

A ELETRODEPOSIÇÃO DO ÍON ZINCATO SOBRE ELETRODO ROTATIVO DE ZINCO.

Elisabete Jorge Pessine - Departamento de Metalurgia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Caixa postal 11 049, S.Paulo (SP).

INTRODUÇÃO

O comportamento eletroquímico do zinco em soluções alcalinas tem sido objeto de inúmeras pesquisas, visando não só o aspecto fundamental de esclarecer as várias etapas de reação deste sistema, como também o tecnológico de aplicação no campo das fontes de energia química.

Os resultados dispostos na literatura para a reação entre os íons zincato e: a amalgama de zinco (1-3); o zinco sólido (4-6) e também sobre o mercúrio (7), tem sido produzidos sob uma grande variedade de métodos, sempre com o intuito de melhor conhecer o mecanismo desta reação; e desta forma poder obter informações quantitativas sobre a cinética e termodinâmica do sistema.

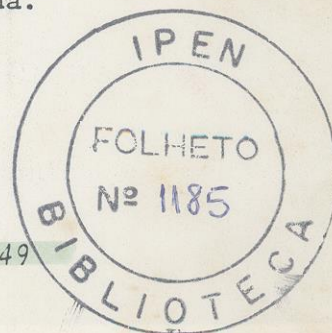
Este trabalho objetiva complementar dados anteriormente estabelecidos para uma superfície metálica renovável (8) e faz parte de um conjunto mais amplo, onde se estudou, além do comportamento catódico, as reações de dissolução do eletrodo de Zn em meio contendo ou não, a espécie eletroativa, íon zincato (9).

PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes empregados são de pureza analítica e as soluções preparadas com água tridestilada. Os equipamentos e demais acessórios utilizados para as medidas eletroquímicas são os mesmos já descritos anteriormente (9), com exceção do eletrodo de trabalho que agora é representado por uma superfície sólida de zinco policristalino (99,98%), expondo para reação um disco de diâmetro $\phi = 0,700$ cm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O voltamograma típico da redução do íon zincato sobre o EDR de zinco, a uma velocidade de varredura $v_v = 10 \text{ mVs}^{-1}$, sob estado estacionário é apresentado na figura 1, para variações crescentes da frequência de rotação do eletrodo. O comportamento da onda de redução do íon zincato é distinto, ao observado ao se trabalhar sobre a superfície metálica líquida (9) ou seja, o aumento do caráter irreversível do processo com o aumento da frequência de rotação do eletrodo é menos acentuado. Em idênticas condições, o patamar que se observa na onda, vai cada vez mais se estreitando. Este comportamento é indicativo de que, no processo global a reação de redução da água com desprendimento de hidrogênio, processo que independe da variação da frequência de rotação, se torna mais expressiva do que a redução do íon zincato. Neste caso a reversibilidade da reação de redução do íon zincato fica cada vez menos acentuada.



