



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GRUPO DE ELETROQUÍMICA E CORROSÃO



Othon Souto Campos

***ESTUDO MECANÍSTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE
CÁDMIO EM MEIO DE SULFATO ÁCIDO***

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

Fortaleza – CE

Junho de 2011

Othon Souto Campos

***ESTUDO MECANÍSTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE
CÁDMIO EM MEIO DE SULFATO ÁCIDO***

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

Fortaleza – CE

Junho de 2011

C215e Campos, Othon Souto
Estudo mecanístico da eletrodeposição de cádmio em meio de sulfato
ácido / Othon Souto Campos. – 2011.
46 f. : il. color., enc.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Área de concentração: Físico-Química
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de
Ciências. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2011.

1. Eletroquímica 2. Cádmio - Eletrometalurgia I. Lima Neto, Pedro de
(Orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-
Graduação em Química III. Título

CDD 540

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

Othon Souto Campos

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 15/06/2011

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Universidade Federal do Ceará – UFC

Profa. Dra. Adriana Nunes Correia
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Walney Silva Araújo
Universidade Federal do Ceará – UFC

In lumine Tuo, videbimus lumen.

Na Tua luz, veremos a luz (Ps XXXVI)

Benedic, ánima mea, Dómino ... [qui] renovábitur ut áquilæ juvéntus tua.

Bendizei, ó minha alma, ao Senhor, Aquele que renova a tua juventude
como a da águia. (Ps CII)

U. I. O. G. D.

Ut in omnibus glorificetur Deus

Dedico este pequeno trabalho aos meus pais Othon Rodrigues Campos e Ruth Maria Carvalho Souto, meus irmãos Israel Souto Campos e Leonardo Bezerra Campos (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Ao Bom Deus, Ato Puro, Aquele que É e que fez o mundo semelhante a Si.
Ad Deum qui laetificat juventutem meam!

Aos meus queridos pais que me ajudaram tanto, tanto, tanto...

Aos professores Pedro de Lima Neto e Adriana Nunes Correia por me aceitarem no GELCORR nestes quatro anos de convívio, agradecendo-lhes antes de tudo o apoio necessário para chegar até aqui.

Ao professor Francisco Belmino Romero pela gentil amizade desde a graduação, pelas aulas e bom exemplo dentro e fora de sala, além da ajuda oportuna em todas as etapas da minha vida acadêmica.

Aos amigos do GELCORR (os que saíram, os que estão e os que esqueci de pôr) e que muito me ensinaram. A “velha guarda”: Amanda, Allan Nilson (Allanperidol!), Alex (Alex Kidd), Célia, Cristiane, sr. Fernandes, Gerson (és tu, mano?), Gustavo, Josenir (cadê a “pepão”?), Leandro, Milton, Nathalie, Naftali (Juan Páááablo!), Rafael (jóóóovem!), Regilany, Régis (Roger!), Roger (Régis!), Sâmeque (Monitôôôr!), Sanderlir, Vanessa e Wirley (Xiquim), e a “vanguarda”: Andressa, Gisele, Carol, Luanna (ra! ra!), Lemuel (he! he!), Moisés (er... *I'm ugly...*), Júnior, Thiago (Mielle! cc! µL!), Thisiania e Willian. Obrigado pelo que me ensinaram e perdão pelos meus erros.

Aos amigos que Nosso Senhor pôs em meu caminho na graduação e na pós-graduação: meus sinceros agradecimentos pelo bom porto durante as tempestades.

Em suma: agradeço **“a todos aqueles que me ajudaram a por debaixo dos pés o erro, e entre os braços a verdade” (Pe. Manuel Bernardes).**

Que tenho eu, Senhor, que Tu não me tenhas dado?

Que sei eu, Senhor, que não me tenhas ensinado?

Que valho eu, Senhor, se não estou a Teu lado?

Que mereço eu, Senhor, se a Ti não estou unido?

Perdoa-me os pecados que tenho cometido.

Tu me criastes, sem que o tivesse merecido

E Tu me redimiste sem Te ter pedido.

Tu muito fizestes, Senhor Jesus, ao criar-me e muito mais bondoso fostes
em resgatar-me.

Serás, Senhor, menos generoso ao perdoar-me?

Pois o precioso sangue que Tu derramaste e a morte atroz, Jesus, que na
cruz suportastes,

não a sofrestes pelos anjos que te atendem mas por mim e pelos pecados
que te ofendem!

Se te neguei, deixa-me agora proclamar-Te.

Se te injurei, ó Senhor, deixa-me louvar-Te.

Se te ofendi, Senhor Jesus, deixa-me amar-Te.

Porque mais morte que vida é viver sem adorar-Te.

Amém.

Pe. Mateo Crawley

RESUMO

Este trabalho descreve uma proposição mecanística para a deposição de cádmio em meio de sulfato ácido sobre substrato de platina utilizando técnicas eletroquímicas. Os estudos de eletrodeposição de cádmio foram feitas em meio de sulfato de sódio 1 mol L^{-1} contendo $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de cádmio, em que o pH das soluções foi ajustado com ácido sulfúrico PA. O intervalo de pH das soluções de trabalho foi variado entre 1 e 3. Em todos os meios estudados, as curvas de polarização potencioestática mostraram a formação de um patamar difusional que obedece a equação de Levich. Os estudos de pH local revelaram a influência do equilíbrio ácido-base do íon bissulfato com formação de compostos de coordenação $\text{Cd}(\text{HSO}_4)^+$ no eletrodo de platina. Propõe-se que o íon cádmio, associado ao equilíbrio ácido-base do íon bissulfato, deposita como bissulfato de cádmio numa etapa irreversível, e seguida pela deposição de cádmio metálico reversível com a saída do íon bissulfato, sendo esta última etapa mais lenta que a primeira. Desse modo, foi calculado um modelo matemático para o mecanismo proposto, sendo realizados estudos qualitativos em relação ao comportamento da curva de polarização e do espectro de impedância eletroquímica

Palavras-chave: Curva de polarização, Espectroscopia de impedância eletroquímica, Eletrodo de disco rotatório.

ABSTRACT

This work describes a mechanistical proposition for cadmium electrodeposition in acid sulfate medium on platinum substrate using electrochemical techniques. The cadmium electrodeposition studies were carried in sodium sulfate 1 mol L^{-1} medium containing cadmium sulfate $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, which the pH of the solutions were adjusted with analytical grade sulfuric acid. The pH interval of the work solutions were ranged between 1 and 3. In all studied medium, the potentiostatic polarization curves showed a diffusional plateau which obeys the Levich equation. The interfacial pH studies showed the influence of acid–base equilibrium of bisulfate ion with the formation of a coordination compound $\text{Cd}(\text{HSO}_4)^+$ in platinum electrode. It is proposed that the cadmium ion associated in acid–base equilibrium of bisulfate ion, deposits as cadmium bisulfate at an irreversible step, and followed by a reversible metallic deposition of cadmium with the leaving of bisulfate ion, and this step is slower than the first one. Then, a mathematical model was calculated for the mechanism proposed, and qualitative studies were carried regarding to the polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy behavior.

Keywords: Polarization curve, Electrochemical impedance spectroscopy, Ring-disk electrode.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Fotografia do sistema de pH interfacial. Em destaque, o eletrodo de pH acoplado à tela de platina (eletrodo de trabalho)..... 3
- Figura 2:** Mecanismo proposto por DAUJOTIS e RAUDONIS de eletrodeposição de cádmio em meio de sulfato de cádmio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, adaptado de [37]. 9
- Figura 3:** Curvas de polarização potenciodinâmica para deposição eletroquímica de cádmio sobre platina em meio de sulfato de cádmio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato de sódio 1 mol L^{-1} no pH 1 (A), 2 (B) e 3 (C). 19
- Figura 4:** Curvas de polarização para deposição eletroquímica sobre tela de platina e pH interfacial em meio de sulfato de cádmio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato de sódio 1 mol L^{-1} no pH 1 (A), 2 (B) e 3 (C).. 21
- Figura 5:** Espectros de impedância para a eletrodeposição de cádmio sobre eletrodo de disco rotatório em meio de sulfato de cádmio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato de sódio 1 mol L^{-1} a $\omega = 600 \text{ rpm}$ em pH 1 (A), 2 (B) e 3 (C). 23
- Figura 6:** Relação da densidade de corrente associado ao potencial da região de controle por ativação ($E = -0,72 \text{ V}$) da deposição de cádmio sobre platina em meio de sulfato de cádmio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato de sódio 1 mol L^{-1} em função pH do meio a $\omega = 600 \text{ rpm}$ 27

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Mecanismo de redução de cádmio	6
2.2. Estudos recentes sobre o estudo eletroquímico de cádmio	10
3. OBJETIVOS	14
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1. Polarização potenciodinâmica	18
5.2. pH interfacial	20
5.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica	22
5.4. Estudo modelístico	24
5.4.1. Estudo da curva de polarização.....	26
5.4.1.a. Supondo $\bar{K}_1 \gg \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}$	27
5.4.1.b. Supondo $\bar{K}_1 \gg \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}$	28
5.4.2. Estudo qualitativo da impedância	28
5.4.3.a. Supondo $R_p > R_{tc}$	30
5.4.3.b. Supondo $R_{tc} > R_p$	31
6. CONCLUSÕES.....	32
7. BIBLIOGRAFIA	33

1. INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é uma técnica eletroquímica utilizada para obtenção de metais em sua forma reduzida a partir da imposição de trabalho elétrico num sistema^[1], em que esta reação não é espontânea. De modo geral, tem-se a seguinte equação:



em que M^{n+} representa o metal com sua respectiva valência. Não somente a eletrodeposição de metais individuais, mas também existem trabalhos de ligas metálicas com outros elementos, tais como ligas do tipo Fe–Cr–P^[2] ou Cu–Ni–Co–Fe^[3], bem como ligas não-estequiométricas do tipo $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ em aplicações óptico-eletrônicas^[4]. Atualmente, uma parte do estudo de eletrodeposição está voltada para obtenção de ligas metálicas ou mesmo metais individuais em outros solventes, como líquidos iônicos para obtenção de materiais nanoparticulados, como a obtenção de nanopartículas de prata em meio de trifluorometilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio^[5].

Existem muitas variáveis envolvidas na eletrodeposição metálica, tais como: pH, composição do banho e temperatura, por exemplo, sendo fundamental o conhecimento delas para um banho eletrolítico com rendimento razoável para a operação desejada^[1]. No entanto, não é enfatizado o estudo mecanístico da eletrodeposição metálica, sendo que a literatura já reporta muitos trabalhos em relação ao estudo mecanístico da eletrodeposição metálica de alguns metais de transição, tais como o estudo de eletrodeposição de níquel^[6], zinco^[7] e ferro^[8], estes em meio de sulfato de sódio, cobalto em meio de bicarbonato^[9], além do estudo mecanístico da dissolução anódica de ligas binárias, como as ligas de Ni–Cr em meio de cloreto e sulfato^[10] ou da eletrodeposição de Zn–Ni em meio de sulfato^[11].

A importância das etapas de reação é importante para o desenvolvimento de novos banhos eletrolíticos adequados ao processo desejado ou mesmo o aprimoramento dos banhos eletrolíticos já existentes. Deste modo, o estudo de mecanismo de reações em meio eletrolítico envolve o conhecimento de etapas de reação química e/ou eletroquímica na qual se obtém a equação geral da reação em estudo, sendo o produto das reações detectado por quaisquer técnicas físicas.

