

GELSON GOMES FALCÃO FILHO

ANÁLISE TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA CORROSÃO DO  
COBRE EM SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO: MODELAGEM  
ELETROQUÍMICA E NUMÉRICO-COMPUTACIONAL

Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Doutor em Engenharia.

CONSULTA  
FT-2111  
Ed.rev.

São Paulo, 2005.

OK

ANÁLISE TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA CORROSÃO DO COBRE EM  
SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO: MODELAGEM ELETROQUÍMICA E  
NUMÉRICO-COMPUTACIONAL

Tese apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia.

Área de Concentração:  
Engenharia Mecânica.

Orientador:  
Prof. Dr. Edison Gonçalves.

São Paulo, 2005.

## AGRADECIMENTOS

Ao Deus Todo-Poderoso, criador e sustentador do universo, sem cuja presença nada do que existe, existiria.

À minha esposa Ellinha, por ter me apoiado no desenvolvimento deste curso, não obstante as adversidades e dificuldades enfrentadas nesse tempo, que somente têm sido vencidas com a ajuda de Deus e pelo amor que temos em nossos corações. Amo você, princesa!

Ao meu pai, Gelson, em memória, cujo exemplo de vida, de garra, de luta e de bravura no enfrentamento das dificuldades tem sido realmente uma inspiração para minha vida.

À minha mãe, Rita, que tem me apoiado e incentivado durante toda a vida, vibrando sempre a cada vitória alcançada.

Às minhas irmãs Carmem, Leda, Sandra, Rosely e Rosimar que sempre torcem por mim, para que eu alcance meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edison Gonçalves, pela confiança depositada em mim, pelas diretrizes apontadas durante o desenvolvimento do trabalho e pelo apoio concedido.

À equipe do laboratório de eletroquímica e corrosão do Dept<sup>o</sup> de Engenharia Química da EPUSP, na pessoa da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Idalina Vieira Aoki, pela oportunidade da realização de ensaios experimentais.

Ao Prof. Dr. Jacek Banas e sua equipe, pela oportunidade da visita científica ao Dept<sup>o</sup> de Química Geral e Analítica da Faculdade de Engenharia de Fundação da AGH – Universidade de Ciência e Tecnologia, em Cracóvia, Polônia, onde foi possível interagir sobre a modelagem eletroquímica, bem como, realizar alguns experimentos.

Aos colegas do CENO, Miguel Angel, Miguel Calle, Rodrigo, Nelson Cárdenas, André Kim, Anderson, Augusto, Gomes, Gilberto Garcia, Valin, Daniel Benitez, Maria Luisa, Gustavo, e também ao Professor Carlos Alberto Nunes, pela amizade, pela ajuda dispensada e pela boa convivência desfrutada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES – pela oportunidade de realizar o mestrado em engenharia mecânica, propiciando-me a possibilidade de galgar outros degraus.

Aos meus queridos irmãos da Primeira Igreja Batista em Cobilândia, que sempre se lembram de mim em suas orações.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que fosse possível realizar este trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>i</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>ii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 Considerações Gerais .....	1
1.2 Refrigeração Industrial .....	1
1.3 Aspectos Relevantes Sobre o Fenômeno da Corrosão .....	3
1.4 Objetivo .....	5
1.5 Escopo .....	5
<b>2 MODELAGEM ELETROQUÍMICA DA DISSOLUÇÃO ANÓDICA DO COBRE</b> .....	<b>7</b>
2.1 Introdução .....	7
2.2 Mecanismos de Dissolução Anódica do Cobre.....	8
2.3 Modelagem Eletroquímica Proposta.....	12
2.3.1 Considerações da Modelagem.....	14
2.3.2 Equações Cinéticas da Modelagem Eletroquímica.....	17
2.3.2.1 Densidade de Corrente Total do Modelo .....	20
2.4 Modelagem da Dissolução Anódica do Cobre em Meio Aquoso .....	20
2.4.1 Considerações da Modelagem.....	22
2.4.2 Equações Cinéticas da Modelagem Eletroquímica da Dissolução do Cobre em Água.....	26
2.4.2.1 Densidade de Corrente Total do Sistema.....	30
2.5 Aplicabilidade da Modelagem a Sistema de Refrigeração à Água.....	32
<b>3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL</b> .....	<b>34</b>
3.1 Considerações Iniciais .....	34
3.2 Resolução em Condições Estacionárias.....	35
3.2.1 Modelagem Matemática Para Condições Estacionárias.....	36

<b>3.3</b>	<b>Resolução em Condições Não Estacionárias .....</b>	<b>37</b>
3.3.1	Modelagem Matemática para Condições Não Estacionárias.....	40
3.3.1.1	Resolução dos Sistemas de Equações Diferenciais .....	42
<b>3.4</b>	<b>Modelagem da Dissolução Anódica do Cobre em Meio Aquoso .....</b>	<b>45</b>
3.4.1	Equações Relativas ao Comportamento do Cobre em Água .....	45
<b>4</b>	<b><i>ENSAIOS EXPERIMENTAIS</i>.....</b>	<b>51</b>
<b>4.1</b>	<b>Considerações Iniciais .....</b>	<b>51</b>
<b>4.2</b>	<b>Ensaio Experimentais Eletroquímicos.....</b>	<b>52</b>
4.2.1	Ensaio Experimentais com Eletrodo Planar.....	52
4.2.2	Ensaio Experimentais com Eletrodo Rotacional.....	56
<b>4.3</b>	<b>Resultados Experimentais .....</b>	<b>58</b>
<b>5</b>	<b><i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>.....</b>	<b>76</b>
<b>5.1</b>	<b>Modelagem da Dissolução Anódica do Cobre em Meio Anódrico .....</b>	<b>76</b>
5.1.1	Simulação do Mecanismo Consecutivo .....	76
5.1.1.1	Simulação de Curvas de Polarização Potenciostáticas.....	77
5.1.1.2	Simulação de Curvas de Polarização Potenciodinâmicas .....	81
5.1.1.3	Simulação de Curvas de Voltametria Cíclica.....	89
5.1.2	Simulação do Mecanismo Misto (Consecutivo - Paralelo) .....	91
5.1.2.1	Simulação de Curvas de Polarização Potenciostáticas.....	93
5.1.2.2	Simulação de Curvas de Polarização Potenciodinâmicas .....	95
<b>5.2</b>	<b>Modelo de Dissolução Anódica do Cobre em Meio Aquoso .....</b>	<b>105</b>
5.2.1	Simulação de Curvas de Polarização Potenciodinâmicas .....	107
<b>6</b>	<b><i>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</i>.....</b>	<b>111</b>
<b>6.1</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>111</b>
<b>6.2</b>	<b>Recomendações.....</b>	<b>113</b>
	<b><i>Referências Bibliográficas</i>.....</b>	<b>114</b>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 5.1 Constantes Cinéticas – Mecanismo Consecutivo</i> .....	76
<i>Tabela 5.2 Constantes Cinéticas – Mecanismo Misto (consecutivo-paralelo)</i> .....	92
<i>Tabela 5.3 Constantes Cinéticas – Cobre em Meio Aquoso</i> .....	106

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1 Esquema da modelagem da dissolução anódica do cobre.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.2 esquema da dissolução anódica do cobre em água .....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.3 diagrama esquemático da concentração das espécies de cobre dentro do filme de óxido. 23</i>	
<i>Figura 4.1 disco de cobre – amostra para ensaio com eletrodo planar.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.2 esquema de cela para ensaio com eletrodo planar .....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.3 corte do porta-amostra usado para eletrodo planar.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.4 esquema da cela eletroquímica – eletrodo planar de cobre.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.5 montagem de cela para experimento com eletrodo planar de cobre.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.6 espécime para ensaio com eletrodo rotacional.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.7 esquema do ensaio com eletrodo rotacional.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.8 curva potenciodinâmica – eletrodo planar - 5mV/s .....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4.9 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 0,5mV/s.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.10 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 5mV/s.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.11 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 0,5mV/s.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.12 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.13 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.14 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.15 resistência de polarização – eletrodo planar – taxa de varredura 0,125mV/s .....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.16 resistência de polarização – elet. rotacional – taxa de varredura 0,5mV/s.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.17 resistência de polarização – eletrodo rotacional – taxa de varredura 0,125mV/s.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.18 resistência de polarização – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.19 resistência de polarização – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.20 resistência de polarização – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.21 curvas de voltametria cíclica de Cu em 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, v =1; 3; 5; 10; 20 V/min.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.22 curvas de voltametria cíclica de cobre em soluções com cloretos. v=3V/min.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.23 curvas de voltametria cíclica de Cu em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com 0,0001M NaCl. v = 1; 3; 5; 10 e 20 V/min.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.24 curvas de voltametria cíclica de cobre em água geotérmica, a 20° C.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 5.1 esquema do mecanismo consecutivo para a dissolução anódica do cobre.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 5.2 curvas de polarização simuladas da dissolução anódica do cobre (densidades de correntes).....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 5.3 influência da concentração molar do ânion sobre a corrente total do mecanismo consecutivo. ....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 5.4 influência da concentração molar do ânion sobre a cobertura total da superfície do metal .....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 5.5 curvas de polarização anódicas simuladas – densidades de correntes parciais para eletrodo planar– v = 10V/min.....</i>	<i>83</i>

<i>Figura 5.6 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total do modelo para eletrodo planar.</i> .....	84
<i>Figura 5.7 curvas de polarização simuladas - gráfico linear.</i> .....	85
<i>Figura 5.8 variação da concentração molar do ânion com a taxa de polarização.</i> .....	86
<i>Figura 5.9 variação das concentrações molares dos íons para a taxa de polarização de 10 V/min.</i> ....	87
<i>Figura 5.10 curvas de polarização anódicas simuladas – densidades de correntes para eletrodo rotacional – <math>v = 1V/min</math>.</i> .....	88
<i>Figura 5.11 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total do modelo para eletrodo rotacional. <math>w=1000rpm</math>.</i> .....	89
<i>Figura 5.12 curvas de voltametria cíclica, densidades de correntes parciais e total, do mecanismo consecutivo de eletrodo planar. a) <math>i_1</math>; b) <math>i_{1a}</math>; c) <math>i_{1c}</math>; d) <math>i_{2b^*}</math>; e) <math>i_{2d^*}</math>; f) <math>i_{2b}</math>; g) <math>i_{2c}</math>; h) <math>i_{tot}</math>; i) <math>i_3</math>.</i> .....	91
<i>Figura 5.13 esquema do mecanismo misto (consecutivo-paralelo).</i> .....	92
<i>Figura 5.14 curvas de polarização simulados -mecanismo misto (consecutivo-paralelo).</i> .....	93
<i>Figura 5.15 influência da concentração molar do ânion sobre a corrente total do mecanismo misto.</i> 94	
<i>Figura 5.16 curvas simuladas do mecanismo misto, eletrodo planar. a) <math>v = 1 V/min</math>; b) <math>v = 3V/min</math>; c) <math>v = 5V/min</math>; d) <math>v = 10 V/min</math> e e) <math>v=20V/min</math>.</i> .....	98
<i>Figura 5.17 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total – mecanismo misto- eletrodo planar.</i> .....	99
<i>Figura 5.18 curvas simuladas para o mecanismo misto; eletrodo rotacional; a) <math>v = 1V/min</math>; b) <math>v = 3V/min</math>; c) <math>v = 5V/min</math>; d) <math>v = 10 V/min</math> e e) <math>v = 20V/min</math>.</i> .....	102
<i>Figura 5.19 curvas simuladas do mecanismo misto, eletrodo rotacional,</i> .....	103
<i>Figura 5.20 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total. Mecanismo misto, eletrodo rotacional. <math>w = 1000 rpm</math>.</i> .....	104
<i>Figura 5.21 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total do mecanismo misto para eletrodo rotacional; velocidade de rotação de 1500 rpm.</i> .....	105
<i>Figura 5.22 esquema da dissolução do cobre em meio aquoso.</i> .....	106
<i>Figura 5.23 curvas de polarização simuladas, com presença das densidades de correntes parciais e total consideradas no modelo. Taxa de varredura 5V/min e <math>w=1000 rpm</math>.</i> .....	107
<i>Figura 5.24 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total. Mecanismo consecutivo para eletrodo rotacional com <math>w = 1000 rpm</math>.</i> .....	108
<i>Figura 5.25 curvas de voltametria cíclica, correntes parciais e total do modelo de dissolução do cobre em água. a) <math>i_1</math>; b) <math>i_{1a}</math> c) <math>i_{1b}</math> d) <math>i_{1c}</math> e) <math>i_{1d}</math> f) <math>i_{2a}</math> g) <math>i_{2b}</math> h) <math>i_{2c}</math> i) <math>i_{2d}</math> j) <math>i_{2e}</math> k) <math>i_{2f}</math> l) <math>i_{total}</math>.</i> .....	110

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	coeficiente de transferência de carga	
$\beta$	concentração de compostos da superfície do metal	mol / cm <sup>2</sup>
$\delta$	espessura das camadas de óxidos	cm
$\rho$	massa específica das camadas de óxidos	g/cm <sup>3</sup>
A	matriz empregada na modelagem matemática para condições estacionárias	
[A <sup>x-</sup> ]	concentração molar do ânion	mol/cm <sup>3</sup>
b	vetor utilizado na modelagem matemática para condições estacionárias	
b <sub>(i)</sub>	constante dependente da estrutura da camada 3D	1/V
B <sub>i</sub>	constantes utilizadas nas equações da variação das espessuras dos filmes de óxidos	
C <sub>i</sub> , [I]	concentração de uma substância "I"	mol / cm <sup>3</sup>
D <sub>(i)</sub>	coeficiente de difusão de substancia (i)	cm <sup>2</sup> / s
E	potencial	V
E <sub>λ</sub>	potencial de reversão	V
E <sub>oc</sub>	potencial de circuito aberto	V
F	constante de Faraday	A s / mol
h	passo usado no método de Runge Kutta	
i	densidade de corrente	A/cm <sup>2</sup>
k	constantes cinéticas das reações	depende da ordem da reação
k	coeficientes do método de Integração Runge Kutta	
M <sub>[i]</sub>	peso molecular de uma substância [i]	g
η	sobretensão	V

R	constante universal dos gases	J / mol K
T	temperatura	K
t	tempo	s
v	taxa de varredura do potencial	V / s
visc	viscosidade cinemática da solução	cm <sup>2</sup> /s
$v_i^{m,t}$	taxa de difusão de uma substância i	cm <sup>2</sup> /s
w	velocidade de rotação do eletrodo rotacional	rad/s
x	número de ânions participantes da reação	
$\Theta$	variáveis empregadas nas simulações	
(.) <sub>c</sub>	espécie presente na camada 3D	
(.) <sub>ads</sub>	espécie adsorvida na superfície do metal	

## RESUMO

Com o intuito de se investigar o fenômeno de corrosão do cobre, propõem-se modelagens eletroquímicas e matemáticas capazes de permitir a simulação do processo de dissolução anódica do cobre. Por intermédio do tratamento numérico dos sistemas de equações decorrentes das reações vinculadas ao processo de dissolução anódica, geram-se dados que permitem investigar mecanismos e cinética dos processos envolvidos no fenômeno, mediante simulação computacional. Para a resolução do problema em condições estacionárias emprega-se o método de Eliminação Gaussiana com pivoteamento parcial, e, para a resolução em condições não estacionárias um esquema adaptativo do método de integração de Runge Kutta de quarta ordem, para múltiplas variáveis, conjugado com extrapolação de Richardson. Realizam-se experimentos eletroquímicos com eletrodos planar e rotacional para se implementar a validação dos modelos elaborados. As análises feitas com o modelo permitem verificar a influência de parâmetros como fenômenos de transporte, concentrações de compostos e intermediários sobre a dissolução anódica do cobre e os resultados das simulações compatibilizam-se com os experimentais.

## ABSTRACT

In order to investigate the copper corrosion phenomenon, an electrochemical and mathematical model is proposed, which is capable to simulate the anodic dissolution process of copper. Through the numeric treatment of the reaction system equations linked to the anodic dissolution process, data are generated by the computational simulation for investigating mechanisms and kinetics of the processes involved in the phenomenon. To simulate the steady-state condition, Gaussian Elimination method is used with partial Pivoting and, for non-stationary condition, an adaptive Runge Kutta integration scheme is employed, conjugated with Richardson extrapolation. Electrochemical experiments are performed for planar and rotational electrodes to validate the proposed model. The computational codes developed are able to investigate the influence of parameters, such as partial reactions constant ( $k$ ), concentration of soluble species, transport phenomena and metal surface properties on the anodic polarization of copper. The results of the simulations agree with the experimental ones.

## CAPÍTULO I

# INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações Gerais

Com o avanço tecnológico no mundo moderno, percebe-se cada vez mais a ampliação do emprego de metais e ligas metálicas nas mais diversas aplicações. A refrigeração industrial é uma dessas aplicações, onde se verifica a ocorrência de diversos fenômenos durante sua operação. Tais fenômenos podem provocar conseqüências prejudiciais ao bom funcionamento do sistema de refrigeração se não forem devidamente previstos em projeto. Dessa forma, para que um sistema de refrigeração funcione adequadamente, faz-se necessário um projeto bem elaborado, capaz de prever as solicitações a que será submetida a instalação. Uma instalação de refrigeração, durante seu funcionamento, pode infligir aos materiais que a compõem condições capazes de alterar seu comportamento mecânico, podendo até, dependendo da severidade, causar falhas em parte ou em todo o sistema. Pode-se mencionar fratura, fadiga, fluência e corrosão como fenômenos que podem ocorrer durante a operação de um sistema de refrigeração. Tais fenômenos devem ser adequadamente previstos em projeto, para a prevenção de eventos indesejáveis que possam colocar vidas humanas em risco, causar perdas econômicas ou ainda interferência no perfeito funcionamento de uma dada instalação, comprometendo sua eficiência. Este trabalho trata do aspecto da corrosão do cobre que, em razão das suas propriedades, é amplamente usado em instalações de refrigeração industriais.

### 1.2 Refrigeração Industrial

A refrigeração industrial tem como objetivo o resfriamento de alguma substância ou meio. Em geral, um sistema de refrigeração é composto basicamente por compressores, trocadores de calor, ventiladores, bombas, tubos, dutos e controles. Os fluidos mais comumente usados são: ar, água e algum refrigerante, [1]. Os sistemas de refrigeração industriais são dotados de tubulações e/ou linhas de refrigerantes, que têm a função básica de transportar o fluido refrigerante entre os diversos componentes dos mesmos. A elaboração de um projeto para um sistema de

refrigeração industrial requer a observação cuidadosa de alguns aspectos para um bom e eficiente desempenho da instalação.

Em refrigeração industrial, utilizam-se máquinas elétricas ditas convencionais, nas quais se verifica a utilização do ar como refrigerante para promover a dissipação do calor gerado em sua operação. Neste caso, usa-se um ventilador e também um filtro de ar para evitar a contaminação por partículas. Esse método de refrigeração atende satisfatoriamente as necessidades de certos sistemas, entretanto, em algumas situações, a solução mais apropriada é utilização da água como refrigerante, em razão da potência das máquinas ou equipamentos que se deseja resfriar. Além do mais, a refrigeração à água, em algumas circunstâncias, pode promover a redução de custos e perdas, [2], compensando o investimento em insumos como água de refrigeração, em condutores ociosos e em estações de tratamento d'água. Este tipo de refrigeração é utilizado, por exemplo, em usinas de geração de energia elétrica, que empregam equipamentos como turbogeradores ou hidrogenadores, dotados de condutores ociosos de cobre por onde circula a água de refrigeração, a qual flui diretamente através dos enrolamentos dos mesmos.

A refrigeração industrial é um dos campos de aplicação de metais e ligas metálicas, onde não se deve prescindir do cuidado com o fenômeno da corrosão, para isso, procura-se utilizar materiais que possam minimizar ou prevenir os efeitos do fenômeno. Um desses materiais é o cobre, que pode ser considerado um metal especial, pois apresenta uma extraordinária combinação de propriedades que fazem dele um material básico no caso da indústria elétrica, por exemplo. Ademais, além da resistência à corrosão, também possui boas condutividades elétrica e térmica, boa trabalhabilidade e resistência mecânica, quando combinado com elementos de liga, exceto em altas temperaturas, [3], o que faz das ligas de cobre materiais indispensáveis em diversas aplicações em engenharia. Em termos de corrosão, percebe-se que o cobre se comporta bem, tanto em ambientes urbanos e marinhos, como em atmosferas e águas industriais.

Considerando-se a escala termodinâmica, observa-se que o cobre é um metal nobre e, desta forma, a evolução do hidrogênio não participa do seu processo de corrosão. Por isso ele não é corroído se não estiver na presença de oxigênio ou de agentes oxidantes como o ácido nítrico, ( $\text{HNO}_3$ ), por exemplo. Pode-se notar também que a

reação entre o cobre e o ácido sulfúrico, ( $H_2SO_4$ ), não é termodinamicamente possível, mas o fenômeno se processa na presença de oxigênio, gerando sulfato de cobre e água, [3].

A redução do oxigênio para formar íons hidróxidos é a reação catódica predominante no caso do cobre e suas ligas. As ligas de cobre resistem à corrosão em meios neutros e em soluções levemente alcalinas, a não ser para aquelas que contêm amônia, que podem sofrer corrosão sob tensão e, algumas vezes, rápido ataque generalizado. Em altas temperaturas (300 a 400° C), em condições fortemente redutoras, as ligas de cobre demonstram-se mais resistentes que alguns aços e ligas inoxidáveis, [3]. O cobre e suas ligas podem ser utilizados em tubulações duplex (um metal por dentro e outro por fora) combinados com aços, alumínio e suas ligas e aços inoxidáveis. Este tipo de construção é capaz de solucionar muitos problemas relativos aos materiais para trocadores de calor. Por exemplo, pode-se adotar aço de um lado para um meio com amônia e metal almirantado, que é uma liga de cobre com estanho, resistente à água do mar, do outro, para trabalhar com água “dura” (salobra).

Pelas propriedades mencionadas, percebe-se que o cobre e suas ligas podem ser indicados para utilização em canalizações de águas, válvulas, tubos para trocadores de calor, chapas para tubos, ferramentas, arames, telas, eixos, mancais, destilarias, tanques, [3], além de em muitas outras aplicações, incluindo-se a área da refrigeração industrial.

### **1.3 Aspectos Relevantes Sobre o Fenômeno da Corrosão**

De uma forma geral, a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material em decorrência das reações da superfície do mesmo com o meio onde ele se encontra, [4]. Sua velocidade depende da conjugação de fatores associados às condições de exposição de um dado material a um determinado meio. Na refrigeração industrial, o fenômeno da corrosão está relacionado aos metais e às ligas metálicas, que podem ser expostos às diversas formas de ataque. De modo geral, a corrosão é considerada um fenômeno indesejável, já que ela pode alterar as propriedades de resistência e durabilidade dos materiais, tornando-os inadequados para o uso. A corrosão tem despontado como uma área bastante interessante no que tange à investigação científica. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para se

encontrarem soluções que visam à prevenção, buscando minimizar ou evitar os possíveis danos decorrentes da ação prejudicial da corrosão. Nessas pesquisas, procura-se explorar o conhecimento de mecanismos de interação que ocorrem na superfície do material durante o processo de corrosão.

Em um aspecto geral, pode-se tratar a corrosão como seca ou aquosa. A primeira diz respeito aos processos corrosivos que se observam, por exemplo, nos materiais metálicos em temperaturas elevadas, em presença de gases ou vapores isentos de umidade, caracterizando o mecanismo químico de corrosão. A corrosão aquosa relaciona-se aos processos eletroquímicos e envolve o fluxo de corrente elétrica, decorrente de deslocamentos dos elétrons e íons em diferentes áreas de um metal e na solução aquosa capaz de conduzir eletricidade, [3].

Considerando-se que a água é o principal solvente presente no meio ambiente, estima-se que a corrosão em meios aquosos é o tipo mais comum de ocorrência do fenômeno, uma vez que a maioria dos casos acontece no meio ambiente, [5].

Nas reações dos processos corrosivos participam basicamente o anodo, o catodo e o eletrólito. O anodo e o catodo, também designados eletrodos, podem ser dois diferentes metais ou áreas distintas de um mesmo metal. Durante a corrosão ocorrem reações anódicas, na região anódica, e catódicas, na região catódica. As reações anódicas dizem respeito à saída de elétrons do metal ou de uma região dele, formando-se o íon metálico no eletrólito. Como exemplo de reação catódica pode-se mencionar a redução dos íons hidrogênio para o hidrogênio atômico. Os átomos de hidrogênio combinam-se para formar o hidrogênio gasoso, [6].

Em instalações de refrigeração industrial, dotadas de equipamentos como turbogeradores e hidrogenadores, tem sido observado o fenômeno da corrosão no interior dos condutores ociosos de cobre que compõem os enrolamentos dos mesmos. Os produtos da corrosão acumulam-se em determinados pontos do circuito fechado causando o entupimento do sistema, reduzindo o fluxo de água de refrigeração e, conseqüentemente, elevando a temperatura acima dos níveis admissíveis, [7], [8], [9]. Para solucionar este problema é necessário removerem-se esses resíduos, o que deve ser feito com a parada dos equipamentos, acarretando prejuízos econômicos.

Com o intuito de se combater este problema têm-se desenvolvido pesquisas nas áreas de engenharia e ciência de corrosão, por intermédio da investigação de mecanismos e cinética da corrosão do metal supramencionado [10], [11].

#### **1.4 Objetivo**

O objetivo deste trabalho é investigar a corrosão do cobre por meio de modelagem numérico-computacional. Com a modelagem eletroquímica e matemática promovem-se simulações computacionais para se avaliar o comportamento do cobre em termos de corrosão, buscando-se avaliar condições que se aproximam das encontradas em sistemas de refrigeração à água, onde esse metal é utilizado. Para tanto, adota-se um modelo eletroquímico-numérico por meio do qual se estudam os mecanismos e cinética de reações eletroquímicas relacionadas ao processo de corrosão do cobre. Por intermédio de tratamento numérico dos sistemas de equações decorrentes das reações vinculadas aos processos corrosivos do cobre, geram-se resultados que permitem investigar a dissolução anódica desse metal. A partir de experimentos eletroquímicos com eletrodos planar e rotacional obtêm-se dados para a validação da modelagem em questão. A influência de parâmetros como concentração de compostos intermediários, velocidade de rotação do eletrodo, no caso do rotacional, etc. sobre a dissolução anódica do cobre também é analisada no estudo.

#### **1.5 Escopo**

No primeiro capítulo faz-se uma introdução ao assunto, abordando-se alguns aspectos a serem considerados na motivação da investigação do fenômeno da corrosão nos sistemas de refrigeração industrial, especificamente no caso da utilização do cobre nos mesmos e uma descrição sucinta do objetivo do estudo.

No segundo capítulo apresentam-se modelos de mecanismos de dissolução do cobre propostos por alguns autores. Faz-se a descrição da modelagem eletroquímica da dissolução do cobre proposta, descrevendo-se os princípios adotados na mesma, a partir dos quais desenvolve-se o presente trabalho.

No terceiro capítulo trata-se da simulação computacional, descrevendo-se as modelagens matemáticas usadas na investigação da dissolução anódica do cobre, em condições estacionárias e não estacionárias para a geração de curvas de polarização.

O quarto capítulo trata do aspecto experimental. Descrevem-se os materiais e métodos empregados nos ensaios experimentais realizados no desenvolvimento do trabalho e os resultados alcançados.

No quinto capítulo apresentam-se resultados obtidos com as simulações numéricas executadas, que, junto com algumas informações obtidas por meio da análise experimental, possibilitam avaliar as modelagens elaboradas.

No sexto capítulo apresentam-se as conclusões a que se chegou com o desenvolvimento do trabalho, bem como as recomendações para trabalhos posteriores.

## CAPÍTULO II

# MODELAGEM ELETROQUÍMICA DA DISSOLUÇÃO ANÓDICA DO COBRE

### 2.1 Introdução

Os sistemas de refrigeração à água podem submeter-se a diversas formas de corrosão e falha. Analisando-se, por exemplo, os trocadores de calor, presentes em grande parte dos projetos de sistemas de refrigeração à água, nota-se que os dutos desses trocadores são susceptíveis à ocorrência de corrosão por fadiga, corrosão sob tensão fraturante, erosão-corrosão, corrosão seletiva além de outras formas de ataque. A diversidade de ataque aos componentes desses sistemas é causada por diferenças no projeto do sistema de resfriamento à água, pela temperatura, pelo fluxo, pela composição química da água, pela composição do metal ou liga empregada e pela operação do sistema.

A corrosão de um metal ou liga metálica está vinculada às condições de exposição desse material ao meio onde ele se encontra. Em um sistema de refrigeração industrial, onde o fluido refrigerante é a água, a superfície do metal expõe-se a um meio aquoso, podendo-se inferir que o processo predominante de corrosão é o eletroquímico, já que as condições de operação favorecem a ocorrência do fenômeno. Verifica-se, então nestas situações, que a perda de metal se dá pela dissolução anódica do mesmo. A investigação do fenômeno envolve estudo de aspectos relativos a processos eletroquímicos, cinética das reações de eletrodos, influência da temperatura e pH, dentre outros.

Neste trabalho apresenta-se uma modelagem eletroquímica da dissolução anódica do cobre, por meio da qual se promove a investigação da corrosão do mesmo, que, se não controlada de forma adequada, pode causar prejuízos.

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com a finalidade de se investigar o comportamento do cobre à corrosão em diferentes meios [10]-[18]. Os resultados alcançados nessas pesquisas podem ajudar a indicar soluções para prevenção do fenômeno. O conhecimento dos mecanismos e cinética da dissolução anódica do cobre é extremamente importante quando se deseja estudar a corrosão e seus efeitos

em aplicações práticas, como no caso da refrigeração industrial, por exemplo. Muitos processos corrosivos são de natureza eletroquímica e sua interpretação se baseia no conhecimento alcançado com os avanços das técnicas experimentais. Pelo que se percebe na literatura, a variedade de dados empíricos tem possibilitado a realização de investigações mais detalhadas sobre o assunto. Esses dados podem ser usados na implementação de simulações computacionais, utilizadas como ferramentas nas referidas investigações.

O tratamento numérico das equações relacionadas às reações vinculadas aos processos de interação na superfície do metal em estudo possibilita a geração de gráficos e curvas de polarização, a partir dos quais é possível avaliar o modelo adotado para o estudo da corrosão do metal em questão.

Os resultados obtidos com a simulação numérico-computacional da dissolução anódica do cobre, que podem ser expressos em gráficos e curvas de polarização, permitem a realização de análises necessárias ao objeto que se deseja investigar. As simulações numéricas abordam o problema em condições estacionárias e não estacionárias, retratando técnicas eletroquímicas experimentais potenciostática, potenciodinâmica e de voltametria cíclica. Cada uma dessas técnicas envolve diferentes formas de tratamento das equações participantes, como se descreve posteriormente.

## **2.2 Mecanismos de Dissolução Anódica do Cobre**

Para se investigar o comportamento do cobre à corrosão, há que se avaliar os mecanismos que ocorrem na superfície do metal durante os processos de interação metal/meio. Dessa forma, buscando-se desenvolver a investigação dos referidos mecanismos, neste trabalho, por intermédio de modelagem eletroquímica e matemática, promovem-se simulações computacionais da dissolução anódica do metal em estudo.

Vários mecanismos de interação na superfície do metal têm sido propostos por diferentes pesquisadores. Os mecanismos utilizados nos estudos sobre eletrodissolução e eletrocristalização do cobre em meio ácido, no domínio da sobretensão de ativação, baseiam-se no proposto por Mattsson e Bockris, [19]:

Mecanismo I



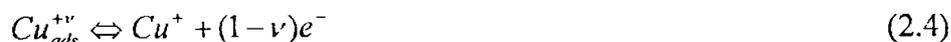
Neste mecanismo, a dissolução anódica do cobre ocorre em duas etapas envolvendo um intermediário (íon  $Cu^+$ ) em solução. A equação 2.1 representa a etapa rápida denotando equilíbrio reversível entre o íon  $Cu^+$  e o metal  $Cu^0$  na superfície do eletrodo. A equação 2.2 é a mais lenta, sendo, portanto, a etapa controladora do processo, definida em inglês como “rate determining step” (rds).

Este mecanismo foi proposto com base na análise de curvas de polarização estacionárias obtidas para o sistema cobre metálico em soluções de ácido sulfúrico, em diferentes concentrações, [19]. Naquela ocasião, encontrou-se um declive de Tafel de 40 mV/década na região linear do ramo anódico das curvas. Entretanto, considerando-se um mecanismo envolvendo dois elétrons, em uma única etapa, também se obtém um coeficiente angular de 40 mV/década, se for adotado um coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) igual a 0,25. Para que fosse possível trabalhar com coeficiente de transferência igual a 0,5, os autores propuseram o mecanismo I supracitado.

Pelo que se observa na literatura, muitas discussões têm sido travadas acerca do valor ideal para o coeficiente de transferência de carga, como se pode observar, por exemplo, no caso da dissolução anódica do ferro, [20]. Rigorosamente, não há razão teórica para se fixar esse coeficiente em 0,5, mas o resultado de algumas discussões o apresenta variando entre 0 e 1. Assim, além do fato de o mecanismo proposto por Mattson e Bockris fornecer um declive de Tafel de 40mV/década, não se depreende do trabalho deles nenhuma razão que justifique a adoção do referido mecanismo.

A hipótese da presença de espécies adsorvidas na superfície metálica foi proposta por Gerischer, [21], em 1958. A aplicação dessa idéia para a dissolução e deposição do cobre é feita por Slaiman e Lorenz, [22]. Eles usaram a técnica não estacionária do duplo pulso galvanostático e, pelos resultados encontrados em sua investigação, perceberam que não havia como explicar aquele mecanismo, a menos que se introduzisse um intermediário adsorvido. A partir dessa constatação, os autores da

daquela pesquisa propuseram a divisão da primeira etapa (2.1) do mecanismo I, gerando:



A segunda etapa do mecanismo I se mantém sendo a mais lenta e o valor encontrado para  $\nu$  foi próximo de zero.

Outro mecanismo, proposto por Smyrl, [23], considera que a espécie Cu(I) não se encontra presente na solução, mas adsorvida na superfície do metal na forma de Cu(I)<sub>ads</sub>.

Mecanismo II



Cordeiro et al, investigaram a dissolução do cobre na faixa de pH de 0 – 5, e propuseram o mecanismo III, [12], considerando-o capaz de explicar os resultados de impedância eletroquímica obtidos em baixas polarizações.

Mecanismo III



Neste mecanismo, Cu(I)<sub>ads</sub> é uma espécie adsorvida na superfície do eletrodo. Este mecanismo é uma variação do mecanismo II, onde se considera que a reação (2.7) não representa um pseudo-equilíbrio; que o coeficiente de transferência de carga ( $\alpha_i$ ) não é sempre igual a 0,5 ( $0 < \alpha_i < 1$ ) para todas as etapas e que a reação (2.8) não representa um processo reversível.

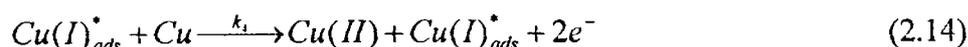
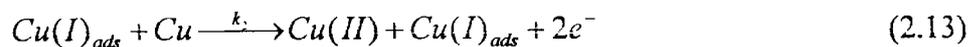
Avaliando os resultados experimentais, Cordeiro et al perceberam que o mecanismo III deveria ser alterado para que fosse possível considerar os resultados experimentais de impedância eletroquímica obtidos por eles, [13]. Assim, foram

propostos outros mecanismos para a dissolução do cobre, contemplando espécies diferentes no processo.

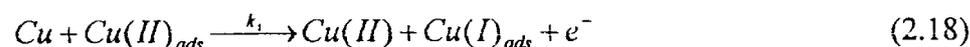
#### Mecanismo IV



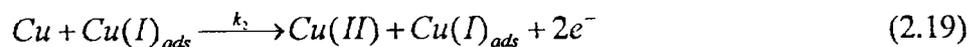
Neste mecanismo IV as reações (2.10) e (2.12) são consideradas autocatalíticas:



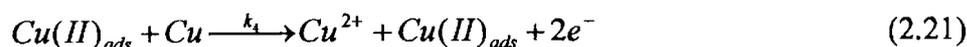
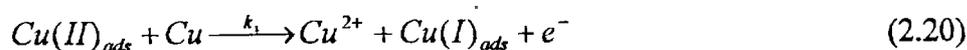
#### Mecanismo V



No mecanismo V proposto, a reação (2.16) é considerada autocatalítica:



De modo semelhante, a reação (2.18) também é descrita como sendo auto-catalítica, apresentando-se duas possibilidades para que a espécie  $Cu(II)_{ads}$  abandone a superfície do metal:



Nos mecanismos de dissolução do cobre apresentados por Cordeiro et al, as frações de superfície do eletrodo cobertas pelas diversas espécies denominam-se  $\Theta_i$ , e assume-se como válidas as isotermas de Langmuir. A partir do balanço de massa e de carga, estabelecem-se as equações utilizadas nas simulações das medidas potencioestáticas e de impedância eletroquímica feitas por Cordeiro et al [12], [18].

### **2.3 Modelagem Eletroquímica Proposta**

Conforme mencionado anteriormente, o cobre apresenta uma importante combinação de propriedades que o habilitam a ser usado em diversas aplicações, incluindo-se aí o campo da refrigeração. Não obstante à existência de uma imensa quantidade de pesquisas sobre o seu comportamento à corrosão, pode-se dizer que ainda não estão plena e concretamente estabelecidos todos os mecanismos da dissolução desse nobre metal, o que implica a existência de um vasto campo a ser explorado. Dessa forma, entende-se apropriada a proposição de uma modelagem que possibilite a investigação do fenômeno da corrosão, lançando-se mão da ferramenta que é a simulação computacional.

Conforme mencionado anteriormente, pelo que se observa na literatura, o primeiro mecanismo para a eletrodissolução e eletrodeposição do cobre foi proposto por Mattsson e Bockris, [19], representado pelo mecanismo I apresentado anteriormente, reações (2.1) e (2.2). Esse mecanismo tem como principal suporte técnicas estacionárias e é amplamente usado em investigações sobre o comportamento do cobre à corrosão. A partir deste mecanismo muitos estudos têm sido desenvolvidos por diversos pesquisadores que discutem o tema e apresentam novos mecanismos para a dissolução do cobre em diferentes meios. Observa-se em alguns deles a investigação sobre participação de intermediários adsorvidos na superfície do metal, cuja presença pode explicar certos resultados experimentais [12], [13], [18] e [24].

A modelagem eletroquímica proposta neste trabalho considera a participação de espécies adsorvidas na superfície do metal, servindo de base para implementação de simulações de medições em condições estacionárias e não estacionárias.

O esquema ilustrado na figura 2.1 representa uma modelagem para a dissolução anódica do cobre em meio contendo ânions  $[A^{*x}]$ , o qual contempla correntes faradáicas parciais, determinantes da cinética do modelo, bem como as reações

eletroquímicas que ocorrem na interface metal/solução. A partir das reações eletroquímicas envolvidas, desenvolve-se a investigação dos entes participantes na referida modelagem, avaliando-se os intermediários adsorvidos na superfície do metal e as espécies solúveis no eletrólito, entre outros elementos. Esta modelagem eletroquímica representa os processos de interação na superfície do metal, considerando um meio anídrico, ou seja, na ausência de água.

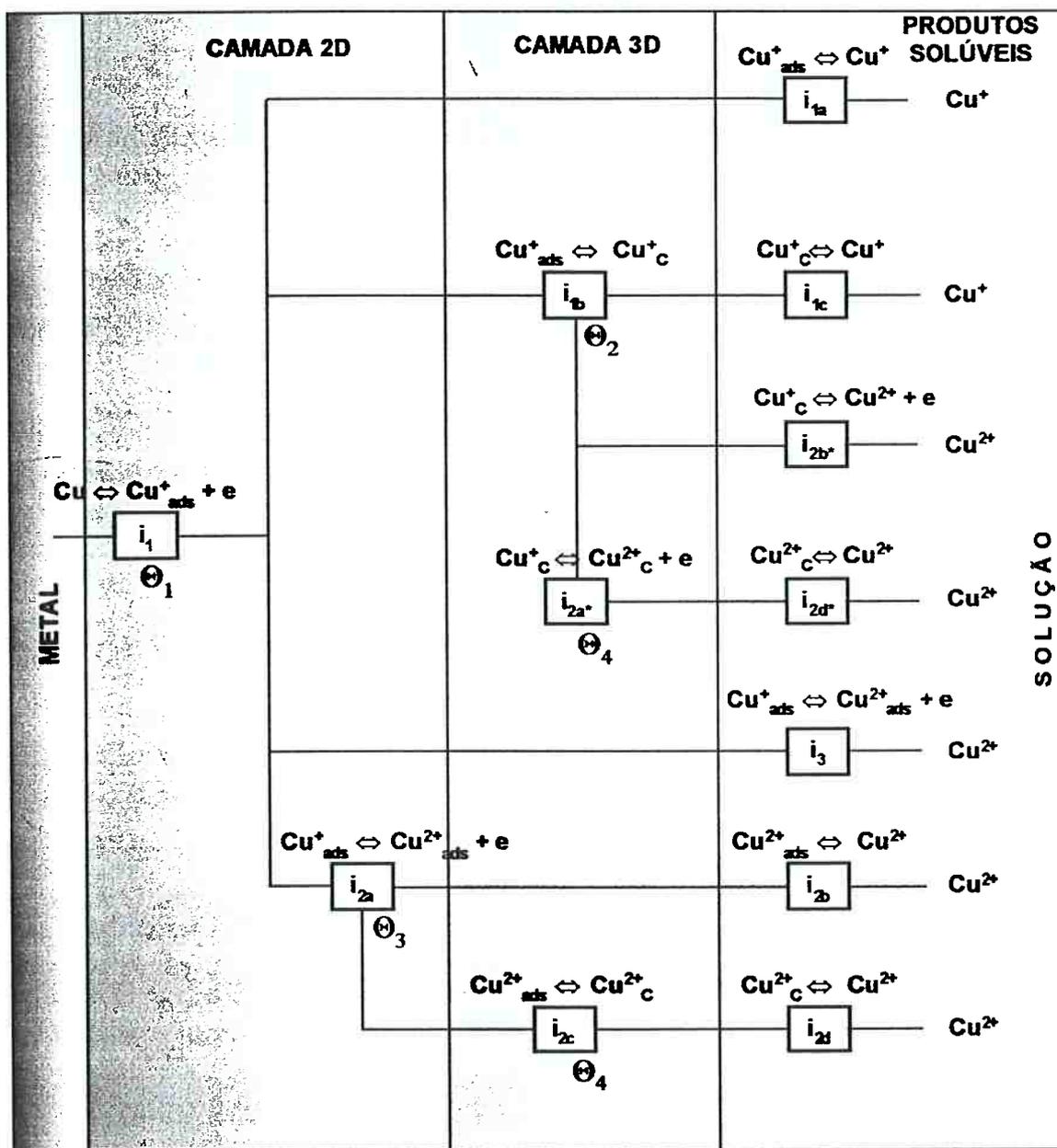


Figura 2.1 Esquema da modelagem da dissolução anódica do cobre

Este trabalho visa avaliar o comportamento do cobre em condições semelhantes às que ele se encontraria em meio aquoso, entretanto, o modelo representado pela figura

2.1 não considera a participação da água no processo, sendo esta uma primeira etapa da investigação, a partir da qual, se deseja alcançar, com seu aprimoramento, uma modelagem eletroquímica que mais se aproxima da dissolução do cobre em meio aquoso.