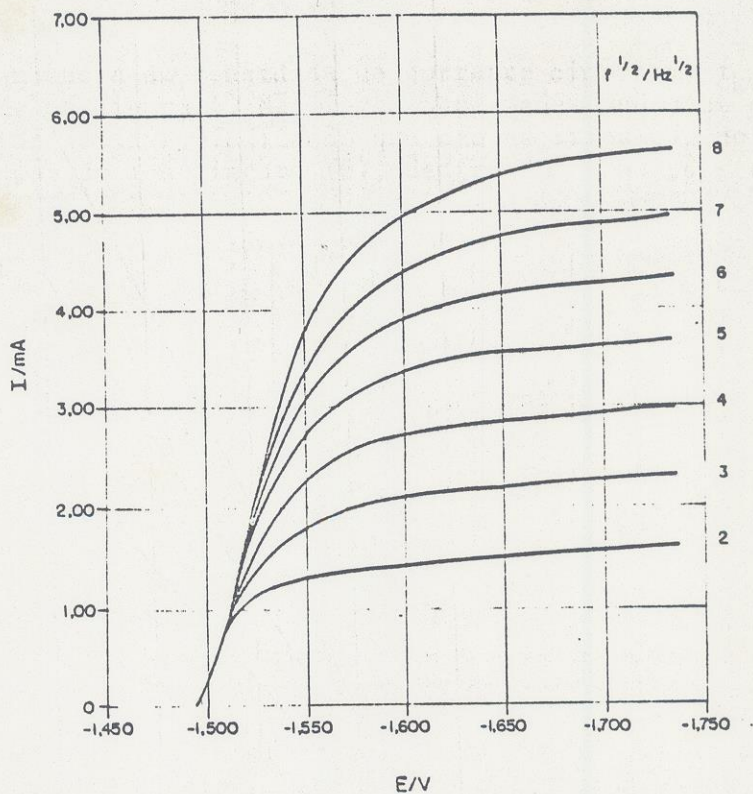


Figura 1. Voltamograma da redução de 8mM de $Zn(OH)_4^{2-}$, sobre EDR de Zn $\phi=0,700$ cm, NaOH 1M, $T=25^{\circ}\pm 1^{\circ}C$ e $f^{1/2}$ 2—8 $Hz^{1/2}$ E (Volt) vs ECS.

Uma melhor visualização desta situação é a que aparece na figura 2, construída a partir da equação de Levich para controle apenas difusivo. Neste caso, a linearidade que se obteve indica que: etapas químicas antecedendo ou sucedendo a etapa de transferência de carga, devem ser rápidas. Entretanto, a reação que produz o desprendimento de hidrogênio acompanha a reação de redução do íon zincato, como é mostrado nesta mesma figura 2, através da intersecção positiva da reta obtida com o eixo das ordenadas.

Assim, a determinação do coeficiente de difusão do íon zincato, a partir dos dados obtidos de I_D^L sobre o EDR de zinco será pouco significativo.

Os parâmetros cinéticos do processo são então determinados, empregando-se a equação de Levich para sistemas sob controle misto (10), onde se procura isolar somente a componente relativa ao processo de transferência de cargas.

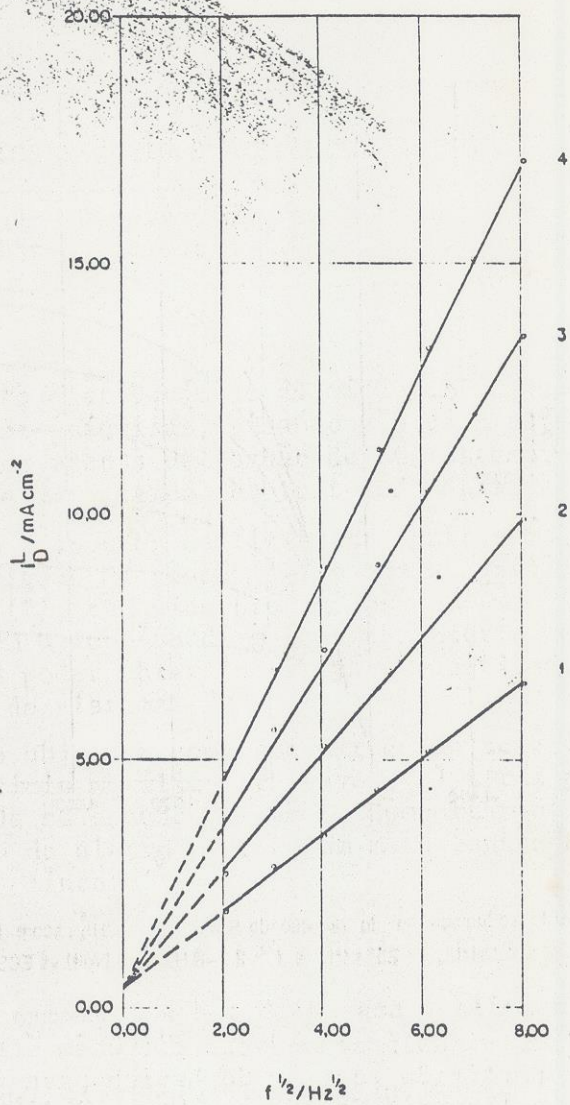


Figura 2. Gráficos da densidade de corrente limite do disco i_D^l e da frequência de rotação $f^{1/2}$ empregando-se a equação de Levich sob controle difusivo. A solução de NaOH 1M contém $C_{Zn(OH)_2}$ / mM 1 = 4; 2 = 6, 3 = 8, 4 = 10 e $T = 25 \pm 1^\circ C$.

