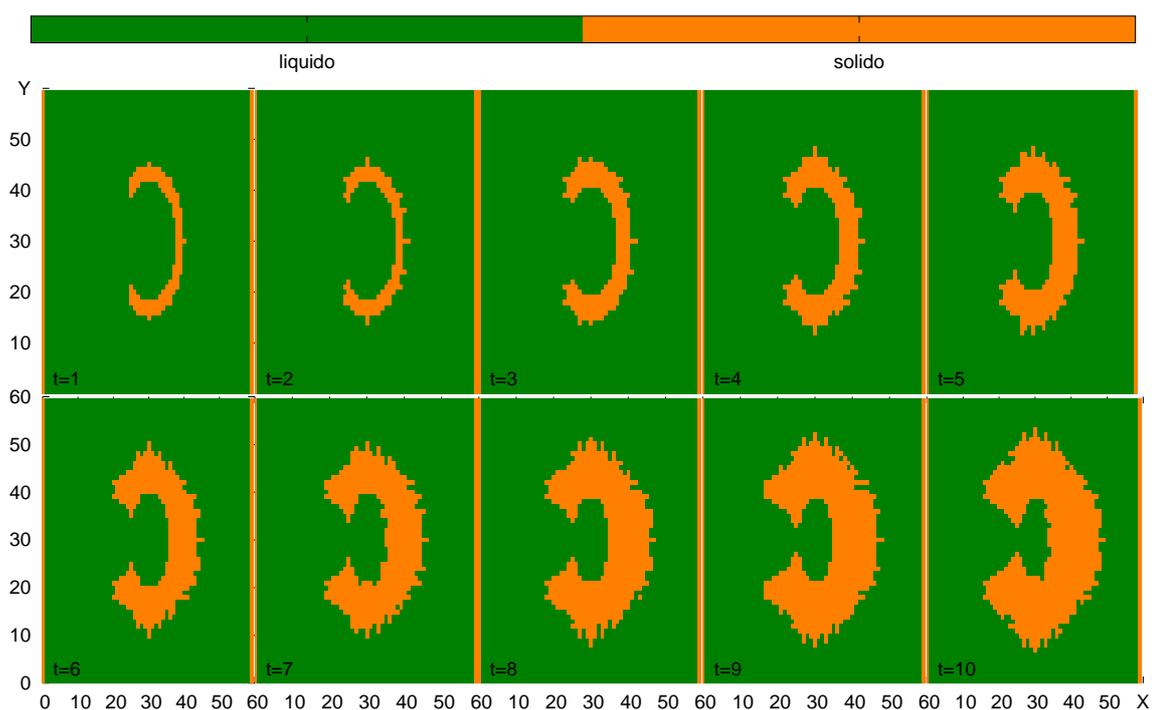


Figura 4.13: Evolução da ddp em cilindro elíptico cortado em  $z=14$ .