Nesta modelagem propõe-se a participação das camadas 2D e 3D. Essas camadas são oriundas do crescimento das espécies adsorvidas na interface metal/solução. Além disso, as variáveis usadas para os cálculos desenvolvidos nas simulações computacionais são designadas por  $\Theta_i$ . Cada variável  $\Theta_i$  representa determinado ente participante do processo, de acordo com a técnica experimental a ser simulada. As frações de cobertura da superfície do eletrodo são representadas por  $\Theta_1$  a  $\Theta_4$  e as concentrações dos íons por  $\Theta_5$  a  $\Theta_7$ , como se detalha a seguir:

Variáveis  $\Theta$ :

$$\Theta_1 = \text{Cu}^+_{\text{ads}}$$

$$\Theta_2 = \text{Cu}^+_c$$

$$\Theta_3 = \text{Cu}^{2+}_{\text{ads}}$$

$$\Theta_4 = \text{Cu}^{2+}_c$$

$$\Theta_5 = [\text{A}^{-x}]$$

$$\Theta_6 = [\text{CuA}_a^{+(1-ax)}]$$

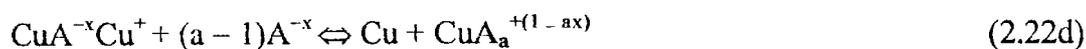
$$\Theta_7 = [\text{CuA}_a^{+(2-ax)}]$$

### 2.3.1 Considerações da Modelagem

O sistema proposto é dotado de etapas consecutivas e paralelas, considerando-se os intermediários adsorvidos. Neste sistema, basicamente, apresentam-se quatro grupos de reações, discriminados a seguir.

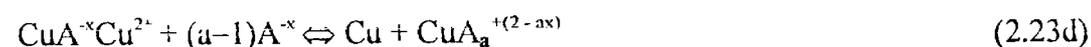
O primeiro grupo diz respeito à criação de produtos monovalentes  $\text{Cu}^+$  representado pelas seguintes reações:





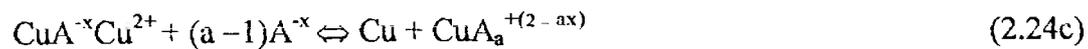
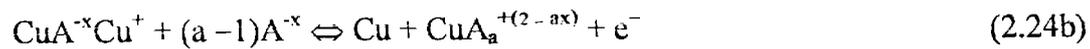
Neste grupo, a reação (2.22a) corresponde às condições de equilíbrio. As reações (2.22b) e (2.22d) são reações químicas de dissolução das camadas 2D e 3D, respectivamente. Os cátions monovalentes  $\text{Cu}^+$ , coordenados pelos ânions  $[\text{A}^{-x}](\text{CuA}_a^{+(1-ax)})$ , representam os produtos solúveis. A reação (2.22c) representa o crescimento da camada 3D, sendo limitado pelo campo elétrico que passa pela mesma. Neste grupo  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$  representam as frações de superfície cobertas por  $\text{Cu}_{\text{ads}}^+$  e  $\text{Cu}_c^+$ , respectivamente.

O segundo grupo relaciona-se à formação de compostos bivalentes  $\text{Cu}^{2+}$  na camada 2D e 3D, sendo representado pelas seguintes reações:



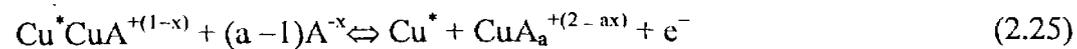
Neste grupo, a reação (2.23a) representa a oxidação do  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}^{2+}$ , isto é, transferência de carga. Ela é uma reação mais lenta do que a (2.22a) e trata-se, portanto, da etapa controladora, conhecida em inglês com “rate determining step” (rds), que determina a cinética global da dissolução do metal. Semelhantemente às reações (2.22b) e (2.22d), as reações (2.23b) e (2.23d) também correspondem à dissolução química das camadas 2D e 3D, respectivamente. A reação (2.23c) representa o crescimento da camada 3D, o qual é limitado pelo campo elétrico que passa através da mesma. Neste grupo  $\Theta_3$  e  $\Theta_4$  representam as frações de superfície cobertas por  $\text{Cu}_{\text{ads}}^{2+}$  e  $\text{Cu}_c^{2+}$ , respectivamente.

Outro grupo inclui as reações relativas à formação dos produtos  $\text{Cu}^{2+}$ , provenientes da camada 3D, apresentadas a seguir.



Neste grupo a reação (2.24a) trata-se da oxidação do íon  $\text{Cu}^+$  para o  $\text{Cu}^{2+}$ , caracterizando-se uma reação de transferência de carga. As reações (2.24b) e (2.24c) relacionam-se à dissolução da camada 3D.

O último grupo considerado trata da reação de formação do produto bivalente  $\text{Cu}^{2+}$ , com participação da reação catalítica.



A reação (2.25) trata da reação catalítica de oxidação, que ocorre em sítios ativos da superfície do metal,  $\text{Cu}^*$  (imperfeições estruturais, discordâncias e etc.). O mecanismo da reação catalítica foi investigado por Heusler e Bonhoefer para o caso do ferro, [25]. Outros pesquisadores como Bockris, [26], e Lorenz, [27], também investigaram a influência desse mecanismo sobre a dissolução de metais, apresentando diferentes teorias.

Conforme se expõe na seção que trata da simulação computacional, para fins de modelagem matemática, as reações envolvidas traduzem-se em sistemas de equações diferenciais. O tratamento matemático dessas equações propicia a implementação das simulações desejadas. Assim, especificando-se a técnica eletroquímica a ser simulada, efetuam-se os cálculos para a resolução dos sistemas de equações diferenciais, gerando-se dados para a construção dos gráficos e a posterior execução das análises.

### 2.3.2 Equações Cinéticas da Modelagem Eletroquímica.

As equações cinéticas do modelo proposto determinam as densidades de correntes parciais, que podem ser observadas no esquema apresentado na figura 2.1. As referidas equações são obtidas a partir do balanço de carga do sistema, obedecendo-se a terminologia das variáveis ( $\Theta$ 's) indicada anteriormente.

Algumas das equações das constantes cinéticas empregadas nas fórmulas das densidades de correntes parciais têm origem na equação geral da cinética de eletrodo, ou equação de Butler-Volmer, [5]:

$$i = i_0 \left[ \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad (2.26)$$

onde:

$i$  = densidade de corrente;

$i_0$  = densidade de corrente de troca;

$\alpha$  = coeficiente de transferência de carga;

$z$  = nº de elétrons;

$F$  = constante de Faraday;

$\eta$  = sobretensão;

$R$  = constante universal dos gases;

$T$  = temperatura absoluta.

Em algumas fórmulas das correntes parciais apresentadas a seguir, observa-se a subtração das frações de cobertura da superfície do eletrodo, neste caso  $\Theta_1$  a  $\Theta_4$ , da unidade, o que corresponde à redução das espécies representadas por essas variáveis da totalidade da superfície do metal naquela região.

As correntes faradáicas relativas ao grupo das reações (2.22) são as seguintes:

$$i_1 = F(k_{1a}^+(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)\Theta_5^{(a-1)} - k_{1b}^-\Theta_1) \quad (2.27a)$$

$$i_{1a} = F(k_{1a}^+\Theta_1\Theta_5^{(a-1)} - k_{1a}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)\Theta_6) \quad (2.27b)$$

$$i_{1b} = F(k_{1b}^+\Theta_1 - k_{1b}^-\Theta_2) \quad (2.27c)$$

$$i_{1c} = F (k_{1c}^+ \Theta_2 \Theta_5^{(a-1)} - k_{1c}^- (1 - \Theta_2) \Theta_6) \quad (2.27d)$$

onde:

$$k_1^+ = k_1^{+0} \exp \left[ \frac{\alpha_{1+} F (E - E_1^0)}{RT} \right];$$

$$k_1^- = k_1^{-0} \exp \left[ \frac{-(1 - \alpha_{1-}) F (E - E_1^0)}{RT} \right];$$

$$k_{1b}^+ = k_{1b}^{+0} \exp [b_{1b+} (E - E_{1b}^0)];$$

$$k_{1b}^- = k_{1b}^{-0} \exp [-b_{1b-} (E - E_{1b}^0)].$$

Nas equações cinéticas deste grupo,  $k_{1a}^+$ ,  $k_{1a}^-$ ,  $k_{1c}^+$  e  $k_{1c}^-$  representam constantes químicas de dissolução e precipitação das camadas e são não dependentes do potencial. As constantes  $b_{1b+}$  e  $b_{1b-}$  são dependentes da estrutura da camada 3D, relativas à condutividade de elevado campo elétrico, [28].

O grupo das reações (2.23) fornece as seguintes equações cinéticas das correntes parciais:

$$i_{2a} = F(k_{2a}^+ \Theta_1 - k_{2a}^- \Theta_3) \quad (2.28a)$$

$$i_{2b} = F(k_{2b}^+ \Theta_3 \Theta_5^{(a-1)} - k_{2b}^- (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) \Theta_7) \quad (2.28b)$$

$$i_{2c} = F(k_{2c}^+ \Theta_3 - k_{2c}^- \Theta_4) \quad (2.28c)$$

$$i_{2d} = F(k_{2d}^+ \Theta_4 \Theta_5^{(a-1)} - k_{2d}^- (1 - \Theta_4) \Theta_7) \quad (2.28d)$$

onde:

$$k_{2a}^+ = k_{2a}^{+0} \exp \left[ \frac{\alpha_{2a+} F (E - E_{2a}^0)}{RT} \right];$$

$$k_{2a}^- = k_{2a}^{-0} \exp \left[ \frac{-(1 - \alpha_{2a-}) F (E - E_{2a}^0)}{RT} \right];$$

$$k_{2c}^+ = k_{2c}^{+0} \exp [b_{2c+} (E - E_{2c}^0)];$$

$$k_{2c}^- = k_{2c}^{-0} \exp[-b_{2-}(E - E_{2c}^0)].$$

Nas equações cinéticas deste grupo  $k_{2b}^+$ ,  $k_{2b}^-$ ,  $k_{2d}^+$  e  $k_{2d}^-$  são constantes químicas de dissolução e precipitação das camadas. As constantes  $b_{2+}$  e  $b_{2-}$  são constantes dependentes da estrutura da camada 3D, relativas à condutividade de elevado campo elétrico.

Pelo grupo das reações (2.24) obtêm-se as equações descritas a seguir.

$$i_{2a^*} = F(k_{2a^*}^+ \Theta_2 - k_{2a^*}^- \Theta_4) \quad (2.29a)$$

$$i_{2b^*} = F(k_{2b^*}^+ \Theta_2 \Theta_5^{(a-1)} - k_{2b^*}^- (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) \Theta_7) \quad (2.29b)$$

$$i_{2d^*} = F(k_{2d^*}^+ \Theta_4 \Theta_5^{(a-1)} - k_{2d^*}^- (1 - \Theta_4) \Theta_7) \quad (2.29d)$$

onde:

$$k_{2a^*}^+ = k_{2a^*}^{+0} \exp\left[\frac{\alpha_{2a^*+} F(E - E_{2a^*}^0)}{RT}\right];$$

$$k_{2a^*}^- = k_{2a^*}^{-0} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha_{2a^*-}) F(E - E_{2a^*}^0)}{RT}\right];$$

$$k_{2b^*}^+ = k_{2b^*}^{+0} \exp\left[\frac{\alpha_{2b^*+} F(E - E_{2b^*}^0)}{RT}\right];$$

$$k_{2b^*}^- = k_{2b^*}^{-0} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha_{2b^*-}) F(E - E_{2b^*}^0)}{RT}\right].$$

Nas equações cinéticas deste grupo  $k_{2d}^+$  e  $k_{2d}^-$  representam constantes químicas de dissolução e precipitação da camada.

O grupo da reação catalítica, representado pela reação (2.25), origina a seguinte equação cinética:

$$i_3 = F(k_3^+ \Theta_1 [Cu^*] \Theta_5^{(a-1)} - k_3^- (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) [Cu^*] \Theta_7) \quad (2.30)$$

sendo:

$$k_3^+ = k_3^{+0} \exp\left[\frac{\alpha_{3+} F(E - E_3^0)}{RT}\right];$$

$$k_3^- = k_3^{-0} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha_{3-}) F(E - E_3^0)}{RT}\right];$$

$$[Cu^*] = \pm[Cu^{*0}] \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)$$

### 2.3.2.1 Densidade de Corrente Total do Modelo

A partir das densidades de correntes parciais, seguindo-se as regras preconizadas pela Lei de Kirchoff, [29], pode-se calcular a densidade de corrente total do sistema, conforme se descreve nas seções das modelagens matemáticas. Essas regras estabelecem:

$$i_{\text{Total}} = \sum i_j, \quad \text{para as reações paralelas, e}$$

$$i_{\text{Total}}^{-1} = \sum i_j^{-1}, \quad \text{para as reações consecutivas.}$$

Utilizando-se essas regras, obtém-se a expressão para o cálculo da densidade de corrente total do modelo esquematizado na figura 2.1, correspondente ao processo de dissolução e deposição eletroquímica do cobre, dada pela equação (2.31).

$$i_{\text{Total}} = \frac{i_1 i_3 + \frac{i_1 i_3 (i_{1c} i_{2a} + i_{1c} i_{2d} + i_{2b} i_{2a} + i_{2b} i_{2d} + i_{2a} i_{2d})}{i_{1b} i_{2a} + i_{1b} i_{2d} + i_{1c} i_{2a} + i_{1c} i_{2d} + i_{2b} i_{2a} + i_{2b} i_{2d} + i_{2a} i_{2d}} + \frac{i_1 i_3 (i_{2a} i_{2c} + i_{2b} i_{2d} + i_{2c} i_{2d})}{i_{2a} i_{2c} + i_{2a} i_{2d} + i_{2b} i_{2c} + i_{2b} i_{2d} + i_{2c} i_{2d}}}{i_1 + i_3 + \frac{i_1 (i_{1c} i_{2a} + i_{1c} i_{2d} + i_{2b} i_{2a} + i_{2b} i_{2d} + i_{2a} i_{2d})}{i_{1b} i_{2a} + i_{1b} i_{2d} + i_{1c} i_{2a} + i_{1c} i_{2d} + i_{2b} i_{2a} + i_{2b} i_{2d} + i_{2a} i_{2d}} + \frac{i_3 (i_{2a} i_{2c} + i_{2b} i_{2d} + i_{2c} i_{2d})}{i_{2a} i_{2c} + i_{2a} i_{2d} + i_{2b} i_{2c} + i_{2b} i_{2d} + i_{2c} i_{2d}}} \quad (2.31)$$

### 2.4 Modelagem da Dissolução Anódica do Cobre em Meio Aquoso

A presente pesquisa direciona-se à investigação do comportamento do cobre à corrosão, com a finalidade de se avaliar o referido metal em condições semelhantes às que podem ser encontradas em sistemas de refrigeração. Em sistemas de refrigeração à água, o fluido refrigerante empregado é a própria água. Dessa forma, propõe-se uma modelagem eletroquímica da dissolução anódica do cobre em meio aquoso, cujo esquema pode-se observar na figura 2.2. A referida modelagem

contempla espécies adsorvidas, compostos intermediários e produtos que participam dos processos de interação na superfície do metal.

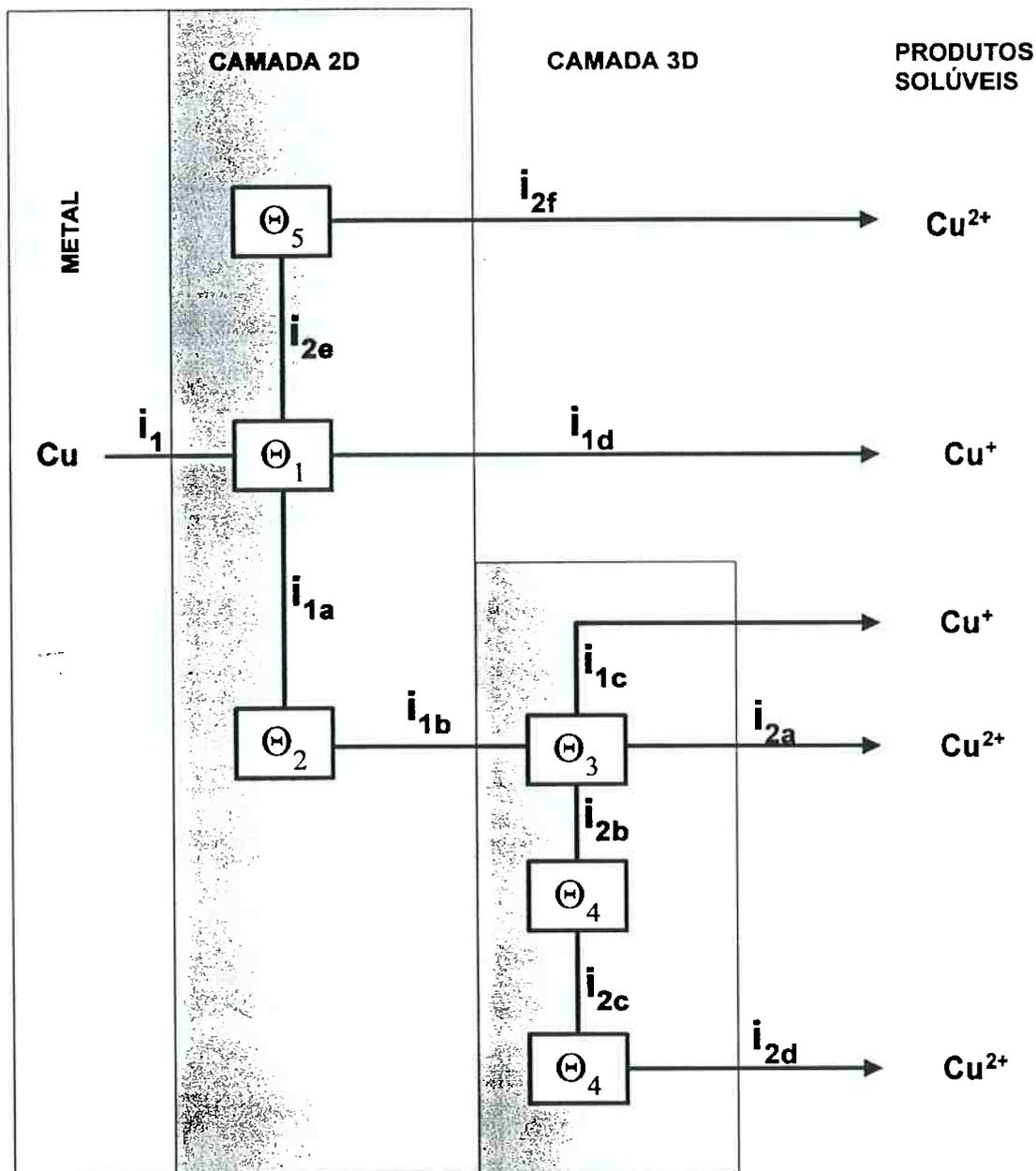


Figura 2.2 esquema da dissolução anódica do cobre em água

A seguir, descrevem-se as etapas consideradas no modelo de dissolução do cobre, e as reações que se processam na interface metal/solução.

### 2.4.1 Considerações da Modelagem

Na concepção da modelagem da dissolução anódica do cobre em água, descrita anteriormente na seção 2.3, além das espécies e produtos já mencionados na modelagem proposta para meio anídrico, sem a presença de água, consideram-se também as reações relacionadas ao crescimento das camadas de óxidos na superfície do metal.

De acordo com o estudo de Y. Feng et al, [11], o comportamento do cobre à corrosão em água neutra é controlado pela difusão dos íons de cobre através do filme de óxido formado. Segundo os autores daquele trabalho, o processo global de corrosão pode ser expresso basicamente por três etapas:

- (i) dissolução ativa do metal base, através da interface entre o metal base e a camada de óxido.  $\text{Me} / (\text{Me}^{n+})_{\text{Me}} + n\text{e}^-$ ;
- (ii) difusão dos íons metálicos através do filme de óxido, partindo da interface metal base/filme de óxido até a interface filme de óxido/solução.  $(\text{Me}^{n+})_{\text{Me}} / (\text{Me}^{n+})_{\text{sup}}$ ;
- (iii) difusão dos íons metálicos da superfície do filme de óxido para o seio da solução,  $(\text{Me}^{n+})_{\text{sup}} / (\text{Me}^{n+})_{\text{sol}}$ ;

onde Me é o metal base;  $(\text{Me}^{n+})_{\text{Me}}$  são os íons metálicos na interface entre o metal base e o filme óxido;  $(\text{Me}^{n+})_{\text{sup}}$  são os íons metálicos na interface filme óxido/solução e  $(\text{Me}^{n+})_{\text{sol}}$  os íons metálicos no seio da solução.

A figura 2.3 representa um diagrama esquemático do comportamento das concentrações das espécies de cobre no interior do filme óxido apresentado por Y. Feng et al, [11].

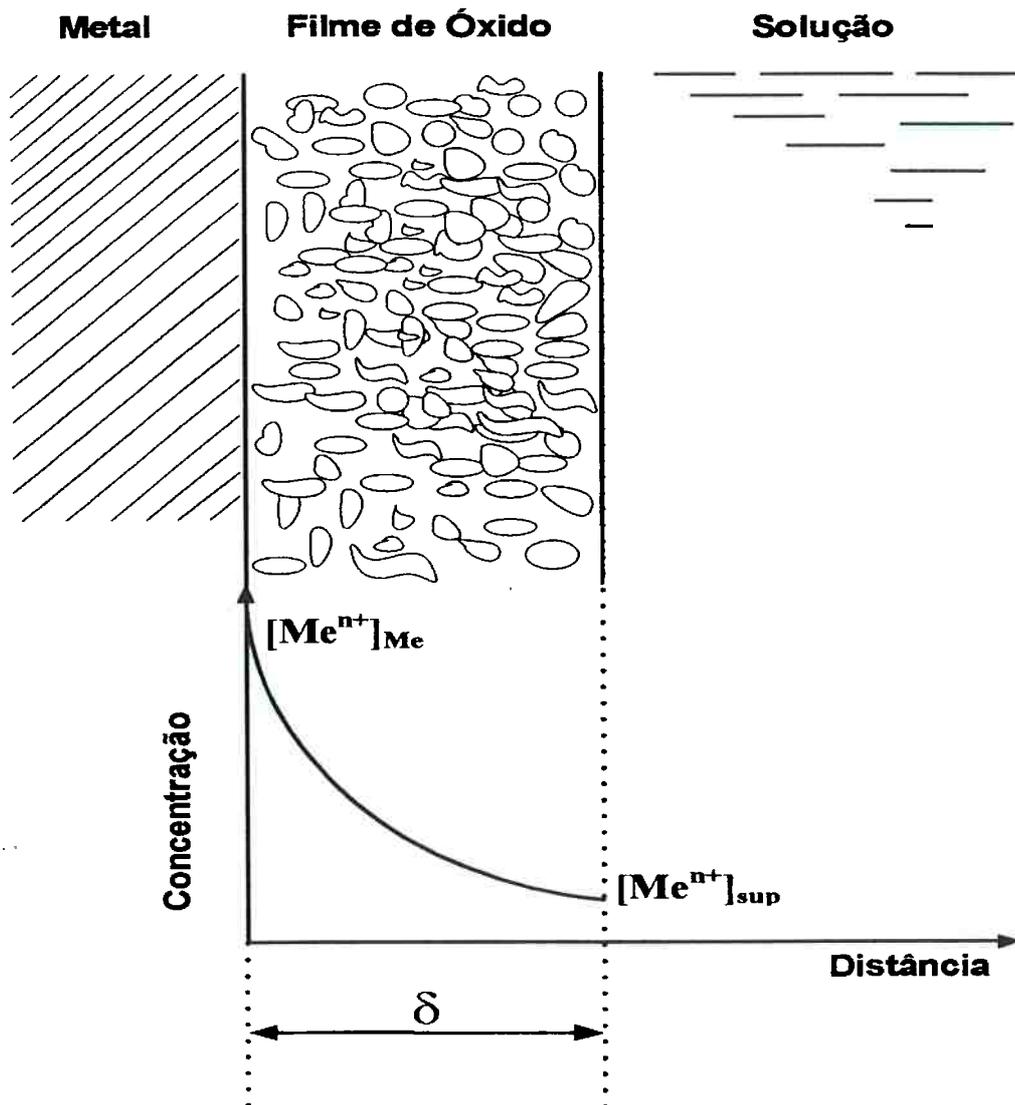


Figura 2.3 diagrama esquemático da concentração das espécies de cobre dentro do filme de óxido.

De acordo com as hipóteses assumidas por aqueles pesquisadores, [11], a densidade de corrente dos íons metálicos através do filme óxido pode ser dada pela seguinte expressão:

$$i_{\delta} = \frac{nFD}{\delta} \exp\left(\frac{nF(E - E^0)}{RT}\right) \quad (2.32)$$

onde  $\delta$  representa a espessura da camada de óxido,  $F$  a constante de Faraday,  $D$  o coeficiente de difusão dos íons metálicos no interior da camada de óxido,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

Na modelagem da dissolução do cobre em água, para o cálculo das densidades de correntes parciais, leva-se em conta a participação das camadas de óxidos. A partir

das reações que ocorrem nessas camadas apresentam-se as equações empregadas na composição dos sistemas de equações diferenciais usadas nas modelagens matemáticas, como se detalha no capítulo que versa sobre a simulação computacional.

De modo semelhante à modelagem descrita na seção anterior, para fins de tratamento matemático das reações e elementos envolvidos, nesta oportunidade também se designam as incógnitas do problema por  $\Theta$ 's. As frações de cobertura da superfície do eletrodo são representadas por  $\Theta_1$  a  $\Theta_5$ , as concentrações dos íons por  $\Theta_6$  a  $\Theta_8$  e as espessuras das camadas de óxidos  $\Theta_9$  e  $\Theta_{10}$ , gerando-se, assim, um sistema de equações diferenciais composto por dez equações e dez incógnitas, como se descreve a seguir:

Variáveis  $\Theta$ 's:

$$\Theta_1 = \text{CuOH}_{\text{ads}};$$

$$\Theta_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{2\text{D}};$$

$$\Theta_3 = \text{Cu}_2\text{O}_{3\text{D}};$$

$$\Theta_4 = \text{CuO}_{3\text{D}};$$

$$\Theta_5 = \text{CuOH}^+_{\text{ads}};$$

$$\Theta_6 = [\text{Cu}^+];$$

$$\Theta_7 = [\text{Cu}^{2+}];$$

$$\Theta_8 = [\text{H}^+];$$

$$\Theta_9 = \delta_1 \text{ (espessura da camada de Cu}_2\text{O)}$$

$$\Theta_{10} = \delta_2 \text{ (espessura da camada de CuO)}$$

A seguir descrevem-se as reações consideradas nas etapas da modelagem da dissolução do cobre em água, cujo esquema pode-se observar na figura 2.2.

Formação do intermediário monovalente  $\text{CuOH}_{\text{ads}}$ :



Nucleação do óxido cuproso,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , com participação da reação catalítica, e do metal ativo  $\text{Cu}^*$ :



Crescimento do filme de óxido cuproso,  $Cu_2O$ , em elevado campo elétrico.



Dissolução química da camada do óxido cuproso,  $Cu_2O$ .



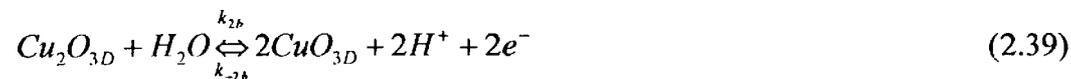
Desorção do intermediário  $CuOH_{ads}$



Oxidação do Filme de Óxido cuproso -  $Cu_2O$  - com formação de produto solúvel  $Cu^{2+}$ :



Oxidação do filme de óxido cuproso -  $Cu_2O$  - com formação do óxido cúprico,  $CuO$ :



Crescimento do filme de óxido cúprico,  $CuO$ , em elevado campo elétrico:



Dissolução química do filme de óxido cúprico,  $CuO$ :



Oxidação do intermediário  $\text{CuOH}_{\text{ads}}$  para o  $\text{CuOH}_{\text{ads}}^+$ :



Desorção do intermediário  $\text{CuOH}_{\text{ads}}^+$ :



#### 2.4.2 Equações Cinéticas da Modelagem Eletroquímica da Dissolução do Cobre em Água

A partir do balanço de carga da modelagem proposta para a dissolução do cobre em água levantam-se as equações das densidades de correntes parciais, que podem ser observadas no esquema apresentado na figura 2.2. Por intermédio da modelagem matemática, tais densidades de correntes são calculadas e possibilitam a geração dos dados a serem empregados no levantamento dos diversos gráficos e curvas de polarização.

A corrente parcial relacionada à formação do intermediário monovalente  $\text{CuOH}_{\text{ads}}$ , reação 2.33, é dada por:

$$i_1 = F(k_{1+}(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_{1-}\Theta_1[H^+]) \quad (2.44)$$

onde:

$$k_{1+} = k_{1+}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{1+} F(E - E_{\text{Cu/Cu}^+}^0)}{RT}\right),$$

$$k_{1-} = k_{1-}^0 \exp\left(\frac{-(1 - \alpha_{1-}) F(E - E_{\text{Cu/Cu}^+}^0)}{RT}\right).$$

$\Theta_1$  – fração da superfície coberta por  $\text{CuOH}_{\text{ads}}$

$\Theta_2$  – fração de superfície coberta por  $\text{Cu}_2\text{O}_{2\text{D}}$ .

$\Theta_3$  – fração da superfície coberta por  $\text{Cu}_2\text{O}_{3\text{D}}$

$\Theta_4$  – fração de superfície coberta por  $\text{CuO}_{3\text{D}}$

$\Theta_5$  – fração de superfície coberta por  $\text{CuOH}_{\text{ads}}^+$

$E_{\text{Cu/Cu}^+}^0$  – potencial de equilíbrio da reação  $\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e^-$ , em solução aquosa.

A cinética da nucleação do óxido cuproso,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , reação (2.34), dada pela densidade de corrente parcial  $i_{1a}$ , é:

$$i_{1a} = F(k_{1a+} \Theta_1 [\text{Cu}^*] - k_{1a-} \Theta_2 [\text{H}^+]) \quad (2.45)$$

onde:

$$k_{1a+} = k_{1a+}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{1a+} F(E - E_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^0)}{RT}\right),$$

$$k_{1a-} = k_{1a-}^0 \exp\left(\frac{-(1 - \alpha_{1a-}) F(E - E_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^0)}{RT}\right);$$

$$[\text{Cu}^*] = \pm [\text{Cu}^{*0}] \exp(FE/RT).$$

$E_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^0$  – potencial de equilíbrio da reação (2.34) em solução aquosa.

A densidade de corrente parcial determinante da cinética do crescimento do filme de óxido cuproso,  $\text{Cu}_2\text{O}$  em elevado campo elétrico, equação (2.35), é dada por:

$$i_{1b} = \frac{\Theta_2 F D_{\text{Cu}_2\text{O}} k_{1b}}{\delta_1} \exp\left(\frac{B_1 F(E - E_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}^0)}{RT}\right) \quad (2.46)$$

onde:

$k_{1b}$  e  $B_1$  – constantes.

$D_{\text{Cu}_2\text{O}}$  – coeficiente de difusão do óxido cuproso,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , na camada;

A espessura dessa camada,  $\delta_1$ , é definida por:

$$\delta_1 = \frac{M_{\text{Cu}_2\text{O}}}{F \rho_{\text{Cu}_2\text{O}}} \int_{t=0}^t (i_{1b} - i_{1c} - i_{2a} - i_{2b}) dt \quad (2.47)$$

Sendo  $M_{\text{Cu}_2\text{O}}$  e  $\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}$  o peso molecular e a massa específica do óxido cuproso, respectivamente.

A densidade de corrente parcial relativa à dissolução química do filme de óxido cuproso, reação (2.36), define-se por:

$$i_{1c} = F(k_{1c}^+ \Theta_3 [\text{H}^+]^2 - k_{1c}^- [\text{Cu}^*]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5)) \quad (2.48)$$

Na expressão da reação cinética  $i_{1c}$ ,  $k_{1c}^+$  e  $k_{1c}^-$  representam constantes de dissolução química da camada.

A reação (2.37) que retrata a desorção do intermediário CuOH, tem a cinética definida pela densidade de corrente parcial dada por:

$$i_{1d} = F(k_{1d}^+ \Theta_1 [H^+] - k_{1d}^- [Cu^+](1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5)) \quad (2.49)$$

Neste caso,  $k_{1d}^+$  e  $k_{1d}^-$  são constantes químicas de crescimento e de dissolução da camada.

A oxidação do filme de óxido cuproso, Cu<sub>2</sub>O, com formação do produto solúvel Cu<sup>2+</sup>, reação (2.38), apresenta a densidade de corrente parcial definida por:

$$i_{2a} = 2F(k_{2a+} \Theta_3 [H^+]^2 - k_{2a-} [Cu^{2+}]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5)) \quad (2.50)$$

onde:

$$k_{2a+} = k_{2a+}^0 \exp\left(\frac{2\alpha_{2a+} F(E - E_{Cu_2O/Cu^{2+}}^0)}{RT}\right),$$

$$k_{2a-} = k_{2a-}^0 \exp\left(\frac{-(1 - \alpha_{2a-}) 2F(E - E_{Cu_2O/Cu^{2+}}^0)}{RT}\right)$$

$E_{Cu_2O/Cu^{2+}}^0$  – potencial de equilíbrio da reação (2.38) em solução aquosa.

A reação (2.39) que representa a oxidação do filme de óxido cuproso, Cu<sub>2</sub>O, com formação do óxido cúprico, CuO, apresenta a seguinte cinética:

$$i_{2b} = 2F(k_{2b+} \Theta_3 - k_{2b-} \Theta_4 [H^+]^2) \quad (2.51)$$

onde:

$$k_{2b+} = k_{2b+}^0 \exp\left(\frac{2\alpha_{2b+} F(E - E_{Cu_2O/CuO}^0)}{RT}\right),$$

$$k_{2b-} = k_{2b-}^0 \exp\left(\frac{-(1 - \alpha_{2b-}) 2F(E - E_{Cu_2O/CuO}^0)}{RT}\right)$$

$E_{Cu_2O/CuO}^0$  – potencial de equilíbrio da reação (2.39) em solução aquosa.

O crescimento do filme de óxido cúprico, CuO, em elevado campo elétrico, equação (2.40), possui a densidade de corrente parcial definida por:

$$i_{2c} = \frac{\Theta_4 F D_{CuO} k_{2c}}{\delta_2} \exp\left(\frac{B_2 F (E - E_{Cu/CuO}^0)}{RT}\right) \quad (2.52)$$

onde:

$k_{2c}$  e  $B_2$  – constantes;

$D_{CuO}$  - coeficiente de difusão do óxido cúprico, CuO, na camada.

$E_{Cu/CuO}^0$  - potencial de equilíbrio da reação (2.40) em solução aquosa.

A espessura da camada de óxido cúprico, CuO,  $\delta_2$ , é dada por:

$$\delta_2 = \frac{M_{CuO}}{2F\rho_{CuO}} \int_{t=0}^t (i_{2b} + i_{2c} - i_{2d}) dt \quad (2.53)$$

Nesta expressão,  $M_{CuO}$  e  $\rho_{CuO}$  representam o peso molecular e a massa específica do óxido cúprico, respectivamente.

A densidade de corrente parcial relativa à dissolução do filme do óxido cúprico, CuO, reação (2.41), define-se por:

$$i_{2d} = F(k_{2d+} \Theta_4 [H^+]^2 - k_{2d-} [Cu^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_5)) \quad (2.54)$$

onde  $\Theta_4$  representa a fração da superfície coberta por CuO<sub>3D</sub>.

Na equação cinética  $i_{2d}$ , (2.54),  $k_{2d+}$  e  $k_{2d-}$  são constantes químicas de crescimento e dissolução da camada.

A reação (2.42), vinculada à oxidação do intermediário CuOH<sub>ads</sub> para o CuOH<sub>ads</sub><sup>+</sup>, tem a cinética definida pela densidade de corrente parcial, dada por:

$$i_{2e} = F(k_{2e+} \Theta_1 - k_{2e-} \Theta_5) \quad (2.55)$$

onde:

$$k_{2e+} = k_{2e+}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{2e+} F (E - E_{Cu^+/Cu^{2+}}^0)}{RT}\right),$$

$$k_{2e-} = k_{2e-}^0 \exp\left(\frac{-(1 - \alpha_{2e-}) F (E - E_{Cu^+/Cu^{2+}}^0)}{RT}\right)$$

$E_{Cu^+/Cu^{2+}}^0$  – potencial de equilíbrio da reação  $Cu^+ = Cu^{2+} + e^-$  em solução aquosa.

A desorção do intermediário adsorvido CuOH<sub>ads</sub><sup>+</sup>, reação (2.43), possui a cinética determinada pela densidade de corrente parcial, dada por:

$$i_{2f} = F(k_{2f}^+ \Theta_5 [H^+] - k_{2f}^- [Cu^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)) \quad (2.56)$$

onde:

$k_{2f}^+$  e  $k_{2f}^-$  – constantes químicas de dissolução e crescimento da camada.

#### 2.4.2.1 Densidade de Corrente Total do Sistema

Assim como na modelagem descrita na seção 2.3, no caso da dissolução anódica do cobre em água, o cálculo da corrente total do sistema é feito mediante superposição das correntes parciais, observadas na figura 2.2. Seguindo-se as regras definidas pela Lei de Kirchoff e considerando-se o sistema ilustrado na figura 2.2, obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da densidade da corrente total:

$$\begin{aligned}
 & i_1 \cdot \left[ \frac{i_{2e} \cdot i_{2f}}{i_{2e} + i_{2f}} + i_{1d} + \left[ \begin{array}{l} i_{1a} \cdot \left[ \begin{array}{l} i_{1b} \cdot \left[ \begin{array}{l} i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \\ i_{1b} + i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \\ i_{1b} \cdot \left[ \begin{array}{l} i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \\ i_{1b} + i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \end{array} \right] \\ i_{1a} + \left[ \begin{array}{l} i_{1b} \cdot \left[ \begin{array}{l} i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \\ i_{1b} + i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \end{array} \right] \end{array} \right] \right] \\
 i_{Total} = & \\
 & i_1 + \left[ \frac{i_{2e} \cdot i_{2f}}{i_{2e} + i_{2f}} + i_{1d} + \left[ \begin{array}{l} i_{1a} \cdot \left[ \begin{array}{l} i_{1b} \cdot \left[ \begin{array}{l} i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \\ i_{1b} + i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \\ i_{1b} \cdot \left[ \begin{array}{l} i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \\ i_{1b} + i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \end{array} \right] \\ i_{1a} + \left[ \begin{array}{l} i_{1b} \cdot \left[ \begin{array}{l} i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \\ i_{1b} + i_{1c} + i_{2a} + \frac{i_{2b} \cdot \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)}{i_{2b} + \left( \frac{i_{2c} \cdot i_{2d}}{i_{2c} + i_{2d}} \right)} \end{array} \right] \end{array} \right] \right] \\
 \end{array} \right] \right] \quad (2.57)
 \end{aligned}$$

Com a modelagem matemática implementada para cada técnica escolhida, calculam-se os valores das variáveis envolvidas ( $\Theta$ 's), ou seja, as frações de cobertura da superfície do metal, as concentrações dos íons e as espessuras das camadas de óxidos. Com os valores obtidos, pode-se efetuar os cálculos das densidades de

correntes, armazenando-se todos os resultados. Utilizando-se os dados armazenados, constroem-se gráficos e curvas de polarização, com os quais avalia-se o modelo eletroquímico. Para o levantamento dos referidos gráficos emprega-se um aplicativo de tratamento de dados como, por exemplo, o Grapher, da Golden Software.

## **2.5 Aplicabilidade da Modelagem a Sistema de Refrigeração à Água**

Os sistemas de refrigeração que utilizam água como fluido refrigerante são empregados nas mais diversas situações, onde a água tem a função de absorver e conduzir calor de determinado equipamento. Esse método de resfriamento é utilizado em muitas indústrias como: petrolífera, petroquímica, química e siderúrgica, além de se aplicar também em refrigeração de camisas e cabeçotes de motores à explosão, compressores, calandras, condensadores de vapor e etc. Os sistemas de refrigeração à água podem ser classificados em sistemas abertos sem recirculação de água, sistemas abertos com recirculação de água, que empregam torres de refrigeração, piscinas e condensadores evaporativos e sistemas fechados com recirculação de água, [4]. Cada um desses sistemas possui peculiaridades em seus mecanismos de corrosão, que devem ser observadas para a prevenção do fenômeno.

