

# Aula 9

## FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIES PARTE 2: PROCESSOS EM ELETRODOS

### **META**

Apresentar os principais conceitos à físico-química de superfícies envolvidos nos processos de eletrodos. Entendimento da interface eletrodo-solução, fundamental para o entendimento do funcionamento dos catalisadores.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:

- compreender a interface eletrodo-solução, através do modelo de dupla camada elétrica, de Helmholtz e de Gouy-Chapman;
- compreender a equação de Butler-Volmer, proposta para modelar a velocidade de transferência de elétrons;
- entender os parâmetros relativos à voltametria cíclica;
- entender e aplicar o conceito de eletrólise, um processo muito importante na indústria.

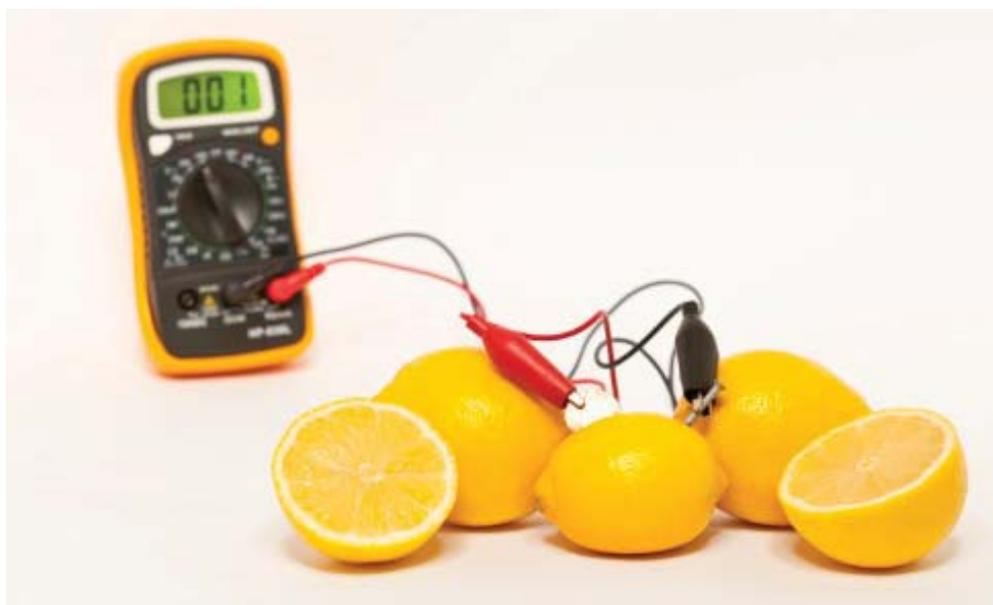
### **PRÉ-REQUISITOS**

Aula anterior, que é a primeira parte do assunto físico-química de superfícies;  
eletroquímica básica;  
conhecimentos básicos do cálculo diferencial e integral.

**Kleber Bergamaski**

### INTRODUÇÃO

Um tipo muito especial de superfície é aquela de um eletrodo em contato com um eletrólito. Estudos de processos sobre superfícies de eletrodos são de enorme importância em eletroquímica, gerando informação sobre a velocidade de transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroativa em solução. E ainda, são essenciais ao melhoramento de desempenho de baterias e células a combustível. O conhecimento detalhado dos fatores que determinam a velocidade de transferência de elétrons conduz a um melhor entendimento da produção de energia em baterias e da condução de elétrons em metais, semicondutores e dispositivos eletrônicos de tamanho nanométrico. De fato, as consequências econômicas de processos em eletrodos são quase incalculáveis. A maioria dos métodos modernos de geração de eletricidade são ineficientes e o desenvolvimento de células a combustível poderia aumentar a produção e desenvolvimento de energia, além da redução da geração de óxidos de nitrogênio poluentes. Atualmente se produz energia ineficientemente para fabricar produtos que por sua vez são suscetíveis a corrosão. Cada etapa dessa sequência dispendiosa poderia ser melhorada investigando-se mais a cinética dos processos eletroquímicos. Similarmente, as técnicas de eletrossíntese de compostos orgânicos e inorgânicos, onde um eletrodo é um componente ativo de um processo industrial, depende de um entendimento profundo da cinética dos processos ocorrendo nos eletrodos.