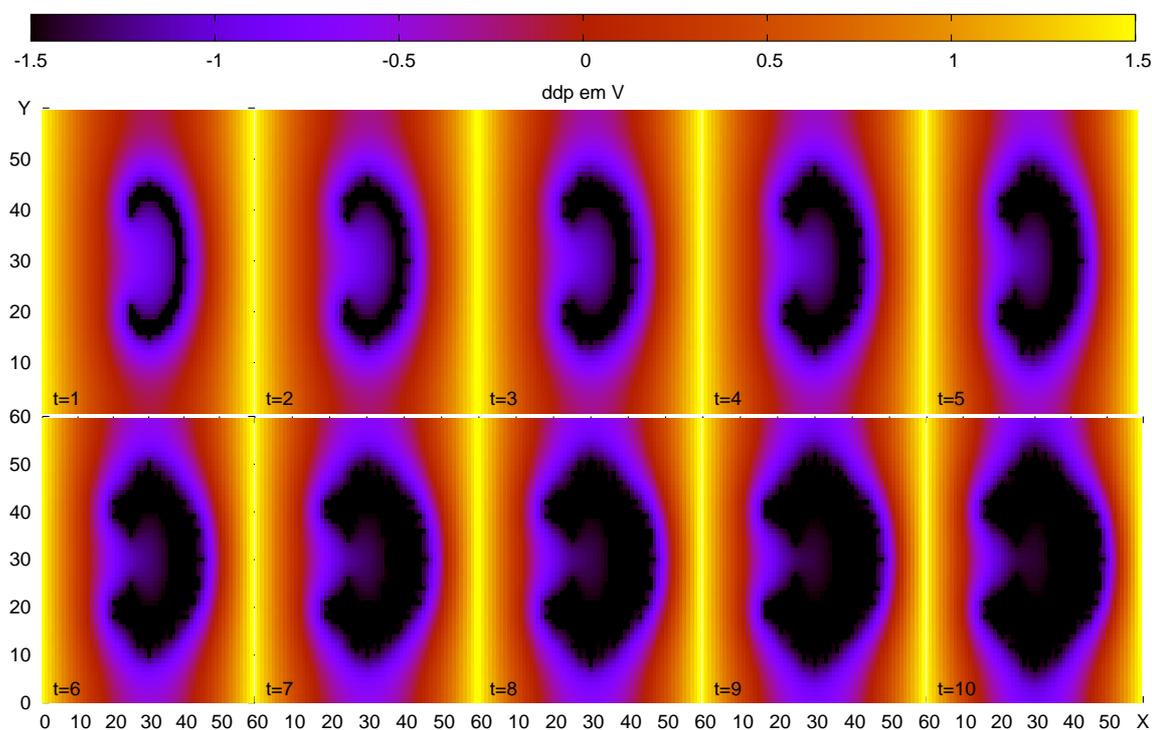


Figura 4.14: Evolução da ddp em cilindro elíptico cortado em  $z=14$ .

Seria como se cada ânodo fosse uma rede de ânodos independentes que modificasse o potencial para tentar regular o potencial no interior da célula eletroquímica.

Um parâmetro necessário para não desviarmos a dinâmica do sistema e continuarmos

usando a equação ??, é manter a corrente elétrica global constante.

Então, para o controle usamos 4.6 e consideramos  $\Lambda C = constante$ . Fazemos uma soma de  $\vec{\nabla}V$  de cada célula do ânodo.

$$\Theta = \sum_j \vec{\nabla}V_j \quad (4.10)$$

Em seguida tomamos a média

$$M = \frac{\Theta}{\sum_i i} \quad (4.11)$$

e aplicamos uma modificação para o novo valor do potencial em que tenhamos

$$V_{novo} = \gamma(M - V_{velho}) \quad (4.12)$$

onde  $\gamma$  é um parâmetro de magnitude e com isso tentaremos diminuir a corrente em regiões de densidade de corrente alta.

# Capítulo 5

## Simulações e Resultados

O primeiro teste foi feito com o cilindro elíptico cortado porque é o que apresentou um maior grau de problemas de pontas e arestas. Conforme podemos ver na figura, o controle não foi capaz de regular o depósito no interior.