Tais sistemas podem desenvolver processos corrosivos caracterizados por reações eletroquímicas que envolvem a presença de espécies adsorvidas, de compostos intermediários e de produtos solúveis participantes dos processos de interação na interface metal/solução, que podem afetar o comportamento à corrosão do metal. Além disso, outro fator que também tem influência na velocidade de corrosão de um dado metal em um circuito de refrigeração é o aspecto relativo ao fluxo do fluido sobre a superfície do metal.

Nesta pesquisa apresenta-se uma proposição de modelagem eletroquímica da dissolução do cobre, que leva em consideração algumas das características mencionadas no parágrafo anterior. Especificamente na seção 2.4 apresenta-se a modelagem da dissolução do cobre em meio aquoso, onde se leva em consideração a formação de camadas de óxidos na superfície do metal, cuja presença pode influenciar no comportamento do mesmo à corrosão.

As modelagens desenvolvidas neste trabalho permitem que se levantem curvas de polarização em condições estacionárias e não estacionárias, por meio de simulação numérica, representando o comportamento do metal em um dado meio. As curvas de polarização são uma representação das relações potencial / densidade de corrente, que têm sido usadas para investigações de sistemas não equilibrados. Observa-se na literatura que muitos pesquisadores empregam as curvas de polarização para investigar e explicar sistemas não equilibrados como as reações de corrosão, fenômeno de passivação e deposição metálica.

Os processos corrosivos geralmente envolvem sistemas não equilibrados, os quais estão vinculados às reações parciais envolvidas. Para se analisarem as reações parciais relativas aos mecanismos de corrosão, pode-se, em alguns casos, lançar mão da técnica de voltametria de varredura linear ou de voltametria cíclica, investigando-se a dissolução de um determinado metal, no caso desta pesquisa, o cobre, analisando-se seu comportamento à corrosão em condições que se aproximam das de um sistema de refrigeração à água.

## CAPÍTULO III

## SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

**3.1 Considerações Iniciais**

A simulação computacional representa uma interessante e útil ferramenta de que se pode lançar mão no campo de investigações científicas. Ela é amplamente usada nas mais diversas áreas do conhecimento. Pode ser entendida como o emprego de modelos para o estudo de problemas reais de natureza complexa, por intermédio de experimentação computacional. Assim, esta ferramenta consiste no processo de construção de um dado modelo capaz de reproduzir um sistema real ou idealizado e na condução de experimentos executados computacionalmente, com objetivo de melhor entender o problema em estudo, testar diferentes alternativas para sua operação e, dessa forma, propor melhores formas de operá-lo, [30].

Neste trabalho, implementam-se simulações computacionais da dissolução anódica do cobre, a partir de modelagem eletroquímica e matemática, com vistas a se avaliarem mecanismos de dissolução. As simulações desenvolvidas contemplam condições estacionárias e não estacionárias.

Pelo que se observa em trabalhos relativos a investigações de mecanismos de dissolução do cobre em diferentes meios, percebe-se que os modelos são avaliados por intermédio de técnicas estacionárias e não estacionárias [12], [13], [14], [18] e [31]. Segundo alguns autores, a técnica experimental potenciostática apresenta certa limitação na interpretação dos mecanismos, e, dessa forma, métodos que consideram condições não estacionárias, como impedância eletroquímica, por exemplo, podem ser úteis no aprofundamento de suas investigações.

As simulações computacionais executadas nesta pesquisa desenvolvem-se a partir do tratamento numérico das equações decorrentes das reações eletroquímicas na interface metal/solução. Estas reações são vinculadas aos mecanismos envolvidos na modelagem eletroquímica proposta. Simulam-se algumas técnicas eletroquímicas: potenciostática, potenciodinâmica e de voltametria cíclica. Com os resultados obtidos nas simulações, geram-se gráficos e curvas de polarização com um programa de

tratamento de dados, a partir dos quais procede-se a avaliação das modelagens eletroquímicas.

Nas simulações efetuadas, admite-se que a adsorção das espécies intermediárias ocorre de acordo com isothermas de Langmuir [18], [32]. Além disso, para fins de modelagem matemática, as variáveis  $\Theta_i$  empregadas nas simulações, representam os diferentes entes participantes, como se descreve oportunamente.

### 3.2 Resolução em Condições Estacionárias

Em se tratando de condições estacionárias, regime permanente, as curvas de polarização simuladas são obtidas a partir da resolução dos sistemas de equações oriundos das modelagens eletroquímicas apresentadas.

Por intermédio do balanço de massa das reações eletroquímicas geram-se as expressões matemáticas, que são usadas na composição dos sistemas de equações a serem resolvidos. As equações relativas à dissolução anódica do cobre apresentam as frações de cobertura das espécies adsorvidas na superfície do eletrodo ( $\Theta$ 's) como função das constantes cinéticas,  $k$ 's, da concentrações das espécies solúveis e do potencial (E), [32]:

$$\Theta = f(k_i^0, [A^{-x}], [CuA_a^{(1-ax)}], [CuA_a^{(2-ax)}], [Cu^*], E)$$

As equações (3.1a) a (3.1d) representam as taxas de variação dos compostos adsorvidos na superfície do metal, para a modelagem eletroquímica esquematizada na figura 2.1. Estas equações são obtidas a partir do balanço de massa do mecanismo proposto e representado pelo esquema mostrado na figura 2.1, gerando-se as expressões das taxas de variação das frações de coberturas da superfície do metal, ou seja, as derivadas temporais das mesmas.

$$\begin{aligned} \beta d\Theta_1/dt = & k_1^+(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[A^{-x}]^{(a-1)} - k_1^-\Theta_1 - k_{1a}^+\Theta_1[A^{-x}]^{(a-1)} + \\ & k_{1a}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(1-ax)}] - k_{1b}^+\Theta_1 + k_{1b}^-\Theta_2 - \\ & k_3^+\Theta_1[Cu^*][A^{-x}]^{(a-1)} + k_3^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[Cu^*][CuA_a^{+(2-ax)}] - \\ & k_{2a}^+\Theta_1 + k_{2a}^-\Theta_3 \end{aligned} \quad (3.1a)$$

$$\begin{aligned} \beta d\Theta_2/dt = & k_{1b}^+ \Theta_1 - k_{1b}^- \Theta_2 - k_{1c}^+ \Theta_2 [A^{-x}]^{(a-1)} + k_{1c}^- (1 - \Theta_2) [CuA_a^{+(1-ax)}] \\ & - k_{2b}^+ \Theta_2 [A^{-x}]^{(a-1)} + k_{2b}^- (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) [CuA_a^{+(2-ax)}] \\ & - k_{2a}^+ \Theta_2 + k_{2a}^- \Theta_4 \end{aligned} \quad (3.1b)$$

$$\begin{aligned} \beta d\Theta_3/dt = & k_{2a}^+ \Theta_1 - k_{2a}^- \Theta_3 - k_{2b}^+ \Theta_3 [A^{-x}]^{(a-1)} + k_{2b}^- (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) \\ & [CuA_a^{+(2-ax)}] - k_{2c}^+ \Theta_3 + k_{2c}^- \Theta_4 \end{aligned} \quad (3.1c)$$

$$\begin{aligned} \beta d\Theta_4/dt = & k_{2a}^+ \Theta_2 - k_{2a}^- \Theta_4 - k_{2d}^+ \Theta_4 [A^{-x}]^{(a-1)} + k_{2d}^- (1 - \Theta_4) [CuA_a^{+(2-ax)}] - \\ & k_{2d}^+ \Theta_4 [A^{-x}]^{(a-1)} + k_{2d}^- (1 - \Theta_4) [CuA_a^{+(2-ax)}] + k_{2c}^+ \Theta_3 - k_{2c}^- \Theta_4 \end{aligned} \quad (3.1d)$$

Nesta modelagem, as variáveis  $\Theta_1$  a  $\Theta_4$  designam as frações de cobertura da superfície do metal, representando os íons adsorvidos na superfície e presentes nas camadas:

$$\Theta_1 = Cu^+_{ads}; \Theta_2 = Cu^+_c; \Theta_3 = Cu^{2+}_{ads} \text{ e } \Theta_4 = Cu^{2+}_c.$$

As variáveis  $\Theta_5$ ,  $\Theta_6$  e  $\Theta_7$  representam as concentrações dos íons na superfície do metal, conforme se pode notar na descrição da modelagem, seção 2.3.

$$\Theta_5 = [A^{-x}];$$

$$\Theta_6 = [CuA_a^{+(1-ax)}]; \text{ e}$$

$$\Theta_7 = [CuA_a^{+(2-ax)}].$$

Nas simulações que retratam o regime permanente, ao longo de toda a varredura, para cada passo de incremento do potencial consideram-se as concentrações dos íons constantes.

### 3.2.1 Modelagem Matemática Para Condições Estacionárias

Na modelagem matemática do problema em condições estacionárias, considera-se que a variação das frações cobertura da superfícies não é dependente do tempo, ou seja,  $\beta d\Theta_i/dt = 0$ . A constante  $\beta$  relaciona a fração de cobertura da superfície do eletrodo com a concentração das espécies adsorvidas, considerando-se válidas as isotermas de Langmuir [18], [32]. Por meio de operações algébricas nas equações (3.1a) a (3.1d) pode-se explicitar cada uma das frações de cobertura de superfície,  $\Theta_i$ ,

gerando-se as equações representativas das reações eletroquímicas. Igualando-se cada uma das equações a zero, obtém-se um sistema do tipo:

$$\begin{aligned} A\Theta - b &= 0 \quad \therefore \\ A\Theta &= b \end{aligned} \quad (3.2)$$

Sendo  $A$  uma matriz formada pelas constantes cinéticas e concentrações dos íons,  $\Theta$  o vetor com as variáveis a serem calculadas e  $b$  o vetor de termos independentes.

O sistema de equações resultante trata-se de um sistema linear de equações que pode ser resolvido por um método de resolução de sistemas de equações lineares. Nesta pesquisa, emprega-se o método de eliminação de Gauss com retro-substituição e pivoteamento parcial para a resolução dos mesmos, [36].

Resolvendo-se o sistema de equações obtém-se os valores das variáveis,  $\Theta$ 's, para cada valor de potencial, e, uma vez calculadas essas variáveis, pode-se calcular as densidades de correntes parciais, utilizando-se as equações cinéticas das reações eletroquímicas do modelo, (2.27) a (2.30) e, por meio de superposição, conforme descrito na seção 2.3.2.1, a densidade de corrente total do sistema, equação (2.31). Na modelagem do problema em condições estacionárias, procede-se o incremento do potencial ( $E$ ) de acordo com um determinado passo, ou seja, uma dada fração do potencial, armazenando-se em arquivos de saída os resultados dos cálculos das frações de superfície e das densidades de corrente para cada passo de incremento do mesmo. Com os resultados obtidos geram-se gráficos e curvas de polarização, utilizando-se um programa de tratamento de dados, como por exemplo, o Grapher.

### 3.3 Resolução em Condições Não Estacionárias

Na seção 3.2 foi explanada a situação em que se tratam condições estacionárias, onde as variáveis que representam as frações de cobertura da superfície do metal são não dependentes do tempo. Naquele caso, as equações provenientes do balanço de massa do modelo eletroquímico resultam em um sistema linear, cuja resolução se faz por eliminação Gaussiana com retro-substituição. Naquela situação, executa-se a varredura do potencial, pelo incremento do mesmo, de acordo com um determinado passo. Em se tratando de condições não estacionárias, regime transiente, a varredura

se faz de modo distinto, já que o potencial ( $E$ ) é função do tempo, e passa, portanto a variar segundo uma determinada taxa de polarização, ou de varredura ( $v$ ).

$$E = f(t)$$

Esta seção apresenta a modelagem empregada para se procederem as simulações de técnicas eletroquímicas experimentais que transcorrem em condições transientes. Para cada técnica a ser simulada, adota-se uma forma particular de variação do potencial. No caso da potenciodinâmica, por exemplo, o potencial é dado por:

$$E(t) = E(0) + v.t \quad (3.3)$$

onde:

$E(0)$  = potencial inicial (V);

$v$  = taxa de polarização (V/s);

$t$  = tempo (s).

Outra técnica eletroquímica experimental a ser simulada é a de voltametria cíclica. Neste caso surge a figura do potencial de reversão ( $E_\lambda$ ). Nas simulações, para o tratamento do problema em condições não estacionárias, o potencial é incrementado de acordo com uma dada taxa de polarização, ou de varredura, até um valor predefinido,  $E_\lambda$ , e quando este é atingido, passa-se a efetuar a varredura no sentido inverso, ou seja, passa-se a reduzir o potencial, segundo a taxa de polarização, como se observa nos passos a seguir.

1.  $E = E(0) + v.t$ ,
2. quando  $E = E_\lambda$  então  $E = E_\lambda - v.t$  (3.4)

sendo:

$E(0)$  = potencial inicial (V);

$v$  = taxa de varredura (V/s);

$t$  = tempo (s);

$E_\lambda$  = potencial de reversão.

Outro aspecto a se observar no caso de condições não estacionárias é o que diz respeito ao comportamento dos entes envolvidos nas reações, em relação ao tempo. No regime transiente, tanto as frações de cobertura da superfície do metal, como as

concentrações dos íons ( $[A^{-x}]$ ,  $[CuA_a^{1-ax}]$  e  $[CuA_a^{2-ax}]$ ) são dependentes do tempo, ou seja, as equações das derivadas temporais são diferentes de zero. Com o intuito de se investigar o comportamento das espécies iônicas na superfície do metal com o tempo, introduzem-se equações de difusão relativas à variação das concentrações das mesmas. As concentrações dos íons são também são designadas por ( $\Theta$ 's), de tal forma a comporem o sistema de equações diferenciais. Na elaboração dos sistemas de equações, são empregadas equações de difusão de Cottrel, [34], e de Levich, [35], (3.5) e (3.6). Essas equações, combinadas com as equações cinéticas, propiciam a geração das expressões matemáticas empregadas nas modelagens que permitem simular as curvas de polarização para eletrodos planar e rotacional.

$$v_i^{m,t} = \frac{D_i^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} (C_i^{sol} - C_i^{sup}) \quad (3.5)$$

$$v_i^{m,t} = 0,62 D_i^{2/3} w^{1/2} visc^{-1/6} (C_i^{sol} - C_i^{sup}) \quad (3.6)$$

sendo:

$v_i^{m,t}$  = taxa de difusão de uma substância i;

$D_i$  = coeficiente de difusão de uma substância i;

$C_i^{sol}$  = concentração de uma substância i na solução;

$C_i^{sup}$  = concentração de uma substância i na superfície do eletrodo.

$w$  = velocidade de rotação angular do eletrodo rotacional;

$visc$  = viscosidade cinemática da solução;

$t$  = tempo.

Semelhantemente ao que foi discutido anteriormente, as equações (3.5) e (3.6) combinadas com as equações cinéticas do modelo eletroquímico, descritas na seção 2.3.2, propiciam a formulação dos sistemas de equações diferenciais, que são resolvidos por um esquema adaptativo do método clássico de Runge Kutta de quarta ordem [36], [37]. Tal método é adaptado para resolução do problema com múltiplas variáveis e conjugado com a extrapolação de Richardson, [36].

Para a resolução de cada sistema são fornecidos dados de entrada, considerando-se algumas propriedades características relativas ao problema, e calcula-se o valor das incógnitas ( $\Theta$ 's) para cada passo de tempo. Após isso, se calculam as densidades de

correntes parciais e a total, armazenando-se os resultados para a construção de gráficos e geração das curvas de polarização. Os gráficos e curvas de polarização são confeccionados empregando-se um programa de tratamento de dados, como por exemplo, o Grapher, da Golden Software.

### 3.3.1 Modelagem Matemática para Condições Não Estacionárias.

No tratamento matemático a ser dado ao problema em condições não estacionárias, admite-se que as constantes de velocidade das reações são dependentes do potencial, obedecendo à lei de Tafel, [18]. Além disso, também se assume que a adsorção das espécies intermediárias, designadas por  $\Theta$ 's, obedecem isothermas do tipo Langmuir, [18] e [32]. Utilizam-se as equações representativas das reações do modelo eletroquímico. A partir do balanço de massa apresentado no capítulo anterior, geram-se as equações das taxas de formação das frações cobertura da superfície do eletrodo ( $\Theta_1$  a  $\Theta_4$ ). As referidas taxas são dadas por  $\beta_i d\Theta_i/dt$ , sendo  $\beta$  um coeficiente equivalente à concentração máxima dos compostos na superfície do metal. Neste caso, gera-se um sistema de equações diferenciais de sete equações e sete incógnitas. A presente modelagem consiste em se solucionar o sistema de equações diferenciais, calculando-se as frações de cobertura da superfície e as concentrações iônicas ( $\Theta$ 's), que são função do potencial e do tempo ( $\Theta = f(E,t)$ ).

Adotando-se semelhante procedimento ao empregado para o regime permanente, depois de calculadas as incógnitas ( $\Theta$ 's), calculam-se as densidades de correntes parciais e da corrente total, utilizando-se as equações cinéticas, definidas a partir do balanço de carga, equações (2.27) a (2.30). Os resultados possibilitam a construção de gráficos com curvas de polarização, por meio de um aplicativo de tratamento de dados, que permitem investigar os mecanismos envolvidos no processo de dissolução anódica do cobre.

Além das equações (3.1a) a (3.1d) apresentadas na seção anterior, conforme discutido anteriormente, introduzem-se as expressões de difusão de massa que possibilitam a elaboração da modelagem matemática do problema em condições não estacionárias, para o sistema relativo à figura 2.1.

Na investigação concernente ao eletrodo planar, empregam-se as equações (3.7a) a (3.7c), utilizando-se a fórmula de Cottrel, [34] as quais representam as taxas de variação dos íons na superfície do eletrodo.

I) Concentração do Ânion  $[A^{-x}] - (\Theta_5)$

$$\begin{aligned}
 d[A^{-x}]/dt = & -k_1^+(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[A^{-x}]^{(a-1)} + k_1^-\Theta_1 - k_{1a}^+\Theta_1[A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_{1a}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(1-ax)}] - k_{1c}^+\Theta_2[A^{-x}] + \\
 & k_{1c}^-(1 - \Theta_2)[CuA_a^{+(1-ax)}] - k_{2b}^+\Theta_2[A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_{2b}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] - k_{2d}^+\Theta_4[A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_{2d}^-(1 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] - k_{2d}^+\Theta_4[A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_{2d}^-(1 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] - k_3^+\Theta_1[Cu^*][A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_3^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[Cu^*][CuA_a^{+(2-ax)}] - k_{2b}^+\Theta_3[A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_{2b}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + (D_A^{0.5} ([A^{-x}]_{sol} - \\
 & [A^{-x}]))/(\pi^{0.5}t^{0.5}) \tag{3.7a}
 \end{aligned}$$

II) Concentração do Cátion Monovalente -  $[CuA_a^{+(1-ax)}] - (\Theta_6)$

$$\begin{aligned}
 d[CuA_a^{+(1-ax)}]/dt = & k_{1a}^+\Theta_1[A^{-x}]^{(a-1)} - k_{1a}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(1-ax)}] + \\
 & k_{1c}^+\Theta_2[A^{-x}]^{(a-1)} - k_{1c}^-(1 - \Theta_2)[CuA_a^{+(1-ax)}] + (D_{Cu^+}^{0.5} ([CuA_a^{+(1-ax)}]_{sol} \\
 & - [CuA_a^{+(1-ax)}]))/(\pi^{0.5}t^{0.5}) \tag{3.7b}
 \end{aligned}$$

III) Concentração do Cátion Bivalente  $[CuA_a^{+(2-ax)}] - (\Theta_7)$

$$\begin{aligned}
 d[CuA_a^{+(2-ax)}]/dt = & k_{2b}^+\Theta_2[A^{-x}]^{(a-1)} - k_{2b}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + \\
 & k_{2d}^+\Theta_4[A^{-x}]^{(a-1)} - k_{2d}^-(1 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + k_{2d}^+\Theta_4[A^{-x}]^{(a-1)} \\
 & - k_{2d}^-(1 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + k_3^+\Theta_1[Cu^*][A^{-x}]^{(a-1)} \\
 & - k_3^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[Cu^*][CuA_a^{+(2-ax)}] + k_{2b}^+\Theta_3[A^{-x}]^{(a-1)} \\
 & - k_{2b}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + (D_{Cu^{2+}}^{0.5} ([CuA_a^{+(2-ax)}]_{sol} \\
 & - [CuA_a^{+(2-ax)}]))/(\pi^{0.5}t^{0.5}) \tag{3.7c}
 \end{aligned}$$

No caso da modelagem para a simulação de eletrodo rotacional, emprega-se a equação de Levich, [34], combinada com as equações cinéticas, gerando-se as expressões matemáticas das taxas de variação das concentrações das espécies solúveis na superfície do metal, equações (3.8a) a (3.8c).

I) Concentração do Ânion  $[A^{-x}]_s - (\Theta_5)$

$$\begin{aligned}
 d[A^{-x}]/dt = & -k_1^+(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[A^{-x}]^{(a-1)} + k_1^-\Theta_1 - k_{1a}^+\Theta_1[A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_{1a}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(1-ax)}] - k_{1c}^+\Theta_2[A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_{1c}^-(1 - \Theta_2)[CuA_a^{+(1-ax)}] - k_{2b}^+\Theta_2[A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_{2b}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] - k_{2d}^+\Theta_4[A^{-x}]^{(a-1)} + \\
 & k_{2d}^-(1 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] - k_{2d}^+\Theta_4[A^{-x}]^{(a-1)} + k_{2d}^-(1 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] \\
 & - k_3^+\Theta_1[Cu^*][A^{-x}]^{(a-1)} + k_3^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[Cu^*][CuA_a^{+(2-ax)}] - \\
 & k_{2b}^+\Theta_3[A^{-x}]^{(a-1)} + k_{2b}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + \\
 & 0,62 D_A^{2/3} w^{1/2} \text{visc}^{-1/6} ([A^{-x}]_{\text{sol}} - [A^{-x}]) \quad (3.8a)
 \end{aligned}$$

II) Concentração do Cátion Monovalente -  $[CuA_a^{+(1-ax)}] - (\Theta_6)$

$$\begin{aligned}
 d[CuA_a^{+(1-ax)}]/dt = & k_{1a}^+\Theta_1[A^{-x}]^{(a-1)} - k_{1a}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(1-ax)}] + \\
 & k_{1c}^+\Theta_2[A^{-x}]^{(a-1)} - k_{1c}^-(1 - \Theta_2)[CuA_a^{+(1-ax)}] + \\
 & 0,62 D_{Cu^+}^{2/3} w^{1/2} \text{visc}^{-1/6} ([CuA_a^{+(1-ax)}]_{\text{sol}} - [CuA_a^{+(1-ax)}]) \quad (3.8b)
 \end{aligned}$$

III) Concentração do Cátion Bivalente  $[CuA_a^{+(2-ax)}] (\Theta_7)$

$$\begin{aligned}
 d[CuA_a^{+(2-ax)}]/dt = & k_{2b}^+\Theta_2[A^{-x}]^{(a-1)} - k_{2b}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + \\
 & k_{2d}^+\Theta_4[A^{-x}]^{(a-1)} - k_{2d}^-(1 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + k_{2d}^+\Theta_4[A^{-x}]^{(a-1)} - \\
 & k_{2d}^-(1 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + k_3^+\Theta_1[Cu^*][A^{-x}]^{(a-1)} - \\
 & k_3^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[Cu^*][CuA_a^{+(2-ax)}] + k_{2b}^+\Theta_3[A^{-x}]^{(a-1)} \\
 & - k_{2b}^-(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)[CuA_a^{+(2-ax)}] + \\
 & 0,62 D_{Cu^{2+}}^{2/3} w^{1/2} \text{visc}^{-1/6} ([CuA_a^{+(2-ax)}]_{\text{sol}} - [CuA_a^{+(2-ax)}]) \quad (3.8c)
 \end{aligned}$$

### 3.3.1.1 Resolução dos Sistemas de Equações Diferenciais

O sistema de equações diferenciais é resolvido numericamente, por um esquema adaptativo do método de integração de Runge Kutta de quarta ordem, [36], associado

à extrapolação de Richardson, [36], adaptado para múltiplas variáveis. Conforme se pode observar na literatura, o método de Runge Kutta demonstra-se apropriado para a resolução de sistemas de equações diferenciais ordinárias, nos mais diversos campos de investigações.

A simulação numérica da dissolução anódica do cobre, em regime transiente, trata-se de um problema de valor inicial, cuja resolução gera resultados que permitem avaliar as modelagens propostas. Como todo problema de valor inicial, é necessário fornecerem-se os dados do problema para o momento inicial,  $t_0$ . No caso deste estudo são introduzidas como dados iniciais as constantes cinéticas, taxas de varredura, concentrações iniciais das espécies adsorvidas e solúveis, além de outras constantes empregadas nos cálculos.

O método de Runge Kutta de quarta ordem é implementado por aproximação de polinômio de Taylor. Ele consiste em tomarem-se vários passos a partir da posição de  $x = x_n$  e de uma solução estimada  $y = y_n$ , avaliando-se, assim, a função  $f(x, y)$  no intervalo considerado.

Por esse método geram-se valores aproximados para  $y_1, y_2 \dots y_n$ , relativos a  $x_1 = x_0 + h$ ,  $x_2 = x_0 + 2h \dots, x_n = x_0 + nh$  partindo-se de uma condição inicial  $y_0 = y(x_0)$ , sendo  $h$  o passo de incremento usado pelo método.

O elemento  $y_{n+1}$  é calculado com base no elemento  $y_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) por intermédio das fórmulas:

$$k_1 = hf(x_n, y_n) \quad (3.9a)$$

$$k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right) \quad (3.9b)$$

$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_2\right) \quad (3.9c)$$

$$k_4 = hf\left(x_n + h, y_n + k_3\right) \quad (3.9d)$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} + O(h^5) \quad (3.9e)$$

Considerando-se que o problema em questão trata-se de um sistema de sete equações diferenciais com sete incógnitas ( $\Theta$ 's), o método é ajustado para solucionar os sistemas com múltiplas variáveis, obtendo-se o resultado para cada uma delas, em cada fração de tempo.

Com os valores calculados das incógnitas, obtidos a partir da resolução do sistema de equações diferenciais, para cada fração de tempo, calculam-se as densidades de correntes parciais utilizando-se as equações cinéticas das reações eletroquímicas envolvidas no processo de dissolução anódica do cobre para o sistema considerado. Uma vez calculadas as densidades de correntes parciais, por meio de superposição, empregando-se as regras definidas pela Lei de Kirchoff, semelhantemente ao procedimento adotado para o regime permanente, calcula-se o valor da densidade de corrente total para cada fração de tempo. Todos os resultados obtidos, as variáveis  $\Theta$ 's, as densidades de correntes parciais e total, são armazenados em arquivos de saída, a partir dos quais são gerados gráficos e curvas de polarização por meio de um aplicativo de tratamento de dados, como por exemplo, o Grapher.

Conforme mencionado anteriormente, em se tratando de condições não estacionárias a varredura do potencial é feita pelo incremento do tempo. Dessa forma, efetuam-se os cálculos em cada passo de incremento do tempo, armazenando-se os resultados em arquivos de saída. Utilizando-se um aplicativo para geração de gráficos, pode-se construir gráficos de  $I \times E$ ,  $\Theta \times E$ , além de outros, já que todos os resultados encontram-se devidamente armazenados.

A análise dos gráficos gerados propicia investigação da influência de parâmetros como taxa de polarização, concentrações dos íons, constantes das reações eletroquímicas, além de outros, sobre a dissolução anódica do cobre. Além disso, pode-se também avaliar os declives Tafel das curvas de polarização geradas, para se investigar o comportamento do metal.

### 3.4 Modelagem da Dissolução Anódica do Cobre em Meio Aquoso

As modelagens matemáticas descritas anteriormente neste capítulo, acerca do tratamento do problema em condições não estacionárias, consideram o cobre em meio não aquoso, onde se gera um sistema de sete equações e sete incógnitas. Conforme exposto na seção 2.4, para a modelagem da dissolução do cobre em água, há que se levar em conta a presença de outras espécies, neste caso, as camadas de óxidos que se formam na superfície do metal durante o processo de dissolução anódica e deposição do mesmo. Assim, em vez de sete, o sistema passa a ser constituído por dez equações e dez incógnitas, que se descrevem a seguir. Os sistemas de equações gerados também são resolvidos de forma semelhante ao mencionado nas seções anteriores, ou seja, utiliza-se o Método de Integração de Runge Kutta conjugado com a extrapolação de Richardson, [36].

#### 3.4.1 Equações Relativas ao Comportamento do Cobre em Água

Segundo o que foi discutido na seção 2.4, para se executarem as simulações relacionadas à dissolução do cobre em meio aquoso, além das frações de cobertura da superfície do metal e das espécies adsorvidas consideradas na modelagem em meio não aquoso, leva-se também em consideração a formação das camadas de óxidos. Assim, o modelo matemático passa a envolver sistemas de equações compostos por dez equações e dez incógnitas. Conforme discriminado na seção 2.4.1, as dez incógnitas citadas referem-se às frações de cobertura da superfície do metal ( $\Theta_1$  a  $\Theta_5$ ), às concentrações dos íons participantes das reações ( $\Theta_6$  a  $\Theta_8$ ) e às espessuras das camadas de óxidos ( $\Theta_9$  e  $\Theta_{10}$ ).

Por intermédio do balanço de massa geram-se as expressões matemáticas dos entes envolvidos, a saber: frações de superfícies, espécies iônicas e camadas de óxidos.

As equações (3.10.a) a (3.10.e) representam as derivadas temporais das frações cobertura da superfície do metal, constituindo, assim, as taxas de formação das mesmas:

$$\begin{aligned} \beta d\Theta_1/dt = & k_1^+(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_1^-\Theta_1[H^+] - k_{1a}^+\Theta_1[Cu^*] + \\ & k_{1a}^-\Theta_2[H^+] - k_{2e}^+\Theta_1 + k_{2e}^-\Theta_5 - k_{1d}^+\Theta_1[H^+] + \\ & k_{1d}^-[Cu^+](1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) \end{aligned} \quad (3.10.a)$$

$$\beta d\Theta_2/dt = k_{1a}^+ \Theta_1 [Cu^+] + k_{1a}^- \Theta_2 [H^+] - \frac{\Theta_2 FD_{Cu_2O} k_{1b}}{\delta_1} e^{\left(\frac{B_1 F (E - E_{Cu/Cu_2O}^0)}{RT}\right)} \quad (3.10.b)$$

$$\begin{aligned} \beta d\Theta_3/dt = & \frac{\Theta_2 FD_{Cu_2O} k_{1b}}{\delta_1} e^{\left(\frac{B_1 F (E - E_{Cu/Cu_2O}^0)}{RT}\right)} - k_{1c}^+ \Theta_3 [H^+]^2 + \\ & k_{1c}^- [Cu^+]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) - 2k_{2a}^+ \Theta_3 [H^+]^2 + \\ & + 2k_{2a}^- [Cu^{2+}]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) - 2k_{2b}^+ \Theta_3 + 2k_{2b}^- \Theta_4 [H^+]^2 \end{aligned} \quad (3.10.c)$$

$$\beta d\Theta_4/dt = 2k_{2b}^+ \Theta_3 - 2k_{2b}^- \Theta_4 [H^+]^2 - \frac{\Theta_4 FD_{CuO} k_{2c}}{\delta_2} e^{\left(\frac{B_2 F (E - E_{Cu/CuO}^0)}{RT}\right)} \quad (3.10.d)$$

$$\beta d\Theta_5/dt = k_{2e}^+ \Theta_1 - k_{2e}^- \Theta_5 - k_{2f}^+ \Theta_5 [H^+] + k_{2f}^- [Cu^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) \quad (3.10.e)$$

Para se efetuar o cálculo das concentrações das espécies iônicas na superfície do metal, empregam-se equações cinéticas adotadas para tal modelagem, apresentadas na seção 2.4.2. Consideram-se dois conjuntos de equações: um relacionado à simulação para eletrodo planar e outro ao eletrodo rotacional. No primeiro caso, utilizam-se as equações cinéticas, descritas na seção 2.4.2, conjugadas com equação de Cottrel para difusão em eletrodo planar, e, no segundo com a de Levich para eletrodo rotacional, mencionadas na seção 3.3. As equações (3.11a) a (3.11.c) representam as expressões matemáticas para eletrodo planar e as equações (3.12a) a (3.12.c) para o rotacional. Na composição dos sistemas de equações, as variáveis  $\Theta_i$  representam os diferentes entes participantes e as derivadas temporais se descrevem a seguir:

$$\Theta_6 = [Cu^+]; \Theta_7 = [Cu^{2+}]; \Theta_8 = [H^+].$$

$$\begin{aligned} d[Cu^+]/dt = & -k_{1d}^+ \Theta_1 [H^+] + k_{1d}^- [Cu^+] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) + k_{1c}^+ \Theta_3 [H^+]^2 - \\ & k_{1c}^- [Cu^+]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) + \\ & D_{Cu^+}^{0.5} ([Cu^+]_{sol} - [Cu^+]) / (\pi^{0.5} t^{0.5}) \end{aligned} \quad (3.11.a)$$

$$\begin{aligned}
 d[\text{Cu}^{2+}]/dt = & -k_{2f}^+ \Theta_5 [\text{H}^+] + k_{2f}^- [\text{Cu}^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) + 2k_{2a}^+ \Theta_3 [\text{H}^+]^2 - \\
 & 2k_{2a}^- [\text{Cu}^{2+}]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) + k_{2d}^+ \Theta_4 [\text{H}^+]^2 \\
 & - k_{2d}^- [\text{Cu}^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_5) + \\
 & D_{\text{Cu}^{2+}}^{0.5} ([\text{Cu}^{2+}]_{\text{sol}} - [\text{Cu}^{2+}]) / (\pi^{0.5} t^{0.5}) \quad (3.11.b)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d[\text{H}^+]/dt = & k_1^+ (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_1^- \Theta_1 [\text{H}^+] + k_{1a}^+ \Theta_1 [\text{Cu}^+] \\
 & - k_{1a}^- \Theta_2 [\text{H}^+] - k_{1c}^+ \Theta_3 [\text{H}^+]^2 + k_{1c}^- [\text{Cu}^+]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) - \\
 & 2k_{2a}^+ \Theta_3 [\text{H}^+]^2 - 2k_{2a}^- [\text{Cu}^{2+}]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) + 2k_{2b}^+ \Theta_3 - \\
 & 2k_{2b}^- \Theta_4 [\text{H}^+]^2 - k_{2d}^+ \Theta_4 [\text{H}^+]^2 + k_{2d}^- [\text{Cu}^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_5) - \\
 & k_{2f}^+ \Theta_5 [\text{H}^+] + k_{2f}^- [\text{Cu}^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) + \\
 & D_{\text{H}^+}^{0.5} ([\text{H}^+]_{\text{sol}} - [\text{H}^+]) / (\pi^{0.5} t^{0.5}) + k_{1d}^+ \Theta_1 [\text{H}^+] \\
 & - k_{1d}^- [\text{Cu}^+] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) \quad (3.11.c)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d[\text{Cu}^+]/dt = & -k_{1d}^+ \Theta_1 [\text{H}^+] + k_{1d}^- [\text{Cu}^+] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) + k_{1c}^+ \Theta_3 [\text{H}^+]^2 - \\
 & k_{1c}^- [\text{Cu}^+]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) + \\
 & 0,62 D_{\text{Cu}^+}^{2/3} w^{1/2} \text{visc}^{-1/6} ([\text{Cu}^+]_{\text{sol}} - [\text{Cu}^+]) \quad (3.12.a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d[\text{Cu}^{2+}]/dt = & -k_{2f}^+ \Theta_5 [\text{H}^+] + k_{2f}^- [\text{Cu}^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) + 2k_{2a}^+ \Theta_3 [\text{H}^+]^2 - \\
 & 2k_{2a}^- [\text{Cu}^{2+}]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) + k_{2d}^+ \Theta_4 [\text{H}^+]^2 - \\
 & k_{2d}^- [\text{Cu}^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_5) + \\
 & 0,62 D_{\text{Cu}^{2+}}^{2/3} w^{1/2} \text{visc}^{-1/6} ([\text{Cu}^{2+}]_{\text{sol}} - [\text{Cu}^{2+}]) \quad (3.12.b)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d[\text{H}^+]/dt = & k_1^+ (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_1^- \Theta_1 [\text{H}^+] + k_{1a}^+ \Theta_1 [\text{Cu}^+] - \\
 & k_{1a}^- \Theta_2 [\text{H}^+] - k_{1c}^+ \Theta_3 [\text{H}^+]^2 + k_{1c}^- [\text{Cu}^+]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) - \\
 & 2k_{2a}^+ \Theta_3 [\text{H}^+]^2 - 2k_{2a}^- [\text{Cu}^{2+}]^2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5) + 2k_{2b}^+ \Theta_3 - \\
 & 2k_{2b}^- \Theta_4 [\text{H}^+]^2 - k_{2d}^+ \Theta_4 [\text{H}^+]^2 + k_{2d}^- [\text{Cu}^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_5) \\
 & - k_{2f}^+ \Theta_5 [\text{H}^+] + k_{2f}^- [\text{Cu}^{2+}] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4) \\
 & + 0,62 D_{\text{H}^+}^{2/3} w^{1/2} \text{visc}^{-1/6} ([\text{H}^+]_{\text{sol}} - [\text{H}^+]) + k_{1d}^+ \Theta_1 [\text{H}^+] - \\
 & k_{1d}^- [\text{Cu}^+] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) \quad (3.12.c)
 \end{aligned}$$

De acordo com o citado anteriormente, o sistema de equações diferenciais empregado na modelagem da dissolução do cobre em meio aquoso contempla a variação das camadas de óxidos na superfície do metal. Portanto, há que se introduzirem as equações relativas à taxa de variação das referidas camadas, que passam a compor o sistema de equações diferenciais. As variáveis relacionadas às espessuras das camadas de óxidos são:

$$\Theta_9 = \delta_1; e$$

$$\Theta_{10} = \delta_2.$$

Sendo  $\delta_1$  e  $\delta_2$  as espessuras das camadas de óxidos cuproso e cúprico, respectivamente.

Para se obterem as expressões matemáticas da variação das espessuras das camadas de óxidos, empregam-se as cinéticas das mesmas, definidas no capítulo anterior, pelas equações 2.46 e 2.51, que representam as densidades de correntes parciais de cada uma delas.

Como se pode observar no capítulo 2, a cinética da camada de óxido cuproso é dada pela equação 2.46:

$$i_{1b} = \frac{\Theta_2 F D_{Cu_2O} k_{1b}}{\delta_1} \exp\left(\frac{B_1 F (E - E^0_{Cu/Cu_2O})}{RT}\right) \quad (2.46)$$

e a espessura da camada é dada pela equação 2.47:

$$\delta_1 = \frac{M_{Cu_2O}}{F \rho_{Cu_2O}} \int_{t=0}^t (i_{1b} - i_{1c} - i_{2a} - i_{2b}) dt \quad (2.47)$$

Derivando-se a equação da espessura da camada de óxido cuproso, (2.47), em relação ao tempo, obtém-se a derivada temporal da camada como função das densidades de correntes parciais. Substituindo-se as expressões das densidades de correntes envolvidas, ( $i_{1b}$ ,  $i_{1c}$ ,  $i_{2a}$  e  $i_{2b}$ ), apresentadas no segundo capítulo, e efetuando-se as devidas simplificações, obtém-se a expressão para o cálculo da variação da espessura da camada de óxido cuproso:

$$\begin{aligned}
 d\delta_1/dt = \frac{M_{Cu_2O}}{\rho_{Cu_2O}} \left\{ \left[ \frac{\Theta_2 D_{Cu_2O} k_{1b}}{\delta_1} e^{\left( \frac{B_1 F (E - E_{Cu/Cu_2O}^0)}{RT} \right)} \right] - (k_{1c}^+ \Theta_3 [H^+]^2 - k_{1c}^- [Cu^+]^2) (1 \right. \\
 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - 2(k_{2a}^+ \Theta_3 [H^+]^2 - k_{2a}^- [Cu^{2+}]^2) (1 \\
 \left. - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - 2(k_{2b}^+ \Theta_3 - k_{2b}^- \Theta_4 [H^+]^2) \right\} \quad (3.13)
 \end{aligned}$$

Adotando-se procedimento semelhante ao empregado no caso da camada de óxido cuproso, pode-se também obter a expressão para a variação da camada de óxido cúprico.

Como se pode observar no capítulo anterior, a cinética de crescimento da camada de óxido cúprico é dada pela equação 2.52:

$$i_{2c} = \frac{\Theta_4 F D_{CuO} k_{2c}}{\delta_2} \exp\left( \frac{B_2 F (E - E_{Cu/CuO}^0)}{RT} \right) \quad (2.52)$$

A espessura,  $\delta_2$ , da camada de óxido cúprico é dada pela equação 2.53:

$$\delta_2 = \frac{M_{CuO}}{2F\rho_{CuO}} \int_{t=0}^t (i_{2b} + i_{2c} - i_{2d}) dt \quad (2.53)$$

Para a obtenção da equação da derivada temporal de crescimento da camada de óxido cúprico, procede-se de modo semelhante ao feito para a camada de óxido cuproso. Deriva-se a equação de variação espessura da camada de óxido cúprico, (2.53), gerando-se a equação da derivada temporal de crescimento da camada, em função das densidades de correntes parciais, ( $i_{2b}$ ,  $i_{2c}$  e  $i_{2d}$ ), descritas no segundo capítulo. Substituindo-se as equações das densidades de correntes e realizando-se as devidas simplificações, obtém-se a expressão para a variação da camada de óxido cúprico:

$$\begin{aligned}
 d\delta_2/dt = \frac{M_{CuO}}{2\rho_{CuO}} \left\{ 2(k_{2b}^+ \Theta_3 - k_{2b}^- \Theta_4 [H^+]^2) + \left[ \frac{\Theta_4 D_{CuO} k_{2c}}{\delta_2} e^{\left( \frac{B_2 F (E - E_{Cu/CuO}^0)}{RT} \right)} \right] - \right. \\
 \left. [k_{2d}^+ \Theta_4 [H^+]^2 - k_{2d}^- [Cu^{2+}]] (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_5) \right\} \quad (3.14)
 \end{aligned}$$

Desta forma, completa-se o sistema de equações diferenciais, constituído de dez incógnitas e dez equações, com o qual se efetuam as simulações desejadas, por intermédio da resolução do mesmo.