Para compostos metálicos, deve-se atentar não somente ao cátion metálico em estudo, mas também o contra-íon tem importante influência sobre o perfil eletroquímico e sobre as propriedades físicas do eletrodepósito. Um exemplo desta característica é o estudo da influência dos ânions ClO_4^- e SO_4^{2-} na nucleação de cobre utilizando deposição eletroquímica em regime de subtensão para formação de ilhas de cobre^[12], em que o depósito de cobre contendo SO_4^{2-} , por meio de medidas de difração de raios-X, mostrou-se com cristalinidade superior se comparado ao depósito contendo ClO_4^- . Segundo os autores do mesmo artigo, a cristalinidade observada aconteceu devido à adsorção específica do ânion SO_4^{2-} , fenômeno já observado e relatado^{[13],[14]}.

O estudo mecanístico de reações de dissolução, passivação ou eletrodeposição exige mais informações do que aquelas relacionadas ao comportamento voltamétrico. Os métodos comumente utilizados para avaliação dos perfis voltamétricos são as voltametrias cíclica e linear, já amplamente estudadas e descritas nos livros de eletroquímica^[15], bem como espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar quais fenômenos estão ocorrendo na interface eletrodo/solução quando se aplica uma perturbação de corrente ou potencial alternados^[16].

Em associação às técnicas voltamétricas, é possível monitorar o pH da interface durante a polarização do eletrodo utilizando-se a técnica de pH interfacial, em que um eletrodo de pH de fundo chato é acoplado a um eletrodo metálico (em formato de chapa ou rede) à superfície do eletrodo, em que é possível monitorar simultaneamente o pH da interface do eletrodo de trabalho à variação de potencial (ou corrente elétrica)^[17]. É possível tanto utilizar uma técnica transiente quanto estacionária para estudar a variação do pH na interface do eletrodo. Esta propriedade dará informações importantes quanto ao comportamento da interface durante a polarização, além de auxiliar a proposição mecanística. A Figura 1 mostra um sistema de pH local utilizado neste trabalho.



Figura 1: Fotografia do sistema de pH interfacial. Em destaque, o eletrodo de pH está acoplado à tela de platina (eletrodo de trabalho).

Em relação ao estudo mecanístico utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica, o modelo cinético proposto por EPELBION e colaboradores^{[18],[19]}, com o aprimoramento de outros autores na literatura^{[16],[20]-[24]} mostrado a seguir. O mecanismo pode variar muito, tanto de uma única etapa eletroquímica como várias^{[22],[23]} contendo também um ou vários intermediários adsorvidos, bem como a consideração de outros fenômenos existentes no processo eletroquímico, como transporte de massa por difusão^{[9],[16]}. Neste método, a corrente elétrica do processo faradaico será dependente do potencial, da concentração das espécies reagentes e do grau de recobrimento do intermediário adsorvido, ou seja:

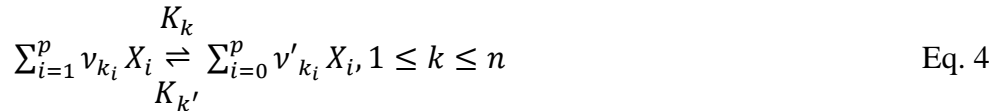
$$j_f = f(E, C_{i,0}, \theta) \quad \text{Eq. 2}$$

em que j_f é a corrente faradaica do processo eletroquímico, E o potencial aplicado, $C_{i,0}$ a concentração dos reagentes e θ o grau de recobrimento do adsorbato, supondo esta governada pelas condições de Langmuir^{[16],[24]}. Neste modelo, supõe-se que a constante cinética da reação eletroquímica é governada pelo modelo de cinética heterogênea de Butler–Volmer, cuja dependência do potencial é regida pela equação de Tafel^{[15],[16]}, ou seja:

$$k = k_0 \exp(bE) \quad \text{Eq. 3}$$

em que k é a constante de reação em estudo, k_0 a constante padrão de reação, E o potencial eletroquímico aplicado e b a declividade de Tafel. O modelo de reação pode ser proposto de acordo com o espectro de impedância experimental que traduzirá as equações para o modelo proposto^{[16],[20]-[23]}. Dessa maneira, determinadas as etapas será iniciado o estudo do balanço de carga e massa para a obtenção da expressão da impedância faradaica^{[16],[24]}.

Um resumo do tratamento teórico dos balanços de carga e massa foi descrito por GABRIELLI e KEDDAM em 1996^[24], em que os autores mostram a origem destes balanços. Seja um mecanismo de reação geral em que são envolvidas p espécies X_1, X_2, \dots, X_p , ou seja:



em que ν_{ki} são os coeficientes estequiométricos e $K_k, K_{k'}$ as constantes cinéticas de reação. Sejam também ϕ_k^+ e ϕ_k^- as velocidades que correspondem a k -ésima reação tanto nas direções direta e reversa, ou seja:

$$\phi_k^+ = K_k C_1^{\nu_{k1}} C_2^{\nu_{k2}} \dots C_p^{\nu_{kp}} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\phi_k^- = K_{k'} C_0^{\nu'_{k0}} C_1^{\nu'_{k1}} C_2^{\nu'_{k2}} \dots C_p^{\nu'_{kp}} \quad \text{Eq. 6}$$

em que C_i é a concentração da espécie reagente X_i . A equação do balanço de massa geral em que $(\nu'_{ki} - \nu_{ki})$ moléculas são consumidas para formarem $(\nu'_{ki} - \nu_{ki})$ moléculas, de acordo com a Eq. 8, é igual a:

$$\frac{dC_i}{dt} = -[(\nu_{ki} - \nu'_{ki})(\phi_k^+ + \phi_k^-)] = \sum_{k=1}^n \omega_{ki} (\phi_k^+ - \phi_k^-) \quad \text{Eq. 7}$$

em que $\omega_{ki} = -\nu_{ki} + \nu'_{ki}$. O balanço de carga é dado pela seguinte equação:

$$j_f = F \sum_{k=1}^n \omega_{kp} (\phi_k^+ - \phi_k^-) \quad \text{Eq. 8}$$

ou seja, a reação eletroquímica em curso irá fazer uma variação de densidade de corrente elétrica na superfície do eletrodo nas k -ésimas etapas causado pela variação da quantidade de matéria nesta mesma superfície, e a expressão na qual avalia a variação

de massa na superfície do eletrodo em função desses dois fenômenos é dada pela equação abaixo:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1+r_1+r_2}^{p-1} \beta_i M_i \frac{d\theta}{dt} + M_s \sum_{k=1}^n \omega_{k1} (\phi_k^+ - \phi_k^-) \quad \text{Eq. 9}$$

em que o termo $\beta_i M_i \frac{d\theta}{dt}$ representa a contribuição da concentração superficial do eletrodo durante o processo eletroquímico, e a variação da concentração superficial pelo tempo está na equação diferencial $\frac{d\theta}{dt}$ na Eq. 9. Assim, é possível obter as expressões do balanço de massa e carga da reação eletroquímica proposta, cuja combinação resultará na equação da impedância faradaica.

Para o desenvolvimento das equações de balanço de carga e massa até a equação de impedância correspondente, é preciso mostrar outra relação válida em sistemas alternados. Como existe uma perturbação senoidal de uma grandeza associada ao sistema em estudo (potencial, corrente, grau de recobrimento, etc), é possível generalizar essa perturbação na seguinte equação^[16]:

$$X = \bar{X} + \tilde{X} \exp(i\omega t) \quad \text{Eq. 10}$$

em que X representa a grandeza estudada, \bar{X} a grandeza real e $\tilde{X} \exp(i\omega t)$ a grandeza complexa, esta alternada e associada à uma perturbação senoidal. Dessa maneira, EPELBOIN e colaboradores associam a grandeza real aos processos no estado estacionário, ou seja, independentes da frequência, enquanto que as grandezas complexas estão relacionadas àquelas dependentes da frequência^{[16],[24]}. A combinação das Eqs. 8 e 9 com a definição dada na Eq. 10 gerará outras equações que irão gerar a equação teórica da impedância faradaica, bem como as curvas teóricas de polarização potencioestática, ambas com as condições de contorno estabelecidas ao sistema de estudo. Assim, a conjugação dos resultados de polarização linear, pH local e espectroscopia de impedância eletroquímica dará as informações para a proposição mecanística da reação eletródica em questão, observando o comportamento espectral durante a eletrodeposição metálica, bem como a avaliação dos equilíbrios químicos envolvidos nela.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O mecanismo de oxirredução do cádmio em diferentes meios já é estudado na literatura pelo menos desde a década de 50^{[25]-[27]}. A seguinte revisão abordará os principais trabalhos sobre o estudo clássico (mecânico de eletrodeposição de cádmio) e estudos aplicados da eletrodeposição de cádmio.

2.1. Mecanismo de redução de cádmio

HEUSLER e GAISER^[28] estudaram o mecanismo de deposição eletroquímica de cádmio utilizando polarização potencioestática e as relações de Tafel para reações catódicas. Os autores variaram a concentração de perclorato de cádmio e perclorato de bário de modo a manter a força iônica constante. Deste modo, observaram que as curvas de polarização estacionária exibiam uma inclinação de 27 mV/dec. Como os autores relatam que o equilíbrio foi atingido o equilíbrio entre o cádmio metálico e os íons cádmio(II) em solução, o valor da inclinação mostra que o processo de deposição de cádmio envolve dois elétrons, número próximo ao valor teórico (29,5 mV/dec). Também levantaram a hipótese da adsorção de cádmio monovalente no eletrodo de trabalho, em que propuseram o seguinte mecanismo:



em que também HAMPSON e colaboradores^{[29],[30]} utilizando perclorato de sódio 2 mol L⁻¹ e variando a concentração de íons cádmio(II) de 0,452 mol L⁻¹ a 0,028 mol L⁻¹ para estudar a sua influência na densidade de corrente de troca, calculando experimentalmente o coeficiente de transferência de carga, sendo este igual a 0,35. Pela espectroscopia de impedância, os autores observaram que realmente que as curvas de Nyquist mostravam a evidência de mais de um processo de transferência de carga além da relaxação da dupla camada elétrica, mas que não era possível quantificá-las, sendo que esta conclusão pode ser efeito da estreita faixa de frequência (10 kHz a 30 Hz) aplicada na impedância. Nas regiões deslocadas do equilíbrio, ou seja, nas regiões de altas sobretensões catódicas, os autores propuseram o mesmo mecanismo de reação de duas etapas, conforme mostrado nas Eqs. 11 e 12.

MONTIEL e colaboradores^[31] estudaram a deposição de cádmio utilizando soluções de sulfato de cádmio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito de suporte sulfato de cádmio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ cujo pH foi ajustado para 2,2 com ácido sulfúrico concentrado. Os autores, utilizando um eletrodo de disco rotatório de platina e uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo recoberta de platina, depositaram um filme de cádmio em ambos utilizando a solução de trabalho acima descrita. Neste trabalho, a reação de deposição de cádmio neste meio é controlada por difusão, pois, tanto as relações de Randles-Sevick para eletrodo estacionário quanto de Levich para eletrodo rotatório, são observadas. Também os autores realizaram estudos de nucleação e adsorção de cádmio, em que foi observado que os cristais de cádmio neste meio crescem nas três direções cristalográficas, além de haver uma suposição da existência de adsorção de espécies intermediárias durante a eletrodeposição de cádmio. Os estudos de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo revelaram que existiu uma carga associada à adsorção de espécies durante a eletrodeposição de cádmio sobre cádmio. Deste modo, os autores concluíram que a deposição nesta superfície resultaria em duas etapas a seguir:



em que uma etapa é eletroquímica e envolve a redução direta do íon cádmio em cádmio metálico, mas os autores não disseram qual etapa desta proposição mecanística seria a determinante da eletrodeposição.