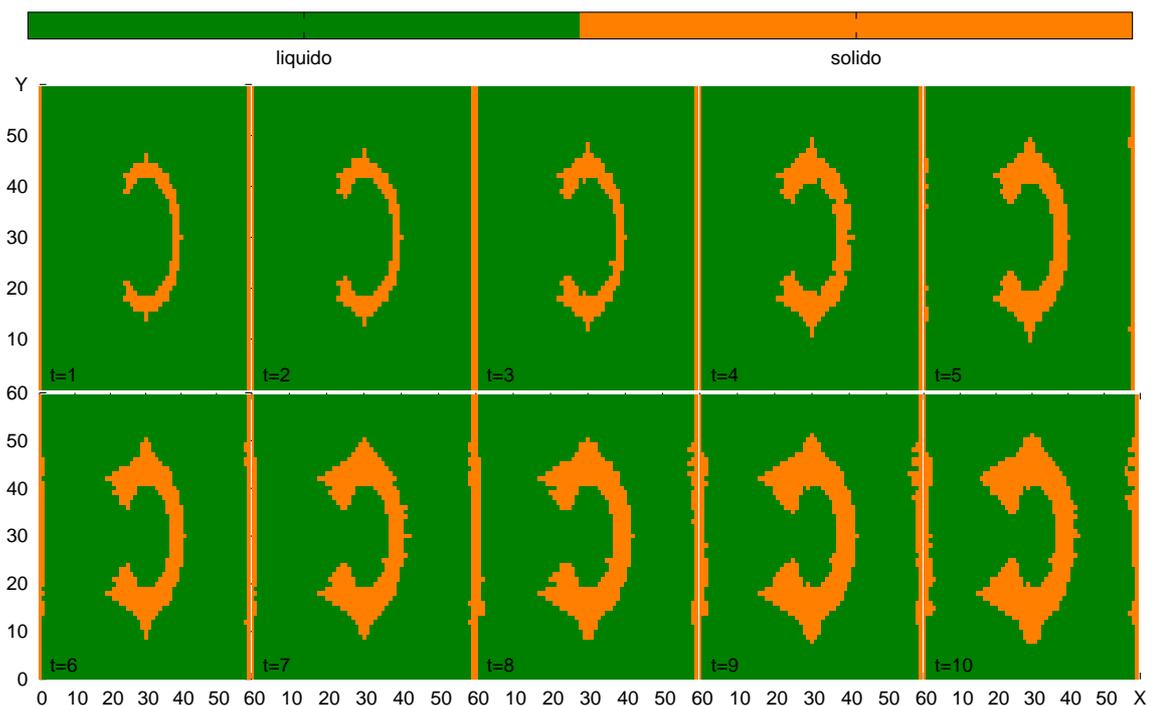


Figura 5.1: Evolução da fase sólida em cilindro elíptico cortado em  $z=30$ .

A figura 5.2 mostra a mudança no perfil do potencial.

Simulou-se também o controle com o cilindro elíptico oco.

E com o cilindro elíptico maciço.

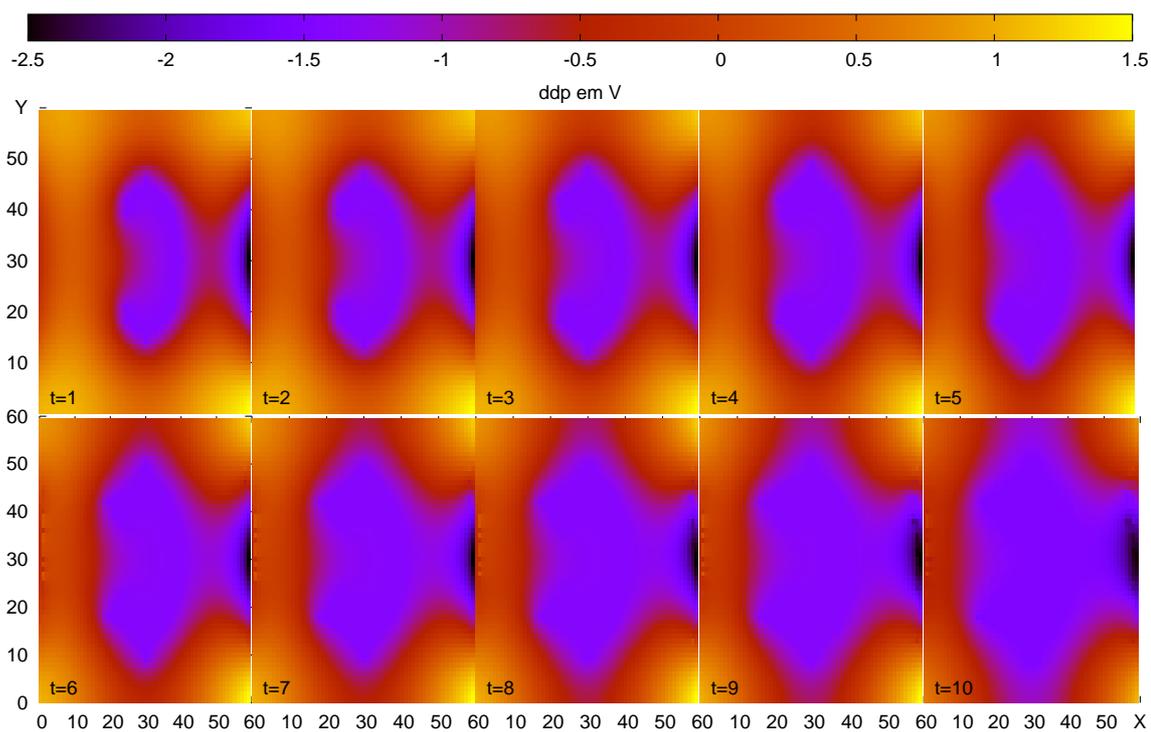


Figura 5.2: Evolução da ddp em cilindro elíptico cortado em  $z=30$ .