Conforme exposto no capítulo anterior, a resolução dos sistemas de equações diferenciais ordinárias é executada por um esquema adaptativo do método de Runge Kutta, conjugado com a extrapolação de Richardson. Depois de calculados os valores das incógnitas, seguindo-se a mesma metodologia descrita na seção 3.3.1.1, armazenam-se os resultados em arquivos de saída para a construção dos gráficos e curvas de polarização com um aplicativo de tratamento de dados, como por exemplo, o Grapher.

## CAPÍTULO IV

### ENSAIOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1 Considerações Iniciais

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas sobre a corrosão do cobre, apesar disso, o campo relativo a investigações acerca de mecanismos e cinética pode ser considerado bastante fecundo, uma vez que ainda há muito a se pesquisar. Várias investigações envolvendo diferentes técnicas experimentais têm sido realizadas com o intuito de se estudar o comportamento do cobre à corrosão, [7], [8], [9], [10], [11].

Sendo o cobre um metal amplamente utilizado em sistemas de refrigeração, em razão das suas propriedades, torna-se oportuno investigar-se o comportamento do mesmo em corrosão, buscando-se condições que se assemelhem àquelas encontradas em sistemas de refrigeração. Investigações deste tipo podem-se desenvolver empregando-se ensaios experimentais, que se podem executar em condições que se aproximam das existentes em sistemas de refrigeração, observando-se aspectos do fluido refrigerante, água, pH, temperatura e etc. Experimentos com eletrodo rotacional, por exemplo, observadas as devidas proporções, poderiam representar as condições aproximadas às de funcionamento de um circuito de refrigeração, onde se observa a ocorrência de fluxo de um determinado fluido sobre a superfície de um metal.

Dessa forma, parte deste estudo é direcionada à análise experimental, cujos resultados podem ser empregados para a averiguação da aplicabilidade e consolidação das modelagens desenvolvidas. Com o levantamento das curvas potenciodinâmicas, pretende-se avaliar as regiões nas mesmas que apresentam comportamento de Tafel, para posterior comparação com as curvas obtidas por meio das simulações computacionais.

Realizam-se testes com cobre em diferentes meios, e com diferentes tipos de eletrodos, planar e rotacional, com a finalidade de se verificar o comportamento do cobre em corrosão nesses meios, além de se levantarem parâmetros que podem servir para a avaliação das simulações computacionais desenvolvidas.

## 4.2 Ensaio Experimentais Eletroquímicos

Realizam-se experimentos no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e também no Departamento de Química Geral e Analítica da Faculdade de Engenharia de Fundição da AGH – Universidade de Ciência e Tecnologia, em Cracóvia, na Polônia. Nos ensaios experimentais realizados no Departamento de Engenharia Química da EPUSP foi utilizado o potenciostato da Gamry Instruments, Inc., modelo CMS100- Corrosion Measurement System – Version 3.05. Naqueles executados na AGH - Universidade de Ciência e Tecnologia, Cracóvia, Polônia, foi empregado o potenciostato-galvanostato PGZ 301 – VoltaLab. A seguir descrevem-se os ensaios experimentais realizados com eletrodos planar e rotacional.

### 4.2.1 Ensaio Experimentais com Eletrodo Planar

Nos ensaios experimentais realizados na EPUSP, com eletrodo planar, o eletrodo de trabalho empregado é um disco de cobre eletrolítico, com 3mm de espessura e 16mm de diâmetro ilustrado na figura 4.1.

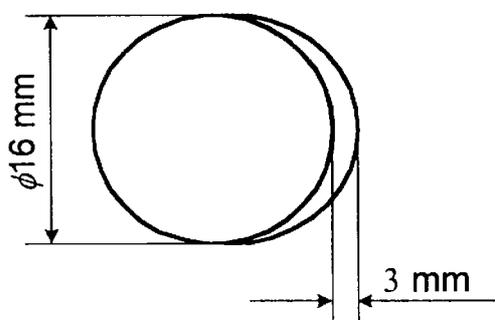


Figura 4.1 disco de cobre – amostra para ensaio com eletrodo planar.

O teste experimental é montado em uma cela de vidro, com cinco orifícios, um central e quatro laterais, onde se acondicionam os elementos para a realização dos ensaios, conforme se pode observar no esquema da figura 4.2.

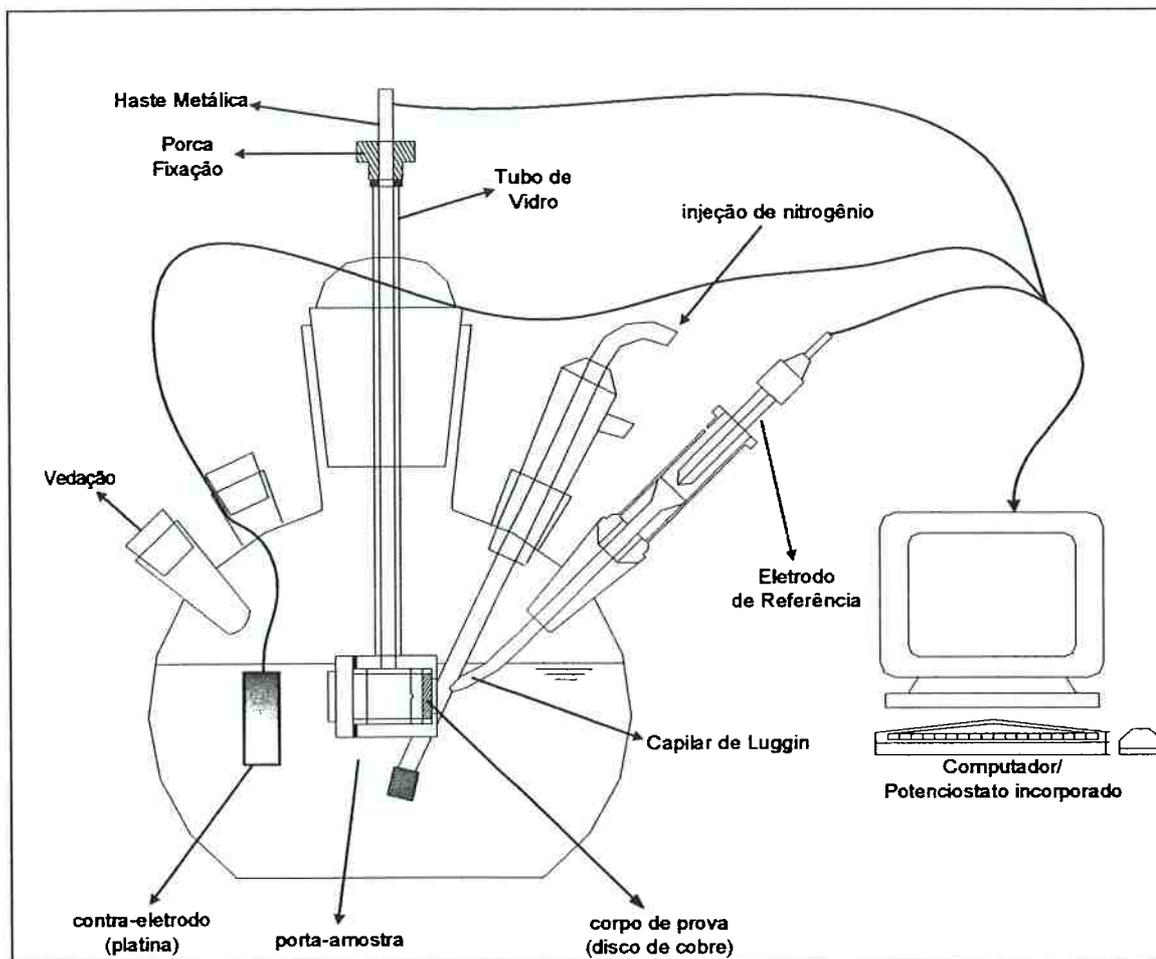


Figura 4.2 esquema de cela para ensaio com eletrodo planar

Na preparação da amostra para a realização dos testes, executa-se, inicialmente, com auxílio de uma politriz, a limpeza da superfície da amostra, utilizando-se lixa d'água de granulometria 600. Após a limpeza, o corpo-de-prova é lavado com água destilada e álcool etílico, sendo seco em seguida. Após isso, o corpo-de-prova é embutido no porta-amostra, ilustrado na figura 4.3, o qual é introduzido na cela esquematizada na figura 4.2. A solução empregada no experimento é água pura destilada, em temperatura ambiente, cerca de 25°C. Faz-se a desaeração da solução por cerca de vinte minutos, borbulhando-se nitrogênio de alta pureza em seu interior. Após esse período de tempo, passa-se a injetar nitrogênio na região acima da superfície da água para evitar a entrada de oxigênio na solução durante o ensaio. Fazem-se as conexões elétricas entre os eletrodos (trabalho, referência e contra-eletródo de platina) e o potenciostato incorporado ao computador. Emprega-se o eletrodo de prata cloreto de prata como o de referência. Após a realização do experimento, por meio do código

computacional do sistema, são armazenados os resultados e gerados os gráficos com as curvas de polarização relativas a cada técnica escolhida.

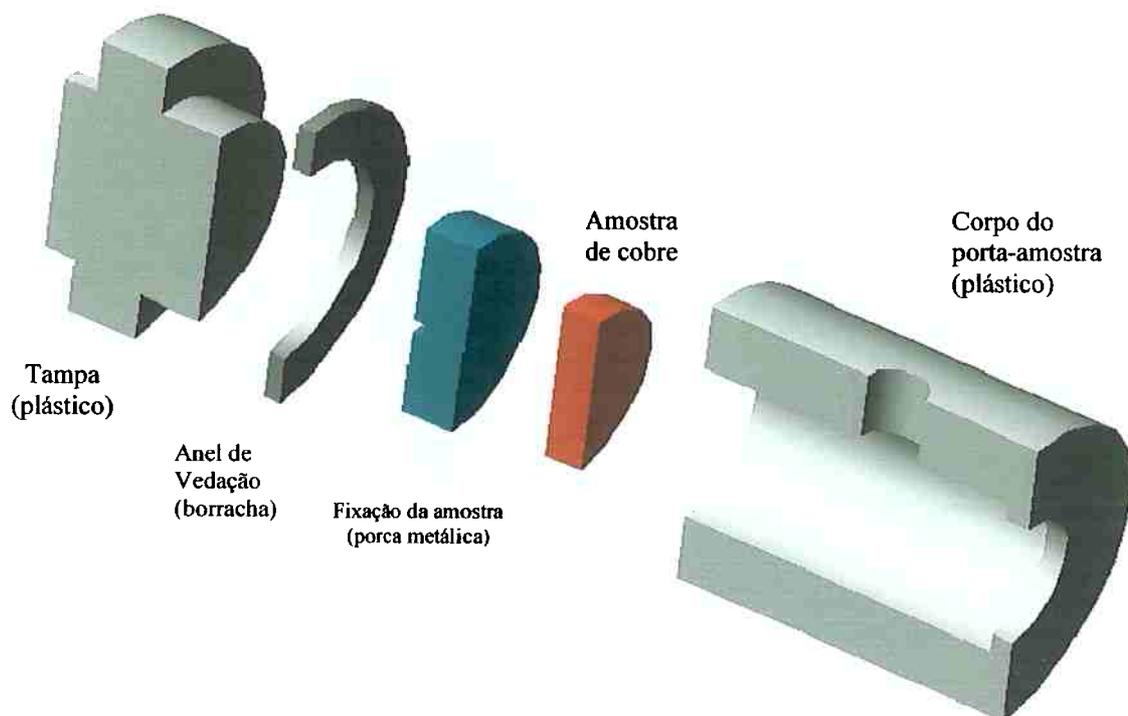


Figura 4.3 corte do porta-amostra usado para eletrodo planar.

Nos ensaios experimentais feitos com eletrodo planar na AGH - Universidade de Ciência e Tecnologia, utiliza-se a montagem numa cela eletroquímica, cujo esquema pode-se observar na figura 4.4. O conjunto consiste na cela de vidro, eletrodos de trabalho, de referência e o contra-eletrodo de platina.

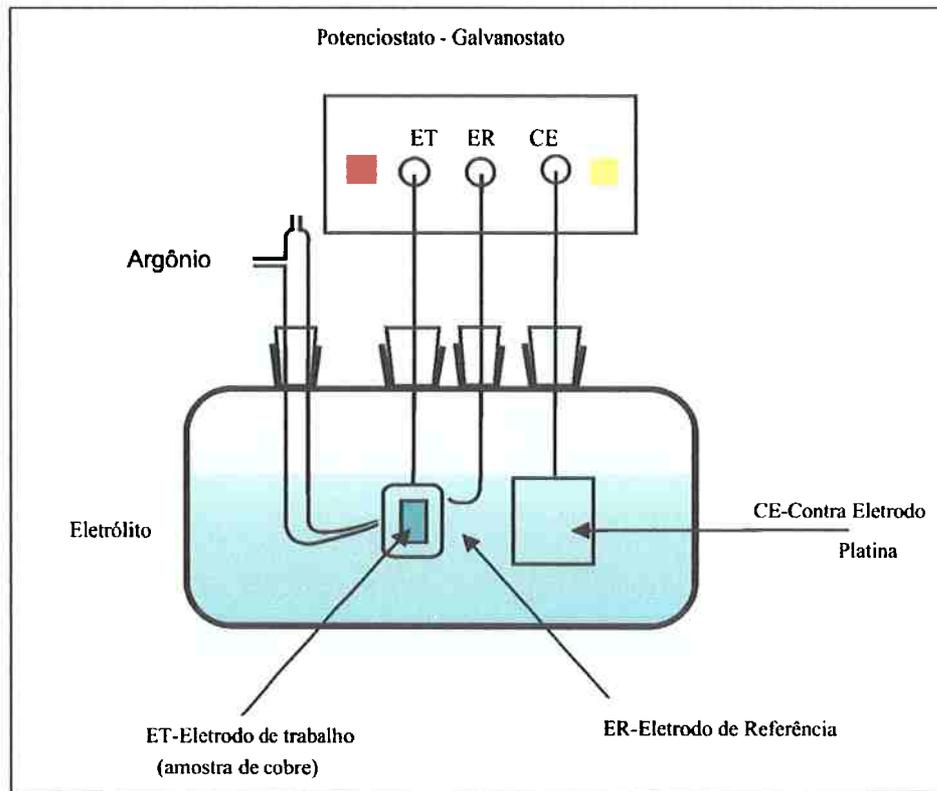


Figura 4.4 esquema da célula eletroquímica – eletrodo planar de cobre

Na figura 4.5, pode-se observar a montagem do sistema para o ensaio de eletrodo planar de cobre.



Figura 4.5 montagem de célula para experimento com eletrodo planar de cobre

Na cela montada para a realização do experimento acondicionam-se os elementos necessários ao transcurso do mesmo: o eletrodo de trabalho de cobre, 99,99% Cu, envolvido por resina, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de prata cloreto de prata. Empregam-se, em alguns dos testes, soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , com diferentes concentrações molares de NaCl, além de água geotérmica, que é água proveniente de fontes naturalmente aquecidas, na crosta terrestre, empregada para geração de energia elétrica e aquecimento de ambientes. Adota-se em alguns dos experimentos a temperatura das soluções de  $20^\circ\text{C}$ , sendo efetuada a desaeração das mesmas com argônio por cerca de 20 min. Os dados dos ensaios são adquiridos pelo código computacional que serve de interface entre o potenciostato e o computador.

#### 4.2.2 Ensaio Experimentais com Eletrodo Rotacional

Para a realização do ensaio experimental com eletrodo rotacional, feito na EPUSP, utiliza-se como eletrodo de trabalho uma amostra de cobre, com formato cilíndrico medindo 6,35 mm de diâmetro e 10 mm de altura, fixada em uma haste metálica de latão, figura 4.6. O eletrodo de trabalho é recoberto por uma resina cilíndrica, de modo que apenas uma das bases do cilindro de cobre exponha-se ao contato com o meio, ou seja, a solução. A haste de latão é acoplada ao dispositivo EG &G PARC – mod 636, encarregado de imprimir o movimento rotacional ao corpo de prova.

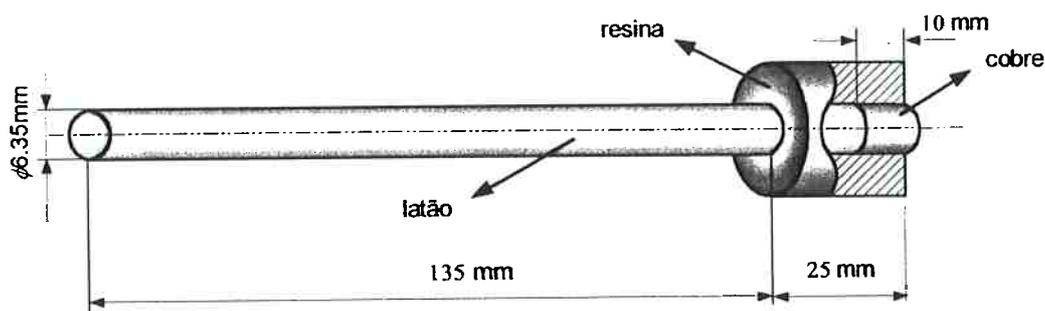


Figura 4.6 espécime para ensaio com eletrodo rotacional.

No experimento realizado com eletrodo rotacional, no Departamento de Engenharia Química da EPUSP, utiliza-se uma cela de vidro, semelhante a um béquer, onde se acondicionam os elementos para o seu transcurso. A solução utilizada é água pura destilada, em temperatura ambiente, cerca de  $25^\circ\text{C}$ .

A montagem do sistema para o experimento com eletrodo rotacional é ilustrada esquematicamente na figura 4.7.

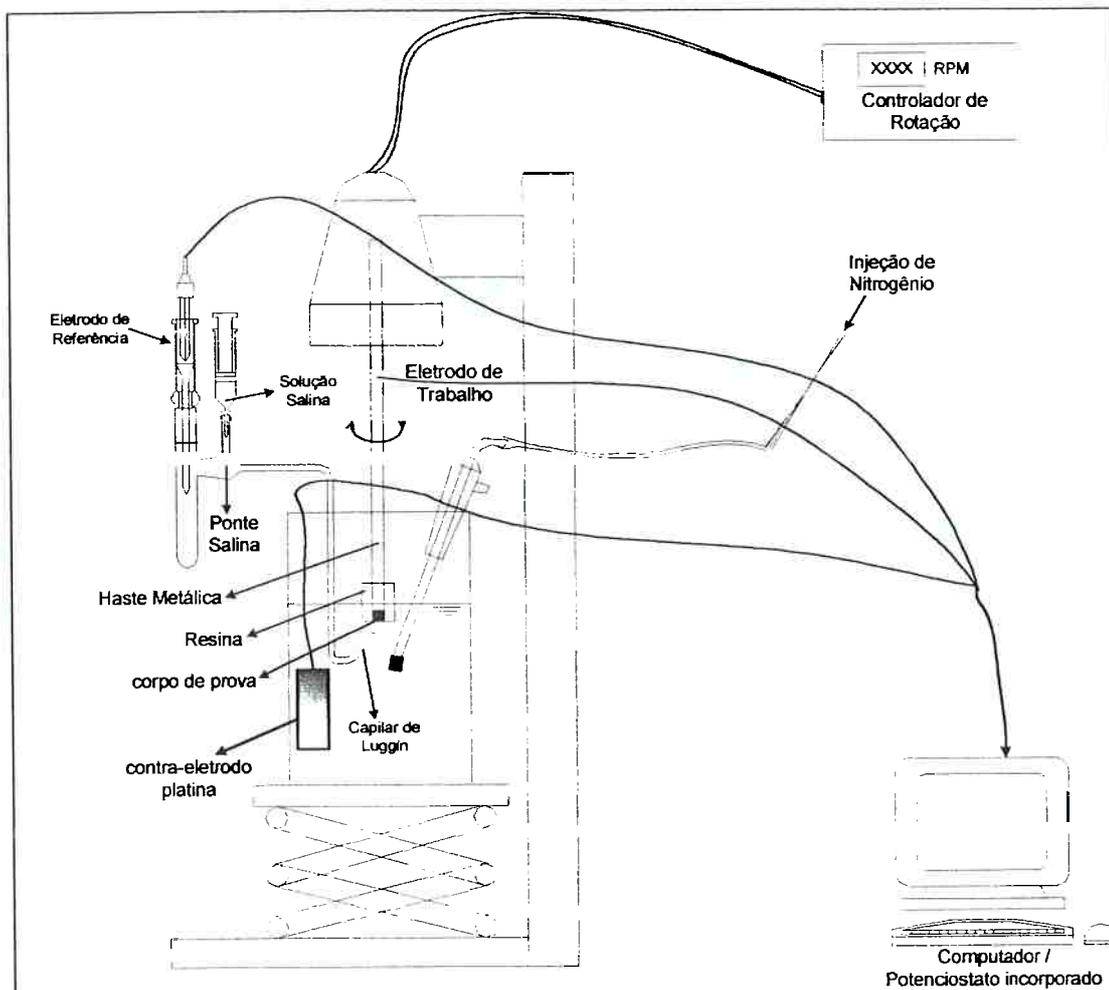


Figura 4.7 esquema do ensaio com eletrodo rotacional

Assim como no caso do eletrodo planar, os procedimentos para os ensaios iniciam-se com a limpeza da superfície da amostra de cobre com lixa d'água 600. Após a limpeza, a amostra é lavada com água e álcool etílico e seca. Faz-se a desaeração da água com injeção de nitrogênio de alta pureza por cerca de 50 min. Depois de transcorrido esse tempo o gás continua a ser injetado na região acima da superfície da água, para evitar a penetração de oxigênio na solução. Com uma montagem apropriada, promove-se o contato elétrico entre o eletrodo de referência e a superfície da amostra de cobre, por meio de uma ponte salina, que passa pelos tubos de vidro e sai na extremidade do capilar de Luggin, como se pode observar no esquema da figura 4.7. Imprime-se a rotação (rpm) desejada ao eletrodo de trabalho para o desenrolar dos testes.

Para o desenvolvimento dos ensaios, promovem-se contatos elétricos, para o fechamento do circuito que envolve os eletrodos. Feitas as devidas conexões entre os

eletrodos de trabalho, de referência e o contra-eletrodo de platina com o computador, no qual encontra-se instalado o potenciostato, iniciam-se os testes, cujos resultados são armazenados em arquivos de saída. O sinal elétrico do eletrodo de trabalho é transmitido ao potenciostato, incorporado ao computador, por intermédio de escovas que promovem o contato com a haste metálica enquanto se processam os experimentos, durante o movimento giratório do mesmo. Depois de encerrados os experimentos, o código computacional do próprio equipamento se encarrega de gerar as curvas de polarização relativas a cada técnica eletroquímica escolhida.

### 4.3 Resultados Experimentais

A seguir apresentam-se alguns dos resultados de ensaios experimentais realizados na EPUSP e na AGH – Universidade de Ciência e Tecnologia, e as técnicas experimentais empregadas nos mesmos. As curvas potenciodinâmicas são traçadas com o potencial, medido em relação ao eletrodo de referência, pelo  $\log(i)$ . Observam-se em algumas das curvas potenciodinâmicas regiões com comportamento de Tafel, ou seja, comportamento linear do potencial em relação ao logaritmo da corrente, o que não se nota em algumas outras curvas. Nas curvas que apresentam regiões de Tafel pode-se calcular a taxa de corrosão mediante o procedimento de extrapolação das retas de Tafel.

A figura 4.8 representa a curva de polarização potenciodinâmica, obtida no Laboratório da EPUSP, de um experimento executado com eletrodo planar em água pura, com taxa de varredura de 5mV/s.

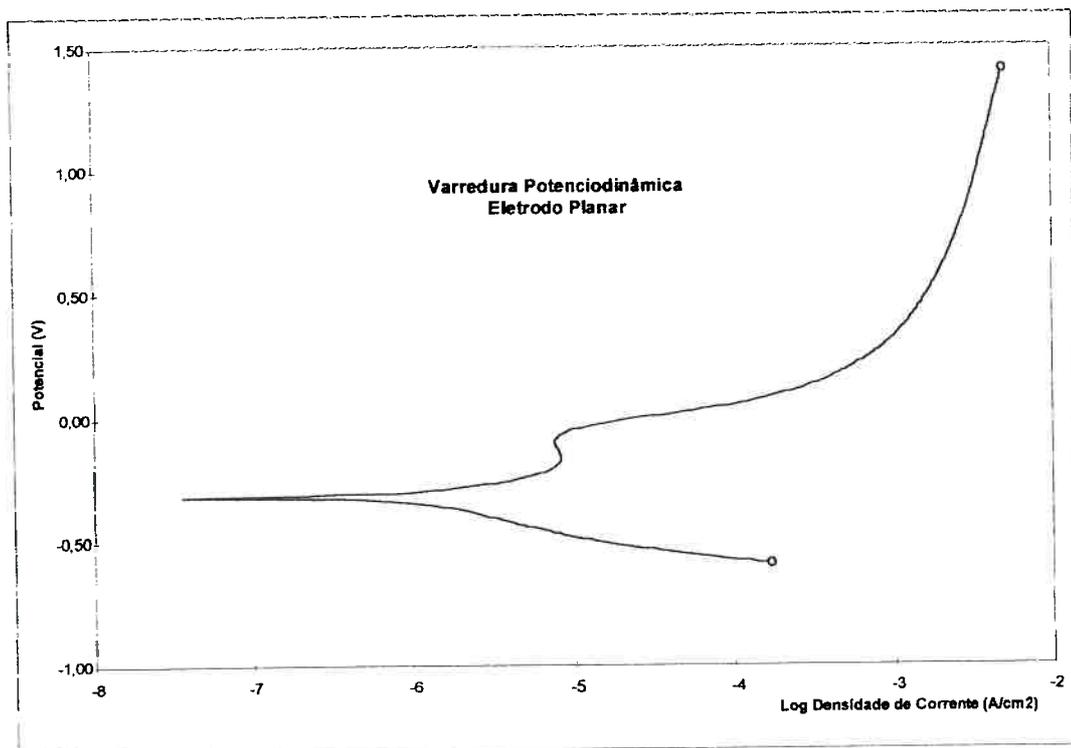


Figura 4.8 curva potenciodinâmica – eletrodo planar - 5mV/s

As figuras 4.9 a 4.14 representam curvas potenciodinâmicas oriundas dos experimentos realizados com eletrodo rotacional em água pura, no laboratório da EPUSP, onde se adota a velocidade de rotação de 1000 rpm, para diferentes taxas de varredura.

A curva de polarização mostrada na figura 4.9 obtém-se a partir do experimento executado com uma taxa de varredura de 0,5mV/s.

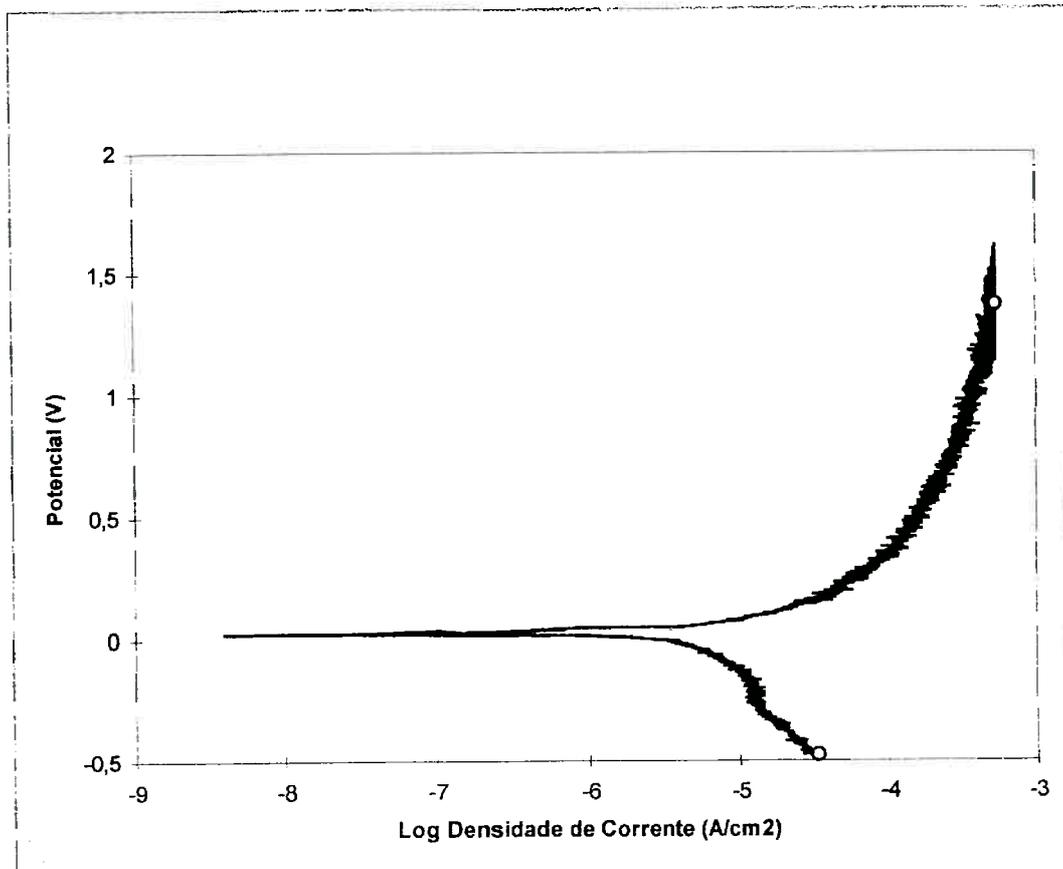


Figura 4.9 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 0,5mV/s.

O teste representado pela figura 4.10 apresenta uma taxa de corrosão de cerca de  $0,056 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , onde se emprega uma taxa de varredura de 5 mV/s.

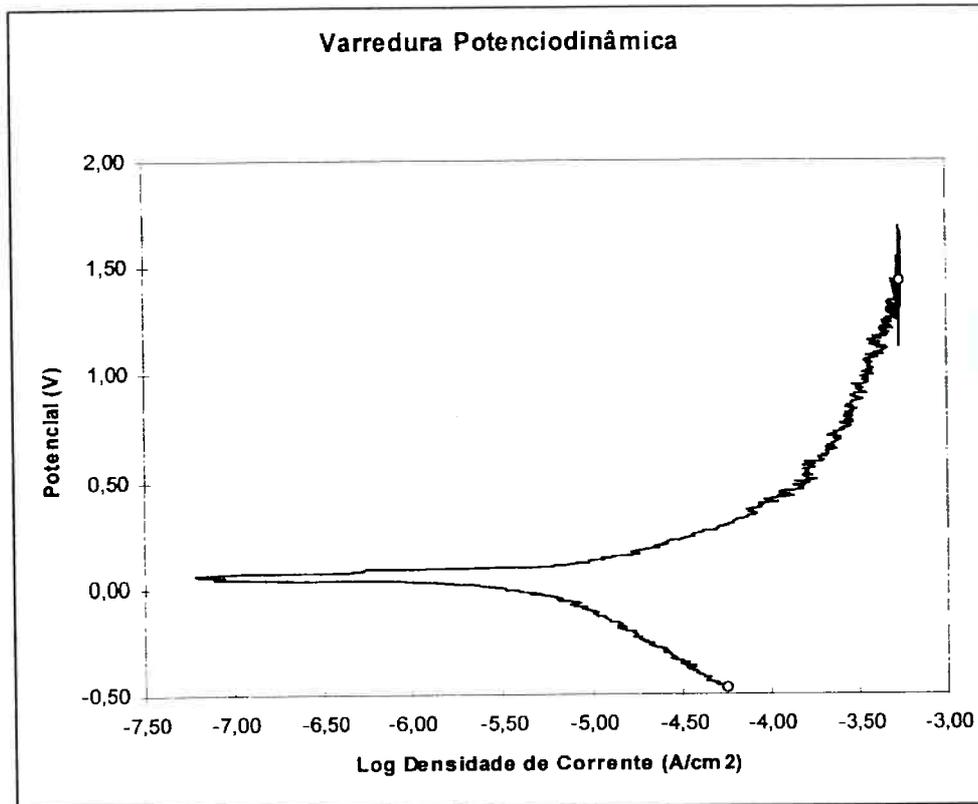


Figura 4.10 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 5mV/s.

Para o ensaio experimental representado pela curva de polarização mostrada na figura 4.11 apura-se uma taxa de corrosão de  $0,804 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , no qual se aplica 0,5 mV/s como taxa de varredura.

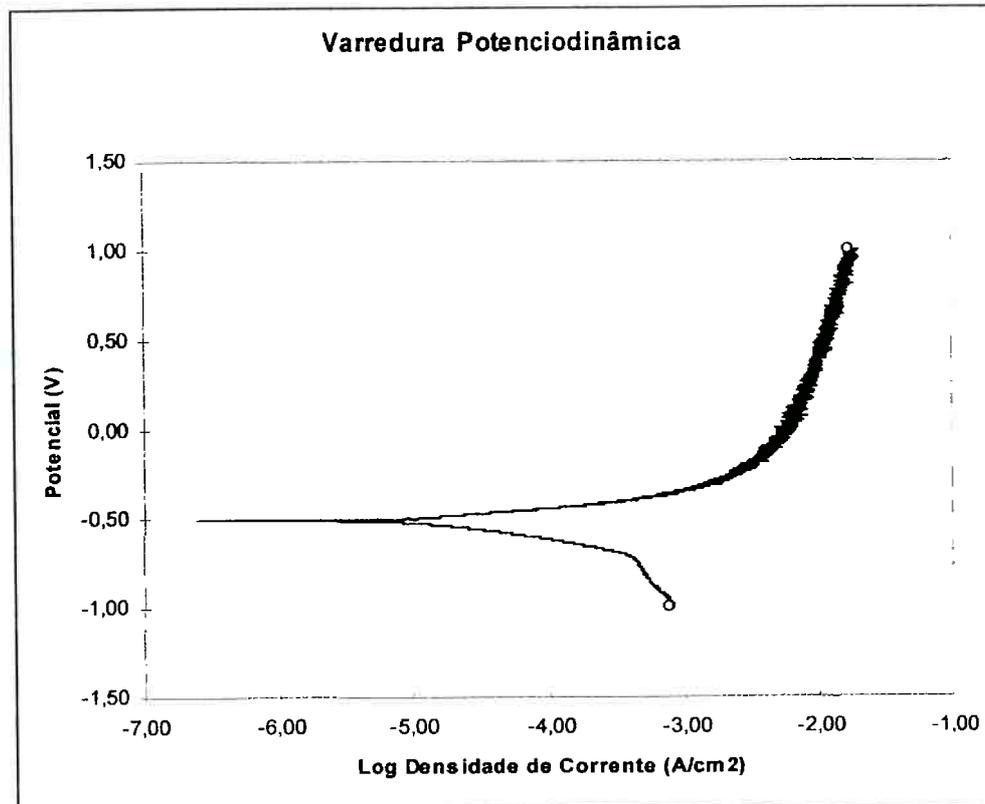


Figura 4.11 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 0,5mV/s.

A taxa de corrosão encontrada para o ensaio representado pela figura 4.12 foi de  $1,349 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ . Utiliza-se 1mV/s como taxa de varredura para o teste.

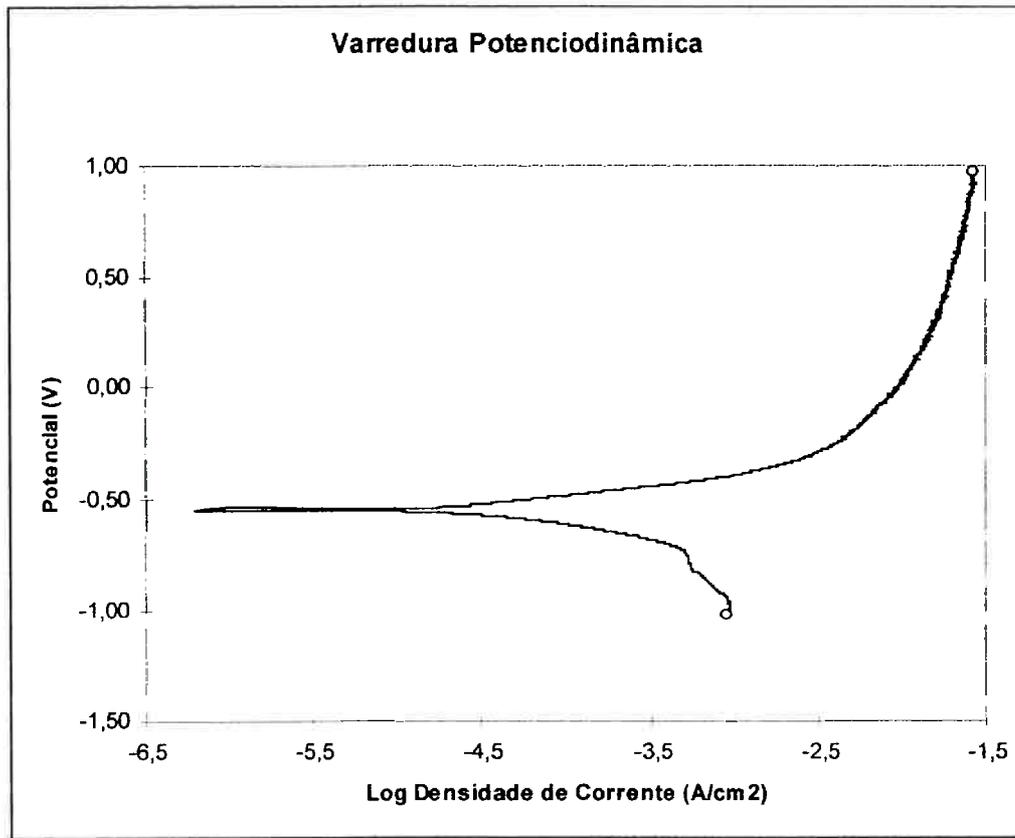


Figura 4.12 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1 mV/s.

No experimento representado pela figura 4.13, apura-se uma taxa de corrosão de  $1,589 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , onde também se emprega 1 mV/s de taxa de varredura.

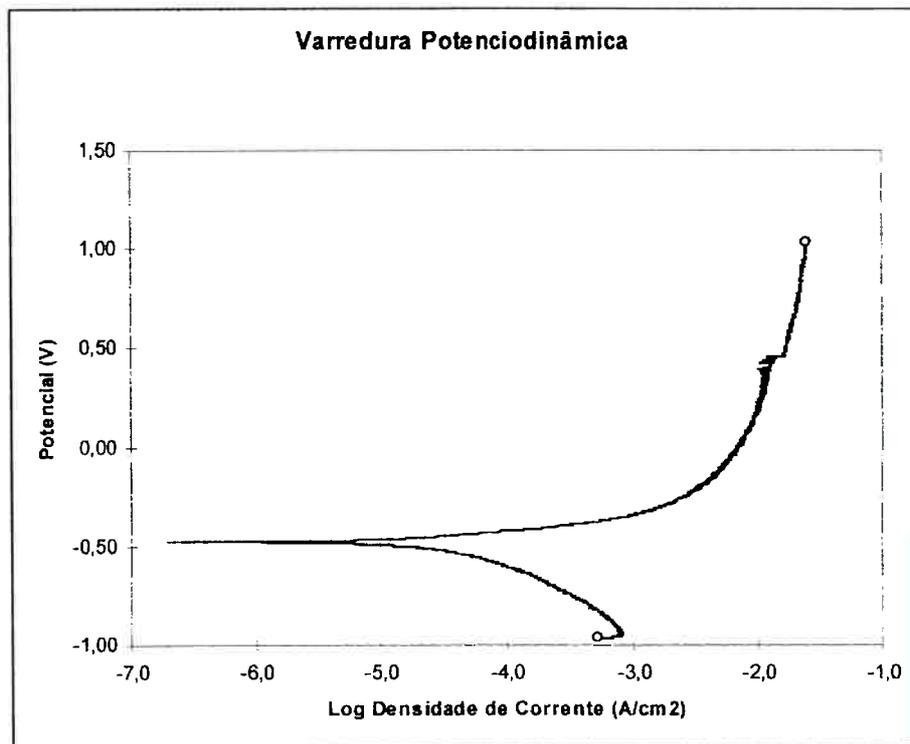


Figura 4.13 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s.

Para o ensaio representado pela curva de polarização mostrada na figura 4.14 apura-se uma taxa de corrosão de  $1,568 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ .

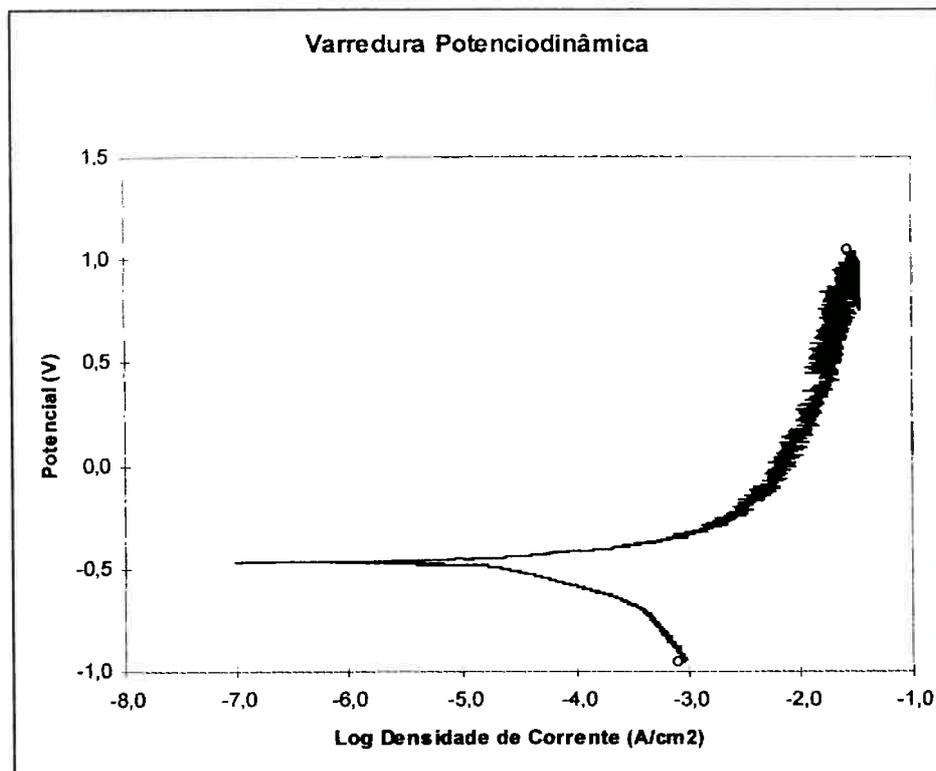


Figura 4.14 curva potenciodinâmica – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s.

Além dos resultados dos experimentos feitos com a técnica potenciodinâmica, observam-se, nas figuras 4.15 a 4.20, os daqueles em que se utilizou a técnica de resistência de polarização. As taxas de corrosão obtidas com essa técnica são levantadas pelo próprio sistema computacional por meio do código computacional do mesmo, e os resultados dessa técnica são compatíveis com os da potenciodinâmica. O cálculo das taxas de corrosão é implementado utilizando-se a equação de Stearn-Geary para o método de polarização linear, [5], dada por:

$$i^* = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \frac{1}{R_p} \quad (4.1)$$

onde:

$b_a$  = declive de Tafel anódico;

$b_c$  = declive de Tafel catódico;

$R_p$  = resistência de polarização.

Na realização dos ensaios experimentais com esse método, empregam-se os valores de 0,04 V/dec e 0,12 V/dec para os declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente.

O teste experimental representado pela figura 4.15 foi realizado para eletrodo planar empregando-se uma taxa de varredura de 0,125 mV/s. Apura-se nesse experimento uma taxa de corrosão de  $4,212 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. O valor da resistência de polarização encontrada para o mesmo é de  $0,309 \cdot 10^3$  Ohm.cm<sup>2</sup>.

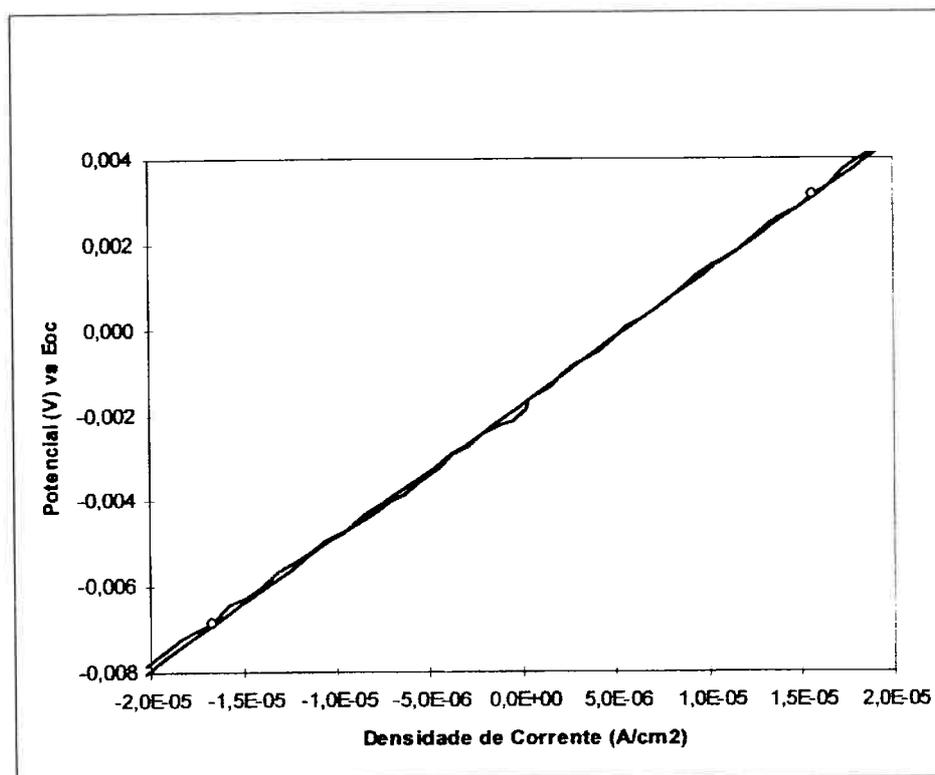


Figura 4.15 resistência de polarização – eletrodo planar – taxa de varredura 0,125mV/s

No experimento representado pela figura 4.16, realizado para eletrodo rotacional, obtém-se uma taxa de corrosão de  $0,804 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , sendo a resistência de polarização de  $1,621 \cdot 10^4 \text{ Ohm cm}^2$ . A taxa de polarização empregada no teste é de  $0,5 \text{ mV/s}$

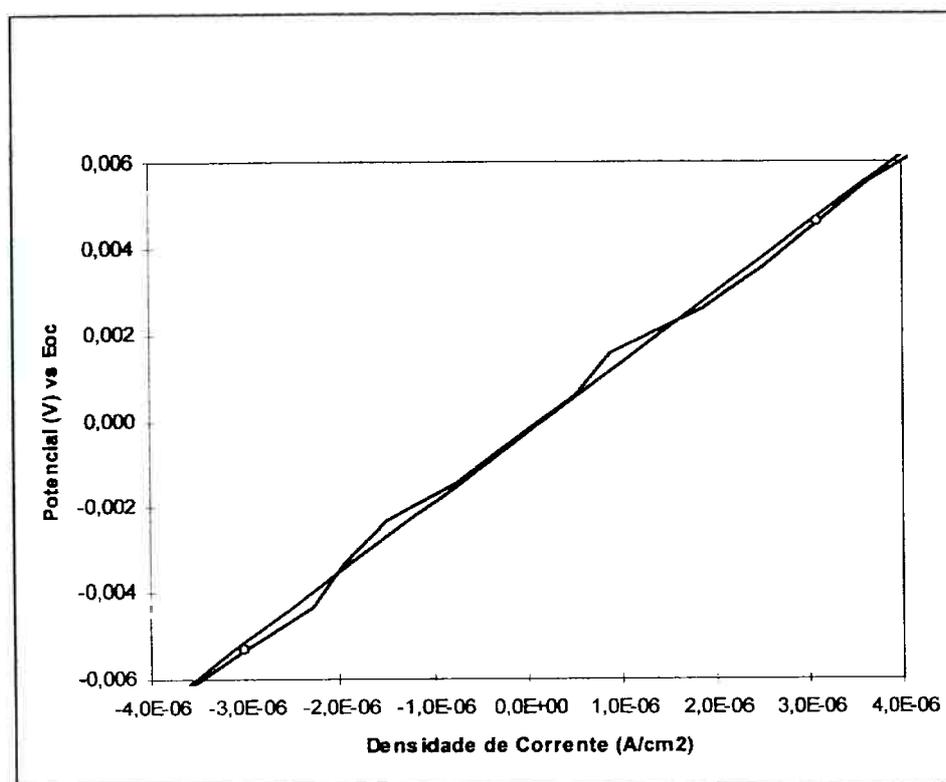


Figura 4.16 resistência de polarização – elet. rotacional – taxa de varredura 0,5mV/s.

A figura 4.17 representa o ensaio efetuado para eletrodo rotacional com taxa de polarização de 0,125mV/s, o qual apresentou taxa de corrosão de  $0,245 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  e resistência de polarização de  $0,5314 \cdot 10^4 \text{ Ohm cm}^2$ .

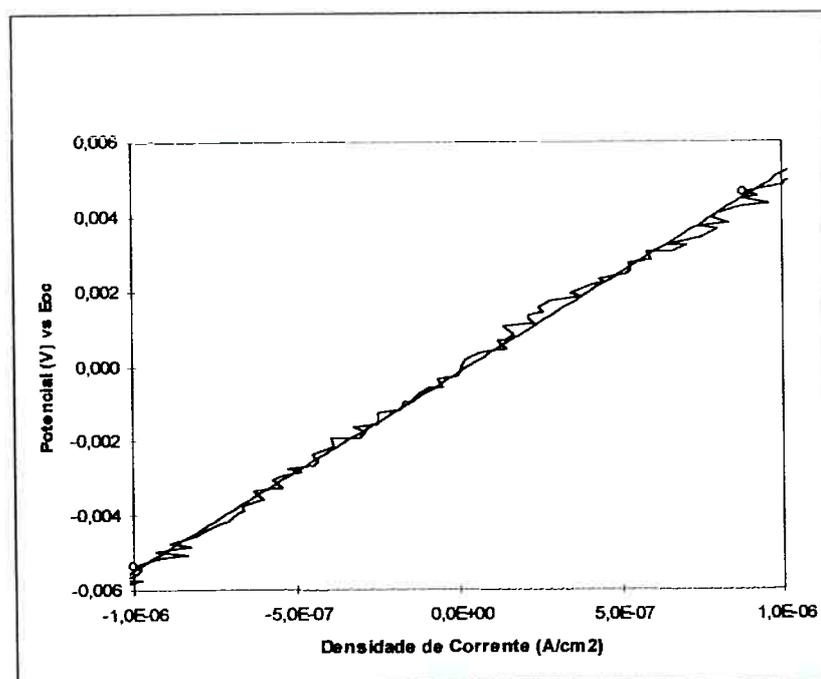


Figura 4.17 resistência de polarização – eletrodo rotacional – taxa de varredura 0,125mV/s.

Para o teste representado pela figura 4.18, realizado para eletrodo rotacional com taxa de varredura de 1mV/s, apura-se uma taxa de corrosão de  $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  e resistência de polarização de  $0,965 \cdot 10^3 \text{ Ohm cm}^2$ .

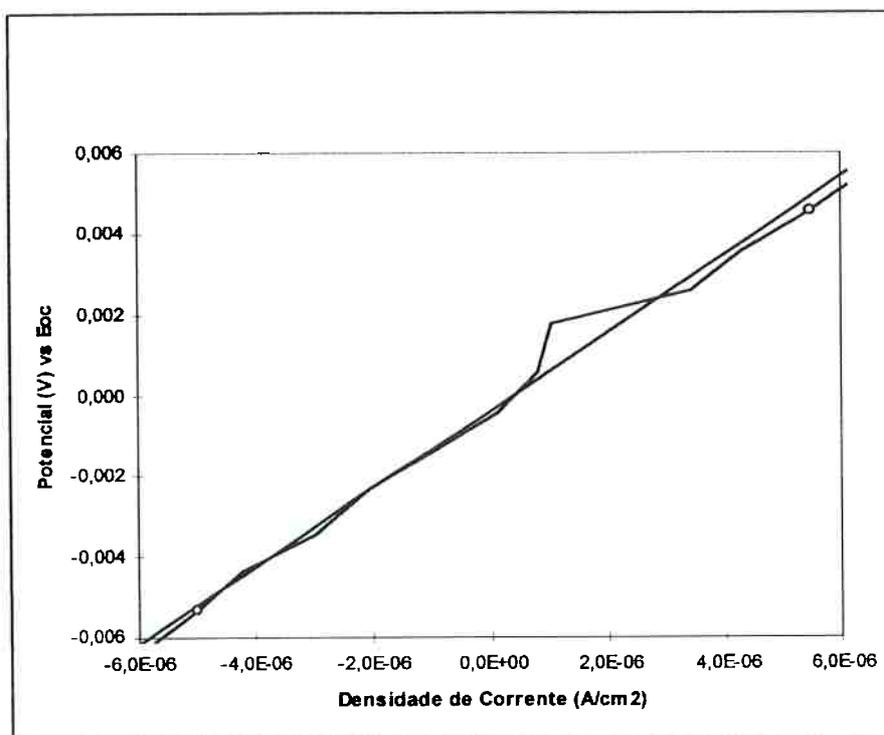


Figura 4.18 resistência de polarização – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s.

A figura 4.19 mostra a curva de polarização do ensaio para eletrodo rotacional, com taxa de polarização de 1mV/s, onde se apura uma taxa de corrosão de  $1,589 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  e resistência de polarização de  $0,819 \cdot 10^3 \text{ Ohm cm}^2$ .

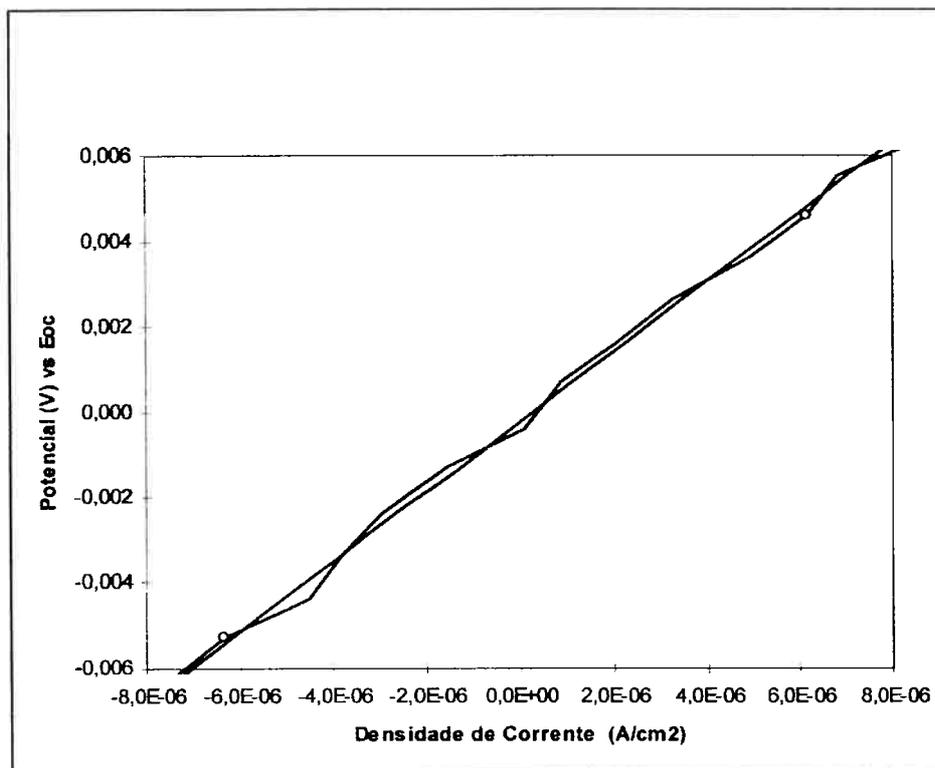


Figura 4.19 resistência de polarização – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s.

No ensaio experimental representado pela figura 4.20, para eletrodo rotacional, com taxa de varredura de 1mV/s, apura-se uma taxa de corrosão de  $1,568 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  e resistência de polarização de  $0,831 \cdot 10^3 \text{ Ohm cm}^2$ .

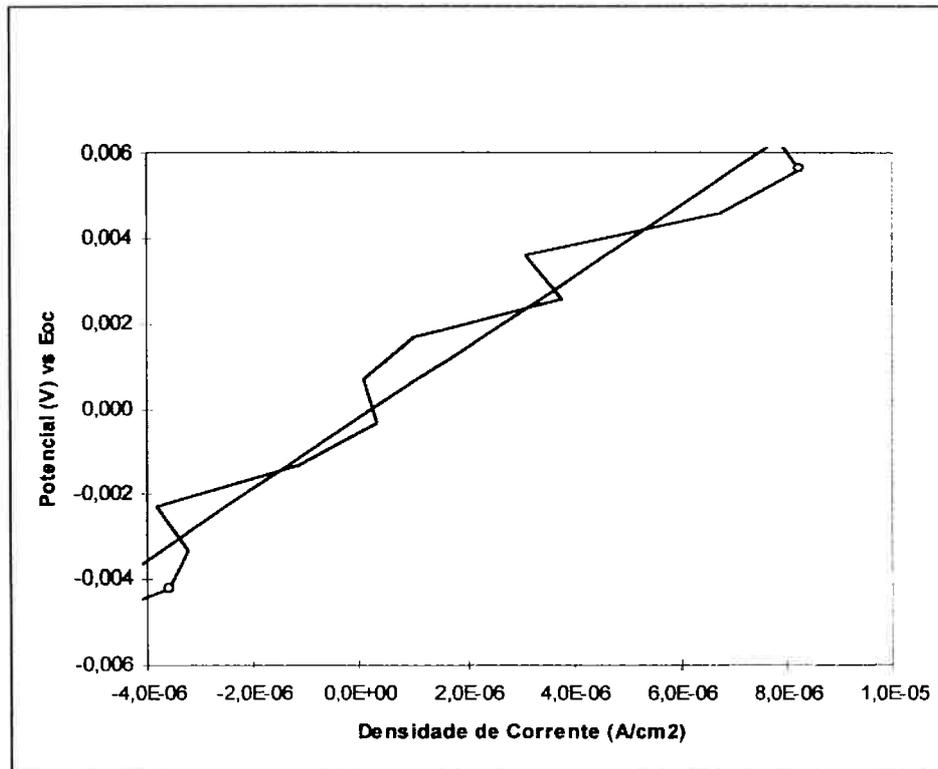


Figura 4.20 resistência de polarização – eletrodo rotacional – taxa de varredura 1mV/s

A seguir apresentam-se alguns resultados de experimentos realizados na AGH - Universidade de Ciência e Tecnologia, Cracóvia, Polônia. São mostradas curvas de voltametria cíclica de alguns testes feitos para eletrodo planar de cobre em soluções aquosas de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), bem como soluções contendo cloreto de sódio, com o intuito de se verificar o efeito da presença de cloretos, além de alguns outros efetuados com água geotérmica. Nesses experimentos feitos com a técnica de voltametria cíclica, para as curvas de polarização levantadas, a varredura do potencial inicia-se no lado esquerdo das figuras, segue o sentido indicado pelas setas e retorna até o ponto inicial da polarização.

A figura 4.21 representa curvas de voltametria cíclica de testes feitos com cobre em solução aquosa com 0,1 M de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). As curvas obtidas revelam o mecanismo de dissolução proposto por Smyrl, [23]. Observando-se a curva de polarização de 10 V/min, podem-se notar dois picos anódicos bem definidos, no ramo anódico, onde o primeiro relaciona-se à dissolução anódica do Cu para  $\text{Cu}_{ads}^+$ , por volta de -450 mV, e o segundo à oxidação do produto adsorvido  $\text{Cu}_{ads}^+$  para  $\text{Cu}^{2+}$ ,

cerca de -220 mV. Analisando-se a curva reversa, a catódica, notam-se três picos catódicos. O primeiro deles é responsável pela redução do intermediário  $Cu_{ads}^+$ , por volta de -900mV, e o segundo pela redução do íon  $Cu^{2+}$  para o intermediário adsorvido  $Cu_{ads}^+$ , em torno de -550 mV. Quando o processo é desenvolvido atingindo potenciais mais elevados na direção anódica, pode-se notar o surgimento do terceiro pico catódico na varredura inversa, por volta de -290 mV na curva de 10 V/min, o qual relaciona-se ao processo de difusão. Pode-se inferir que esse pico é decorrente da redução dos produtos solúveis de corrosão, gerados nas faixas de correntes mais elevadas.

As curvas de voltametria cíclica revelam uma forte influência da taxa de varredura sobre o curso e o formato das mesmas, como se pode observar na figura 4.21. Com o aumento das taxas de varredura, observa-se que os picos tornam-se mais bem definidos e as densidades de correntes também são maiores. Isto mostra que se trata de processo irreversível, especialmente com as maiores taxas de varredura. Para taxas de varredura mais baixas, pode-se caracterizar os processos que ocorrem na superfície do metal como reversíveis.

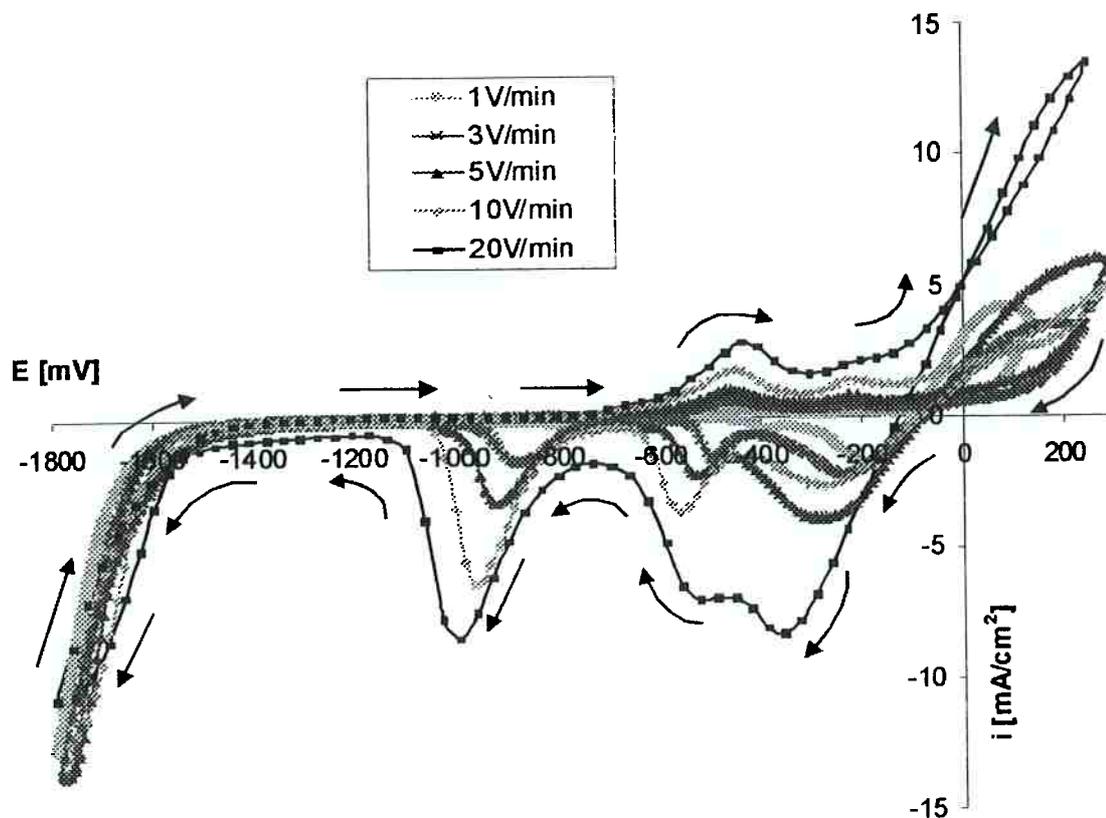


Figura 4.21 curvas de voltametria cíclica de Cu em 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $v=1; 3; 5; 10; 20$  V/min

A figura 4.22 apresenta curvas de voltametria cíclica obtidas nos ensaios experimentais de cobre em soluções de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com presença de NaCl. Semelhantemente ao teste representado pela figura 4.21, com soluções de 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no caso do experimento com a presença de íons cloreto na solução, ocorrem dois picos anódicos e três catódicos, como se pode observar na figura 4.22.

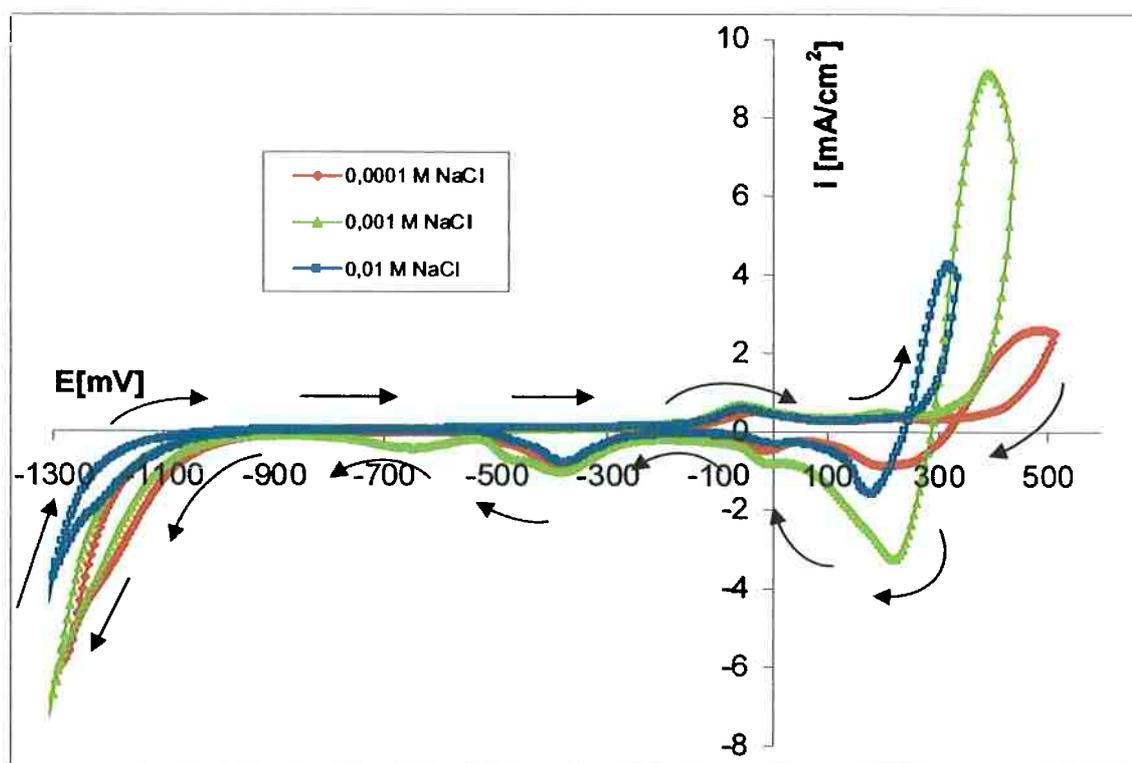
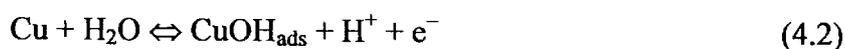


Figura 4.22 curvas de voltametria cíclica de cobre em soluções com cloretos.  
 $v=3V/min$

O mecanismo de dissolução do cobre depende da agressividade do meio, ou seja, da concentração de íons, neste caso, cloretos. Kear et al, [38], apresenta um apanhado sobre o comportamento do cobre em soluções com íons cloretos, destacando a forte influência que esses íons têm sobre os mecanismos de corrosão desse metal. Segundo Itagaki et al, [16], em meio ácido com baixa concentração de cloretos pode ocorrer o seguinte processo:



Em meios com maior concentração de íons cloretos, o mecanismo se processa em duas etapas:



Com uma análise da figura 4.22, nota-se um aumento da sobretensão com o incremento da concentração de íons cloretos. Pode-se inferir que os íons cloretos ativam a superfície do eletrodo nas regiões de potenciais mais elevados.

A figura 4.23 apresenta curvas de voltametria cíclica do Cu em sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) com 0,0001M NaCl. Observa-se que, para as menores taxas de varredura, os picos são menores do que para aquelas mais elevadas, denotando-se que para menores taxas de varredura o processo é reversível. Com o aumento das taxas de varredura, o processo passa a ser irreversível.

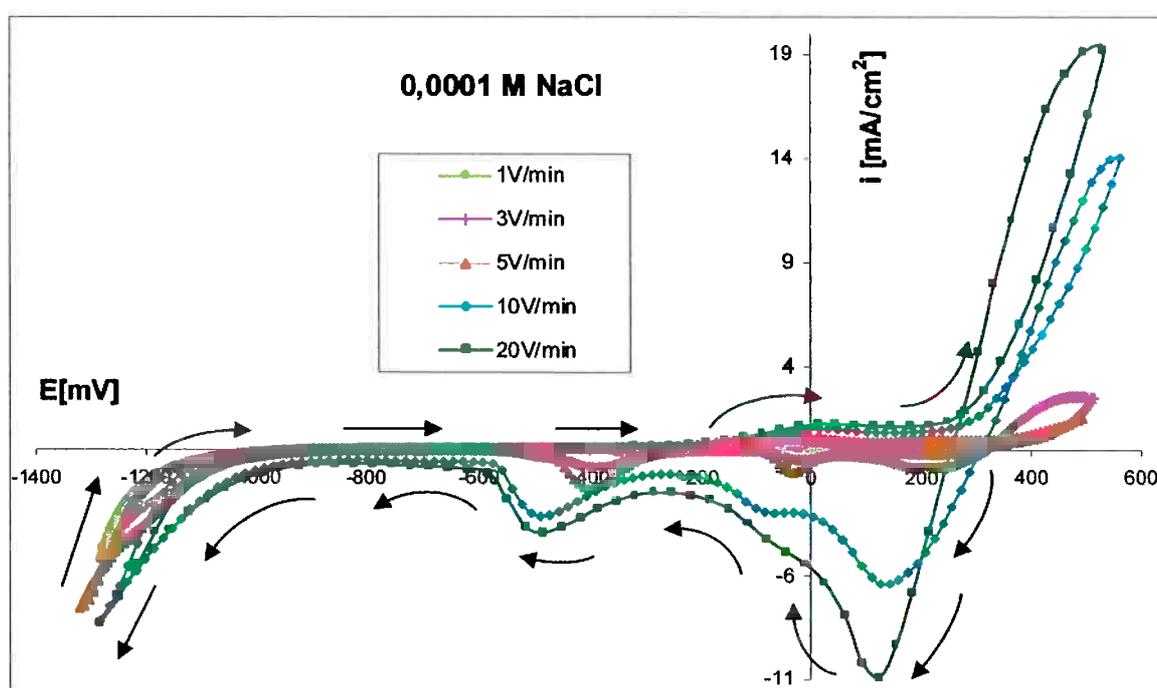


Figura 4.23 curvas de voltametria cíclica de Cu em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , com 0,0001M NaCl.  $v = 1; 3; 5; 10$  e  $20$  V/min

A figura 4.24 apresenta curvas de voltametria cíclica de cobre em água geotérmica, a qual é proveniente de fontes naturais de aquecimento na crosta terrestre, empregada para geração de energia elétrica e aquecimento do ambiente. As curvas de polarização de cobre em água geotérmica apresentam características semelhantes às das obtidas em sulfato de sódio. Na região de potenciais anódicos não se percebe o fenômeno da passivação [31]. A partir de cerca de 0,1 V, nota-se um crescimento da densidade de corrente anódica, o que significa uma intensa corrosão do cobre. Avaliando-se a direção catódica desse ensaio experimental, feito a  $20^\circ\text{C}$ , nota-se uma diminuição da magnitude dos picos de corrente com o aumento da taxa de

varredura. Nas menores taxas de varredura pode-se deduzir que a superfície da amostra sofre corrosão, o que se revela pelo crescimento da densidade de corrente nos potenciais mais elevados.

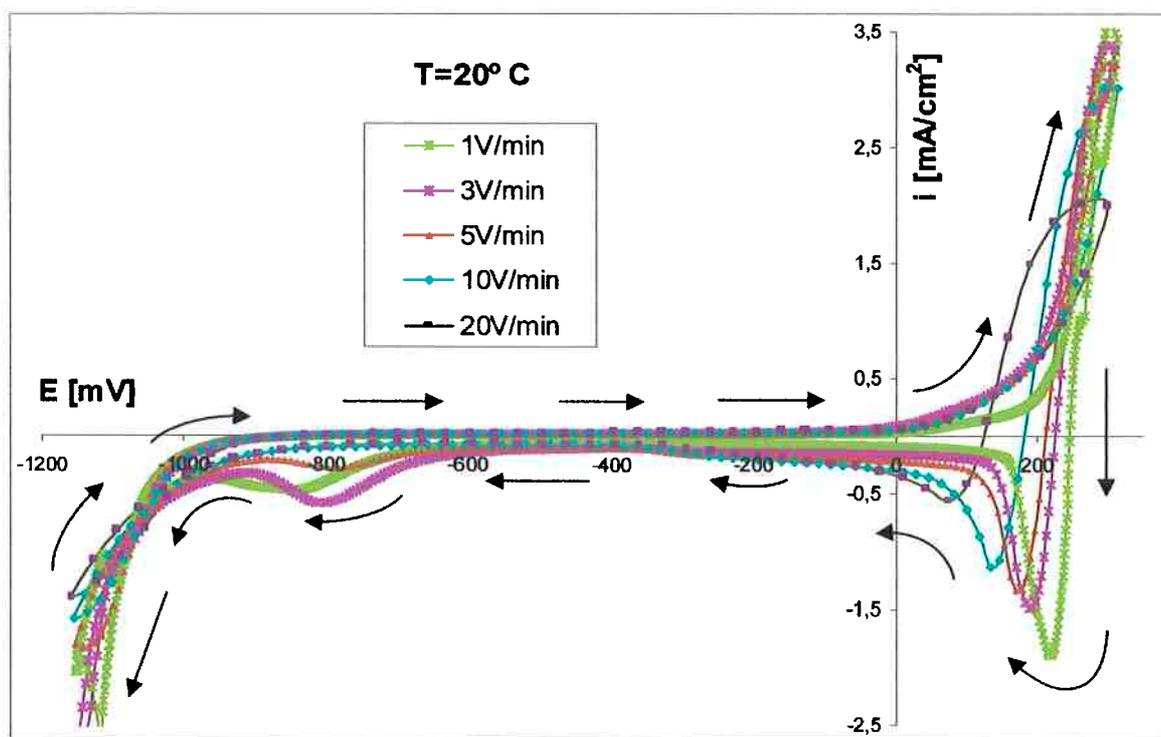


Figura 4.24 curvas de voltametria cíclica de cobre em água geotérmica, a  $20^\circ \text{C}$

## CAPÍTULO V

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se neste capítulo alguns resultados alcançados com as simulações computacionais, para os mecanismos consecutivo e misto. São mostradas curvas de polarização potencioestáticas, potenciodinâmicas e de voltametria cíclica levantadas por intermédio das simulações. Com uma análise desses resultados e uma verificação de alguns dados experimentais, implementa-se a avaliação das modelagens elaboradas.

### 5.1 Modelagem da Dissolução Anódica do Cobre em Meio Anídrico

Nesta seção apresentam-se os resultados obtidos das simulações computacionais efetuadas com a modelagem eletroquímica da dissolução anódica do cobre, empregando-se a modelagem proposta no segundo capítulo, contemplando meio anídrico. As simulações são desenvolvidas para condições estacionárias e não estacionárias, conforme se descreve a seguir.

#### 5.1.1 Simulação do Mecanismo Consecutivo

Para se efetuar a simulação do mecanismo consecutivo da dissolução anódica do cobre em meio anidro, considera-se o caminho destacado no esquema mostrado na figura 5.1.

Tabela 5.1 Constantes Cinéticas – Mecanismo Consecutivo

$k_1^{+0} = 10^{-3}$	$k_{1b}^{-0} = 10^{-30}$	$k_{2b}^{+} = 10^{-30}$	$k_{2d}^{-} = 10^{-4}$	$k_{2d^*}^{+} = 10^{-30}$
$k_1^{-0} = 10^{-3}$	$k_{1c}^{+} = 10^{-6}$	$k_{2b}^{-} = 10^{-30}$	$k_{2a^*}^{+0} = 10^{-4}$	$k_{2d^*}^{-} = 10^{-30}$
$k_{1a}^{+} = 10^{-30}$	$k_{1c}^{-} = 10^{-6}$	$k_{2c}^{+0} = 10^{-3}$	$k_{2a^*}^{-0} = 10^{-4}$	$k_3^{+0} = 10^{-30}$
$k_{1a}^{-} = 10^{-30}$	$k_{2a}^{+0} = 10^{-5}$	$k_{2c}^{-0} = 10^{-3}$	$k_{2b^*}^{+0} = 10^{-8}$	$k_3^{-0} = 10^{-30}$
$k_{1b}^{+0} = 10^{-30}$	$k_{2a}^{-0} = 10^{-5}$	$k_{2d}^{+} = 10^{-4}$	$k_{2b^*}^{-0} = 10^{-8}$	$Cu^{*0} = 10^{-12}$

Com a finalidade de se configurar o referido mecanismo, são arbitrados, com base em outras pesquisas [12], [13], [32] e [33], e por meio do método da tentativa e erro, os valores das constantes cinéticas empregadas nos cálculos, descritos na tabela 5.1. Desta forma, a contribuição das constantes cinéticas, isto é, o valor de cada uma delas, define o caminho a ser seguido para o mecanismo considerado.

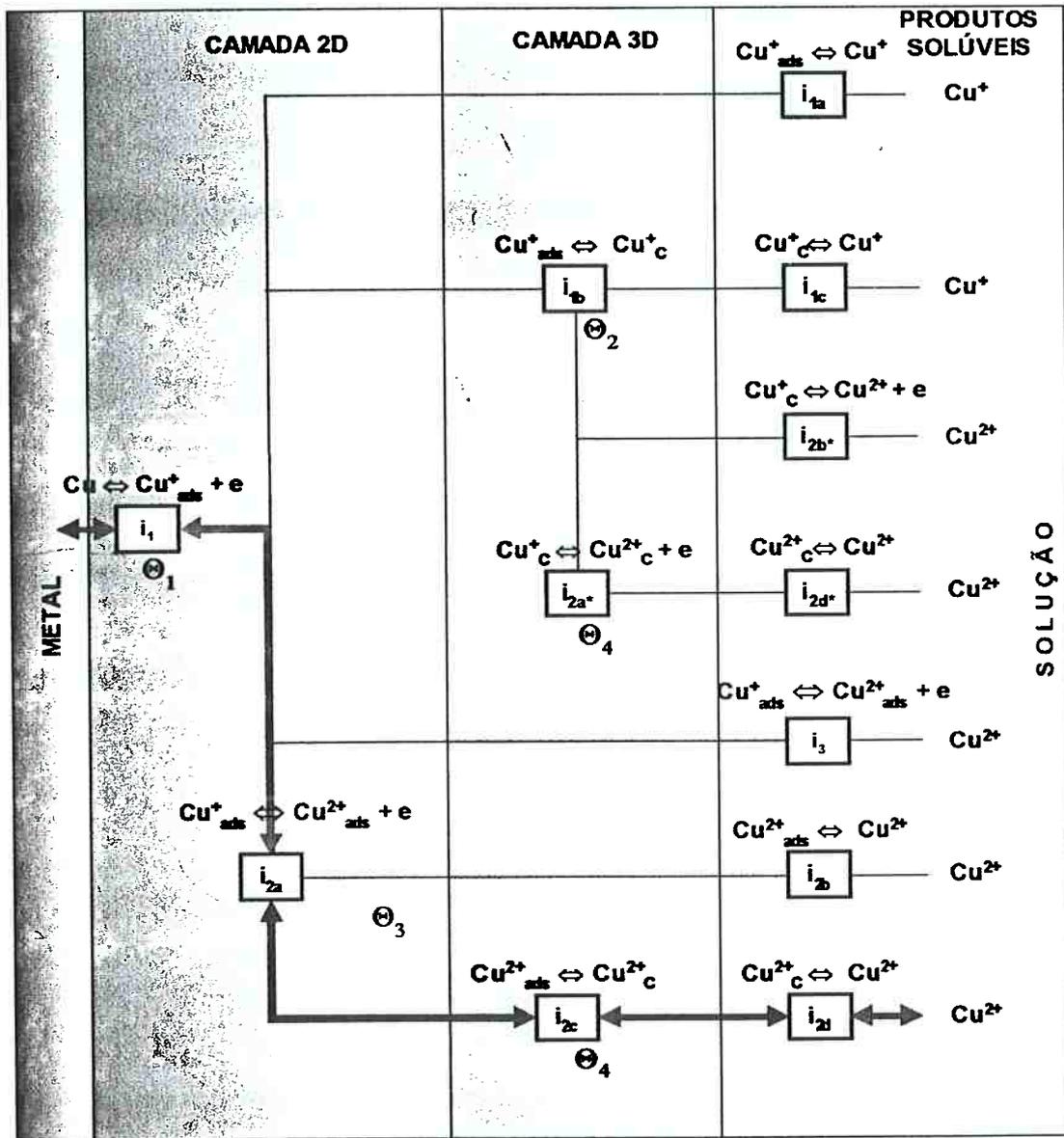


Figura 5.1 esquema do mecanismo consecutivo para a dissolução anódica do cobre

### 5.1.1.1 Simulação de Curvas de Polarização Potenciostáticas

Efetuem-se simulações do problema em condições estacionárias, gerando-se curvas de polarização potenciostáticas. No terceiro capítulo deste trabalho descreve-se a modelagem matemática elaborada para a resolução do problema em regime

permanente. Além das constantes cinéticas que determinam o caminho da reação global no modelo considerado, apresentadas na tabela 5.1, também participam dos cálculos para a resolução do problema em condições estacionárias, a temperatura, a concentração molar dos íons, que são constantes ao longo da varredura, os coeficientes de transferência de carga ( $\alpha$ ) e as constantes dependentes da estrutura da camada 3D, relativas à condutividade de elevado campo elétrico, cujos valores apresentam-se a seguir.

$$T = 298 \text{ K};$$

$$[CuA_a^{1-\alpha}] = [CuA_a^{2-\alpha}] = 10^{-30} \text{ mol/cm}^3;$$

$$\alpha = 0,5;$$

$$b_{(i)} = 21,0.$$

A figura 5.2 apresenta o gráfico com as curvas de polarização potencioestáticas simuladas para o sistema considerado. Podem-se observar as densidades de correntes parciais e total do sistema. A corrente total apresenta um declive de cerca de 40 mV/dec na região de Tafel. A partir de um certo ponto ocorre a mudança da etapa controladora do processo e a corrente total passa a ser independente do potencial, ou seja, se mantém constante à medida que o potencial é incrementado.