AGARWAL e JAIN^[32] estudaram parâmetros cinéticos da eletrodeposição de soluções de sulfato de cádmio com concentrações de $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diversos eletrólitos de suporte com concentração fixa igual a 1 N, tais como cloreto, sulfato, perclorato e nitrato de potássio. Os autores propõem um mecanismo de duas etapas idêntico àquele mostrado nas Equações 11 e 12, observando que a velocidade de deposição da primeira etapa é muito mais rápida que a segunda. Além disso, com os dados cinéticos também mostraram a influência do ânion do eletrólito de suporte, fazendo a seguinte ordem de velocidade: $\text{ClO}_4^{-} > \Gamma^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{-}$, enquanto que na segunda etapa, a ordem é: $\Gamma^{-} > \text{ClO}_4^{-} > \text{NO}_3^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{SO}_4^{2-}$, o que faz supor a existência de um intermediário catalítico durante a segunda etapa da deposição de cádmio.

DESPIC e colaboradores^[33] estudaram a deposição eletroquímica de cádmio utilizando eletrodo gotejante de mercúrio e de amalgama de cádmio via espectroscopia de impedância eletroquímica em soluções de sulfato de cádmio, cuja concentração variou de 10^{-4} mol L⁻¹ a 10^{-1} mol L⁻¹, tendo como eletrólito de suporte ácido sulfúrico 1 N. A partir dos resultados experimentais, os autores desenvolveram um modelo matemático que também descrevia a deposição eletroquímica de íons cádmio em duas etapas como descrito anteriormente, cuja etapa envolvia o consumo de um elétron, mas sem levar em consideração a adsorção de intermediário. Segundo eles, o intermediário de cádmio monovalente estaria em solução a uma concentração na qual não seria possível detectar.

POSPISIL e KUTA^[34] estudaram a reação de deposição de cádmio utilizando soluções contendo suporte sulfato de sódio 0,5 mol L⁻¹, variando a concentração de sulfato de cádmio e o pH do meio e verificando o efeito desses parâmetros utilizando polarografia AC. Os autores relatam que o mecanismo de eletrodeposição possui várias etapas em que a etapa determinante da reação depende da formação de um complexo de cádmio $Cd_2(OH)^{3+}$, além de mostrar a influência do eletrólito de suporte na reação eletroquímica.

ABD EL-HALIM e colaboradores^[35] realizaram um estudo da influência dos ânions na eletrodeposição de sulfato de cádmio utilizando sais de cádmio com contra-íons diferentes, como sulfato, iodeto, brometo e cloreto. Utilizando eletrodos de cobre como cátodos e realizando experimentos de polarização potencioestática, os autores observaram que os potenciais de deposição de cádmio eram deslocados para potenciais mais negativos na seguinte ordem: $SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > I^-$. Os autores propõem também que o mecanismo de deposição do cádmio em todos os banhos estudados seria realizado em uma etapa eletroquímica, havendo uma etapa de formação de um composto de coordenação entre o íon cádmio(II) e os contra-íons estudados, no qual se adsorveria no eletrodo de trabalho, composto este cuja adsorção seria favorecida com a diminuição do pH do meio.

MACHADO e colaboradores^[36] estudaram a deposição de cádmio sobre platina policristalina e a sua influência na reação de desprendimento de oxigênio utilizando microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, eletrodo de disco-anel e técnicas voltamétricas, cíclica e linear. Em meio de sulfato de sódio 0,2 mol L⁻¹ e ácido

sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ foram variadas concentrações de sulfato de cádmio de 2×10⁻⁵ mol L⁻¹ a 2×10⁻⁴ mol L⁻¹. Os resultados obtidos permitiram aos autores proporem o seguinte mecanismo:



sendo que m é uma carga parcial do ad-átomo de cádmio adsorvido sobre o eletrodo de platina. A Eq. 15 mostra a reação que ocorre no disco, enquanto que a reação consequente, mostrada na Eq. 16, ocorre no anel. Dessa maneira, os autores mostraram que o fator m variou com a velocidade de varredura aplicada, que variou de 50 mV a 500 mV, sendo o valor médio em torno de 0,458, o que corresponderia a uma carga de 319 μC cm⁻² e entendida pelos autores como a carga de dessorção anódica de uma monocamada de cádmio.

DAUJOTIS e RAUDONIS^[37] estudaram o mecanismo de adsorção de cádmio via sobretensão sobre microbalança eletroquímica de cristal de quartzo contendo um eletrodo de platina, utilizando uma solução de sulfato de cádmio 0,2 mol L⁻¹ de sulfato de cádmio e ácido sulfúrico, estudando a deposição eletroquímica em duas etapas: em baixas e altas perturbações de potencial, ou seja, num intervalo entre 530 mV a 710 mV *versus* ENH cujo resumo do modelo estudado é mostrado na Figura 2.

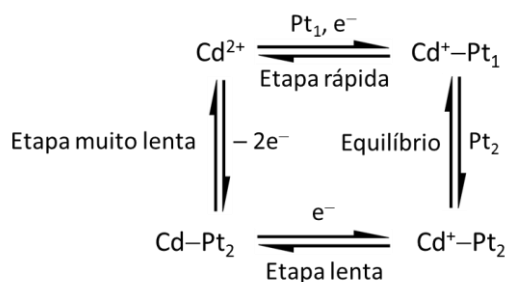


Figura 2: Mecanismo proposto por DAUJOTIS e RAUDONIS de eletrodeposição de cádmio em meio de sulfato de cádmio 0,2 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 0,2 mol L⁻¹, adaptado de [37].

Os autores estudaram a carga associada à adsorção de cádmio sobre o eletrodo de platina na microbalança de quartzo em relação ao potencial aplicado e propuseram um mecanismo baseado nos resultados obtidos. Os autores propõem haver mais de duas etapas na deposição em subtensão de cádmio, em que haveria interações entre os

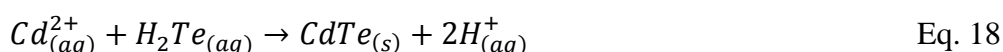
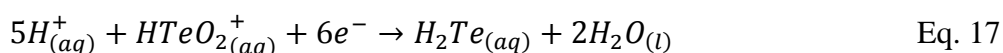
adsorventes vizinhos, havendo, portanto, difusão do íon cádmio no eletrodo. O íon cádmio(II) em solução seria reduzido a Cd(I) e se adsorveria no eletrodo, havendo uma difusão do íon cádmio(I) nos sítios da platina policristalina, sendo que a segunda etapa de redução do íon Cd(I) a Cd(0) seria a etapa lenta da deposição.

2.2. Estudos recentes sobre o estudo eletroquímico de cádmio

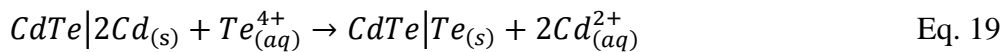
Com o avanço das pesquisas em nanotecnologia, uma das aplicações do cádmio nesta área é na síntese de compostos semicondutores via eletrodeposição, sendo aqui mostrados alguns trabalhos que exploram este tema.

RAM SANKAR e colaboradores^[38] relatam a síntese de seleneto de cádmio (CdSe) nanoestruturado sobre alumina utilizando eletrólise com corrente alternada em alta frequência. Os autores justificam a utilização de deposição eletroquímica em corrente alternada para contornar o problema de polarização do eletrodo ao utilizar corrente contínua, causando acúmulo de carga no eletrodo de alumina e sendo necessário introduzir um condutor. O eletrodo de alumina foi preparado anodizando uma folha de alumínio de 300 µm em meio de H₂C₂O₄ 0,28 mol L⁻¹ por uma hora, sendo mergulhado em H₃PO₄ 0,1 mol L⁻¹ para abertura dos poros de alumina. A solução de partida para deposição do semicondutor era composta de CdSO₄ 0,1 mol L⁻¹ + SeO₂ 0,001 mol L⁻¹. A corrente utilizada para a deposição de CdSe foi oriunda da aplicação de um potencial alternado (19 V_{rms}) em 200 Hz de frequência, e os autores obtiveram depósitos de CdSe em tamanho nanométrico, com formato de bastão (*rod*) utilizando microscopia eletrônica de varredura.

RASTOGI e SHARMA^[39] estudaram a eletrodeposição de corrente pulsada do semicondutor telureto de cádmio (CdTe) sobre óxido de estanho dopado com flúor. A solução de partida tinha concentração de CdSO₄ 2,5 mol L⁻¹ com TeO₂ 0,001 mol L⁻¹, sendo o pH ajustado a 1,8. A composição do filme de CdTe, no intervalo de densidade de corrente entre 5 e 18 mA cm⁻² é estequiométrica, ou seja, a razão entre Cd e Te flutua entre 1,00 ± 0,05. Os autores também realizaram estudos voltamétricos para investigação do mecanismo de formação dos filmes nas seguintes etapas:



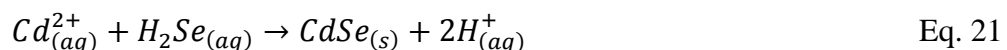
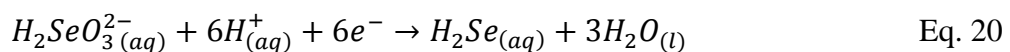
OSIPOVICH e POZNYAK^[40] estudaram a eletrodeposição em regime de subtensão de cádmio e estudos fotovoltamétricos foram realizados sobre filmes de Te e CdTe suportados em eletrodos de Au. Os filmes de Te e CdTe foram obtidos potenciostaticamente, utilizando as seguintes condições, respectivamente: TeO₂ 0,002 mol L⁻¹ + HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e E_{dep} = -0,2 V *versus* Ag/AgCl/Cl⁻_(sat) operando a 70° C; CdSO₄ 1 mol L⁻¹ + TeO₂ 0,001 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e E_{dep} = -0,3 V *versus* Ag/AgCl/Cl⁻_(sat) operando a 70° C, e os estudos fotoeletroquímicos foram realizados sob lâmpada policromática com potência de 100 W. A deposição de cádmio sobre Te e CdTe revelou que a deposição de ad-átomos de cádmio começava em potenciais mais positivos que o potencial reversível esperado para o par Cd²⁺/Cd⁰ em 400 mV, sendo essa deposição irreversível. A deposição de cádmio sobre Te sob luz policromática revelou que o cádmio, quando está em regime de deposição em subtensão, se deposita sobre Te formando CdTe. Sobre o filme de CdTe, os autores propõem o seguinte mecanismo em meio de sulfato de cádmio, óxido de telúrio e ácido sulfúrico:



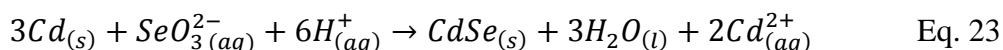
em que CdTe|2Cd_(s) indica que o cádmio está depositado sobre o filme de CdTe, e CdTe|Te_(s) indica que telúrio se reduziu sobre o filme de CdTe.

BIENKOWSKI e colaboradores^[41] estudaram a estequiometria de filmes de CdSe crescidos eletroquimicamente por voltametria cíclica. A composição das s e caracterizados por difração de raios-X, EDX e fotoeletroquímica. As soluções de partida possuíam as razões Cd:Se iguais a 200:1, 5:1, 2:1 e 1:5, todas elas ajustadas a pH 3. Os autores concluíram que o meio ideal para produção de CdSe estequiométrico está na solução cuja razão Cd:Se é igual a 5:1. Isto seria justificado pelos resultados de raios-X e espectrometria de dispersão de raios-X e suportado pelas reações que ocorrem neste meio, tanto químicas quanto eletroquímicas. Os autores propõem que, nesta razão encontrada para encontrar CdSe estequiométrico, dois mecanismos podem ocorrer:

1) Consumo de íons cádmio para formação de seleneto de cádmio, segundo o mecanismo abaixo:

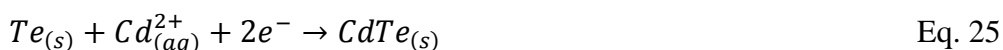
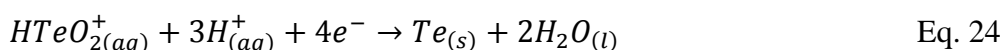


2) Consumo de íons bisselenito para formação de CdSe, segundo o mecanismo abaixo:



Também neste trabalho é relatado que o CdSe estequiométrico possui estrutura hexagonal e que é um semicondutor do tipo *n*, ou seja, este material possui um maior número de portadores de carga negativas^[42].