Bateria “de limão” é um dispositivo usado em experimentos propostos em alguns livros-texto. A bateria é feita inserindo dois objetos metálicos no limão, nesta imagem vê-se uma moeda e um prego. O cobre funciona como o eletrodo positivo.  
(Fonte: <http://www.gettyimages.com>)

## A INTERFACE ELETRODO-SOLUÇÃO

Considerando que a maioria da discussão precedente se baseou na interface gás-sólido, agora voltaremos a atenção para um condutor metálico imerso numa solução aquosa de íons. O modelo mais simples do limite entre as fases sólido e líquido é o de dupla camada elétrica, no qual consiste de uma camada de cargas positivas na superfície do eletrodo e uma camada de carga negativa na solução, próximo a primeira (ou vice versa). Este arranjo cria uma diferença de potencial, chamada de diferença de potencial Galvani, entre o volume do eletrodo e o volume da solução. Por simplicidade ao que se segue, identificaremos a diferença de potencial Galvani com aquele visto na Aula 7, onde o chamamos de potencial do eletrodo.

Podemos construir uma figura mais detalhada da interface especulando sobre o arranjo dos íons e dipolos elétricos na solução. No modelo de Helmholtz da interface, os íons solvatados arranjam-se eles próprios ao longo da superfície do eletrodo, mas são mantidos afastados dela por suas esferas de hidratação, como representado na Figura 1.

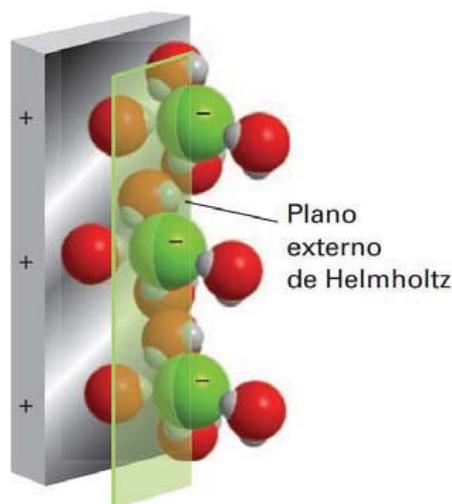


Figura 1: Em um modelo simples da interface eletrodo-solução existem dois planos rígidos de carga. Um é o plano externo de Helmholtz (PEH), que é devido aos íons com suas respectivas moléculas de solvatação, e o outro plano é a própria superfície do eletrodo.

A localização da camada de carga iônica, na qual é chamada de plano externo de Helmholtz (PEH), é identificada como o plano passando através dos íons solvatados. Neste modelo simples, o potencial elétrico muda linearmente dentro da camada limitada pela superfície do eletrodo de um lado e o PEH do outro lado. Em um refinamento deste modelo, os íons que escapam de suas moléculas de solvatação, tornam-se diretamente ligados a superfície do eletrodo através de ligações químicas e formam o plano interno de Helmholtz (PIH). O modelo de camada de Helmholtz ignora o efeito perturbador do movimento térmico, no qual tende a quebrar e dispersar o rígido plano externo de cargas. No modelo de Gouy-Chapman da dupla

camada difusa, o efeito desordenador do movimento térmico é levado em conta de forma muito semelhante aquele do modelo de Debye-Hückel descreve a atmosfera iônica de um íon, com a substituição do íon central do modelo de Debye-Hückel por um eletrodo plana, infinito (Figura 2).

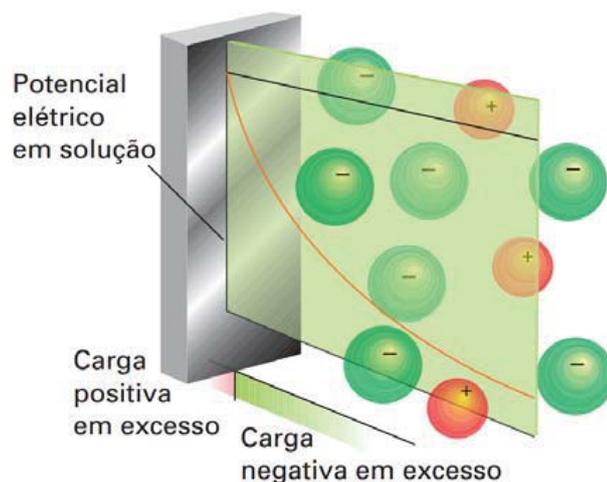


Figura 2: O modelo de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica trata a região externa como a atmosfera de contraíons. O gráfico do potencial elétrico em função da distância à superfície do eletrodo mostra o significado da dupla camada difusa.