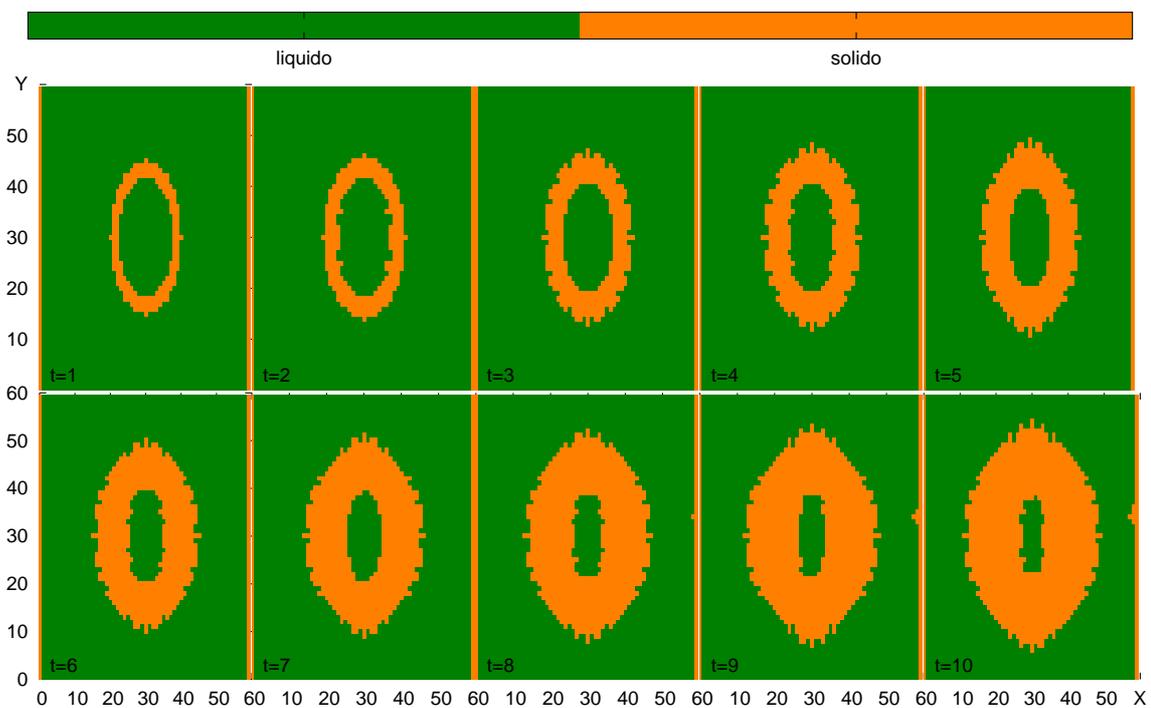


Figura 5.3: Evolução da fase sólida em cilindro elíptico oco em  $z=14$ .