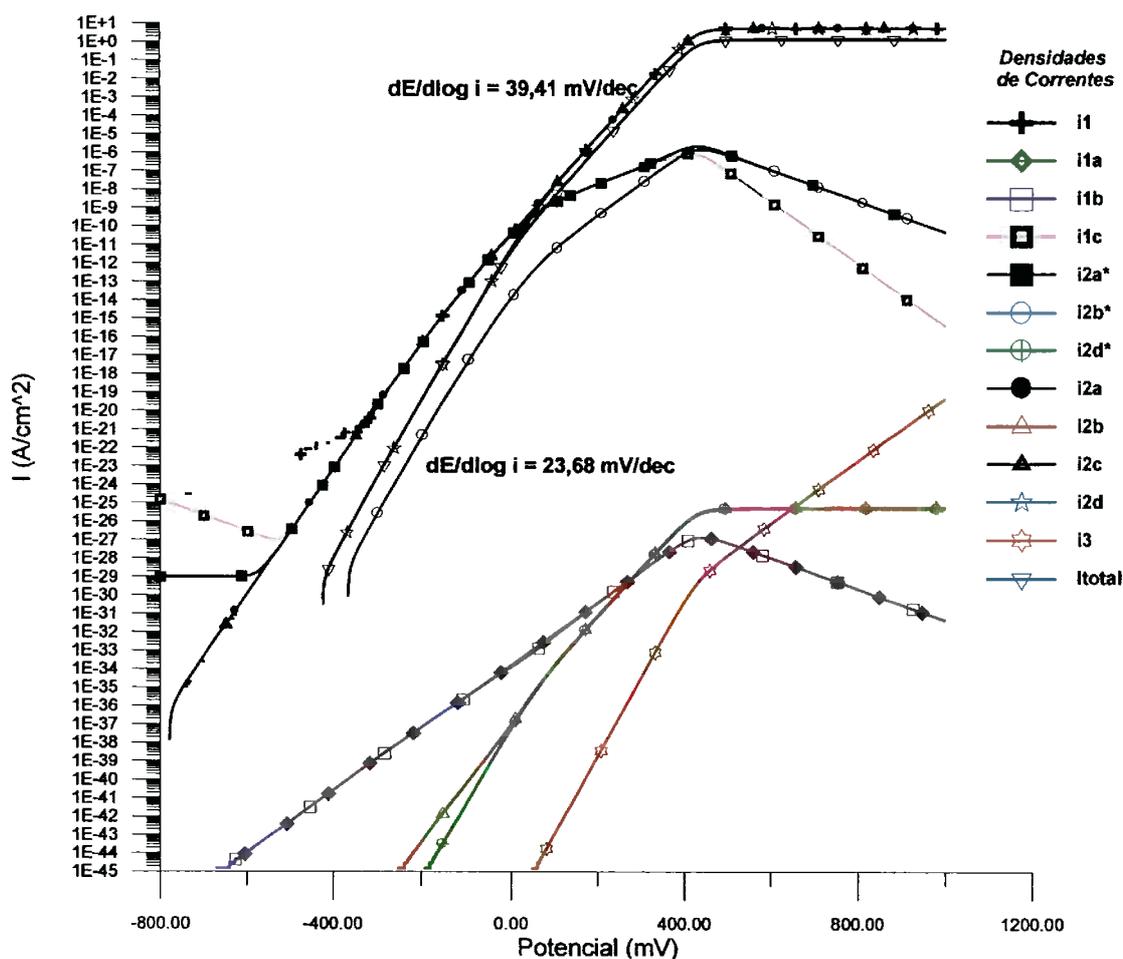


Figura 5.2 curvas de polarização simuladas da dissolução anódica do cobre (densidades de correntes).

Na figura 5.3 observa-se a influência da concentração molar do ânion sobre a densidade de corrente total do mecanismo consecutivo.

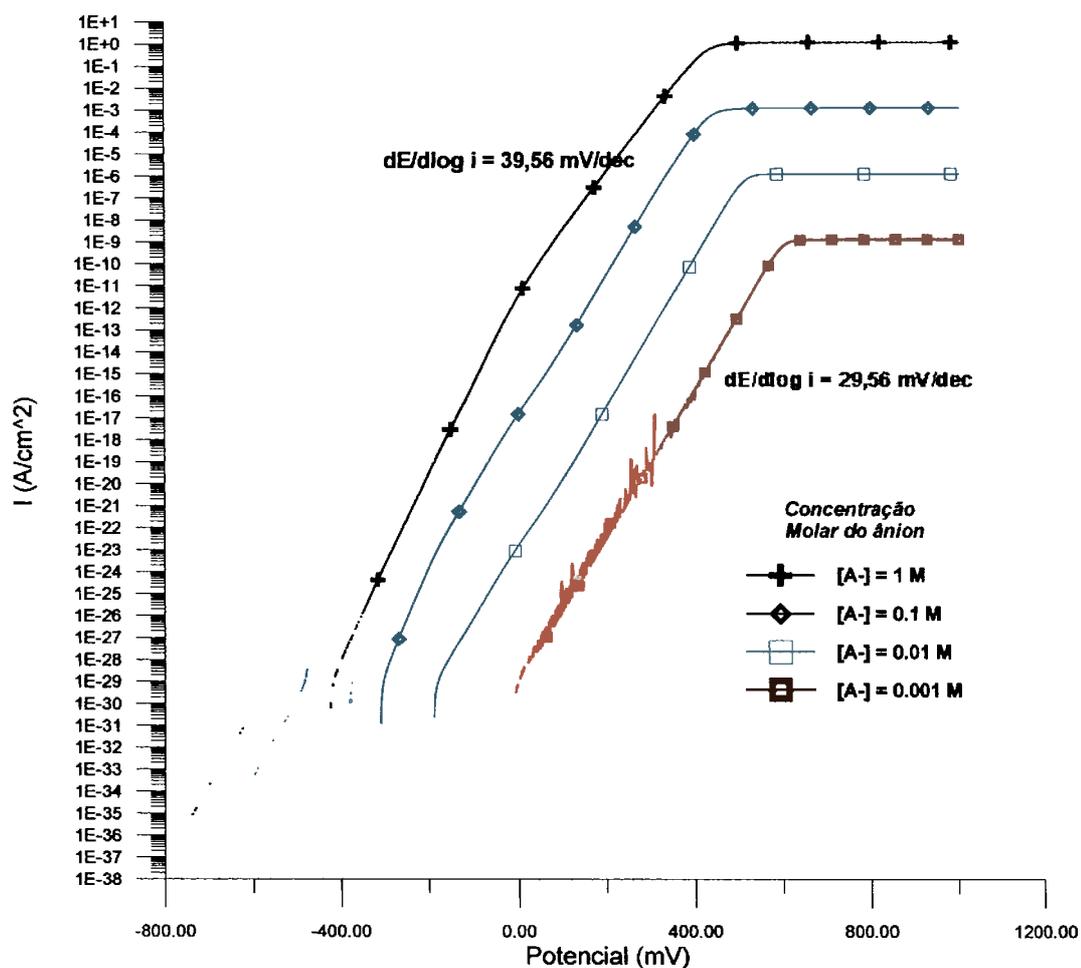


Figura 5.3 influência da concentração molar do ânion sobre a corrente total do mecanismo consecutivo.

A figura 5.4 apresenta a influência da concentração molar do ânion sobre a cobertura total da superfície do metal.

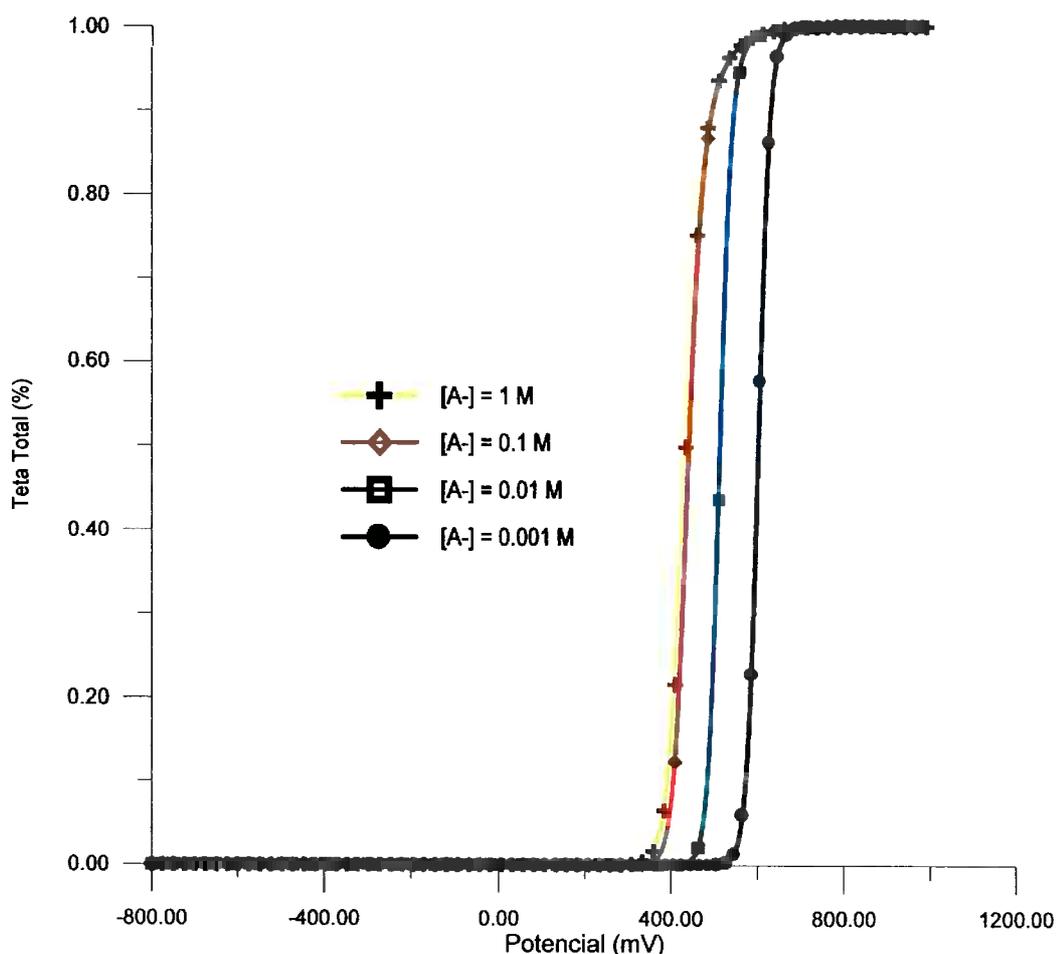


Figura 5.4 influência da concentração molar do ânion sobre a cobertura total da superfície do metal

### 5.1.1.2 Simulação de Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Considerando-se condições não estacionárias no tratamento do problema, podem-se gerar curvas de polarização potenciodinâmicas e de voltametria cíclica com a modelagem desenvolvida, de acordo com o exposto no terceiro capítulo. Segundo a discussão apresentada naquele capítulo, a investigação do processo de dissolução do cobre em condições não estacionárias pode ser feita para eletrodo planar e rotacional, adotando-se equações de difusão, de Cottrell para eletrodo planar e de Levich para o rotacional. Essas equações, combinadas com as cinéticas dos mecanismos, propiciam a formulação dos sistemas de equações diferenciais.

Para a execução dos cálculos, além das constantes cinéticas supramencionadas, alguns outros parâmetros são requeridos como dados iniciais. A temperatura adotada é de 25° C (298K) e os coeficientes de transferência de carga ( $\alpha$ ) são iguais a 0,5. Há que se acrescentar, ainda, parâmetros vinculados às equações de difusão empregadas.

Em se tratando da equação de Cottrel introduzem-se as concentrações iniciais dos cátions mono e bivalentes, que neste caso, são funções do potencial, bem como os coeficientes de difusão das espécies consideradas. No caso da equação de Levich empregam-se ainda a velocidade angular do eletrodo e a viscosidade cinemática do fluido onde este se encontra.

$$[\text{CuA}_a^{+(1-ax)}] = 10^{-30} \text{ mol/cm}^3$$

$$[\text{CuA}_a^{+(2-ax)}] = 10^{-30} \text{ mol/cm}^3;$$

$$D_{A^{x-}} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s};$$

$$D_{\text{CuA}_a^{+(1-ax)}} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s};$$

$$D_{\text{CuA}_a^{+(2-ax)}} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s};$$

$$\text{visc} = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

A figura 5.5 apresenta curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas com a simulação para eletrodo planar, em gráfico mono-logarítmico, para condições não estacionárias. Podem-se observar as densidades de correntes parciais total e do mecanismo consecutivo, cujo caminho destaca-se no esquema mostrado na figura 5.1. Verifica-se um declive próximo de 40 mV/dec na região de Tafel, para a densidade de corrente total do sistema, a qual coincide com a corrente parcial  $i_{2d}$ .

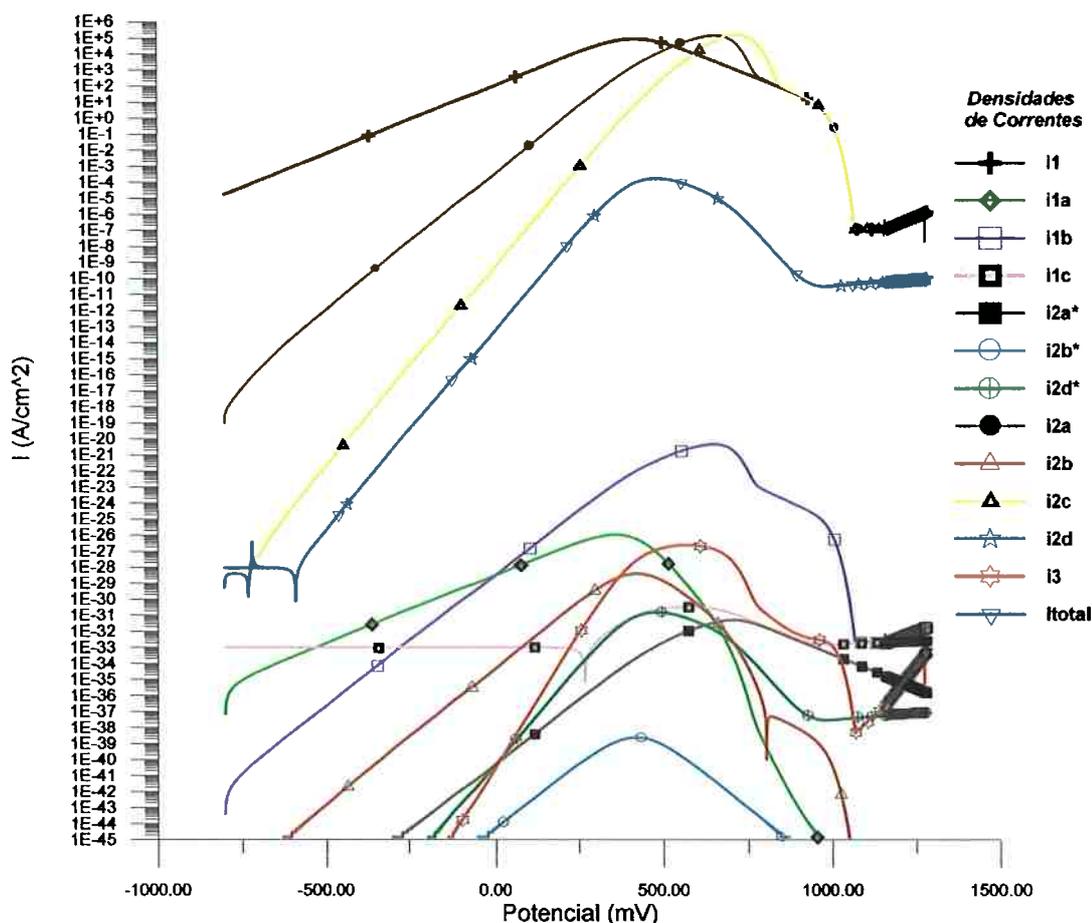


Figura 5.5 curvas de polarização anódicas simuladas – densidades de correntes parciais para eletrodo planar –  $v = 10V/min$

A figura 5.6 apresenta a influência da taxa de varredura do potencial sobre a dissolução anódica do cobre representada pelo mecanismo esquematizado na figura 5.1, para a simulação do mecanismo consecutivo do caso de eletrodo planar. A curva de polarização apresenta, em seu lado esquerdo, um declive de Tafel de cerca de 40 mV/dec, onde se nota um decréscimo da densidade de corrente com o aumento da taxa de polarização. A partir do pico de corrente, observa-se o contrário, ou seja, a densidade de corrente aumenta com o crescimento da taxa de polarização.

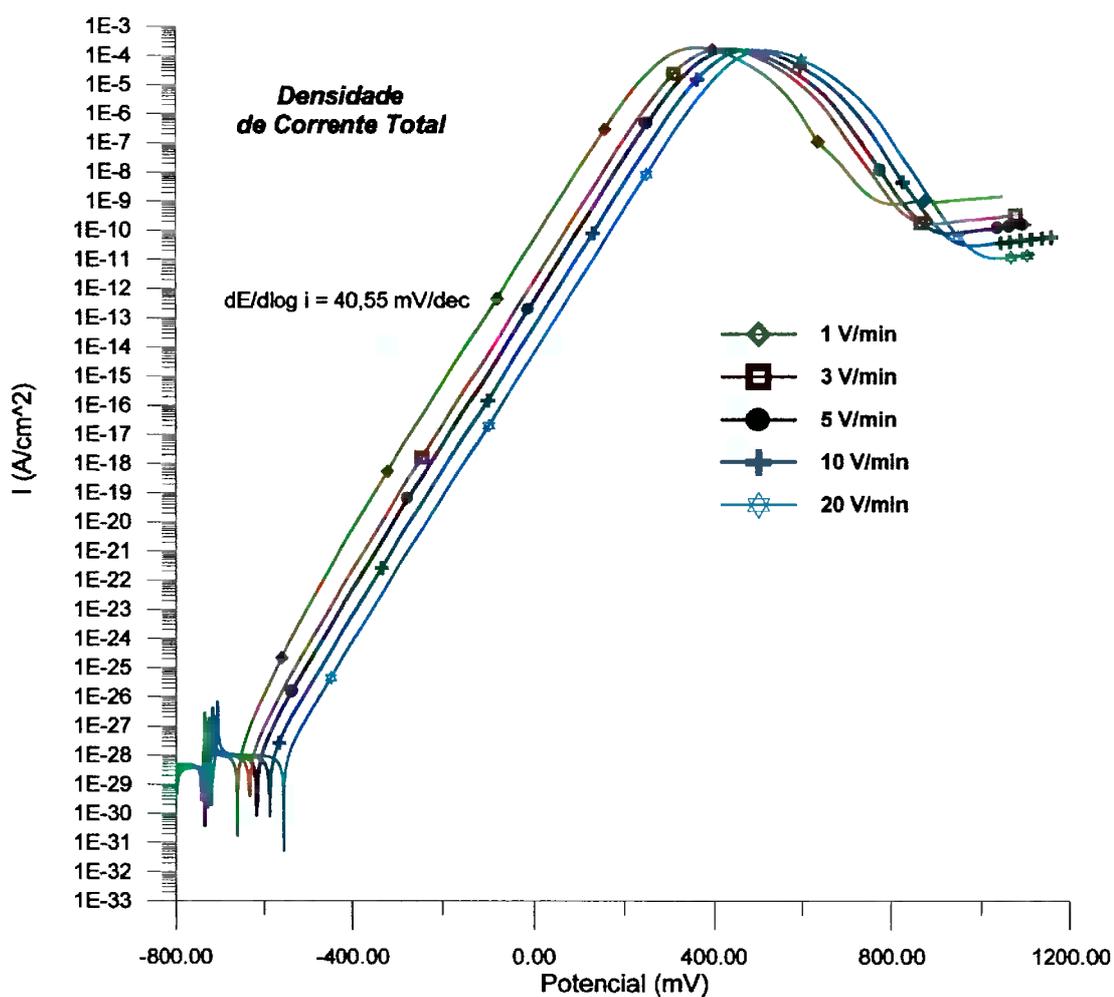


Figura 5.6 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total do modelo para eletrodo planar.

A figura 5.7 apresenta curvas de polarização em gráfico linear. Observam-se no gráfico as curvas com picos bem definidos, característicos de curvas de voltametria de varredura linear [32]. Com a redução da taxa de polarização, percebe-se uma diminuição no tamanho dos picos de corrente e um deslocamento na direção anódica.

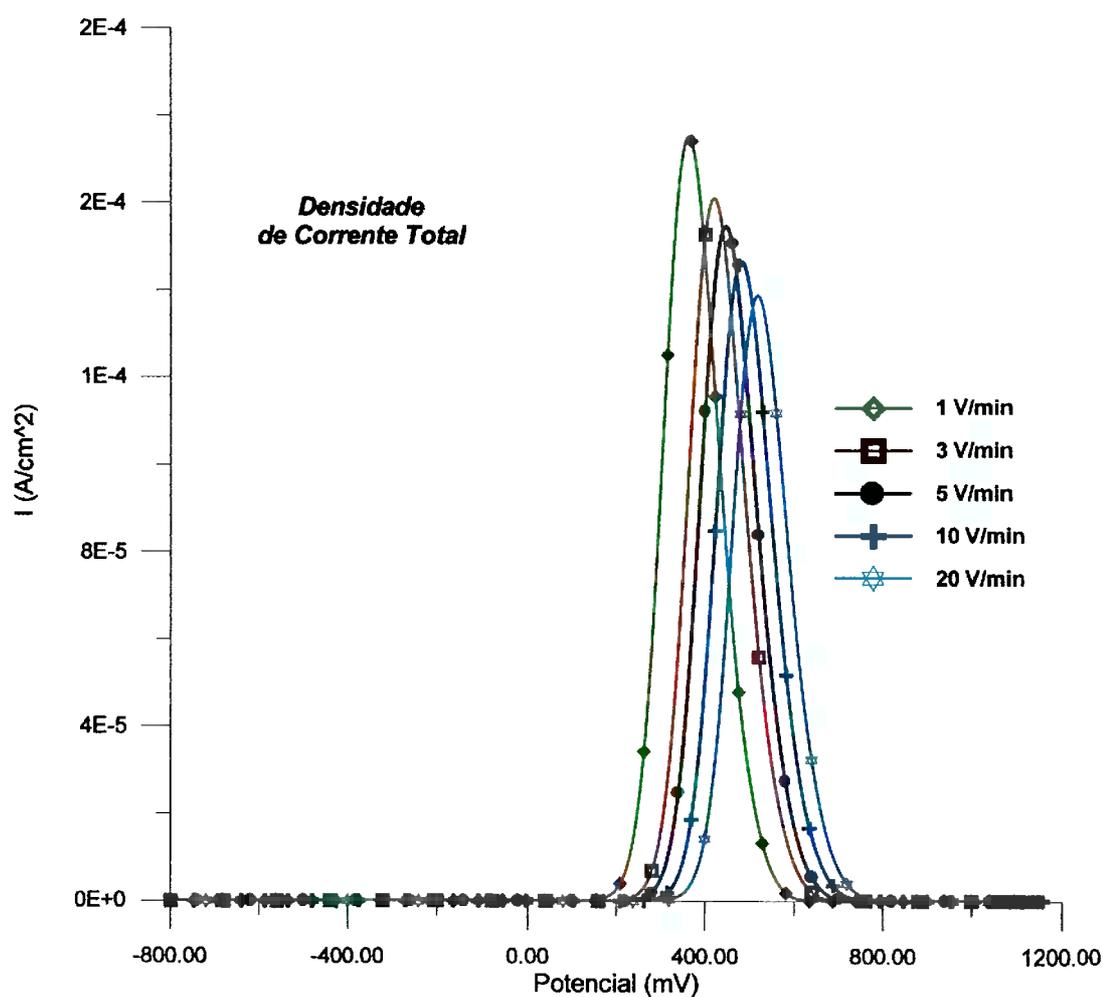


Figura 5.7 curvas de polarização simuladas - gráfico linear.

A figura 5.8 representa a influência da taxa de varredura sobre a concentração molar do ânion. Pode-se inferir que a diminuição da densidade de corrente após o máximo relaciona-se ao decréscimo da concentração molar do ânion.

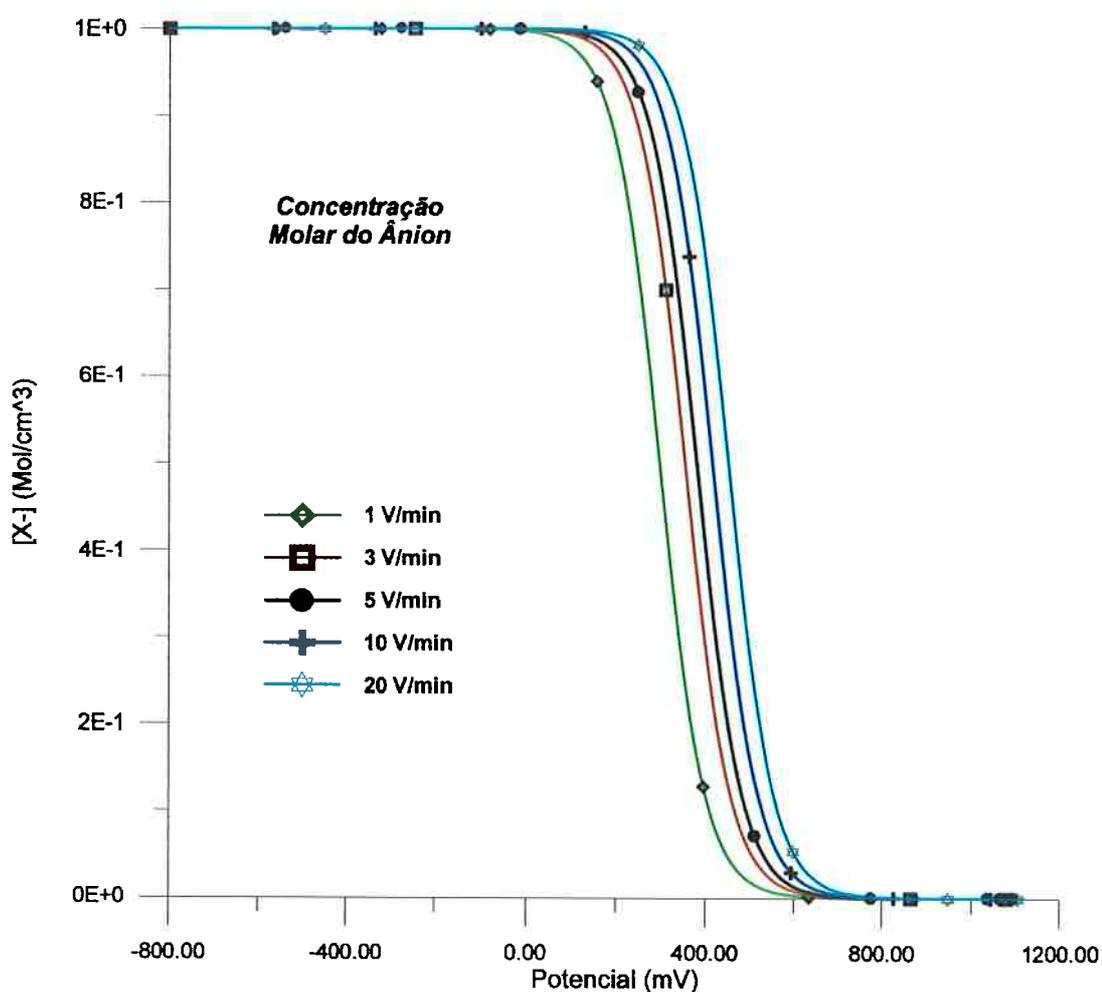


Figura 5.8 variação da concentração molar do ânion com a taxa de polarização.

Na figura 5.9 observa-se a simulação do comportamento das concentrações dos íons com relação ao incremento do potencial, para uma taxa de varredura de 10 V/min. As incógnitas representam os íons, de acordo com a terminologia definida no capítulo que versa sobre simulação computacional:

$$\Theta_5 = [A^{-x}];$$

$$\Theta_6 = [CuA_a^{+(1-ax)}]; e$$

$$\Theta_7 = [CuA_a^{+(2-ax)}].$$

Pelo que se apresenta na figura 5.9, nota-se um decréscimo na concentração do ânion, um aumento da concentração do cátion bivalente e, praticamente, não há alteração da concentração do cátion monovalente com o aumento do potencial. Esse comportamento indica a tendência das densidades de correntes parciais relativas aos respectivos íons.

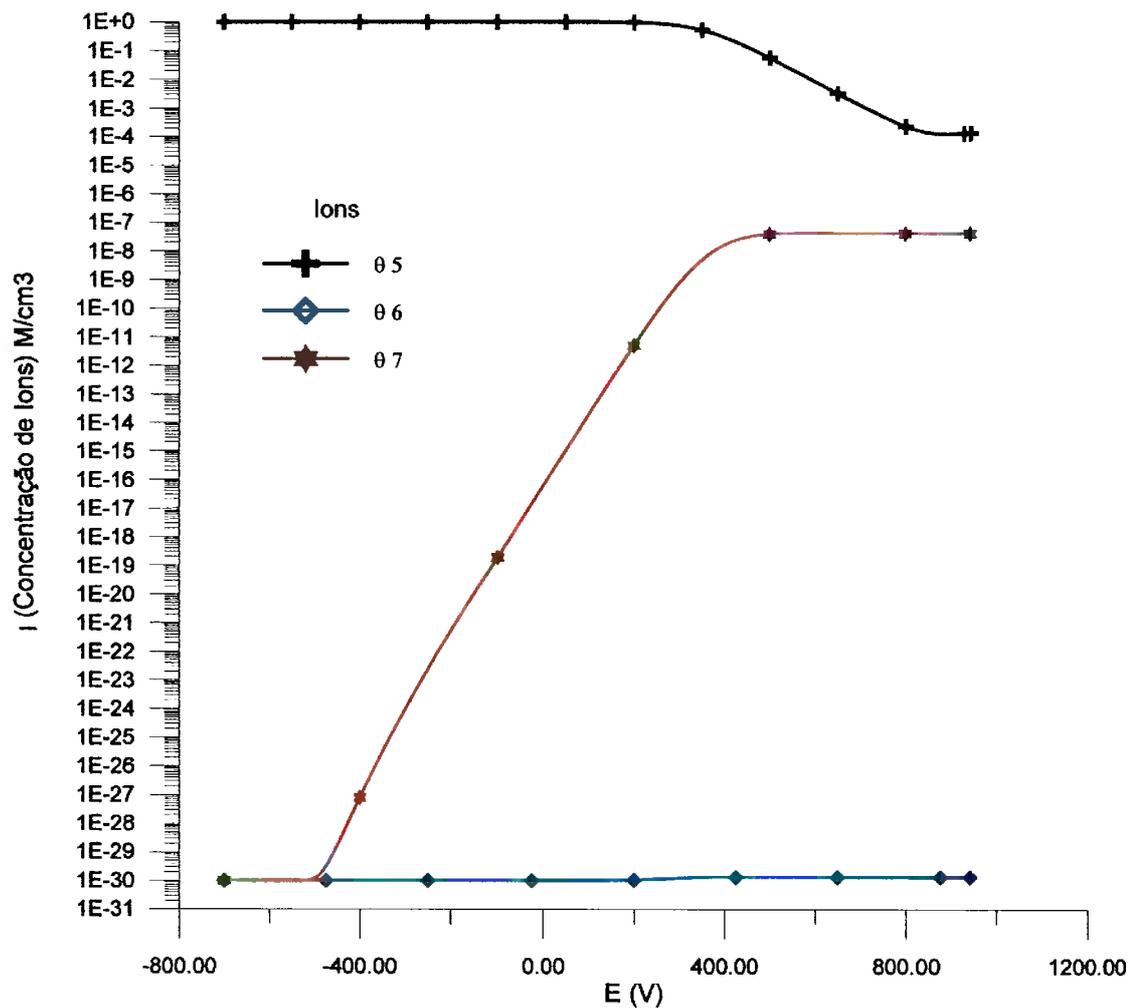


Figura 5.9 variação das concentrações molares dos íons para a taxa de polarização de 10 V/min.

Na figura 5.10 podem-se observar curvas de polarização geradas pela simulação para eletrodo rotacional, apresentando as diversas densidades de correntes consideradas na modelagem eletroquímica. A densidade de corrente total do modelo mostra um declive de 40,55 mV/dec na região de Tafel. Emprega-se uma velocidade de rotação de 1000rpm nesta simulação.

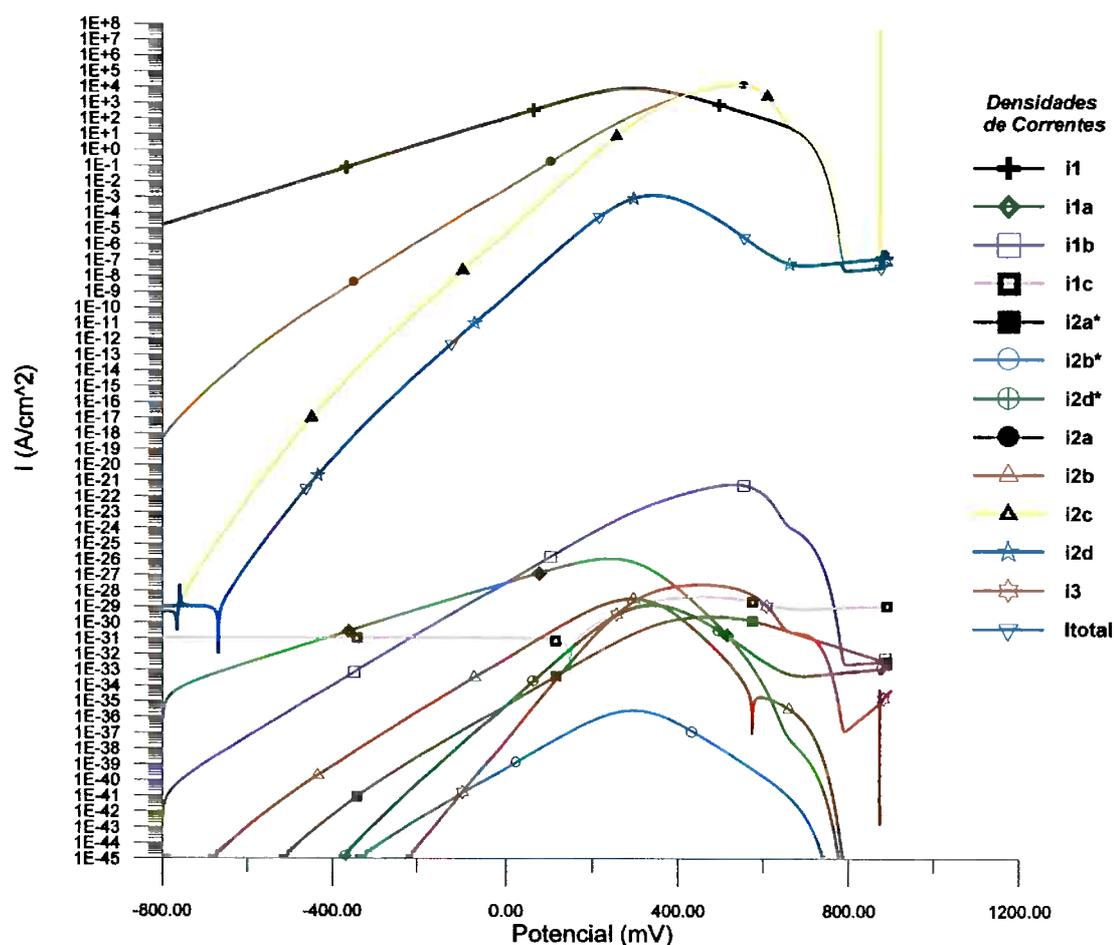


Figura 5.10 curvas de polarização anódicas simuladas – densidades de correntes para eletrodo rotacional –  $v = 1 \text{ V/min}$

A figura 5.11 apresenta a simulação de curvas de polarização da densidade de corrente total do modelo para eletrodo rotacional, mostrando diferentes taxas de polarização, onde se emprega velocidade de rotação de 1000 rpm. Semelhantemente ao ocorrido no caso do eletrodo planar, pode-se observar no lado esquerdo da curva um declive de Tafel de cerca de  $40 \text{ mV/dec}$ , onde também se nota um decréscimo da densidade de corrente com o aumento da taxa de polarização. A partir do pico de corrente, ocorre o contrário, isto é, a densidade de corrente aumenta com o crescimento da taxa de polarização.

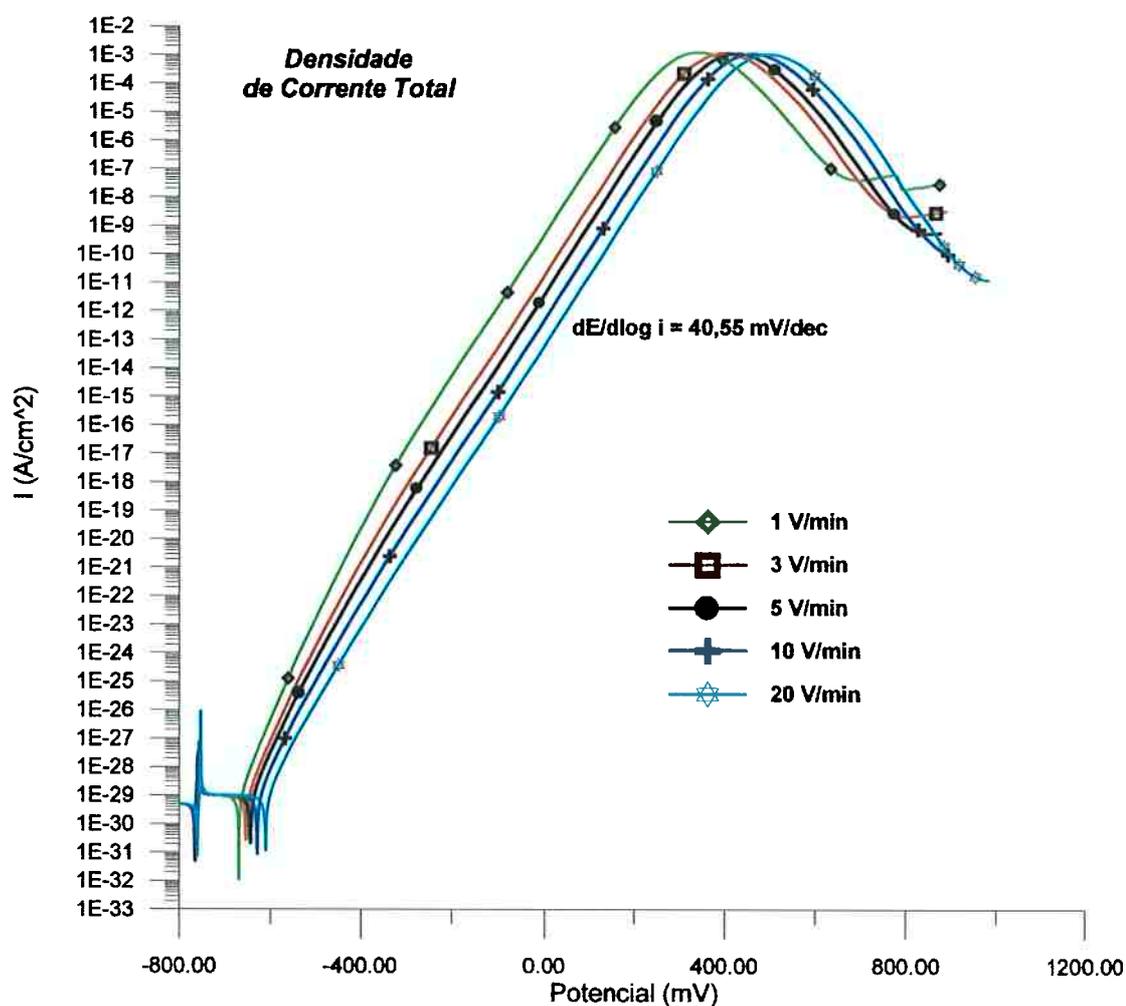


Figura 5.11 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total do modelo para eletrodo rotacional.  $\omega=1000\text{rpm}$

### 5.1.1.3 Simulação de Curvas de Voltametria Cíclica

A figura 5.12 apresenta curvas de voltametria cíclica simuladas por meio das modelagens implementadas. Observam-se as densidades de correntes parciais e a total para a simulação considerando eletrodo planar, com taxa de polarização de 3 V por minuto.