YANG e colaboradores^[43] fizeram uma mudança no modelo cinético de Butler–Volmer para prever o potencial de perfeita estequiometria para eletrodeposição de CdTe, ou seja, em qual potencial eletroquímico é possível obter um filme com razão Cd:Te igual a 1, em que foi conduzido nas temperaturas de 65°, 350° e 400° C sobre eletrodo de óxido de estanho dopado com índio. A solução de partida era composta de CdSO₄ 0,1 mol L⁻¹ e TeO₂ 0,01 mol L⁻¹ dissolvido em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Os autores estudaram primeiramente a estrutura cristaina por difração de raios-X em potenciais de deposição -180 mV, -200 mV e -220 mV a 65° C por uma hora, como previsto pela modificação no modelo de Butler–Volmer feita pelos autores. Assim, eles concluíram que o potencial para obtenção de CdTe estequiométrico é -200 mV utilizando espectrometria de energia dispersiva de raios-X, sendo que foram estudadas as estruturas cristalográficas a 350° e 400° C, e relatam que a temperatura ótima para obter CdTe estequiométrico é 350° C. O mecanismo proposto para o meio estudado é:



em que a simulação mostrou ser o potencial para obtenção de CdTe estequiométrico igual a -200 mV, concordando com os resultados experimentais obtidos.

THANIKAIKARASAN e colaboradores^[44] estudaram a eletrodeposição de filmes finos de CdSe dopado com ferro em meio aquoso sobre eletrodo de óxido de estanho dopado com índio. A solução de partida era composta de CdSO₄ 0,01 mol L⁻¹ e SeO₂ 0,01 mol L⁻¹, em que foi variada a concentração do dopante, FeSO₄, entre 0,0025 mol L⁻¹ e 0,02 mol L⁻¹, com temperatura de operação da célula eletroquímica igual a 80° C. O pH da solução foi ajustado para 2,5 ± 0,1 na presença do complexante

trietanolamina (TEA) $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ e os filmes foram depositados a -700 mV *versus* $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{sat})}/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$. Os estudos cristalográficos revelaram que os filmes de CdSe:Fe possuíam estrutura hexagonal, e o filme que continha a melhor cristalinidade e estequiometria (isto é, razão Cd:Se:Fe igual a 1) foi a solução de CdSe cuja concentração de ferro foi igual a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

HENRÍQUEZ e colaboradores^[45] estudaram a eletrodeposição de filmes finos de CdSe nanocristalinos em meio de dimetil sulfóxido (DMSO) sobre eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor, onde também foi estudado o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais. A solução de partida era composta de Se elementar $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, CdCl_2 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, sendo utilizado LiCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizado como eletrólito de suporte, todos dissolvidos em DMSO. Estudos voltamétricos mostraram a presença de três processos, dois anódicos e um catódico. Os autores descrevem os dois processos catódicos como sendo a deposição de selênio e cádmio metálico, respectivamente, nos potenciais de $-0,5 \text{ V}$ e $-1,2 \text{ V}$ *versus* $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$, enquanto que o processo anódico ocorre cerca de $-0,55 \text{ V}$ *versus* $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ atribuído à oxidação do cádmio metálico. O selênio existente em solução é eletroquimicamente reduzido a íons Se^{2-} , reagindo quimicamente com selênio elementar para formar o íon Se_2^{2-} . Por sua vez, o íon Se^{2-} reage quimicamente com o íon Cd^{2+} para formar CdSe. Desse modo, a formação de CdSe no substrato estudado seria formado quimicamente com a geração eletroquímica de íons Se^{2-} . Os estudos de nucleação revelaram que a formação do filme CdSe em meio de DMSO é controlado por transferência de carga com nucleação progressiva 2D com crescimento difusional com nucleação progressiva 3D.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho visa estudar o mecanismo de deposição eletroquímica de cádmio em meio de sulfato ácido utilizando técnicas voltamétricas e de corrente alternada para uma proposição de mecanismo de eletrodeposição deste metal.

3.2. Objetivos específicos

Em função do objetivo geral, foram realizados:

- a) Estudos de polarização linear potenciodinâmica para caracterização eletroquímica da eletrodeposição de cádmio em banhos de sulfato em banhos com pH variando entre 1 e 3;
- b) Estudos de pH interfacial para verificar a variação do pH da interface do eletrodo de trabalho para estudo das prováveis espécies eletroativas envolvidas na deposição eletroquímica de cádmio;
- c) Aplicação da espectroscopia de impedância na região de transferência de carga da curva de polarização a uma velocidade de rotação fixada para estudo de processos que ocorrem durante o processo eletroquímico;
- d) Desenvolvimento de um modelo matemático baseado no mecanismo proposto utilizando o método de EPELBOIN e colaboradores para o estudo qualitativo da impedância e da curva de polarização.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e soluções

4.1.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados apresentavam pureza analítica (PA), sem tratamento prévio. Na tabela abaixo é apresentada a procedência dos reagentes utilizados.

Tabela 1 – Procedência dos reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula química	Procedência
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	VETEC
Sulfato de sódio anidro	Na ₂ SO ₄	VETEC
Sulfato de cádmio hidratado	CdSO ₄ · ⁸ / ₃ H ₂ O	VETEC
Gás nitrogênio	N ₂	White Martins

4.1.2. Soluções empregadas

As soluções de trabalho eram compostas de sulfato de cádmio 0,01 mol L⁻¹ e sulfato de sódio 1 mol L⁻¹ atuando como eletrólito de suporte, e o pH das soluções de trabalho ajustado com ácido sulfúrico, variando entre 1 e 3.

4.2. Instrumentação

Os experimentos eletroquímicos foram realizados usando potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 (Eco Chemie) controlado por um computador. As técnicas voltamétricas foram realizadas utilizando software GPES versão 4.9, enquanto que as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando o software FRA versão 4.9. A água empregada para preparação das soluções e lavagem de vidrarias foi purificada por um sistema Milli-Q (Millipore, Inc), apresentando resistividade elétrica igual a 18,2 MΩ cm. Todas as pesagens foram feitas utilizando uma balança analítica Denver Instruments, modelo TB-215D com precisão de ±0,01 mg. As medidas de pH foram realizadas em um potenciômetro Micronal modelo B474.

4.2.1. Eletrodo de trabalho

Foi utilizado como eletrodo de trabalho um eletrodo de disco rotatório (EDR) de platina acoplado a um sistema de eletrodo rotatório Radiometer, contendo um rotor EDI 101 acoplado a um controlador de rotação CTV 101. A área geométrica do EDR utilizado é igual a 0,098 cm². Em todos os experimentos foi realizada a voltametria cíclica do eletrodo de platina em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ para retificar a integridade e a limpeza da superfície eletródica durante os experimentos. O eletrodo foi polido em lixa d'água 1200 e depois em pasta de diamante de 6 micrometros. Todas as soluções de trabalho foram desareadas com gás nitrogênio por 10 minutos para remoção de gás oxigênio dissolvido em solução antes dos ensaios eletroquímicos.

4.2.2. Eletrodo de referência

Em todos os experimentos voltamétricos e de impedância foi utilizado um fio de prata recoberto por um filme de AgCl por anodização imerso em solução de KCl saturado, construído no próprio laboratório.

4.2.3. Eletrodo auxiliar.

Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma chapa de platina de área geométrica igual a 1,1 cm² Heraeus Vectra pureza 99,98%.

4.2.4. Eletrodo de pH local

As medidas de pH local foram realizadas utilizando uma tela de platina Heraeus Vectra ($\phi = 12,8$ mm) como eletrodo de trabalho. O eletrodo de pH utilizado foi um Hanna Instruments modelo HI 1413B/50. O eletrodo de pH foi aproximado à tela de platina para medição do pH da interface durante a eletrodeposição de cádmio. A solução foi submetida à agitação magnética constante durante as medidas para homogeneização da solução na região interfacial e remoção de bolhas de gás oriundas da eletrodeposição.

4.2.5. Sistema eletroquímico

Os experimentos voltamétricos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos para todos os ensaios. Para os experimentos que utilizaram eletrodo rotatório, foi utilizada uma célula especial para

este eletrodo com capacidade de 80 mL, possuindo em sua tampa os orifícios para a retirada de gás oxigênio da solução e posicionamento dos eletrodos.

4.3. Metodologia

4.3.1. Polarização linear potenciodinâmica

O intervalo de potencial utilizado na polarização linear potenciodinâmica foi de $-0,5$ a $-1,0$ V, sendo que a velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV s^{-1} , sendo que a velocidade angular do EDR variou entre 200 e 1000 rpm em intervalos de 200 rpm.

4.3.2. pH interfacial

O intervalo de potencial utilizado foi de $-0,4$ a $-1,0$ V, sendo o potencial variado a cada 20 mV por 180 segundos, sendo que o pH interfacial foi anotado em um intervalo de tempo de 30 segundos.

4.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os espectros de impedância foram obtidos variando-se a frequência no intervalo de 40 kHz a 4 mHz a uma amplitude de 10 mV. A impedância foi estudada potenciostaticamente a uma velocidade de 600 rpm.

4.3.4. Proposição mecânica

A partir dos resultados experimentais, foram realizados estudos de balanço de carga e massa segundo o método de por EPELBOIN e colaboradores^[24] para a proposição mecânica deste trabalho, em que foram obtidas as equações de velocidade e delas as equações de impedância teóricos, sendo estas calculadas e comparados aos espectros experimentais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica são mostradas para os três meios estudados na Figura abaixo. Observa-se a existência de patamares difusionais^[46], sendo pouco definidos em pH 1, mas a medida que o pH aumenta o patamar se torna mais definido, sendo que nas curvas de polarização potenciodinâmica há formação de picos em potenciais mais catódicos em pH 2 e 3. Isto pode estar associado à eletrodeposição maciça ou *bulk*, definida como sendo a deposição metálica sobre uma camada do mesmo metal depositada sobre o eletrodo^{[1],[15]}, fato observado em potenciais mais catódicos.

Também nas curvas de polarização em potenciais mais catódicos é observada a competição entre a reação de desprendimento de hidrogênio e a deposição de cádmio. O eletrodo de platina favorece a reação de desprendimento de hidrogênio^{35[47]} e a formação de bolhas sobre o eletrodo faz perder o contato entre o eletrodo e a solução, a curva apresenta queda ôhmica^{[15],[48]} e ela diminui quando o pH aumenta, fato relacionado com a diminuição da concentração de íons H⁺. Em pH 1, não se observa a formação de picos, enquanto que eles aparecem em pH 2 e 3, o que evidencia o mascaramento da reação de desprendimento de hidrogênio sobre outros processos.

Na região anterior ao potencial de deposição do cádmio, no intervalo entre -0,5 e -0,7 V, é observado em pH 1 um aumento relativo de densidade de corrente, sendo que praticamente desaparece no mesmo intervalo em pH 2 e 3. Este comportamento experimental obtido em meio ácido é relatado por PRINZ e STREHBLOW^[49] quando estudaram a deposição de cádmio em meio de ácido sulfúrico 0,05 mol L⁻¹ (pH 1,3) sobre eletrodo de platina monocristalizada, e os autores atribuem esse fenômeno como sendo a deposição em regime de subtensão de cádmio.