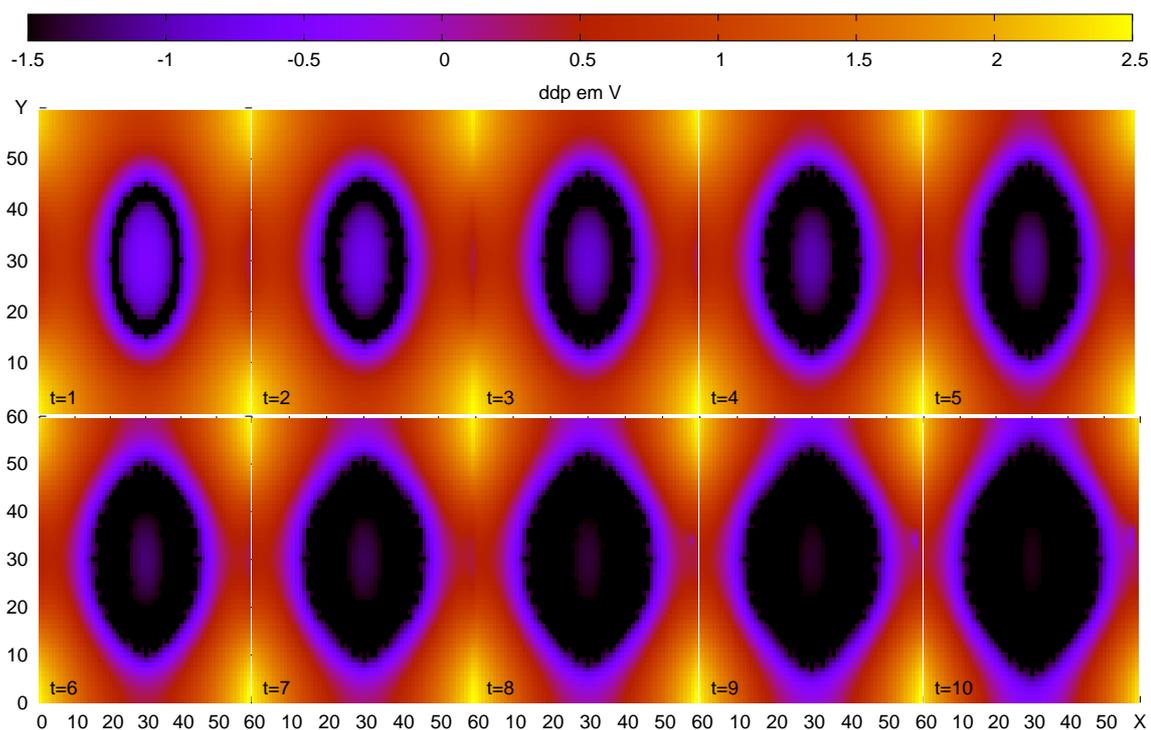


Figura 5.4: Evolução ddp em cilindro elíptico oco em  $z=14$ .

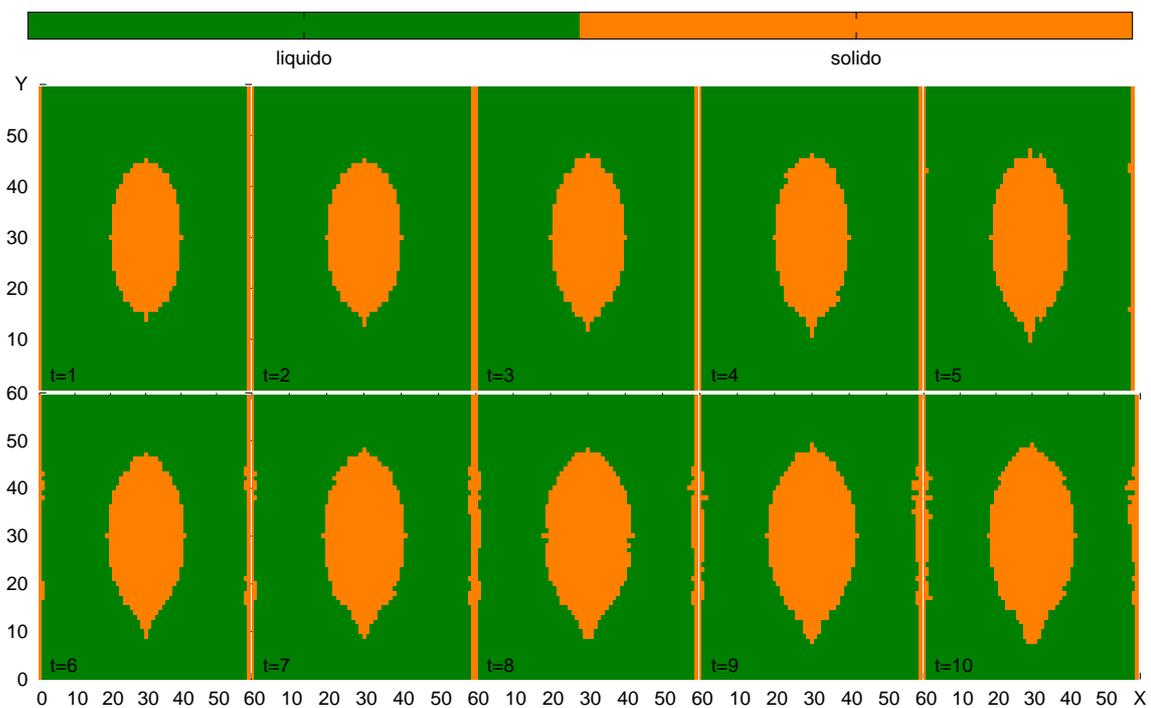


Figura 5.5: Evolução da fase sólida em cilindro elíptico oco em  $z=30$ .