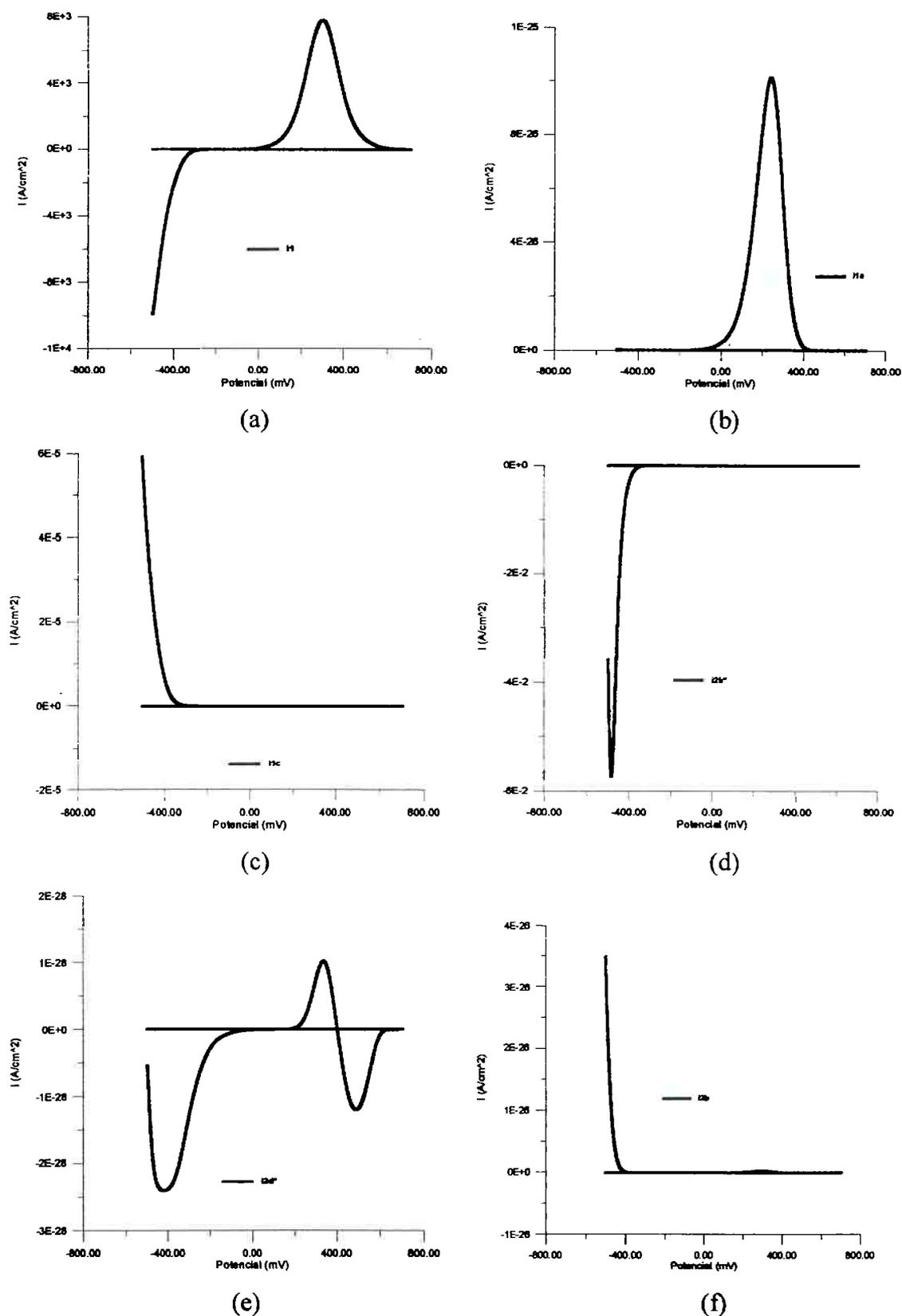


figura 5.12- curvas de voltametria cíclica, densidades de correntes parciais e total, do mecanismo consecutivo de eletrodo planar (continua)

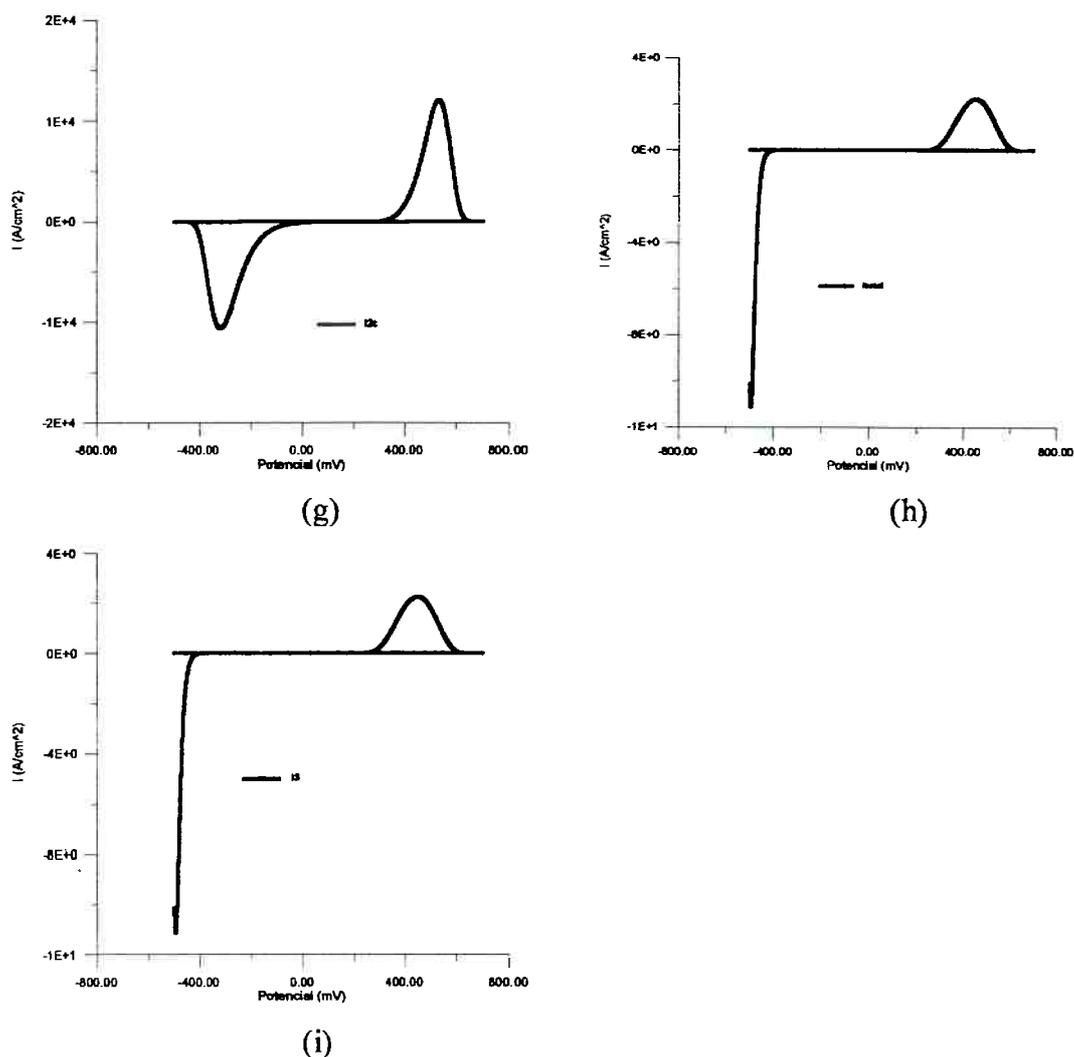


Figura 5.12 curvas de voltametria cíclica, densidades de correntes parciais e total, do mecanismo consecutivo de eletrodo planar. a)  $i_1$ ; b)  $i_{1a}$ ; c)  $i_{1c}$ ; d)  $i_{2b^*}$ ; e)  $i_{2d^*}$ ; f)  $i_{2b}$ ; g)  $i_{2c}$ ; h)  $i_{tot}$ ; i)  $i_3$ .

### 5.1.2 Simulação do Mecanismo Misto (Consecutivo - Paralelo)

Na investigação do mecanismo misto (consecutivo-paralelo) avalia-se a participação do caminho  $k_3$ , que representa a reação do processo catalítico, relacionado aos sítios ativos na superfície do metal. Assim, a dissolução anódica do cobre ocorre de acordo com o caminho destacado no esquema mostrado na figura 5.13.

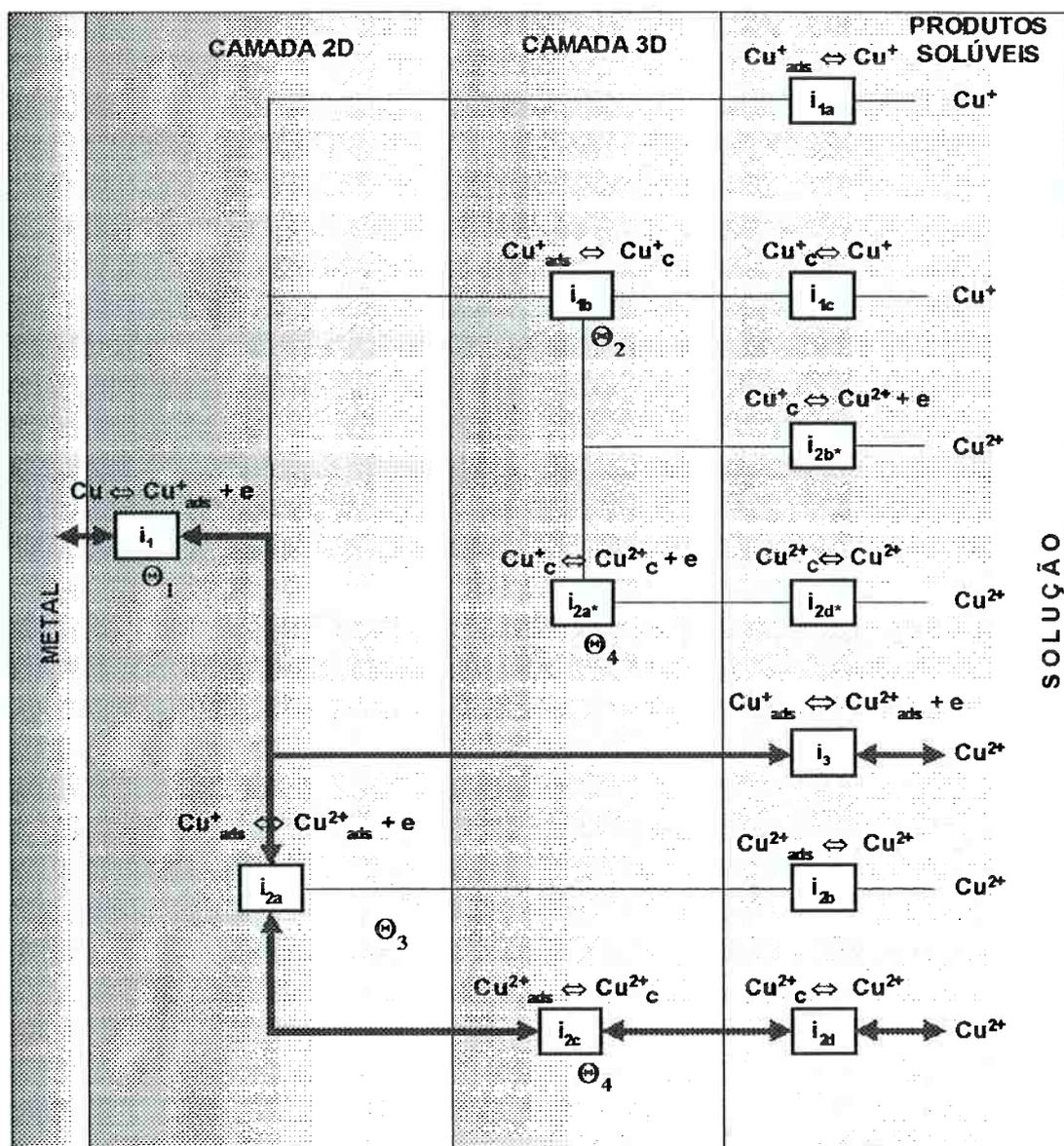


Figura 5.13 esquema do mecanismo misto (consecutivo-paralelo)

Semelhantemente ao mecanismo consecutivo, neste também são arbitradas as constantes cinéticas, com base em outras pesquisas [13], [14], [32] e [33], de tal forma a se configurar o processo desejado.

Tabela 5.2 Constantes Cinéticas – Mecanismo Misto (consecutivo-paralelo)

$k_1^{+0} = 10^{-3}$	$k_{1b}^{-0} = 10^{-30}$	$k_{2b}^{+} = 10^{-30}$	$k_{2d}^{-} = 10^{-4}$	$k_{2d^*}^{+} = 10^{-30}$
$k_1^{-0} = 10^{-3}$	$k_{1c}^{+} = 10^{-6}$	$k_{2b}^{-} = 10^{-30}$	$k_{2a^*}^{+0} = 10^{-4}$	$k_{2d^*}^{-} = 10^{-30}$
$k_{1a}^{+} = 10^{-30}$	$k_{1c}^{-} = 10^{-6}$	$k_{2c}^{+0} = 10^{-3}$	$k_{2a^*}^{-0} = 10^{-4}$	$k_3^{+0} = 10^{-6}$
$k_{1a}^{-} = 10^{-30}$	$k_{2a}^{+0} = 10^{-5}$	$k_{2c}^{-0} = 10^{-3}$	$k_{2b^*}^{+0} = 10^{-8}$	$k_3^{-0} = 10^{-6}$
$k_{1b}^{+0} = 10^{-30}$	$k_{2a}^{-0} = 10^{-5}$	$k_{2d}^{+} = 10^{-4}$	$k_{2b^*}^{-0} = 10^{-8}$	$Cu^{*0} = 10^{-10}$

Na tabela 5.2 observam-se os valores das referidas constantes. Para este sistema as reações  $i_{2d}$  e  $i_3$  representam as etapas controladoras.

### 5.1.2.1 Simulação de Curvas de Polarização Potenciostáticas

Com as simulações do problema em condições estacionárias, geram-se curvas de polarização potenciostáticas. Neste caso também se considera a temperatura de 25° C (298K) e os coeficientes de transferência de carga ( $\alpha$ ) iguais a 0,5.

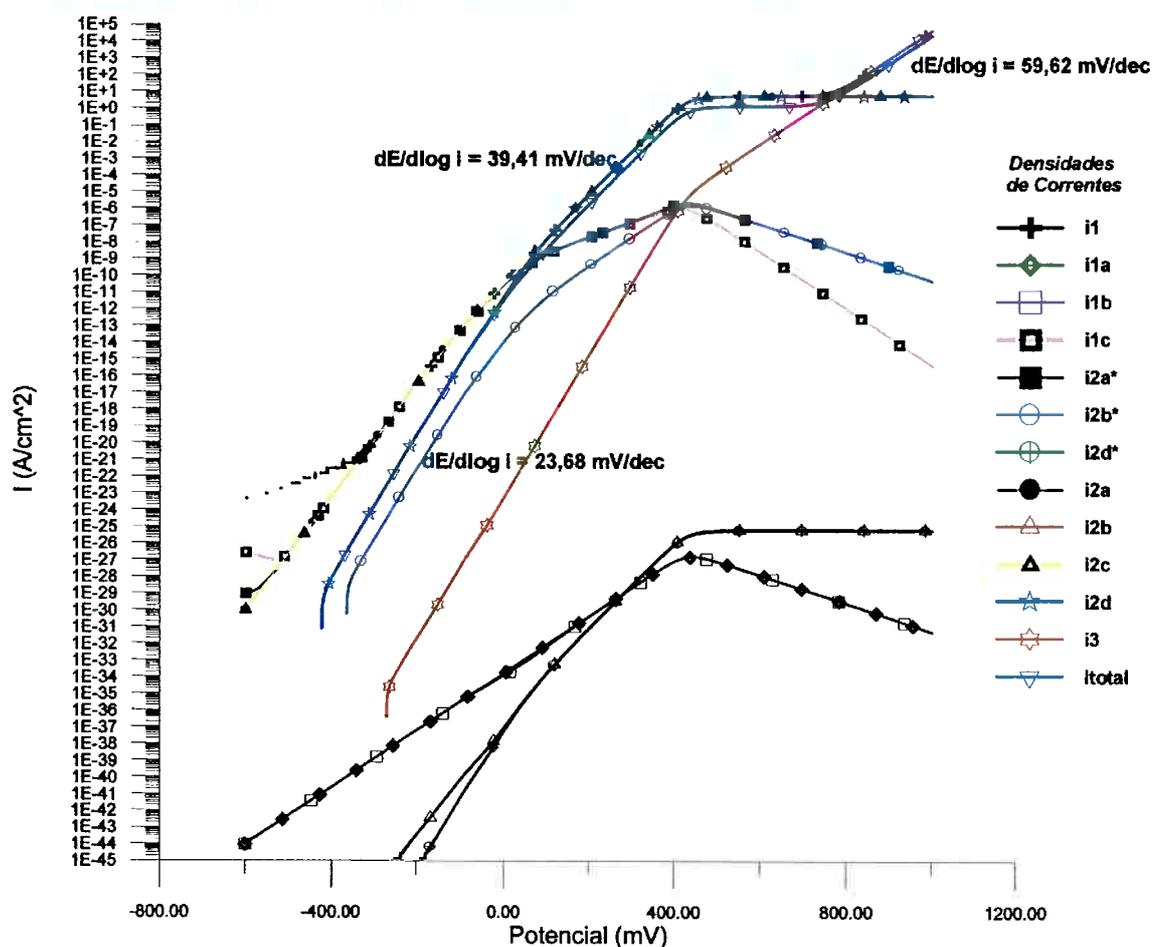


Figura 5.14 curvas de polarização simuladas -mecanismo misto (consecutivo-paralelo).

A figura 5.14 apresenta as curvas de polarização potenciostáticas para este sistema. Podem-se observar as densidades de correntes parciais e total, bem como as regiões de domínio das densidades de correntes parciais. Notam-se na figura 5.14 regiões distintas de comportamento da densidade de corrente com o potencial, que se relacionam às etapas controladoras. Um declive próximo de 23 mV/dec é observado na faixa de potencial inicial e, num potencial um pouco mais elevado percebe-se um

declive de cerca de 39mV/dec, onde a densidade de corrente total relaciona-se à reação  $i_{2d}$ . Ao se modificar a reação controladora, a corrente passa a ser não dependente da variação do potencial, onde se poderia interpretar como a dissolução da camada 3D (reação química). Em altos potenciais, ocorre um declive próximo de 60 mV/dec onde o processo de dissolução passa a sofrer influência da reação catalítica ( $i_3$ ).

A figura 5.15 mostra a influência da concentração dos ânions sobre a dissolução anódica do cobre. Na região onde o processo de dissolução é determinado pela denominada reação catalítica, a ordem da reação versus ânion  $d \log i / d \log [A^-]$  é igual a seis. Verifica-se que para a reação  $i_2$  (rds) a razão  $d \log i / d \log [A^-]$  é igual a três.

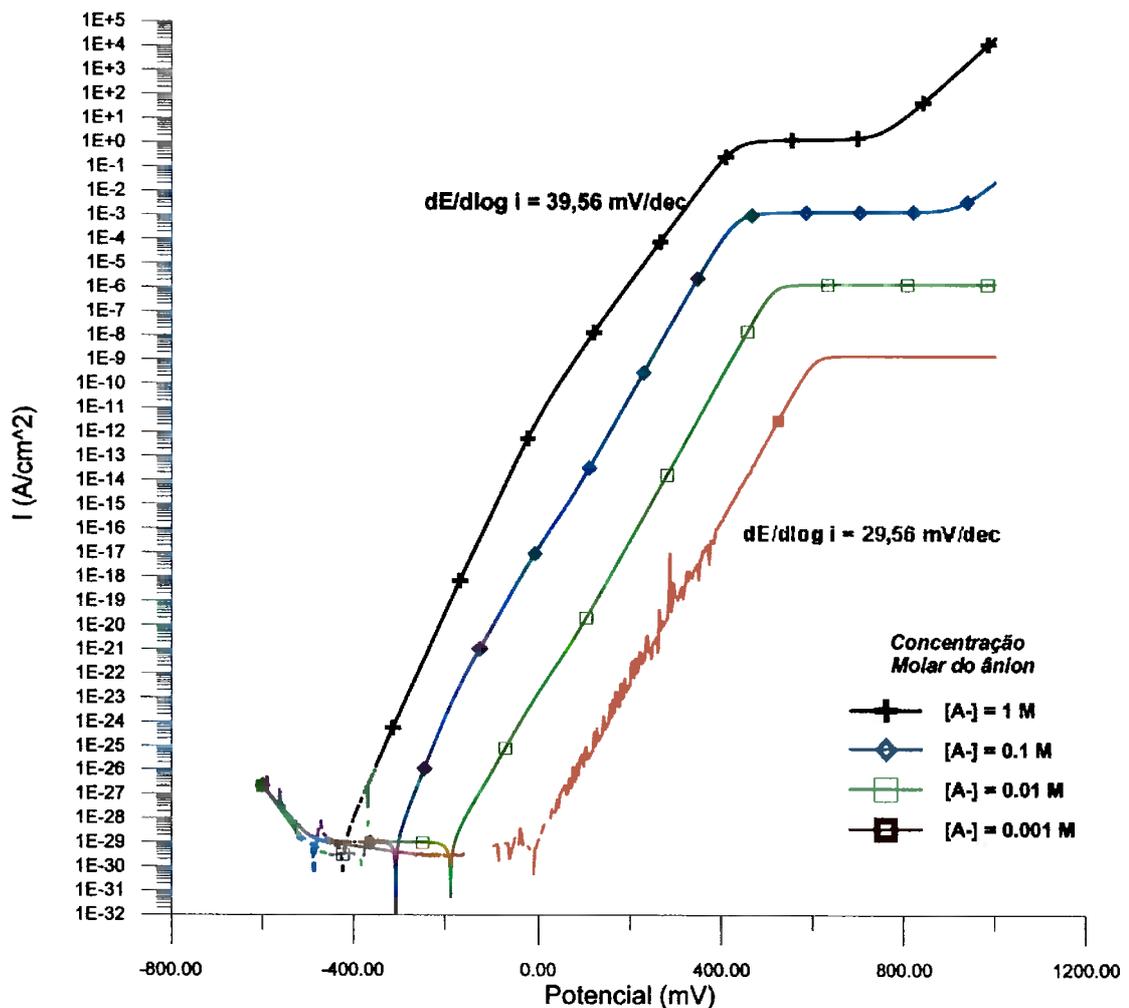


Figura 5.15 influência da concentração molar do ânion sobre a corrente total do mecanismo misto

### 5.1.2.2 Simulação de Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Assim como para o mecanismo consecutivo, para este também se geram curvas de polarização potenciodinâmicas e de voltametria cíclica. A exemplo do que foi discutido para o mecanismo consecutivo, no misto, em regime transiente, também são necessários alguns parâmetros iniciais, que se empregam nos cálculos para a simulação de eletrodo planar e rotacional, além das constantes cinéticas apresentadas na tabela 5.2, a saber:

$$[\text{CuA}_a^{+(1-ax)}] = 10^{-30} \text{ mol/cm}^3$$

$$[\text{CuA}_a^{+(2-ax)}] = 10^{-30} \text{ mol/cm}^3$$

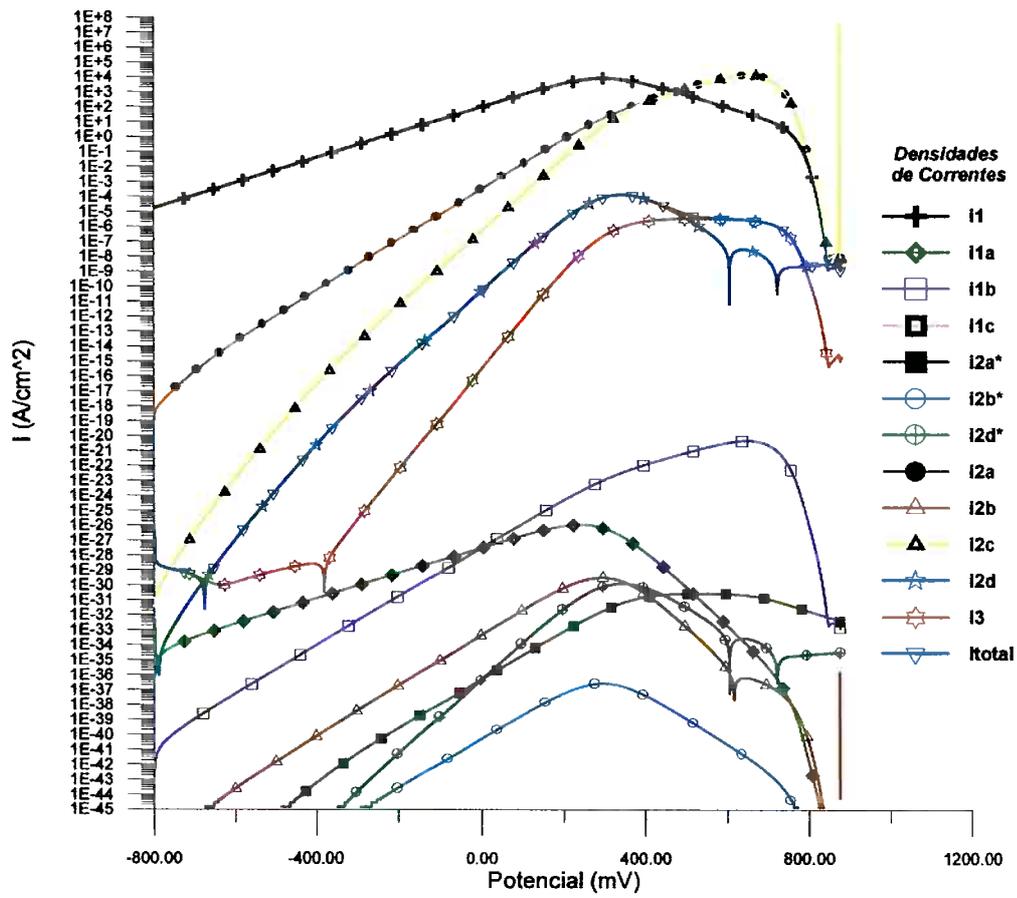
$$D_{A^{-x}} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{CuA}_a^{+(1-ax)}} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

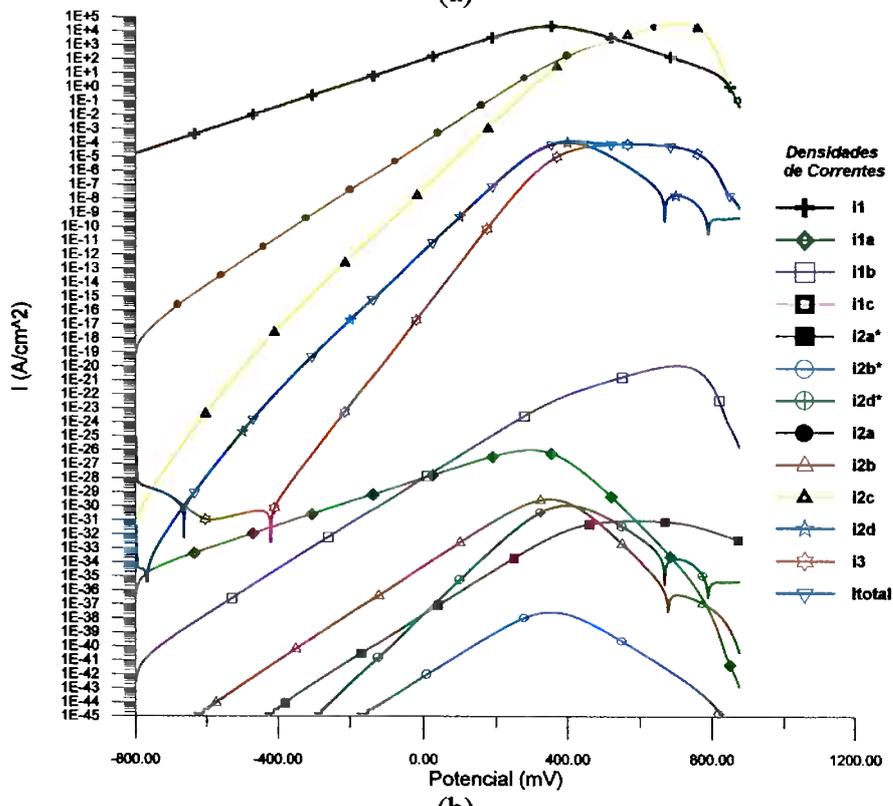
$$D_{\text{CuA}_a^{+(2-ax)}} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{visc} = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

A figura 5.16(a) a 5.16(e) apresenta curvas de polarização potenciodinâmicas simuladas para eletrodo planar, em gráfico mono-logarítmico, mostrando as densidades de correntes parciais e total do mecanismo misto, paralelo-consecutivo, cujo caminho é destacado no esquema mostrado na figura 5.13. A densidade de corrente total apresenta um declive de cerca de 40 mV/dec na região de Tafel. Nota-se que com o mecanismo misto a densidade de corrente relacionada à reação catalítica,  $i_3$ , é coincidente com a corrente total em baixas sobretensões, voltando a coincidir com ela em altos valores de potencial, demonstrando assim qual é a etapa controladora nestas faixas.



(a)



(b)

Figura 5.16- curvas simuladas do mecanismo misto, eletrodo planar (continua)

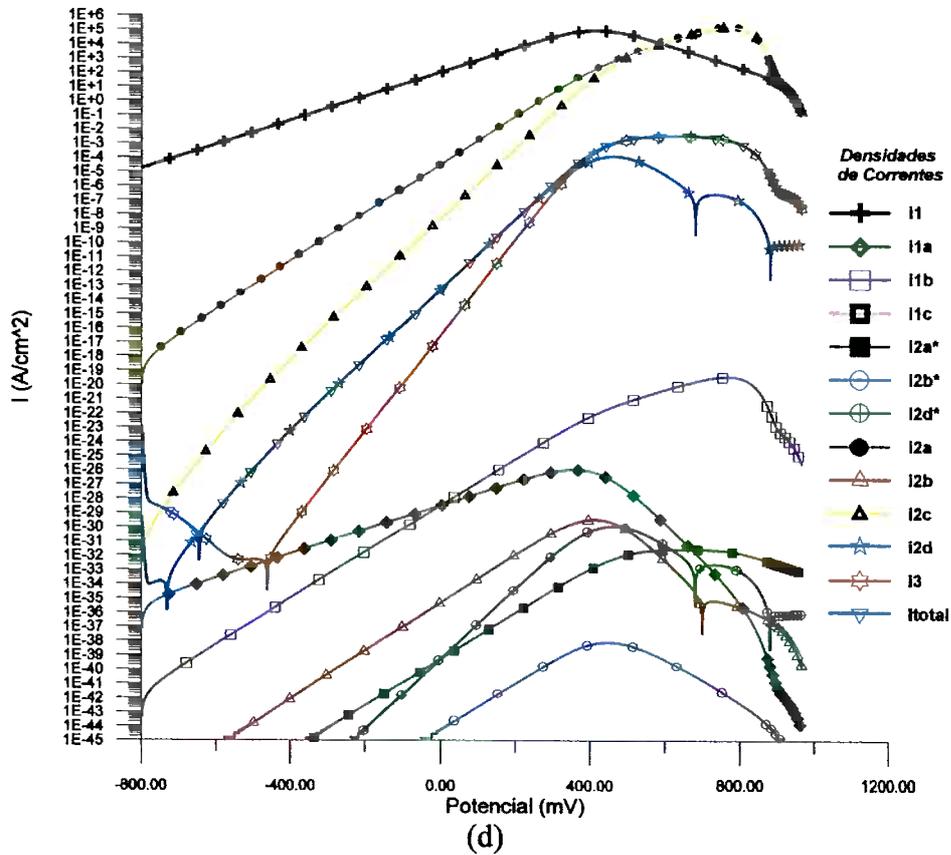
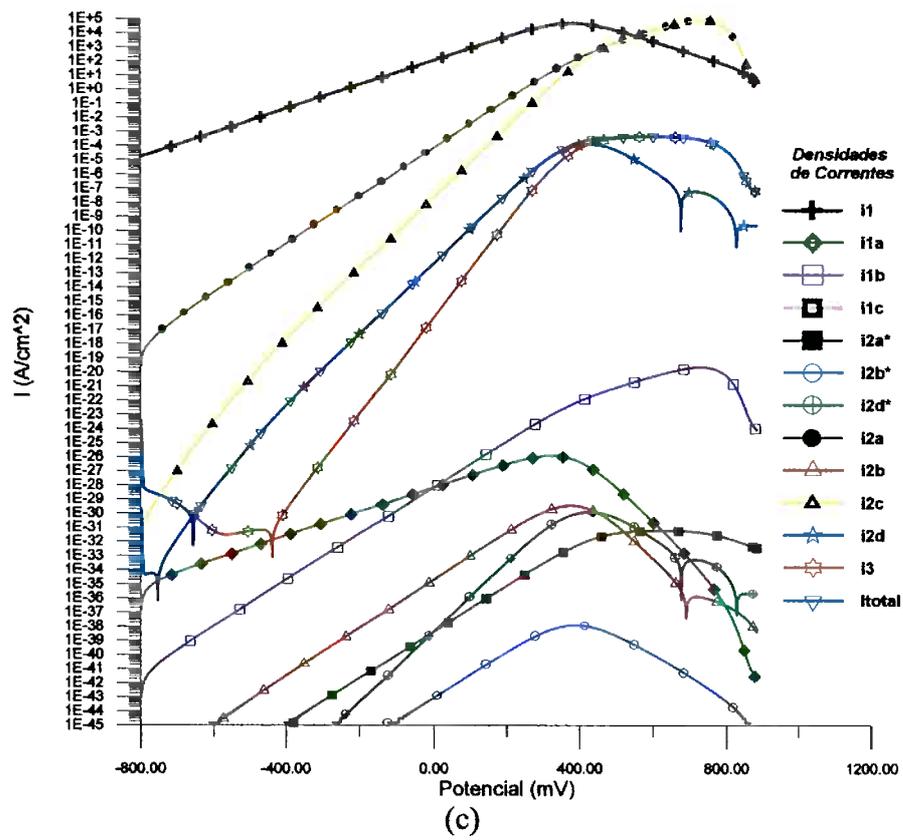


Figura 5.16- curvas simuladas do mecanismo misto, eletrodo planar (continua)

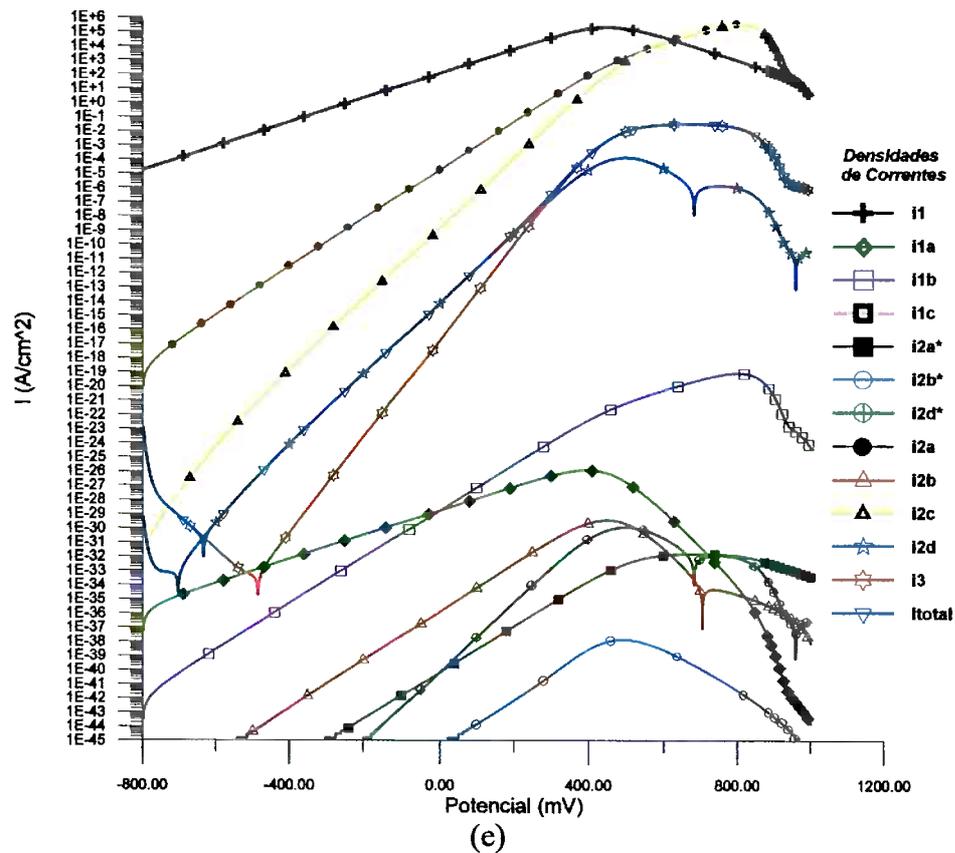


Figura 5.16 curvas simuladas do mecanismo misto, eletrodo planar. a)  $v = 1$  V/min; b)  $v = 3$  V/min; c)  $v = 5$  V/min; d)  $v = 10$  V/min e e)  $v = 20$  V/min.

A figura 5.17 apresenta a influência da taxa de polarização sobre as reações que ocorrem durante o processo de dissolução, relativo ao mecanismo misto, para a simulação, considerando-se eletrodo planar. Nota-se no lado esquerdo do pico de corrente uma diminuição da densidade de corrente com o aumento da taxa de polarização, ocorrendo o contrário a partir do máximo.

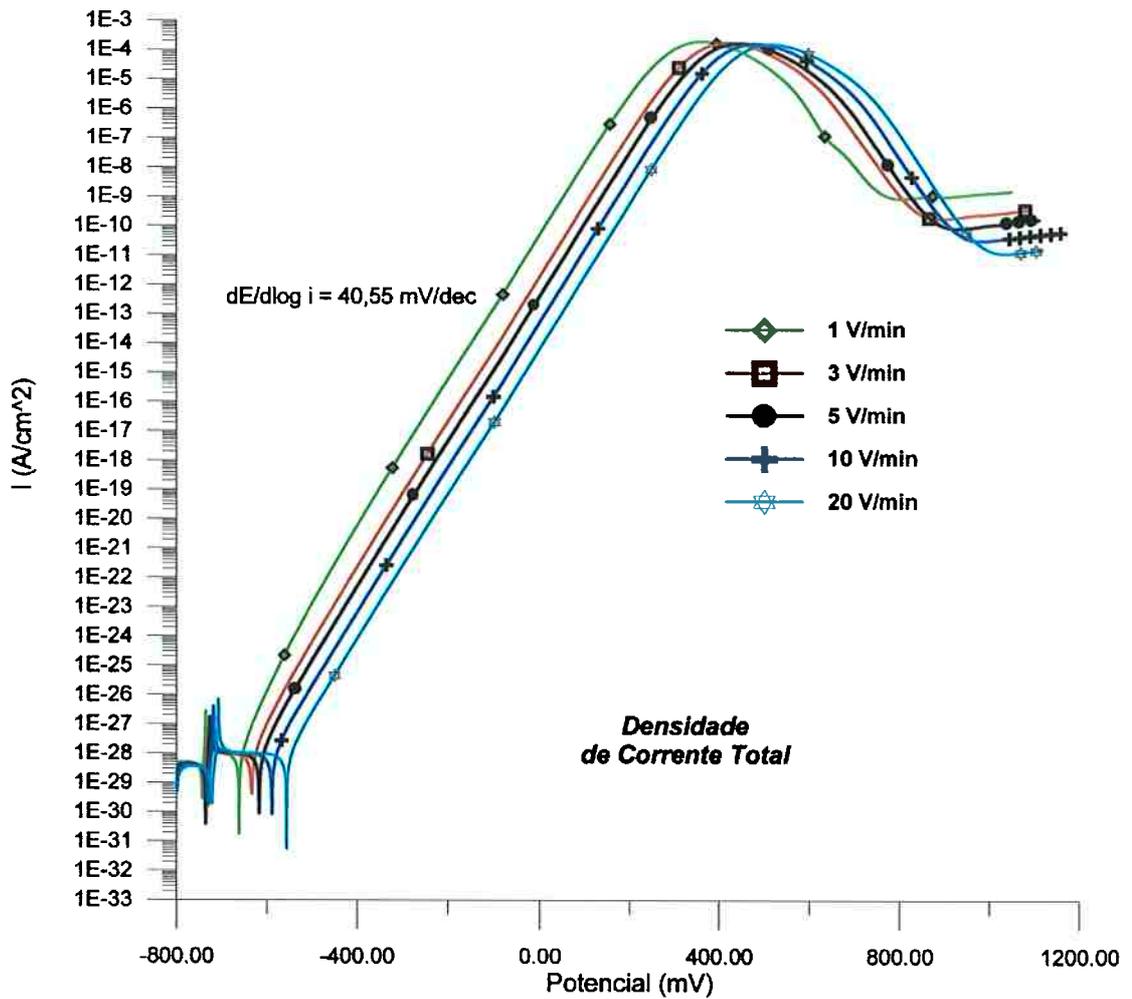


Figura 5.17 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total – mecanismo misto- eletrodo planar.

A figura 5.18(a) a 5.18(e) apresenta curvas de polarização simuladas para o mecanismo misto, considerando-se eletrodo rotacional. Nestas simulações emprega-se velocidade de rotação de 1000 rpm.