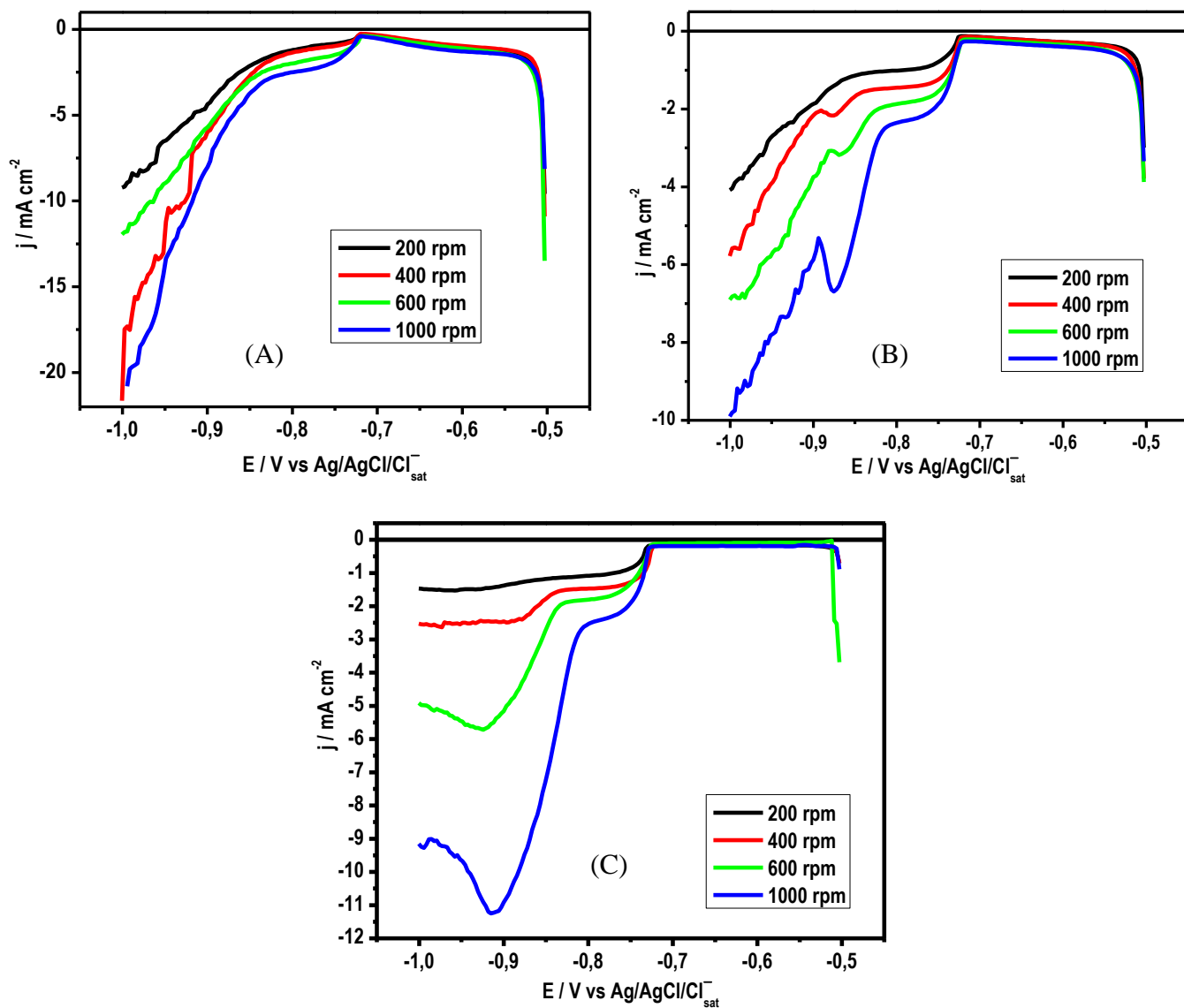
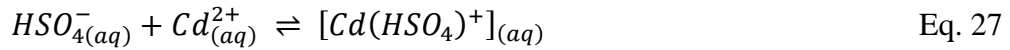


Figura 3: Curvas de polarização potenciodinâmica para deposição eletroquímica de cádmio sobre platina em meio de sulfato de cádmio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato de sódio 1 mol L^{-1} no pH 1 (A), 2 (B) e 3 (C).

Estudos de adsorção específica de cádmio em meio de sulfato revelam que existe a formação de um composto de coordenação do tipo $Cd(HSO_4)^+$ que interage com platina^{[29],[30]}. Assim, a deposição em regime de subtensão do cádmio pode estar atribuída à formação dos seguintes equilíbrios:



sendo que a constante de formação do íon HSO_4^- é igual a 100^{[50],[51]}. Como existe interação entre os íons cádmio e bissulfato, a formação do íon $Cd(HSO_4)^+$ será afetada pelo pH. Assim, esta é uma evidência experimental da formação de um composto de coordenação que atua na deposição eletroquímica de cádmio em meio de sulfato ácido.

5.2. pH interfacial

As curvas de pH interfacial estão mostradas na Figura 4. Apesar das curvas de polarização possuírem o mesmo perfil, as curvas de pH local são diferentes. Em pH 1, existe um aumento do pH interfacial simultaneamente à polarização, enquanto que há pouca variação significativa de pH nas outras curvas. Observa-se que em pH 2 e 3, o pH interfacial varia depois do início da deposição de cádmio, em que ao final da curva de polarização há uma queda de corrente, o que pode estar associado à grande formação de gás hidrogênio no eletrodo de trabalho que aumenta queda ôhmica na interface eletrodo/solução levando a uma diminuição da densidade de corrente, ou mesmo a espessura do depósito de cádmio formado que provoca o mesmo efeito. O pH interfacial possui uma variação significativa durante a eletrodeposição do cádmio. Em pH 1, o pH interfacial aumenta ao mesmo tempo que o cádmio é depositado, indicando o aumento do pH da interface devido ao consumo de íons H^+ nessa região. Apesar de o pH interfacial aumentar nas outras soluções, isto acontece após a deposição do cádmio e o pH da interface aumenta para valores maiores se comparados ao pH inicial do banho.

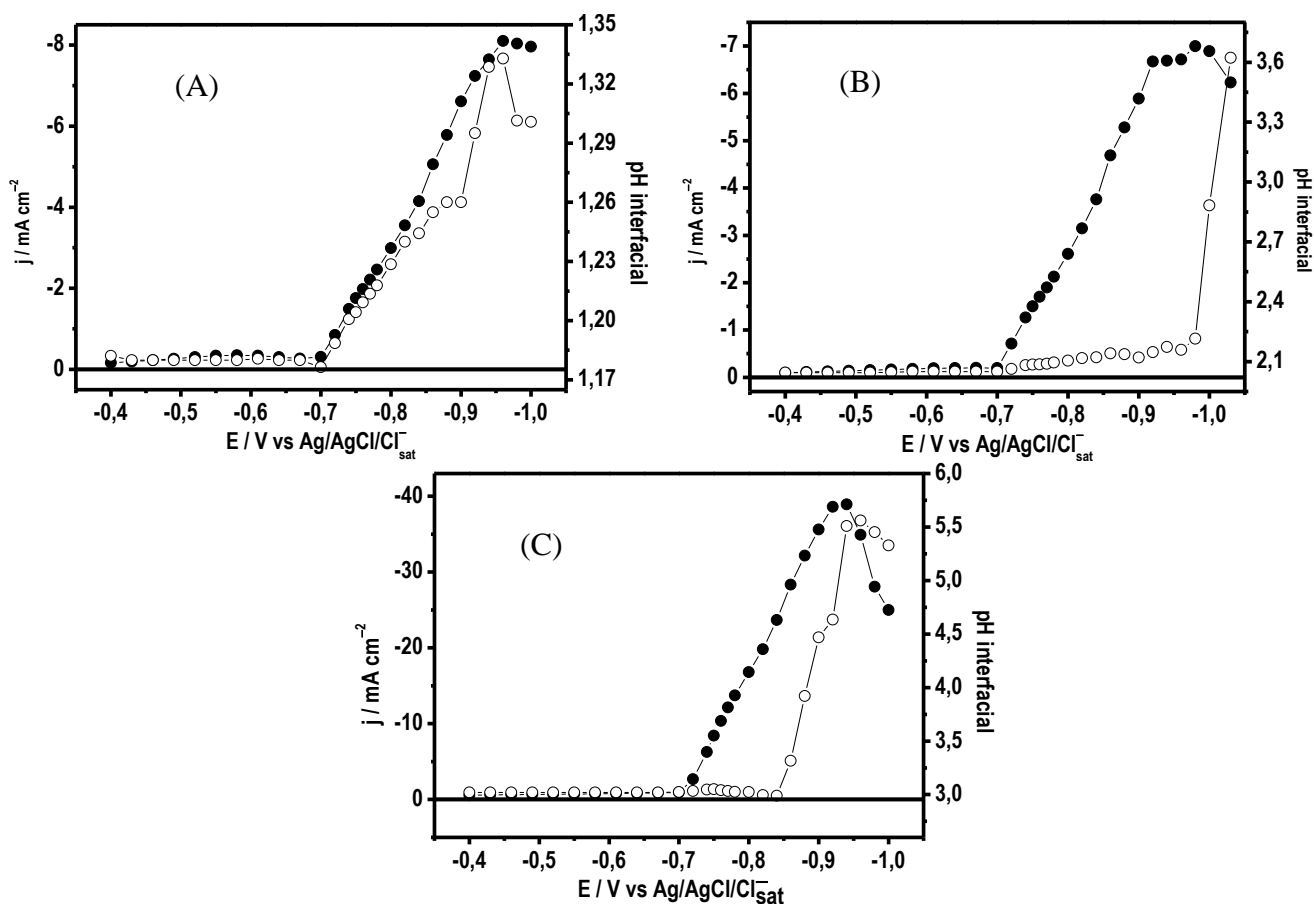


Figura 4: Curvas de polarização para deposição eletroquímica sobre tela de platina e pH interfacial em meio de sulfato de cádmio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato de sódio 1 mol L^{-1} no pH 1 (A), 2 (B) e 3 (C).

Legenda: (●) Curva de polarização, (○) pH interfacial.

Provavelmente, este comportamento está associado novamente ao equilíbrio de formação do íon bissulfato e do íon bissulfato de cádmio discutido anteriormente. Pondo a equação da constante de equilíbrio de formação do íon bissulfato de cádmio, baseada nas Equações 26 e 27,

$$K = \frac{[Cd(HSO_4)^+]}{[H^+][Cd^{2+}][SO_4^{2-}]} \quad \text{Eq. 28}$$

observa-se a influência do pH na formação do íon bissulfato de cádmio. Com a diminuição da concentração de íons H^+ (ou aumento do pH), a concentração relativa de bissulfato de cádmio diminui. Desse modo, durante a deposição de cádmio em pH 2 a variação do pH local é pouco significativa em relação ao pH inicial nos potenciais iniciais da deposição de cádmio, sendo que o pH interfacial irá variar significativamente nas regiões de potencial mais catódicos.

O aumento dos valores do pH interfacial depois do início da deposição de cádmio, e o aumento de pH em potenciais mais negativos pode estar associado ao equilíbrio de formação de bissulfato discutido anteriormente. Assim, o aumento do pH local seria causado, além da reação de eletrodeposição de cádmio, também pela reação de desprendimento de hidrogênio, havendo consumo de prótons na região interfacial e aumentando a variação do pH interfacial.