## A VELOCIDADE DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

Vamos considerar uma reação no eletrodo na qual um íon é reduzido pela transferência de um único elétron na etapa determinante da velocidade. A última frase é importante: na deposição do cádmio, por exemplo, somente um elétron é transferido na etapa determinante da velocidade, ainda que a deposição global envolva a transferência de dois elétrons. A quantidade em que nós nos focamos é a densidade de corrente,  $j$ , a corrente elétrica que flui através de uma região do eletrodo dividida pela área daquela região. Uma análise do efeito da diferença de potencial Galvani no eletrodo sobre a densidade de corrente usando uma versão da teoria do estado de transição (cinética química) conduz a equação de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \} \quad 9.1$$

Onde  $f = F/RT$ , sendo  $F$  a constante de Faraday (a 298 K,  $f = 38,9 \text{ V}^{-1}$ ). A quantidade  $\eta$  é o sobrepotencial:

$$\eta = E - E^0 \quad 9.2$$

Onde  $E$  é o potencial do eletrodo no equilíbrio, quando não há fluxo líquido de corrente, e  $E'$  é o potencial do eletrodo quando a célula está fornecendo uma corrente. A grandeza  $\alpha$  é o coeficiente de transferência, e é uma indicação de onde se encontra o estado de transição, entre as formas oxidada ou reduzida da espécie eletroativa em solução. Se  $\alpha = 0$ , o estado de transição é parecido com o reagente,  $\alpha = 1$ , ele se parece com o produto. Valores típicos são próximos a 0,5. A grandeza  $j_0$  é a densidade de corrente de troca, que é igual as duas densidades de corrente, que têm sinais diferentes, e que por sua vez são iguais entre si em modulo quando o eletrodo está em equilíbrio. Como é usual em química, o equilíbrio é dinâmico, assim mesmo que não haja fluxo líquido de corrente no eletrodo, há um fluxo equivalente nas direções direta e contrária ao fluxo de elétrons. A Figura 3 mostra como a eq. 9.1 prediz como depende a densidade de corrente em função do sobrepotencial para diferentes valores de coeficiente de transferência.

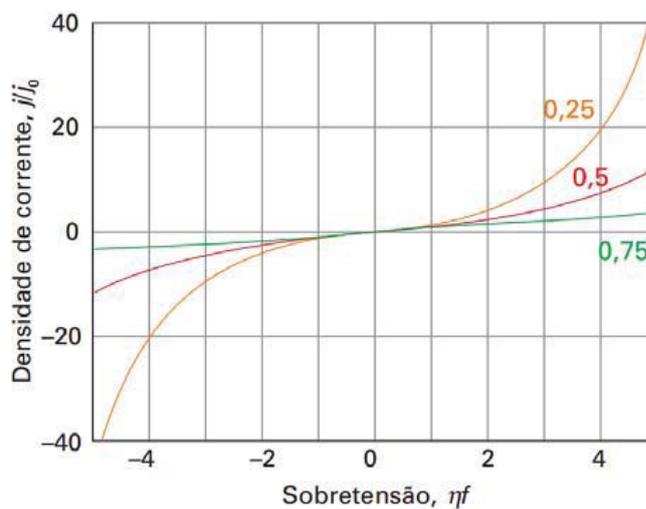


Figura 3: A dependência da densidade de corrente com o sobrepotencial (ou sobretensão) para diferentes valores do coeficiente de transferência.

Quando o sobrepotencial é tão pequeno que  $f\eta \ll 1$  (na prática,  $\eta$  é menor que aprox. 0,01 V), as exponenciais na eq. 9.1 podem ser expandidas usando  $e^x = 1 + x + \dots$  e  $e^{-x} = 1 - x + \dots$  para dar:

$$j = j_0 \{1 + (1 - \alpha) f\eta + \dots - (1 - \alpha f\eta + \dots)\} \approx j_0 f\eta \quad 9.3$$

Esta equação mostra que a densidade de corrente é proporcional ao sobrepotencial, assim a baixos sobrepotenciais a interface se comporta como um condutor que obedece a lei de Ohm, a qual diz que a corrente é proporcional a diferença de potencial.