A figura 3 é então obtida, mostrando através da sua linearidade, para vários potenciais do eletrodo, que a constância do seu coeficiente angular, indica tratar-se de uma cinética de primeira ordem em relação ao íon zincato.

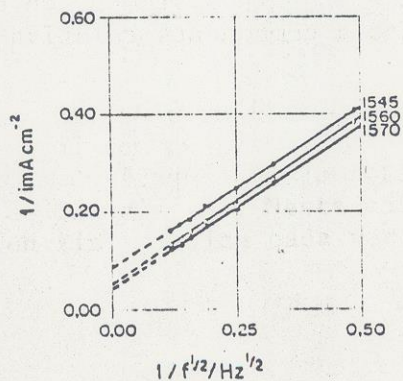


Figura 3. Gráficos da densidade de corrente do disco i^l e a frequência de rotação $f^{1/2}$ obtidos a partir da equação de Levich sob controle misto para vários potenciais em mV $C_{Zincato} = 6$ mM.

A dependência da densidade de corrente cinética, i_k com o potencial é mostrada na figura 4. Não foram observadas mudanças de inclinação nas várias retas obtidas, indicando que não há transição no mecanismo da reação de redução do íon zincato (8), dentro das condições experimentais empregadas.

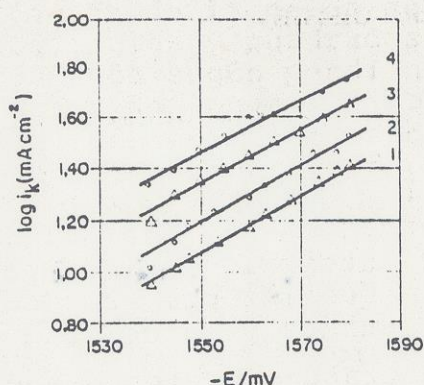


Figura 4. Curva de polarização catódica do sistema $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$ para várias concentrações de zincato: 1-4mM, 2-6mM, 3-8mM e 4-10mM.

As constantes de Tafel calculadas a partir dos dados da figura 4 estão dispostos na tabela 1, assim como as densidades de corrente de troca.

TABELA 1 - CONSTANTE DE TAFEL E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA PARA A REAÇÃO GLOBAL $Zn(OH)_4^{2-} + 2e = Zn + 4OH^-$

$Zn(OH)_4^{2-}$ /mM	$\frac{dE}{d \log i_k}$ / mVdec ⁻¹	k	i_0 /mAcm ⁻²
4	94	0,63	3,65
6	92	0,64	4,17
8	94	0,63	5,50
10	100	0,59	6,60

REFERÊNCIAS

- 1) J.P.G. Farr e N.A. Hampson, J. Electroanal. Chem., 18(1968), 407.
- 2) D.A. Payne e A.J. Bard, J. Electrochem. Soc., 119(1972), 1665.
- 3) A.R. Despic, Dj. Jovanovic e T. Rakic, Electrochim. Acta, 21(1976),63.
- 4) J.P.G. Farr e N.A. Hampson, J. Electroanal. Chem., 13 (1967).
- 5) J.P. Elder - J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 757.
- 6) J.O'M. Bockris, Z. Naggy e A. Damjanovic, J. Electrochem. Doc., 119, (1972), 285.
- 7) H. Gerischer, Z. Physc. Chem., 202(1953), 302.
- 8) Pessine, E.J. et alli, "Estudo da Eletroredução do Íon Zincato sobre Eletrodo de Disco Rotativo de Ouro Recoberto com Filme de Mercúrio". In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, IV, São Carlos, 1984. Anais, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, p. 577.
- 9) Pessine, E.J., "O Comportamento Eletroquímico do $Zn/Zn(OH)_4^{2-}$ em meio de NaOH. A Influência de Benzotriazol e dos Íons Cloreto, Benzoato e Silicato sobre o Sistema Zn/OH^- ". Tese de Doutorado. São Paulo. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1984.
- 10) V.G. Levich - "Physicochemical Hydrodynamics" - Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1962.