5.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os espectros de impedância são mostrados na Figura 5. De modo geral, os espectros obtidos a -720 mV diferenciam-se quando o pH muda, enquanto que em -740 mV o perfil do espectro é o mesmo nos três meios estudados, o que faz supor a existência de uma etapa comum entre si. Em pH 1 a -720 mV, o espectro de impedância possui três arcos capacitivos com diferentes constantes de tempo, em médias (entre 81 a 4 Hz) e baixas frequências (entre 0,86 a 0,004 Hz), em que aí existe valores de impedância negativos, o que mostra a evidência de adsorção de intermediário durante a eletrodeposição^{[16],[24]}. Em pH 2 a -720 mV, observa-se, além do arco capacitivo relacionado à relaxação da dupla camada elétrica, existem dois arcos capacitivos em médias frequências (o primeiro entre 185 a 4,5 Hz e o segundo, entre 2 a 0,05 Hz) seguido de um processo de impedância negativa em baixas frequências (a partir de 0,03 Hz), sendo que, em pH 3, ocorre um arco após a relaxação da dupla camada elétrica.

Quando os espectros são obtidos a -740 mV, obtêm-se um perfil idêntico nos três meios como já foi dito, havendo uma região linear após a relaxação da dupla camada elétrica (após a frequência de 26,9 Hz), a formação de um arco capacitivo quando a impedância atinge o domínio de baixas frequências (a partir de 0,424 Hz), formando um pequeno arco indutivo (com valores de impedância negativos). Deste modo, o perfil da impedância mudou nestes dois potenciais devido à região da curva de polarização, pois a -720 mV a curva de polarização é controlada por ativação, sendo que o espectro obtido mostrou os fenômenos que ocorrem causados pela transferência de carga, enquanto a -740 mV a curva de polarização se aproxima do patamar difusional do cádmio, e o espectro mostrou as propriedades características de processos deste tipo^[52], como a formação de um arco capacitivo seguido de um indutivo em regiões de baixa frequência (após 0,244 Hz). Este resultado faz supor que a espécie eletroativa que difunde na camada difusional de Nernst é $[\text{Cd}(\text{HSO}_4)]^+_{(\text{aq})}$, nas condições estudadas neste trabalho.

Os espectros de impedância obtidos em potenciais superiores a -740 mV (não mostrados neste trabalho) apresentam dispersões, além de mostrar impedâncias superiores aos valores mostrados neste trabalho, em que a impedância era superior a $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ e encobrendo os processos eletroquímicos em estudo. Isto provavelmente pode estar associado à polarização do eletrodo pela reação de desprendimento de hidrogênio, pois ao final dos ensaios de impedância o depósito de cádmio estava pouco aderente, causando polarização por queda ôhmica e o sinal de impedância é aleatório.

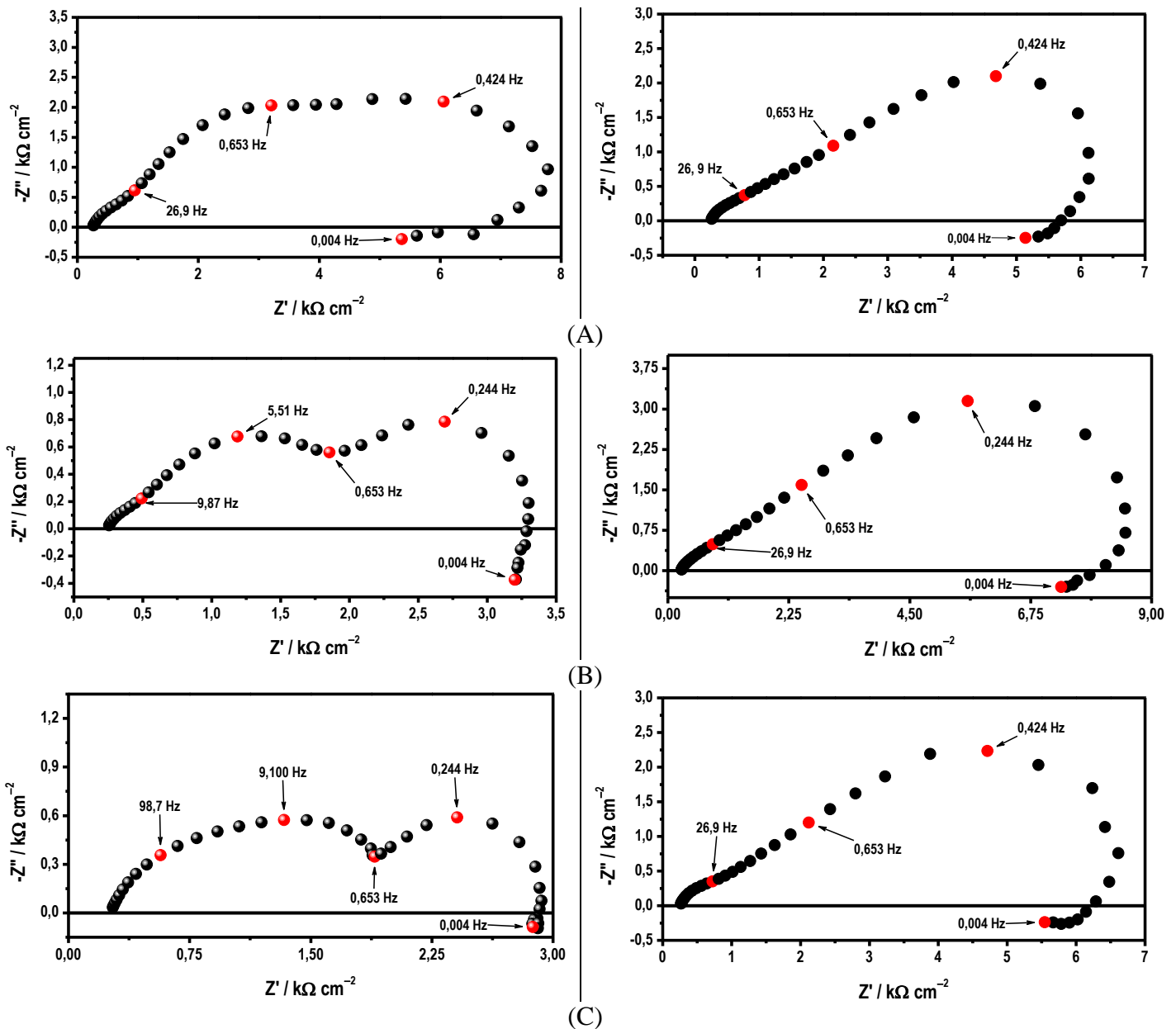
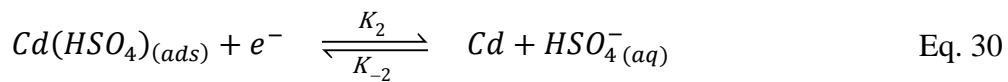
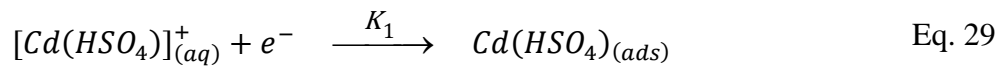


Figura 5: Espectros de impedância para a eletrodeposição de cádmio sobre eletrodo de disco rotatório em meio de sulfato de cádmio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato de sódio 1 mol L^{-1} a $\omega = 600 \text{ rpm}$ em pH 1 (A), 2 (B) e 3 (C). Legenda: (●) -720 mV (●) -740 mV.

5.4. Estudo modelístico

Os espectros de impedância revelaram que estariam envolvidos na eletrodeposição de cádmio em meio de sulfato ácido duas etapas eletroquímicas, em que combinadas aos resultados de pH interfacial mostraram a influência do equilíbrio ácido-base do íon bissulfato, além da afinidade existente entre o íon cádmio e o íon bissulfato. Porém, para simplificação do modelo reacional, não serão levados em consideração efeitos de deposição em regime de subtensão nem efeitos difusionais^{[19],[24]}.

Os resultados apontam para a deposição de cádmio em meio de sulfato ácido através das seguintes etapas mostradas nas Eqs. abaixo.



Deste modo, supondo que a concentração do intermediário adsorvido $Cd(HSO_4)$ é obtida pela fração da superfície recoberta por ela tomada por θ , e aplicando as equações de balanço de carga e massa nas equações propostas acima, tem-se:

$$-\frac{j}{F} = K_1(1 - \theta) + (K_2 + K_{-2})\theta \quad \text{Eq. 31}$$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1(1 - \theta) - (K_2 + K_{-2})\theta \quad \text{Eq. 32}$$

sendo K_1 a expressão da velocidade da primeira etapa, K_2 e K_{-2} as expressões de velocidade para a segunda etapa, sendo, respectivamente, a expressão da reação direta e inversa, j a densidade de corrente e θ o grau de recobrimento. As expressões de velocidade são definidas nas Eqs. abaixo, baseadas nas Eqs. 29 e 30:

$$K_1 = k_1[Cd(HSO_4)^+] \quad \text{Eq. 33}$$

$$K_2 = k_2 \quad \text{Eq. 34}$$

$$K_{-2} = \frac{k_{-2}}{[HSO_4^-]} \quad \text{Eq. 35}$$

em que K_i representa a expressão da velocidade e k_i a constante de reação.

Aplicando a Eq. 10 para as grandezas contidas na Eq. 31 para o desenvolvimento da equação da densidade de corrente do processo em estudo, tem-se:

$$-\left(\frac{J+J \exp i\omega t}{F}\right) = (\bar{K}_1 + \tilde{K}_1 \exp i\omega t)(1 - \bar{\theta} - \tilde{\theta} \exp i\omega t) + (\bar{K}_2 + \tilde{K}_2 \exp i\omega t + \bar{K}_{-2} + \tilde{K}_{-2} \exp i\omega t)(\bar{\theta} - \tilde{\theta} \exp i\omega t) \quad \text{Eq. 36}$$

em que as grandezas que contém uma barra são relacionadas ao estado estacionário, ou seja, independentes da frequência aplicada, enquanto que as grandezas que contém um til são relacionadas ao estado não-estacionário, dependente da frequência, e o produto dos termos não-estacionários não são considerados, pois o produto entre elas resultará num valor ínfimo causado pela amplitude aplicada na impedância, no qual pode ser desprezado. Deste modo, arranjando os termos estacionários e não-estacionários da Eq. 36, tem-se:

$$-\frac{J}{F} - \frac{J \exp i\omega t}{F} = [\bar{K}_1(1 - \bar{\theta}) + (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})\bar{\theta}] + [\tilde{K}_1(1 - \bar{\theta}) + (\tilde{K}_2 + \tilde{K}_{-2})\bar{\theta} - (\bar{K}_1 - \bar{K}_2 - \bar{K}_{-2})\tilde{\theta}] \exp i\omega t \quad \text{Eq. 37}$$

quando comparadas membro a membro, obtém-se as seguintes equações:

$$-\frac{J}{F} = [\bar{K}_1(1 - \bar{\theta}) + (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})\bar{\theta}] \quad \text{Eq. 38}$$

$$-\frac{J}{F} = [\tilde{K}_1(1 - \bar{\theta}) + (\tilde{K}_2 + \tilde{K}_{-2})\bar{\theta} - (\bar{K}_1 - \bar{K}_2 - \bar{K}_{-2})\tilde{\theta}] \quad \text{Eq. 39}$$

em que as equações acima mostram a relação existente entre as densidades de corrente estacionárias e não-estacionárias do mecanismo em estudo. Aplicando o mesmo procedimento na Eq. 32, tem-se:

$$\beta \frac{d(\bar{\theta} + \tilde{\theta} \exp i\omega t)}{dt} = (\bar{K}_1 + \tilde{K}_1 \exp i\omega t)(1 - \bar{\theta} - \tilde{\theta} \exp i\omega t) - (\bar{K}_2 + \tilde{K}_{-2} \exp i\omega t)(\bar{\theta} + \tilde{\theta} \exp i\omega t) \quad \text{Eq. 40}$$

em que as grandezas mostradas são as mesmas as da anterior, com adição do excesso superficial β . Derivando o membro esquerdo da equação e reorganizando as equações com os termos estacionários e não-estacionários da direita, a equação abaixo é obtida.