Quando o sobrepotencial é grande e positivo (na prática,  $\eta \gg 0,12$  V), a segunda exponencial na eq. 9.1 é muito menor que a primeira e pode ser negligenciada. Por exemplo, se  $\eta = 0,2$  V e  $\alpha = 0,5$ ,  $e^{-\alpha f\eta} = 0,02$  con-

siderando que  $e^{(1-\alpha)f\eta} = 49$ . Então (ignorando os sinais, os quais indicam a direção da corrente)

$$j = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \quad 9.4$$

Tomando o logaritmo de ambos os lados nós obtemos:

$$\ln j = \ln j_0 + (1-\alpha)f\eta \quad 9.5a$$

Se ao invés disso o sobrepotencial é grande e negativo (na prática,  $\eta \leq -0,12$  V), a primeira exponencial na eq. X.19 pode ser negligenciado. Então:

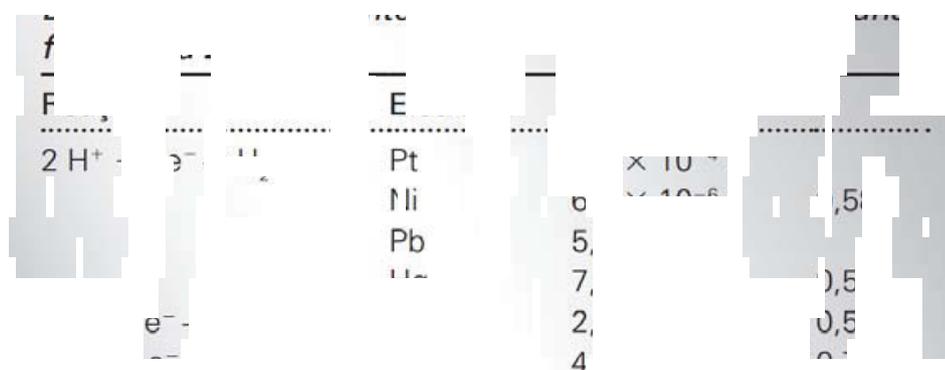
$$j = j_0 e^{-\alpha f\eta} \quad 9.4$$

Assim

$$\ln j = \ln j_0 - (1-\alpha)f\eta \quad 9.5b$$

O gráfico do logaritmo da densidade de corrente contra o sobrepotencial é chamado de gráfico de Tafel, onde a inclinação dá o valor de  $\alpha$  e o intercepto em  $\eta = 0$  nos dá a densidade de corrente de troca.

Alguns valores experimentais para os parâmetros de Butler-Volmer são dados na Tabela 1. Da tabela podemos ver que as densidades de corrente de troca variam sobre uma faixa muito grande.



Por exemplo, o par  $N_2/N_3^-$  sobre platina tem  $j_0 = 10^{-76}$  A cm<sup>-2</sup>, considerando que o par  $H^+/H_2$  sobre platina apresenta  $j_0 = 8 \times 10^{-4}$  A cm<sup>-2</sup>, uma diferença de 73 ordens de grandeza. Correntes de troca geralmente são grandes quando o processo redox não envolve quebra de ligação (como no par  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) ou se somente ligações fracas são quebradas (como em  $Cl_2/Cl$ ). As correntes de troca geralmente são pequenas quando mais que um elétron precisa ser transferido, ou quando ligações múltiplas ou ligações fortes são quebradas, como no par  $N_2/N^{3-}$  e em reações redox de compostos orgânicos.

Eletrodos com potenciais que praticamente não mudam quando uma corrente passa através deles são classificados como não polarizáveis. Aqueles com potencial fortemente dependente da corrente são classificados como polarizáveis. A partir da equação linearizada (eq. 9.5) fica claro que o critério para polarizabilidade baixa é densidade de corrente de troca alta (assim  $\eta$  pode ser pequeno mesmo que  $j$  seja grande). Os eletrodos de calomelano e  $H_2|Pt$  ambos são altamente não polarizáveis, a qual é uma razão do porque eles são tão extensivamente usados como eletrodos de referência em eletroquímica.

## VOLTAMETRIA

Uma das suposições na derivação da equação de Butler-Volmer é a conversão negligenciável da espécie eletroativa a densidades de corrente baixas, resultando em uniformidade da concentração perto da superfície do eletrodo. Esta suposição falha a densidades de corrente altas porque o consumo de espécies eletroativas próximas ao eletrodo resulta num gradiente de concentração. A difusão das espécies em direção ao eletrodo a partir do interior da solução (também se usa os termos volume ou seio da solução) é lento e pode se tornar determinante da velocidade; um sobrepotencial maior é então necessário para produzir uma dada corrente. Este efeito é chamado de polarização por concentração. A polarização por concentração é importante na interpretação da voltametria, que é o estudo da corrente através de um eletrodo como uma função da diferença de potencial aplicada. O tipo de resultado da voltametria de varredura linear é ilustrado na Figura 4.