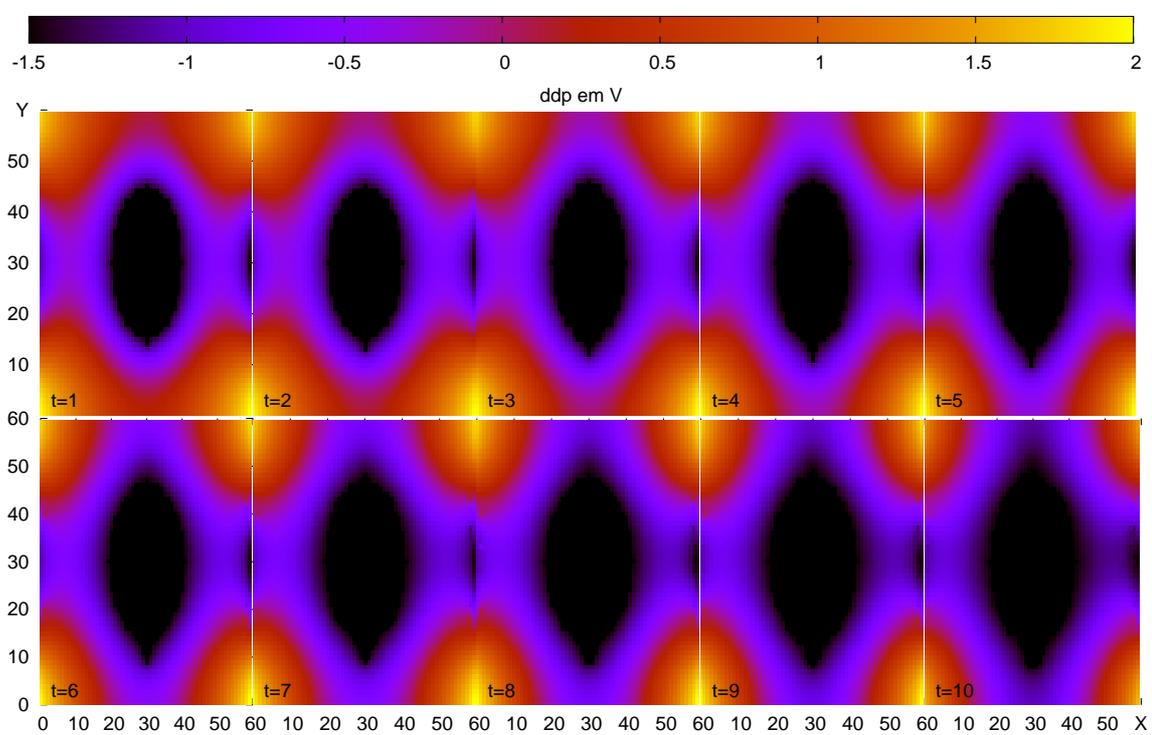


Figura 5.6: Evolução ddp em cilindro elíptico maciço em  $z=30$ .

# Capítulo 6

## Conclusões

A primeira conclusão é que o modelo se mostrou razoável apesar de tantas simplificações utilizadas. O modelo conseguiu reproduzir efeitos naturais usando um truque na função de densidade de massa que substitui o complexo comportamento de espécies químicas com afinidades e forças moleculares diferentes.

Já a proposta de controle não se demonstrou satisfatória. A distância do ânodo para a peça faz que essa a perceba como um multipolo. Essa limitação causa o crescimento do depósito apenas em relação a um potencial médio equivalente e não como um potencial que penetre para dentro da peça.

Além disso, dependendo da magnitude usada no controle, o ânodo se transforma em um cátodo realizando depósito que influiria no controle da rede de ânodos como visto na figura 5.1.

Mas é possível ver que ele é capaz de distorcer a formação do depósito se for usada uma peça simples visto na figura 5.5.

Devem existir saídas para resolver alguns dos problemas do controle mas será necessário incluir novas proposições e um modelo mais realista para que funcione satisfatoriamente.

# Referências Bibliográficas

- [1] GONZALEZ, E. A. T. R. *Eletroquímica princípios e aplicações*. São Paulo: ED. USP, 2005.
- [2] ESPINOSA, A. F. I. *Curso de galvanoplastia*. 9. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Tratamentos de Superfícies, 1995.
- [3] J.POYNER. *Eletroplating*. 3 Fleets Lane Poole Dorset: Special Interest Model Books Ltd., 2010.
- [4] H.W.SANDERS, R. G. C. *Electrode potentials*. Oxford New York: Oxford university Press, 2009.
- [5] PROBSTEIN, R. *Physicochemical hydrodynamics*. 1. ed. web: web, 1994.
- [6] GRIFFTHS, D. J. *Introduction to eletrodynamics*. 3. ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2011.
- [7] SCHERER, C. *Métodos computacionais da física*. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física Editora, 2010.