$$\beta \left(\frac{d\bar{\theta}}{dt} + \frac{d\tilde{\theta}}{dt} \exp i\omega t + i\omega \tilde{\theta} \exp i\omega t \right) = [\bar{K}_1(1 - \bar{\theta}) - (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})\bar{\theta}] + [\tilde{K}_1(1 - \bar{\theta}) - (\tilde{K}_2 + \tilde{K}_{-2})\bar{\theta} - (\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})\tilde{\theta}] \exp i\omega t \quad \text{Eq. 41}$$

Como a impedância é aplicada num regime estacionário^[16], a taxa do grau de recobrimento é nulo. Assim, a Eq. 41 se torna:

$$\beta i \omega \bar{\theta} \exp i \omega t = [\bar{K}_1(1 - \bar{\theta}) - (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})\bar{\theta}] + [\tilde{K}_1(1 - \bar{\theta}) - (\tilde{K}_2 + \tilde{K}_{-2})\bar{\theta} - (\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})\bar{\theta}] \exp i \omega t \quad \text{Eq. 42}$$

em que, comparados os termos das Eq. 42 membro a membro, as equações abaixo são obtidas.

$$[\bar{K}_1(1 - \bar{\theta}) - (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})\bar{\theta}] = 0 \quad \text{Eq. 43}$$

$$[\tilde{K}_1(1 - \bar{\theta}) - (\tilde{K}_2 + \tilde{K}_{-2})\bar{\theta} - (\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})\bar{\theta}] = \beta i \omega \bar{\theta} \quad \text{Eq. 44}$$

Deste modo, as Eqs. 43 e 44 descrevem, respectivamente, a relação entre a velocidade da reação e o grau de recobrimento, ambos estacionários, e a relação entre o excesso superficial, frequência aplicada e grau de recobrimento não-estacionário com as velocidades da reação e o grau de recobrimento, estes estacionários e não-estacionários. Da Eq. 43, é possível obter a equação que relaciona o grau de recobrimento estacionário com as velocidades de reação. Assim:

$$\bar{K}_1 - \bar{K}_1 \bar{\theta} - \bar{K}_2 \bar{\theta} - \bar{K}_{-2} \bar{\theta} = 0 \quad \text{Eq. 45}$$

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}} \quad \text{Eq. 46}$$

em que a Eq. 46 mostra a relação do grau de recobrimento estacionário com as velocidades de reação consideradas neste modelo, onde será posteriormente aplicado na expressão da impedância faradaica teórica.

5.4.1. Estudo da curva de polarização

A Eq. 38 mostra a relação entre a densidade de corrente catódica e o grau de recobrimento, ambos em estado estacionário. Deste modo, substituindo a Eq. 46 na Eq. 38, tem-se:

$$-\bar{j} = 2F \left(\frac{\bar{K}_1 \bar{K}_2 + \bar{K}_1 \bar{K}_{-2}}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}} \right) \quad \text{Eq. 47}$$

em que a Eq. 47 descreve a relação entre a densidade de corrente catódica com as velocidades de reação. Nesta equação é possível estudar dois casos: o comportamento da densidade de corrente prevalecendo a primeira etapa e a segunda etapa prevalecendo sobre a primeira.

5.4.1.a. Supondo $\bar{K}_1 \gg \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}$

A suposição acima faz que o denominador da Eq. 47 seja próximo de \bar{K}_1 , ou seja, $\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2} \approx \bar{K}_1$. Deste modo, ela se reduz a:

$$-\bar{j} = 2F \left(\frac{\bar{K}_1[\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}]}{\bar{K}_1} \right) \therefore -\bar{j} = 2F[\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}] \quad \text{Eq. 48}$$

ou seja, a densidade de corrente seria função apenas do equilíbrio de dessorção do intermediário adsorvido no eletrodo. Se substituirmos as constantes de estado estacionário da reação proposta na Eq. 48, a equação abaixo é obtida:

$$-\bar{j} = 2F \left(\bar{k}_2 + \frac{\bar{k}_{-2}}{[\text{HSO}_4^-]} \right) \quad \text{Eq. 49}$$

em que é possível observar que a densidade de corrente elétrica diminui seu valor em módulo com o aumento da concentração de íons bissulfato, diretamente relacionado com a concentração de íons H^+ . Porém, esta situação não se aplica experimentalmente, pois a Figura abaixo mostra que a densidade de corrente diminui em módulo com o aumento do pH. Como o aumento do pH faz diminuir a concentração dos íons bissulfato, as densidades de corrente para a deposição de cádmio diminuem, haja vista a dependência da formação do íon complexo $[\text{Cd}(\text{HSO}_4)^+]$ com o a concentração de íons H^+ em solução.

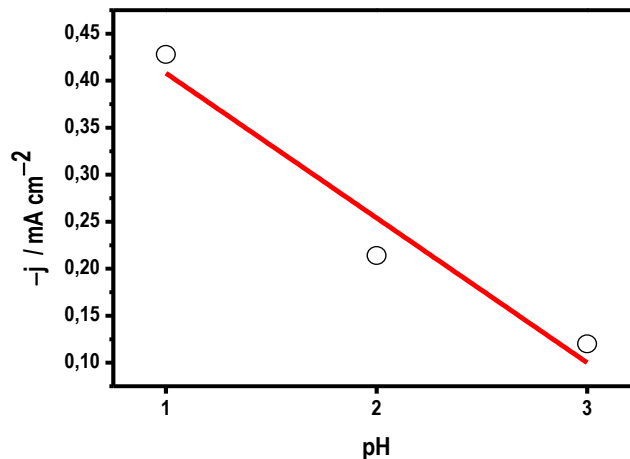


Figura 6: Relação da densidade de corrente associado ao potencial da região de controle por ativação ($E = -0,72 \text{ V}$) da deposição de cádmio sobre platina em meio de sulfato de cádmio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato de sódio 1 mol L^{-1} em função pH do meio a $\omega = 600 \text{ rpm}$.

5.4.1.b. Supondo que $\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2} \gg \bar{K}_1$

A suposição acima tornará o denominador da Eq. 42 igual a $\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2} \approx \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}$. Desse modo,

$$-\bar{j} = 2F \left(\frac{\bar{K}_1[\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}]}{[\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}]} \right) \therefore -\bar{j} = 2F\bar{K}_1 \quad \text{Eq. 50}$$

a deposição eletroquímica do cádmio seria função da espécie de $\text{Cd}(\text{HSO}_4)^+$ que existiria em solução, ou seja,

$$-\bar{j} = 2F\bar{k}_1[\text{Cd}(\text{HSO}_4)^+] \quad \text{Eq. 51}$$

em que, associando à Eq. 28, é obtida a equação abaixo.

$$-\bar{j} = 2F\bar{k}_1 K[\text{H}^+][\text{Cd}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{Eq. 52}$$

A análise da Eq. 52 revela que a diminuição da concentração de íons H^+ (ou o aumento do pH) corresponde a um decréscimo de densidade de corrente de deposição. Existe, de fato, uma queda de corrente observada experimentalmente, sendo que resultados mais precisos podem ser alcançados avaliando outras variáveis não consideradas neste estudo mecanístico, como o estudo das atividades dos íons em solução e de fatores de correção para obter a concentração real das substâncias envolvidas, dado que o intervalo de concentração de ácido variou entre 0,1 e 0,001 mol L^{-1} , além da própria concentração de sulfato de cádmio (0,010 mol L^{-1}) e do eletrólito de suporte, sulfato de sódio (1 mol L^{-1}).

5.4.2. – Estudo qualitativo da impedância

A equação da impedância é obtida ao dividir a Eq. 39 pelo potencial não-estacionário \tilde{E} , ou seja, dependente da perturbação senoidal. Deste modo, tem-se:

$$-\frac{\bar{j}}{\tilde{E}} = -\frac{1}{Z_f} = \frac{F}{\tilde{E}} \left[\tilde{K}_1(1 - \bar{\theta}) + (\tilde{K}_2 + \tilde{K}_{-2})\bar{\theta} - (\bar{K}_1 - \bar{K}_2 - \bar{K}_{-2})\bar{\theta} \right] \quad \text{Eq. 53}$$

em que adicionando a relação entre a velocidade e potencial alternados, $\tilde{K}_i = b_i\bar{K}_i\tilde{E}$, a equação abaixo é obtida, depois de distribuir também o termo $\frac{F}{\tilde{E}}$.

$$-\frac{1}{Z_f} = F \left[\bar{K}_1 b_1 (1 - \bar{\theta}) + (\bar{K}_2 b_2 + \bar{K}_{-2} b_{-2}) \bar{\theta} \right] - F \left[(\bar{K}_1 - \bar{K}_2 - \bar{K}_{-2}) \frac{\bar{\theta}}{\tilde{E}} \right] \quad \text{Eq. 54}$$

Observa-se na Eq. 54 o surgimento da razão $\frac{\bar{\theta}}{\bar{E}}$, ou seja, a razão do grau de recobrimento e o potencial, ambos perturbados senoidalmente. Esta razão pode ser obtida da Eq. 44, em que, dividindo em ambos os membros por \bar{E} e substituindo a relação entre velocidade não-estacionária e estacionária, tem-se:

$$\frac{\bar{\theta}}{\bar{E}} = \frac{[\bar{K}_1 b_1 (1 - \bar{\theta}) - (\bar{K}_2 b_2 + \bar{K}_{-2} b_{-2}) \bar{\theta}]}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2} + i\omega\beta} \quad \text{Eq. 55}$$

em que, substituindo a Eq. 46 que relaciona o grau de recobrimento com as velocidades de reação do mecanismo em estudo, tem-se:

$$\frac{\bar{\theta}}{\bar{E}} = \frac{[\bar{K}_1 b_1 (1 - \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}}) - (\bar{K}_2 b_2 + \bar{K}_{-2} b_{-2}) \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}}]}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2} + i\omega\beta} \quad \text{Eq. 56}$$

em que, substituída na Eq. 54, obtém-se a equação completa da impedância faradaica dada a seguir.

$$-\frac{1}{Z_f} = F \left[\bar{K}_1 b_1 \left(1 - \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}} \right) + (\bar{K}_2 b_2 + \bar{K}_{-2} b_{-2}) \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}} \right] - F \left[(\bar{K}_1 - \bar{K}_2 - \bar{K}_{-2}) \frac{[\bar{K}_1 b_1 (1 - \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}}) - (\bar{K}_2 b_2 + \bar{K}_{-2} b_{-2}) \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}}]}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2} + i\omega\beta} \right] \quad \text{Eq. 57}$$

Finalmente, a Eq. 57 descreve a impedância faradaica em função das velocidades de reação estacionárias, da frequência, do excesso superficial de a declividade de Tafel. Passaremos agora a analisar os casos limites da impedância.