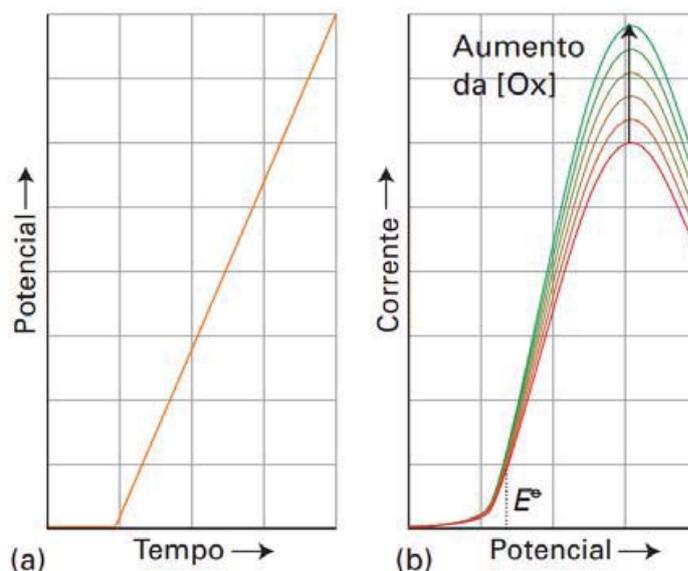


Figura 4: (a) A variação do potencial em função do tempo e (b) a curva de resposta da corrente em função do potencial aplicado em um experimento de voltametria. O valor do pico da densidade de corrente é proporcional à concentração da espécie eletroativa na solução.

Inicialmente, o valor absoluto do potencial é baixo e a corrente se deve a migração de íons na solução. Entretanto, quando o potencial se aproxima do potencial de redução do soluto suscetível a redução, a corrente cresce. Rapidamente após o potencial exceder o potencial de redução, a corrente aumenta e alcança seu valor máximo. Este máximo de corrente é proporcional à concentração molar da espécie, tanto que a concentração pode ser determinada a partir da altura do pico após a subtração de uma linha base obtida por extrapolação.

Na voltametria cíclica o potencial é aplicado na forma de onda triangular enquanto a corrente é monitorada. Um voltamograma cíclico típico é mostrado na Figura 5.

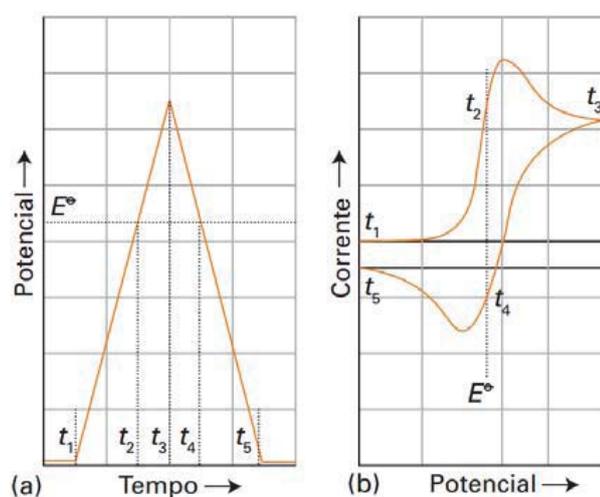


Figura 5: (a) A variação do potencial em função do tempo e (b) a curva de resposta da corrente em função do potencial em uma voltametria cíclica.

A forma da curva inicialmente é como aquela de um experimento de varredura linear, mas após a reversão do potencial há uma mudança rápida na corrente em resposta a concentração alta de espécies oxidáveis próximas ao eletrodo que foram geradas na varredura redutiva. Quando o potencial está próximo do valor requerido para oxidar a espécie reduzida, há uma corrente substancial até que a oxidação seja completa, e assim a corrente volta a cair a zero. Os dados de voltametria cíclica são obtidos a velocidades de varredura da ordem de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , assim uma varredura sobre uma faixa de 2 V leva aprox. 80s.

Quando a reação de redução no eletrodo pode ser invertida, como no caso do par  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , o voltamograma cíclico é amplamente simétrico ao redor do potencial padrão do par (como na Figura 5). A varredura de potencial é iniciada com  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  presente na solução, e quando o potencial se aproxima do  $E$  do par, o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  próximo ao eletrodo é reduzido e a corrente começa a fluir. Como o potencial continua a mudar, a corrente então começa a decrescer novamente porque todo o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  perto do eletrodo foi reduzido e a corrente alcança seu valor

limite. O sentido da varredura de potencial agora é invertido linearmente ao seu valor inicial e o inverso da série de eventos ocorre com o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  produzido durante a varredura direta, que agora está sofrendo oxidação. O pico de corrente encontra-se no outro lado do gráfico de E, assim a espécie presente e seu potencial padrão podem ser identificados, como indicado na ilustração, observando a localização dos dois picos.

A forma geral da curva dá os detalhes da cinética do processo eletródico e a mudança na forma do voltamograma cíclico quando a velocidade de varredura de potencial é variada nos dá informação sobre as velocidades dos processos envolvidos. Por exemplo, se o pico correspondente à fase de retorno da varredura do potencial estiver faltando, isto indica que a oxidação (ou a redução) é irreversível. A aparência da curva também pode depender da escala de tempo da varredura, se a varredura é muito rápida, alguns processos podem não ter tempo para ocorrerem.

## ELETRÓLISE

Para induzir corrente através de uma célula eletrolítica e promover uma reação na célula não espontânea, a diferença de potencial aplicada deve exceder o potencial da célula ao menos pelo sobrepotencial da célula. O sobrepotencial da célula é a soma dos sobrepotenciais nos dois eletrodos e a queda ôhmica ( $IR_s$ , onde  $R_s$  é a resistência interna da célula) devido a corrente através do eletrólito. O potencial adicional necessário para alcançar uma velocidade de reação que seja detectável pode ser grande, caso a densidade de corrente de troca nos eletrodos seja pequena.

A velocidade de desprendimento de um gás ou a deposição de um metal durante a eletrolise pode ser estimada usando a equação de Butler-Volmer e tabelas de densidade de corrente de troca. A densidade de corrente de troca depende fortemente da natureza da superfície do eletrodo, e mudanças no decorrer da eletrodeposição de um metal sobre outro. Um critério muito aproximado é que desprendimento ou deposição significativa ocorre somente se o sobrepotencial excede aprox. 0,6 V.

Uma análise rápida na Tabela 1 mostra a imensa faixa de densidades de corrente de troca para a interface metal/eletrodo de hidrogênio. As correntes de troca mais lentas ocorrem para chumbo e mercúrio, e o valor de  $1 \text{ pA cm}^{-2}$  corresponde a uma monocamada de átomos sendo trocados em aprox. 5 anos. Para tais sistemas, um sobrepotencial alto é necessário induzir um desprendimento de hidrogênio significativo. Ao contrário, o valor para a platina ( $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) corresponde a uma monocamada sendo trocada em 0,1 s, assim o desprendimento de gás ocorre para um sobrepotencial muito menor.

### CONCLUSÃO

Nesta segunda parte da aula de físico-química de superfícies você viu um assunto já tratado antes, eletroquímica, mas agora sob a perspectiva dos fenômenos de superfície. O eletrodo é visto como uma superfície carregada em contato com uma solução também carregada nas proximidades da superfície do eletrodo (mas de carga oposta). Para modelar esta superfície, você estudou os modelos de dupla camada elétrica, sendo os mais simples o de Helmholtz e de Gouy-Chapman. Você estudou também o modelo de Butler-Volmer para a velocidade de transferência de elétrons.



### RESUMO

O assunto abordado nesta aula é de grande apelo prático. O desenvolvimento de dispositivos mais eficientes em converter energia química em trabalho, ou como combater/evitar o fenômeno de corrosão, passa, necessariamente, pelo entendimento da superfície do catalisador. Você estudou modelos de dupla camada elétrica e de velocidade de transferência de elétrons. Em seguida, você viu que a voltametria cíclica é uma poderosa técnica eletroquímica usada na investigação do mecanismo das reações eletroquímicas, tanto de oxidação quanto de redução, e no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Por fim, você aprendeu que uma célula eletrolítica é usada para promover uma reação não espontânea, como por exemplo, o carregamento de uma bateria de chumbo-ácido (a bateria dos automóveis).

### REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; Físico-Química - Fundamentos, 3 ed., Editora LTC, São Paulo, 2003.
- BALL, D. W.; Físico-Química, Vol. 1, Editora Cengage Learning, São Paulo, 2011.
- CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.
- MCQUARRIE, D. A., SIMON, J. D., Molecular Thermodynamics, University Science Books, California, 1999.