Quando a frequência tende a infinito, ou seja, estando $\omega \rightarrow \infty$, $\frac{[\bar{K}_1 b_1 (1 - \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}}) - (\bar{K}_2 b_2 + \bar{K}_{-2} b_{-2}) \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}}]}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2} + i\omega\beta} \rightarrow 0$. Portanto, a Eq. 57 se torna:

$$\left(-\frac{1}{Z_f} \right)_{\omega \rightarrow \infty} = \left| \frac{1}{R_{tc}} \right| = F \left[\bar{K}_1 b_1 \left(1 - \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}} \right) + (\bar{K}_2 b_2 + \bar{K}_{-2} b_{-2}) \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}} \right] \quad \text{Eq. 58}$$

em que $\left| \frac{1}{R_{tc}} \right|$ representa o módulo do inverso da resistência da transferência de carga, obtida quando a impedância é calculada em altas frequências após a relaxação da dupla camada elétrica. Deste modo, a Eq. 58 se torna:

$$-\frac{1}{Z_f} = \left| \frac{1}{R_{tc}} \right| - F[\bar{K}_1 - (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})] \left[\frac{\bar{K}_1 \bar{K}_2 (b_1 - b_2) - \bar{K}_1 \bar{K}_{-2} (b_1 - b_{-2})}{(\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})(\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2} + i\omega\beta)} \right] \quad \text{Eq. 59}$$

Assim, a equação 59 mostra a relação da impedância faradaica com a frequência, a resistência de transferência de carga e as velocidades de reação com as suas respectivas declividades de Tafel. A região de baixas frequências é atingida quando $\omega \rightarrow 0$, quando se calcula a resistência à polarização. Dessa maneira, a Eq. 59 se torna:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{Z_f} \right)_{\omega \rightarrow 0} &= \left| \frac{1}{R_p} \right| \\ &= \left| \frac{1}{R_{tc}} \right| - F[\bar{K}_1 - (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})] \left[\frac{\bar{K}_1 \bar{K}_2 (b_1 - b_2) - \bar{K}_1 \bar{K}_{-2} (b_1 - b_{-2})}{(\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})^2} \right] \end{aligned} \quad \text{Eq. 60}$$

e, deste modo, o estudo da tendência do espectro de impedância é obtido a partir de um estudo de inequações, em que dois casos limites podem ocorrer: a resistência à polarização (R_p) for maior que a resistência à transferência de carga (R_{tc}) ou o contrário. Deste modo, quando se há $R_p > R_{tc}$, normalmente é um indicativo de formação de outro arco capacitivo, enquanto que $R_p < R_{tc}$ é um indicativo de formação de um arco indutivo^{[16],[24]}. Assim, as inequações se tornam:

$$R_p - R_{tc} > 0 \therefore \frac{1}{R_{tc}} - \frac{1}{R_p} > 0 \quad \text{Ineq. 1}$$

$$R_p - R_{tc} < 0 \therefore \frac{1}{R_{tc}} - \frac{1}{R_p} < 0 \quad \text{Ineq. 2}$$

em que, aplicadas à Eq. 60, serão utilizadas para analisar o comportamento dos espectros de impedância.

5.4.3.a. Supondo $R_p > R_{tc}$

Esta suposição torna a Eq. 55 na seguinte inequação:

$$\left| \frac{1}{R_p} \right| - \left| \frac{1}{R_{tc}} \right| = F[\bar{K}_1 - (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})] \left[\frac{\bar{K}_1 \bar{K}_2 (b_1 - b_2) - \bar{K}_1 \bar{K}_{-2} (b_1 - b_{-2})}{(\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})^2} \right] > 0 \quad \text{Ineq. 3}$$

em que é possível notar que:

$$\begin{cases} \bar{K}_1 - (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}) > 0 & \text{Ineq. 4} \\ (b_1 - b_2) > 0 & \text{Ineq. 5} \\ (b_1 - b_{-2}) > 0 & \text{Ineq. 6} \end{cases}$$

ou seja, $b_1 > b_2$, $b_1 > b_{-2}$ e $\bar{K}_1 > (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2})$, o que formaria outro arco capacitivo, mas o que não é observado experimentalmente.

5.4.3.b. Supondo $R_{tc} > R_p$

Do mesmo modo, tem-se:

$$\begin{cases} \bar{K}_1 - (\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}) < 0 & \text{Ineq. 7} \\ (b_1 - b_2) < 0 & \text{Ineq. 8} \\ (b_1 - b_{-2}) < 0 & \text{Ineq. 9} \end{cases}$$

ou seja, $b_2 > b_1$, $b_{-2} > b_1$ e $(\bar{K}_2 + \bar{K}_{-2}) > \bar{K}_1$, o que formaria um arco capacitivo, fenômeno que é observado experimentalmente. Realmente, se observarmos os espectros de impedância em baixas frequências, realmente há uma tendência em formar arcos indutivos nos dois potenciais de deposição estudados, o que reforça a suposição de um intermediário que entra em equilíbrio com o cádmio metálico.

6. CONCLUSÕES

Foi possível estudar o mecanismo de eletrodeposição de cádmio em meio ácido de sulfato empregando polarização linear potenciostática, detecção *in situ* da variação de pH local e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados de polarização linear potenciodinâmica mostraram que a deposição eletroquímica de cádmio em meio de sulfato ácido (intervalo de pH entre 1 e 3) é controlada por difusão, em que existe uma etapa de deposição de cádmio em regime de subtensão.

Os resultados de pH interfacial sugerem dois equilíbrios, sendo um ácido-base para a formação do íon bissulfato, onde o meio ácido favorece sua formação, dada a sua alta afinidade, e com um equilíbrio de coordenação entre o íon bissulfato e o íon cádmio formando o composto de coordenação $[Cd(HSO_4)^+]$.

Os espectros de impedância polarizados nos potenciais de transferência a rotação fixada de carga mostraram a existência de duas etapas eletroquímicas na deposição de cádmio, em que se formaria um intermediário que se adsorve na superfície do eletrodo. O comportamento do espectro de impedância contendo uma espécie que se difunde possui sucessivamente um arco capacitivo e indutivo, sendo que este comportamento é observado na deposição do cádmio.

A aplicação do modelo mecanístico proposto por EPELBOIN e colaboradores mostrou realmente que as considerações acerca do mecanismo apontam para a formação de duas etapas, sendo uma reversível e determinante da reação, e que as equações da impedância teórica prevêm a formação de um intermediário adsorvido em baixas frequências, como é observado experimentalmente.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. New York: Wiley–Interscience, 2006.
- [2] LI, B.; LIN, A.; WU, X.; ZHANG, Y.; GAN, F. *Journal of Alloys and Compounds*, 453 (2008) 93-101
- [3] MONDAL, B. N.; BASUMALLICK, A.; NATH, D. N.; CHATTOPADHYAY, P. P. *Material Chemistry and Physics*, 166 (2009) 358-362
- [4] EL HAJ HASSAN, F.; POSTNIKOV, A. V.; PAGÈS, O. *Journal of Alloys and Compounds*, 504 (2010) 559-565
- [5] EL ABEDIN, S. Z.; ENDRES, F. *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5673-5677
- [6] SANTANA, A. I. C.; DÍAZ, S. I. L.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) D326-D335
- [7] SALLES, R. C. M.; OLIVEIRA, G. C. G.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. *Electrochimica Acta, in praelio*.
- [8] DÍAZ, S. I. L.; CALDERÓN, J. A.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7426-7435
- [9] CALDERÓN, J. A.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. *Corrosion Science*, 50 (2008) 2101-2109
- [10] BETOVA, I.; BOJINOV, M.; KINNUNEN, P.; LAITINEN, T.; POHJANNE, P.; SAARIO, T. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2093-2107
- [11] MIRANDA, F. J. F.; BARCIA, O. E.; DÍAZ, S. I. L.; MATTOS, O. R.; WIART, R. *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1041-1049
- [12] GUO, L.; SEARSON, P. C. *Nanoscale*, 2 (2010) 2431-2435
- [13] HORÁNYI, G.; SOLT, J.; VÉRTES, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 32 (1971) 271–274.
- [14] HORÁNYI, G.; WIECKOWSKI, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 294 (1990) 267–274.
- [15] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2000.
- [16] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 2008.

- [17] HESSAMI, S.; TOBIAS, C. W. *American Institute of Chemical Engineers*, 39 (1993) 149–162.
- [18] WIART, R.; EPELBOIN, I. *Journal of The Electrochemical Society*, 118 (1971) 1577–1582.
- [19] EPELBOIN, I.; KEDDAM, M. *Journal of The Electrochemical Society*, 117 (1970) 1052–1056.
- [20] MACDONALD, D. D. *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1509–1525.
- [21] SCHUHMANN, D. *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1527–1532.
- [22] GABRIELLI, C.; KEDDAM, M. *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 957–965.
- [23] WIART, R. *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1587–1593.
- [24] GABRIELLI, C. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analyzer – Technical Report Number 004/83*. Hampshire: Solartron Analytical, 1983.
- [25] LAKE, P. E.; CASEY, E. J. *Journal of The Electrochemical Society*, 105 (1958) 52–57.
- [26] JOHNSON, J. W.; DENG, E.; LAI, S. C.; JAMES, W. J. *Journal of The Electrochemical Society*, 114 (1967) 424–428.
- [27] OKINAKA, Y. *Journal of The Electrochemical Society*, 117 (1970) 289–295.
- [28] HEUSLER, K. E.; GAISER, L. *Journal of The Electrochemical Society*, 117 (1970) 762–767.
- [29] HAMPSON, N. A.; LATHAM, R. J.; LARKIN, D. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 23 (1969) 211–218.
- [30] HAMPSON, N. A.; LATHAM, R. J.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 32 (1971) 175–181.
- [31] MONTIEL, T.; SOLORZA, O.; SÁNCHEZ, H. *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 1031–1037.
- [32] AGARWAL, H. P.; JAIN, P. *Electrochimica Acta*, 26 (1981) 621–624.
- [33] DESPIC, A. R.; JOVANOVIĆ, D. R.; BINGULAC, S. P. *Electrochimica Acta*, 15 (1970) 459–472.
- [34] POSPISIL, L.; KUTA, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 86 (1978) 141–146.
- [35] ABD EL-HALIM, A. M.; SOBAHI, M. I.; BAGHLAF, A. O. *Surface Technology*, 18 (1983) 225–232.

- [36] MACHADO, S. A. S.; TANAKA, A. A.; GONZALEZ, E. R. *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 2259–2564.
- [37] DAUJOTIS, V.; RAUDONIS, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 326 (1992) 253–275.
- [38] SANKAR, P. R.; TIWARI, P.; KUMAR, R.; GANGULI, T.; MULKHERJEE, C. *Applied Surface Science*, 256 (2010) 2097-2103.
- [39] RASTOGI, A. C.; SHARMA, R. K. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 167-176.
- [40] OSIPOVICH, N. P.; POZNYAK, S. K. *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 996-1002.
- [41] BIENKOWSKI, K.; STRAWSKI, M.; MARANOWSKI, B.; SZKLARCZYK, M. *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 8908-8915.
- [42] MORRISON, S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. New York: Plenum Press, 1980.
- [43] YANG, S. W.; CHOU, J. C.; UENG, H. Y. *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4197-4202.
- [44] THANIKAIKARASAN, S.; SUNDARAM, K.; MAHALINGAM, T.; VELUMANI, S.; RHEE, J. K. *Materials Science and Engineering B*, 174 (2010) 242-248
- [45] HENRÍQUEZ, R.; BADÁN, A.; GREZ, P.; MUÑOZ, E.; VERA, J.; DALCHIELE, E. A.; MAROTTI, R. E.; GÓMEZ, H. *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 4895-4901.
- [46] ELSHERIEF, A. E. *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2667–2673.
- [47] GONZALEZ, E. R. *Química Nova*, 23 (2000) 262-266.
- [48] TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. São Paulo: EdUSP, 2005.
- [49] PRINZ, H.; STREHBLOW, H. H. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3093-3104.
- [50] BARD, A. J. *Equilibrio Químico*. Madrid: Ediciones del Castillo S. A., 1970.
- [51] KOLTHOFF, I. A.; SANDELL, E. B.; MEEHAN, E. J.; BRUCKENSTEIN, S. *Quantitative Chemical Analysis*. London: McMillan Company, 1969.
- [52] BARIL, G.; GALICIA, G.; DESLOUIS, C.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) C108-C113.