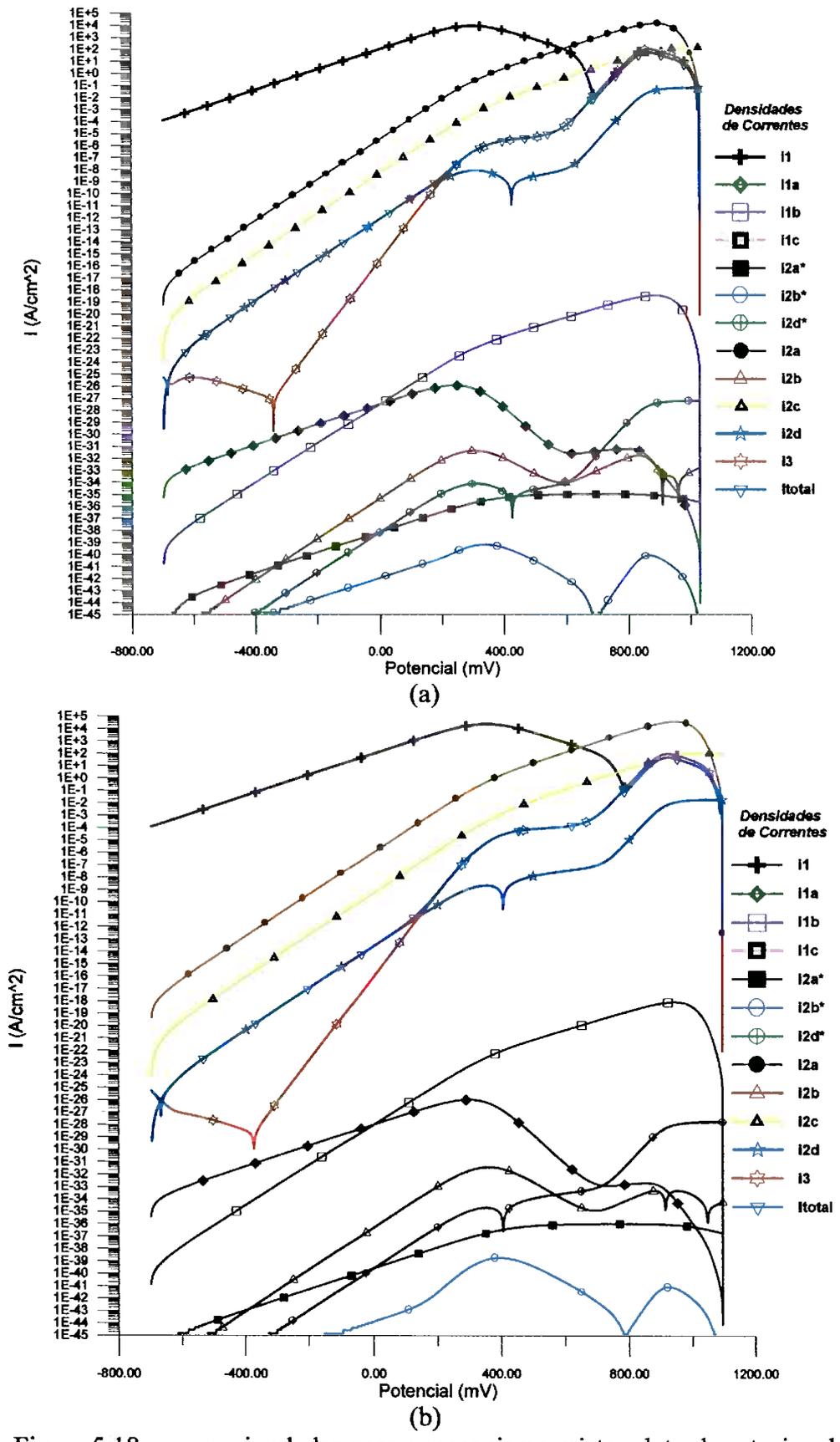


Figura 5.18- curvas simuladas para o mecanismo misto; eletrodo rotacional (continua)

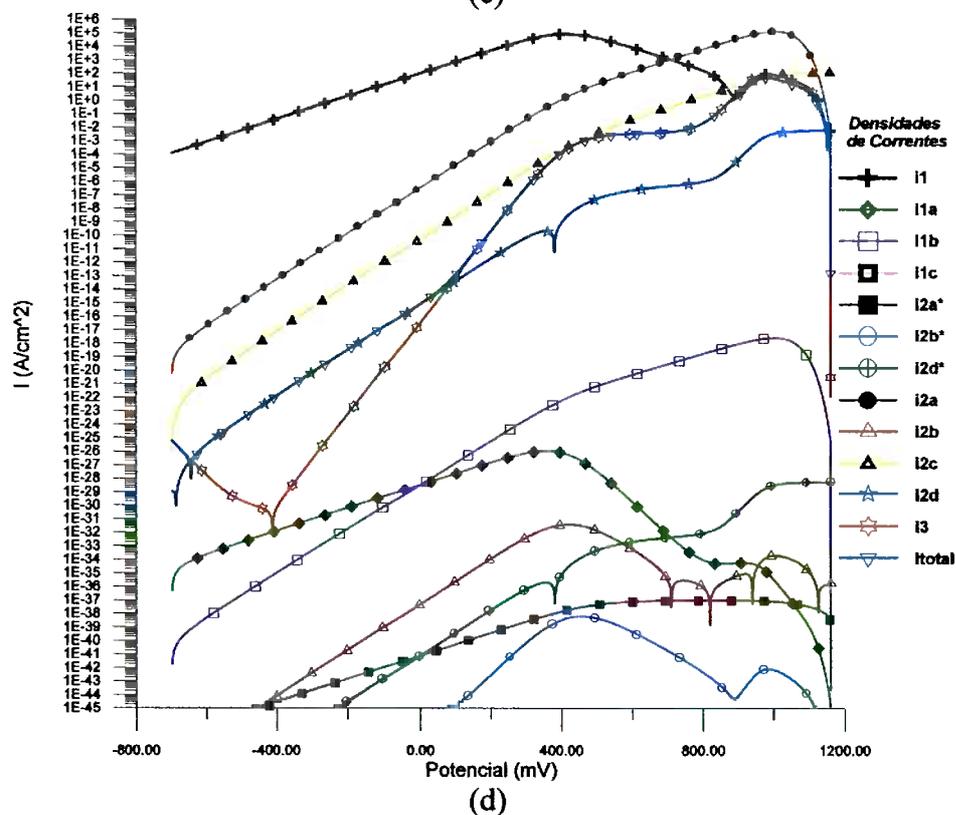
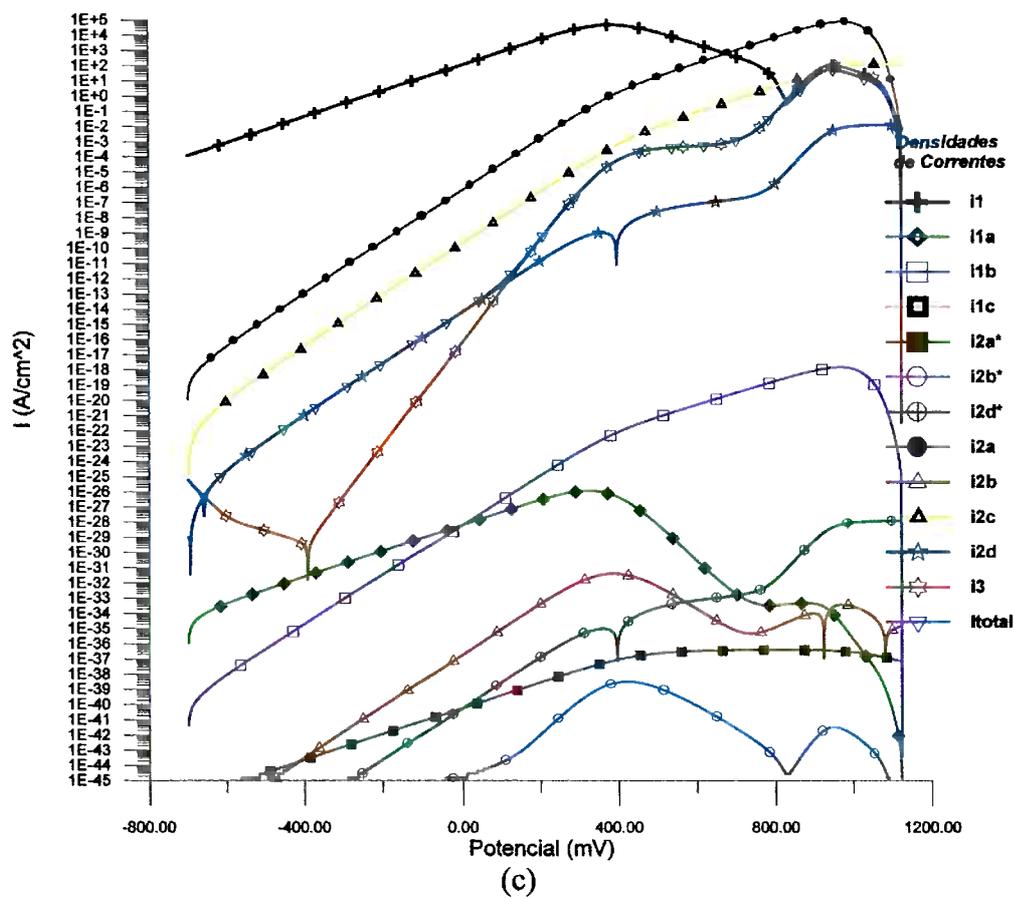


Figura 5.18- curvas simuladas para o mecanismo misto; eletrodo rotacional (continua)

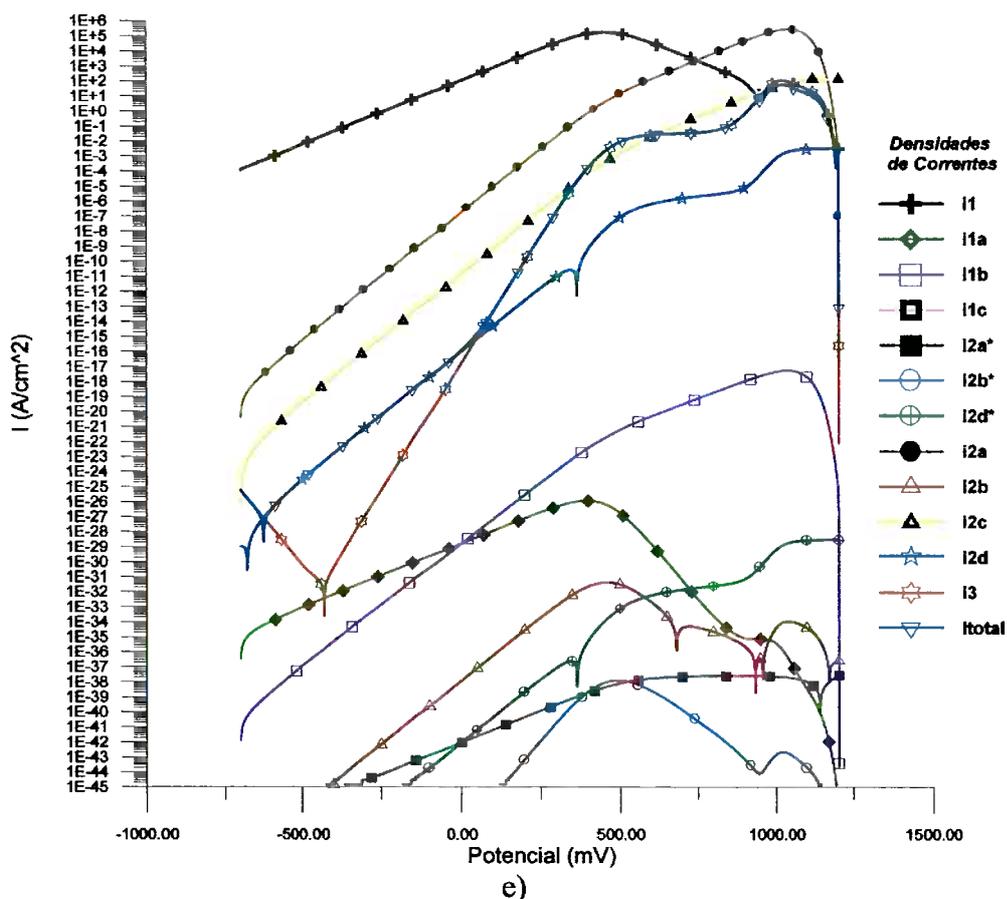


Figura 5.18 curvas simuladas para o mecanismo misto; eletrodo rotacional; a)  $v = 1$  V/min; b)  $v = 3$  V/min; c)  $v = 5$  V/min; d)  $v = 10$  V/min e e)  $v = 20$  V/min.

A figura 5.19 mostra curvas de polarização simuladas do mecanismo misto, para eletrodo rotacional, com velocidade de rotação de 1500 rpm e taxa de varredura de 5V/min. Assim como na figura 5.18, pode-se notar a mudança da etapa controladora. Conforme se pode observar nas figuras, a corrente total coincide com as diferentes correntes parciais, definindo qual é a etapa controladora em determinado trecho. Neste mecanismo, por exemplo, em certas regiões a cinética que controla o mecanismo é a reação catalítica, descrita anteriormente como sítios ativos da superfície do metal.

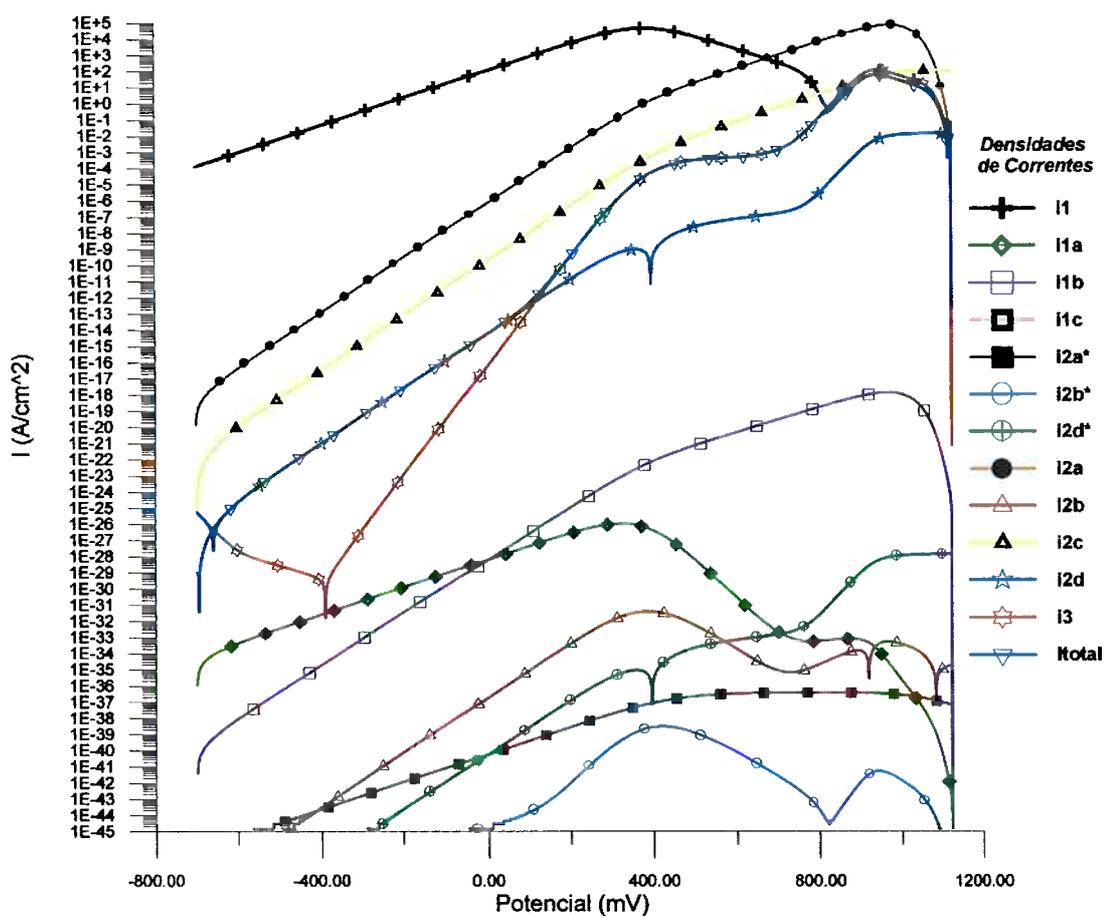


Figura 5.19 curvas simuladas do mecanismo misto, eletrodo rotacional,  $w = 1500 \text{ rpm}$  e  $v = 5 \text{ V/min}$ .

A figura 5.20 apresenta a influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total do mecanismo misto, para eletrodo rotacional. A velocidade de rotação é de  $1000 \text{ rpm}$ .

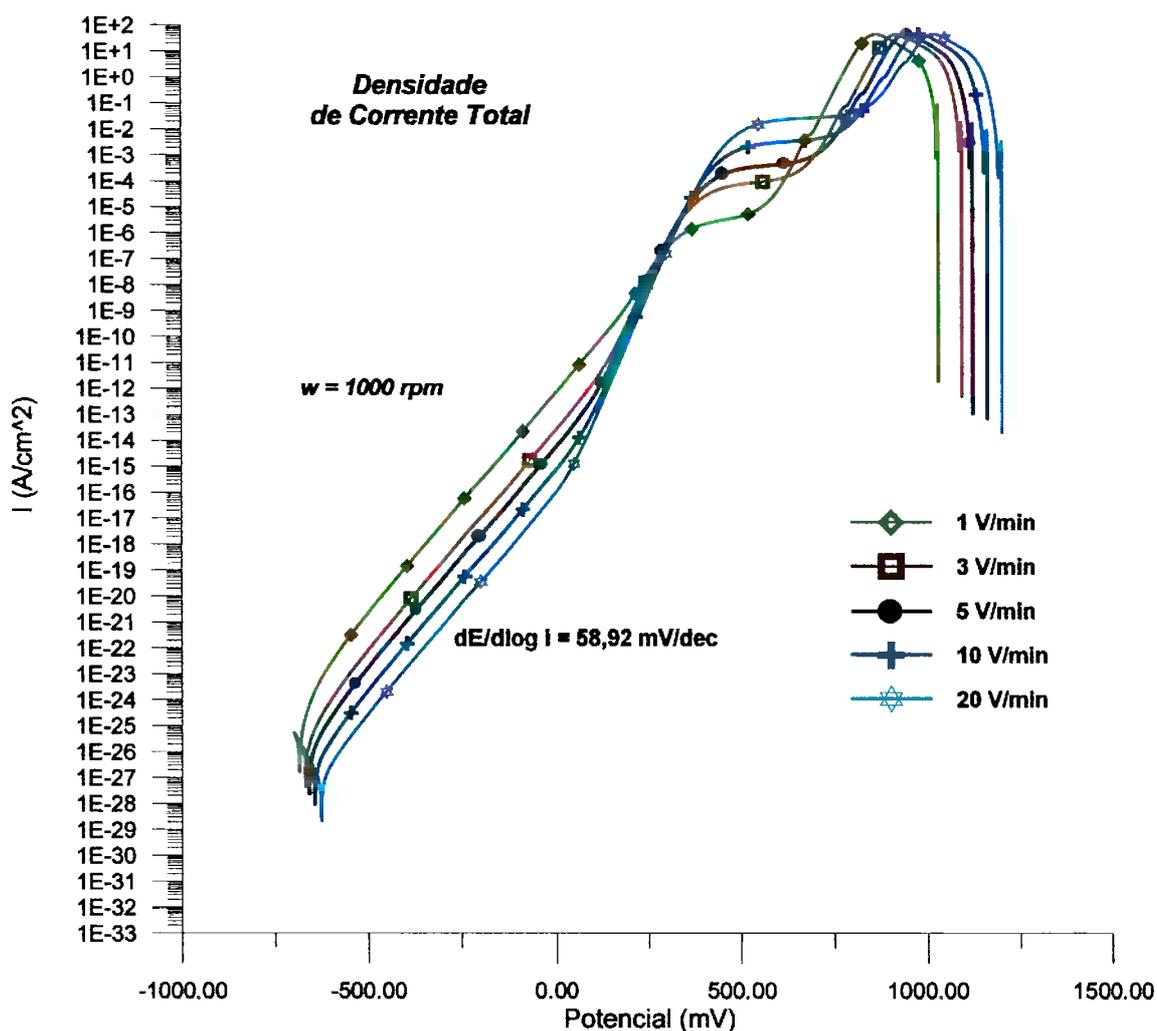


Figura 5.20 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total. Mecanismo misto, eletrodo rotacional.  $w = 1000 \text{ rpm}$

A figura 5.21 apresenta a influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total do mecanismo misto, na simulação de eletrodo rotacional, com uma velocidade de rotação de 1500 rpm.

Nas curvas obtidas com a simulação para eletrodo rotacional, encontra-se um declive de Tafel próximo de 60 mV/década nas regiões de baixas sobretensões. Esse valor é compatível com o apresentado por Diard et al, [17].

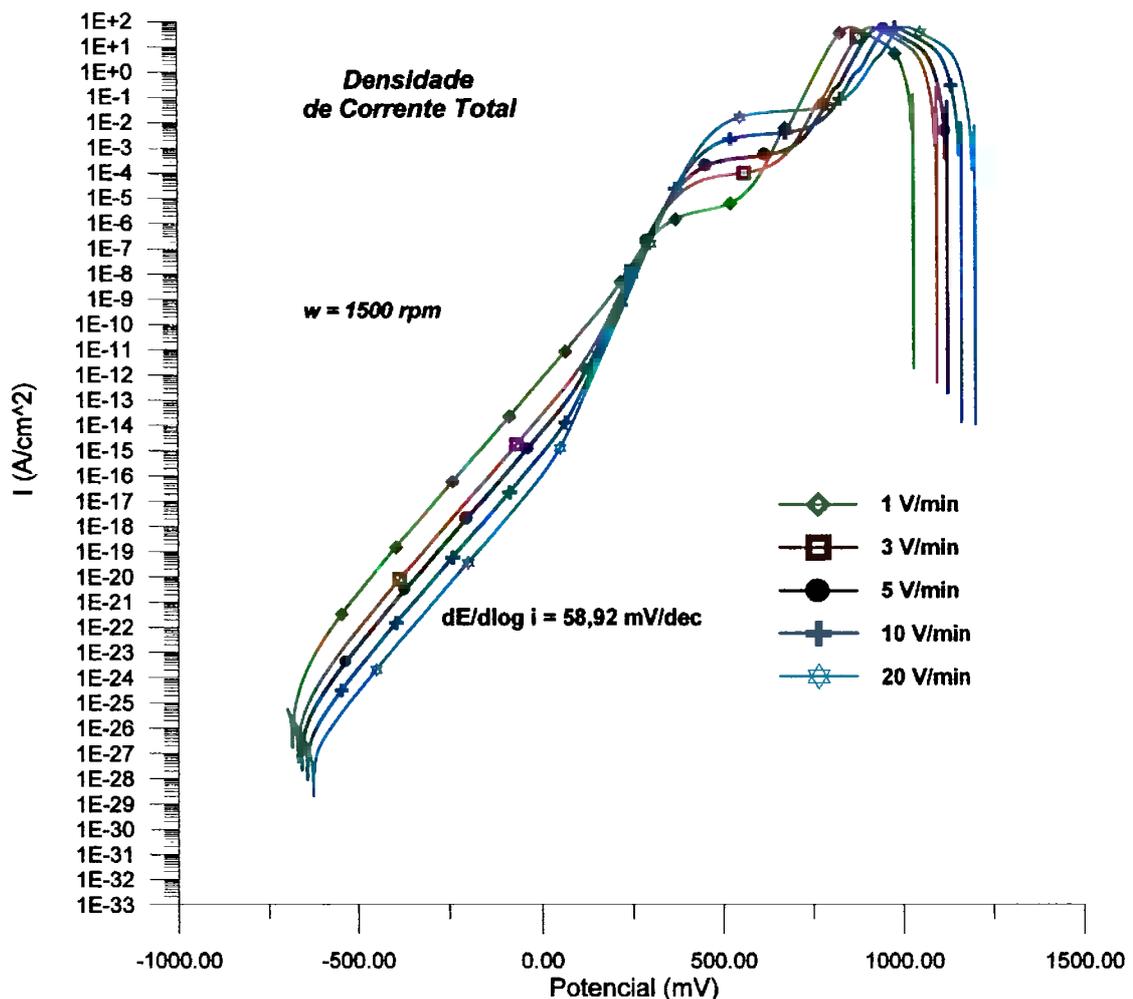


Figura 5.21 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total do mecanismo misto para eletrodo rotacional; velocidade de rotação de 1500 rpm.

## 5.2 Modelo de Dissolução Anódica do Cobre em Meio Aquoso

Conforme exposto no capítulo que trata da simulação computacional, a modelagem eletroquímica da dissolução anódica do cobre em água, leva em conta a participação de outros entes além das consideradas no meio não aquoso, ou seja, as camadas de óxidos. No tratamento matemático implementado, essas espécies, dependentes do potencial, são identificadas pelas variáveis que compõem os sistemas de equações utilizados na modelagem matemática.

Nesta seção apresentam-se simulações computacionais efetuadas com o modelo eletroquímico para a dissolução anódica do cobre, em meio aquoso. Considera-se o mecanismo consecutivo representado pelo caminho destacado na figura 5.22.

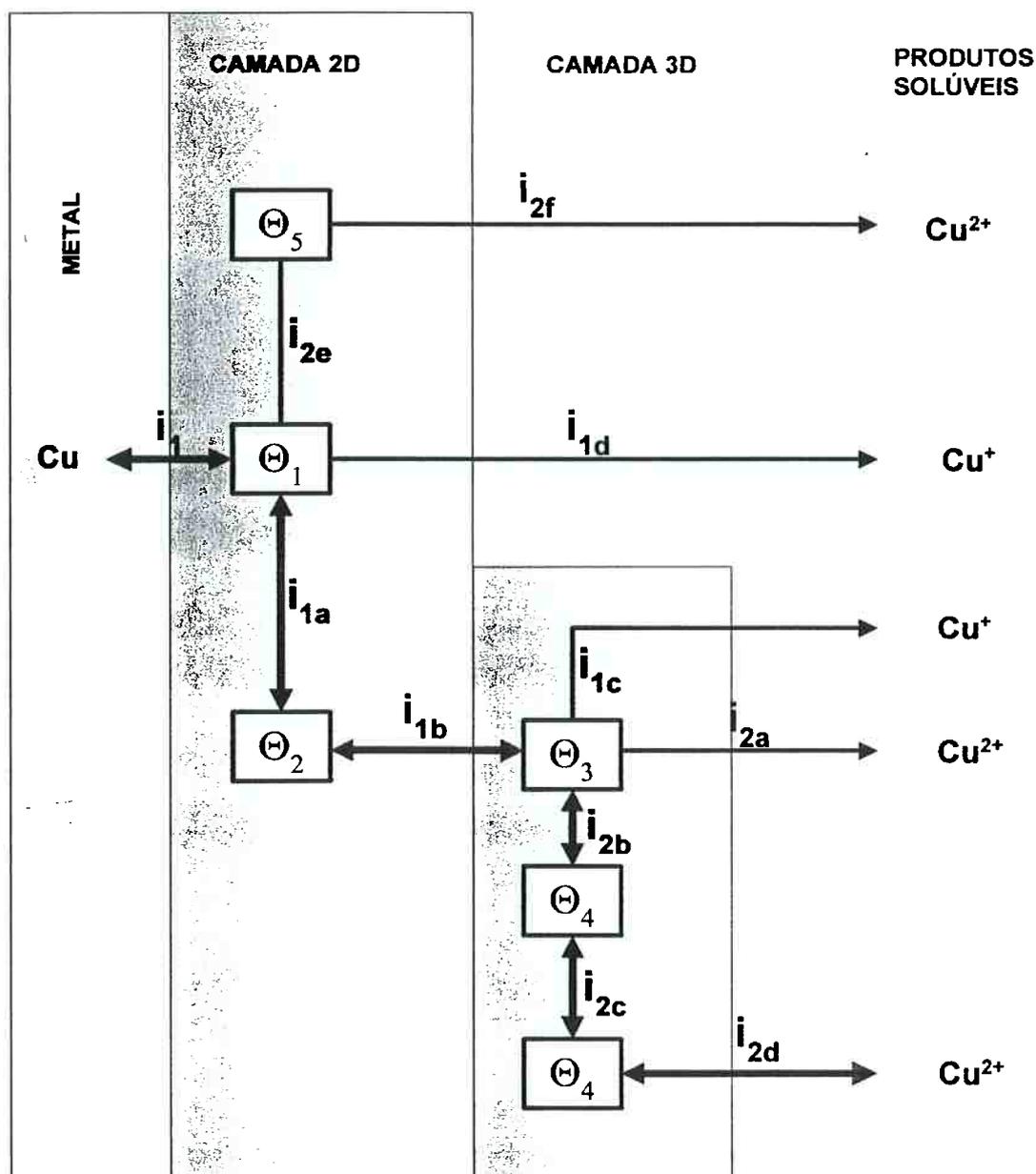


Figura 5.22 esquema da dissolução do cobre em meio aquoso

Para se configurar o referido caminho, são arbitradas as constantes cinéticas descritas na tabela 5.3.

Tabela 5.3 Constantes Cinéticas – Cobre em Meio Aquoso.

$k_1^{+0} = 10^{-2}$	$k_{1c}^+ = 10^{-30}$	$k_{2a}^{+0} = 10^{-30}$	$k_{2d}^+ = 10^{-6}$	$k_{2c} = 10^{-7}$
$k_1^{-0} = 10^{-2}$	$k_{1c}^- = 10^{-30}$	$k_{2a}^{-0} = 10^{-30}$	$k_{2d}^- = 10^{-6}$	$k_{2f}^+ = 10^{-30}$
$k_{1a}^{+0} = 10^{-3}$	$k_{1d}^+ = 10^{-30}$	$k_{2b}^{+0} = 10^{-4}$	$k_{2e}^+ = 10^{-30}$	$k_{2f}^- = 10^{-30}$
$k_{1a}^{-0} = 10^{-3}$	$k_{1d}^- = 10^{-30}$	$k_{2b}^{-0} = 10^{-4}$	$k_{2e}^- = 10^{-30}$	$\text{Cu}^{*0} = 10^{-12}$
$k_{1b} = 10^{-7}$				

Além das constantes cinéticas que determinam o caminho destacado na figura 5.22, para a simulação do mecanismo da dissolução do cobre em meio aquoso, como se descreve no capítulo sobre a simulação computacional, são empregados como dados iniciais os potenciais de equilíbrio das espécies participantes, o peso molecular e a densidade dos óxidos, a temperatura inicial, as concentrações molares dos íons, os coeficientes de difusão das espécies e a viscosidade da solução.

### 5.2.1 Simulação de Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Para verificação da modelagem do mecanismo de dissolução do cobre em meio aquoso, são levantadas curvas de polarização potenciodinâmicas.

A figura 5.23 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica simulada, considerando-se eletrodo rotacional com velocidade de rotação de 1000 rpm, e taxa de polarização de 5V/min.

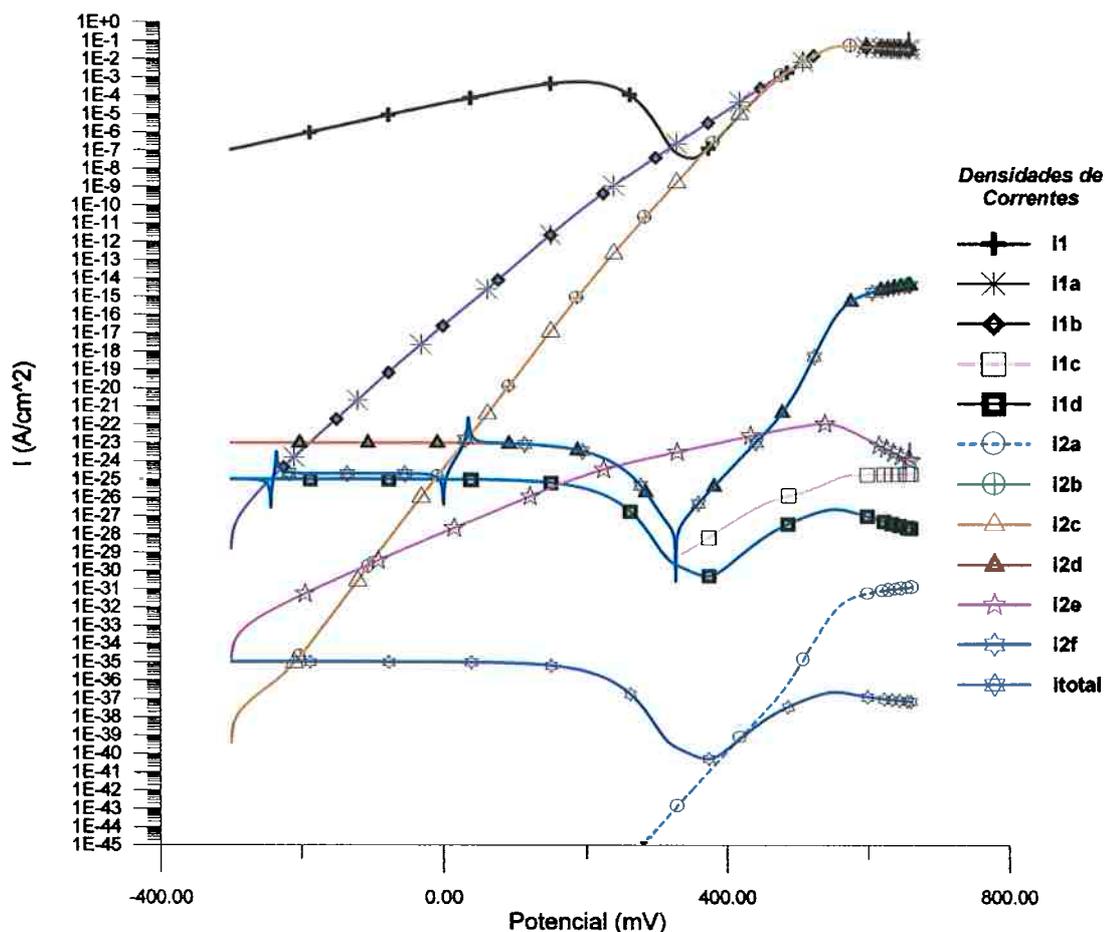


Figura 5.23 curvas de polarização simuladas, com presença das densidades de correntes parciais e total consideradas no modelo. Taxa de varredura 5V/min e  $\omega=1000$  rpm.

A figura 5.24 apresenta curvas de polarização que simulam a dissolução do cobre em meio aquoso, do mecanismo consecutivo, para eletrodo rotacional com diferentes taxas de varredura.

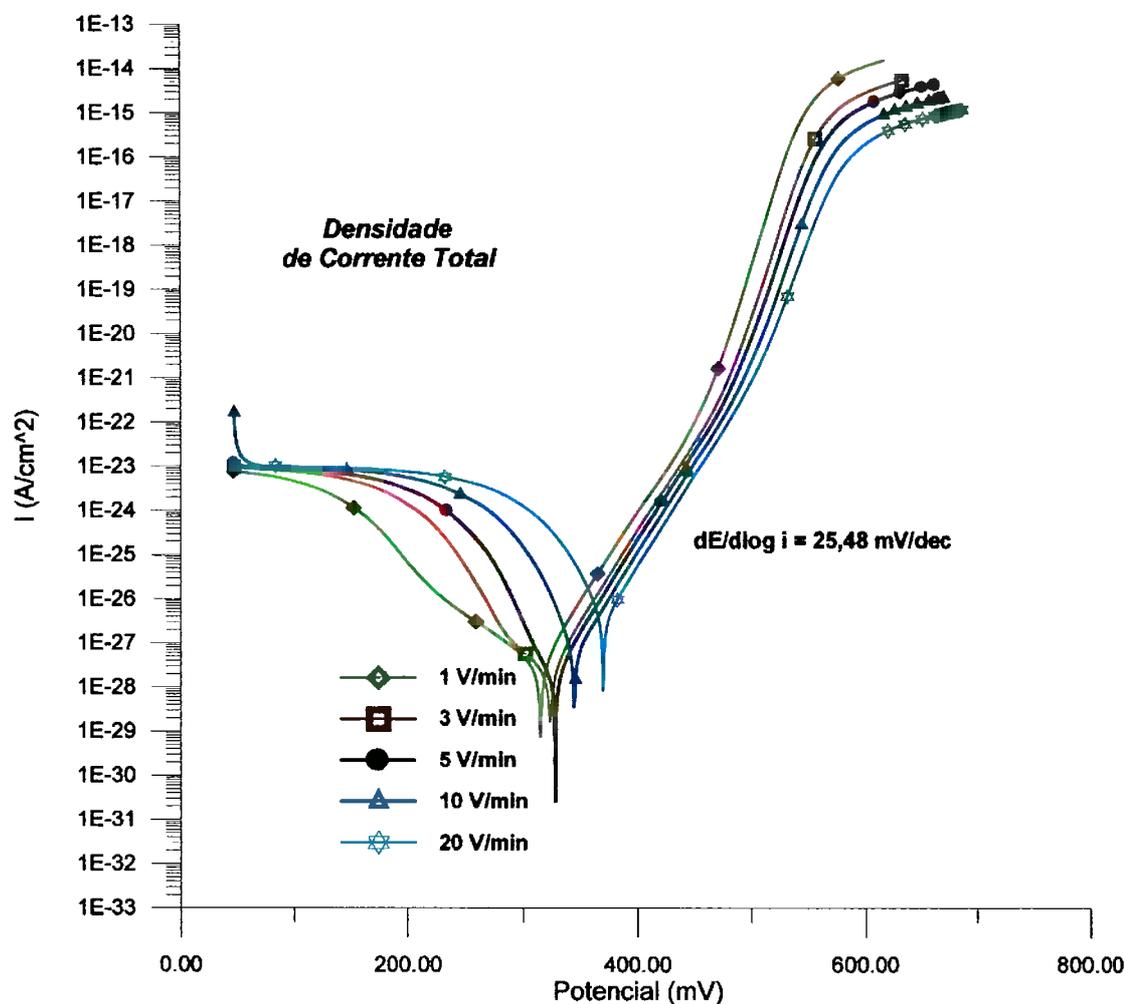


Figura 5.24 influência da taxa de polarização sobre a densidade de corrente total. Mecanismo consecutivo para eletrodo rotacional com  $w = 1000$  rpm

Nas figuras 5.25(a) a 5.25(l) podem-se observar as curvas de polarização, voltametria cíclica, com correntes parciais, do mecanismo misto da dissolução cobre em meio aquoso. Para a geração das curvas de polarização simuladas emprega-se uma taxa de polarização de 3 V por minuto. Pelo que se observa na figura 5.25(l) corrente total apresenta um comportamento semelhante ao apresentado no ensaio experimental feito com água geotérmica, em seu ramo anódico, observado na figura 4.24.

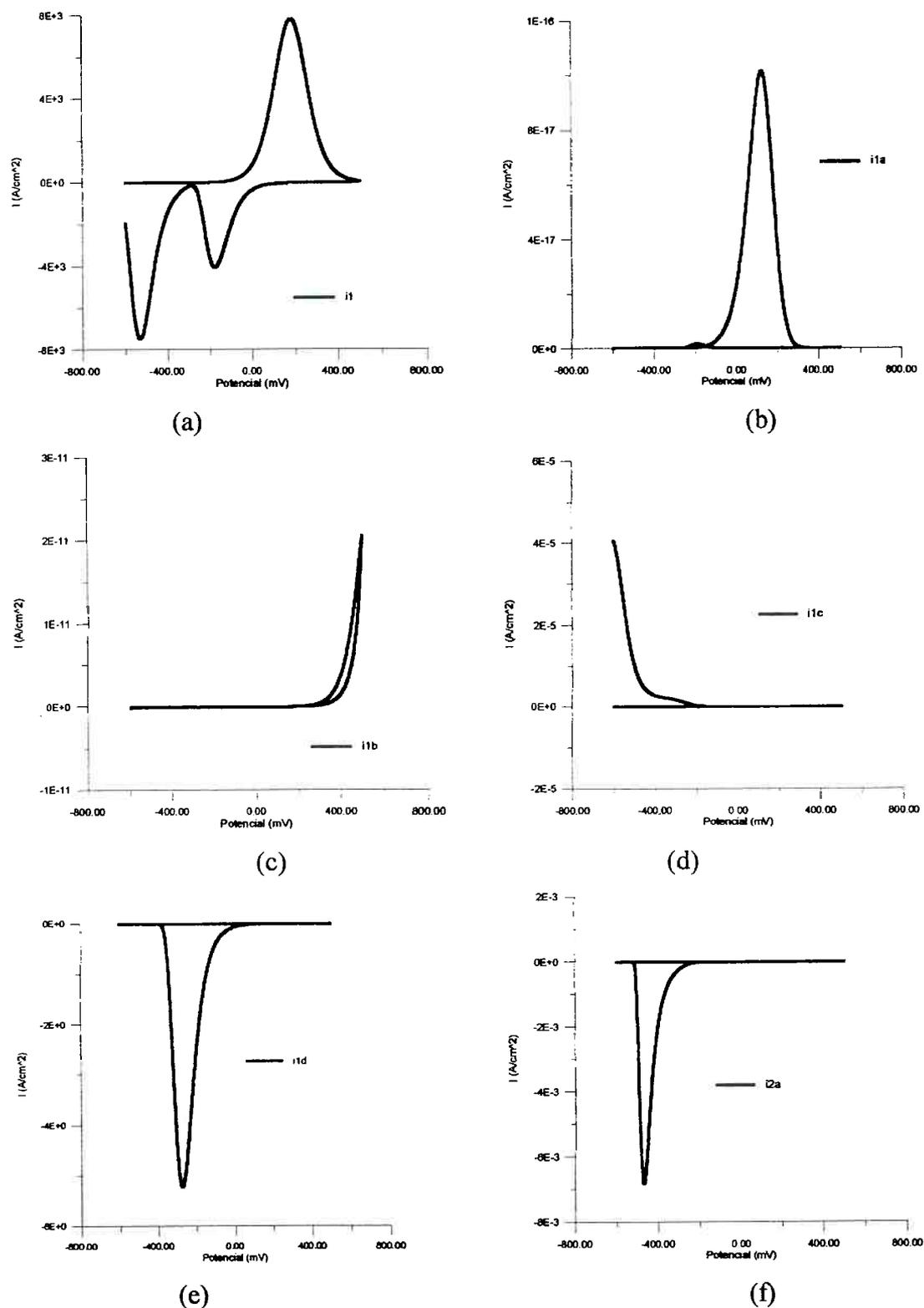
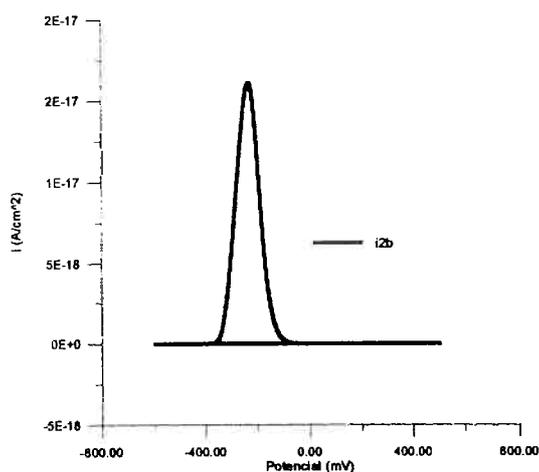
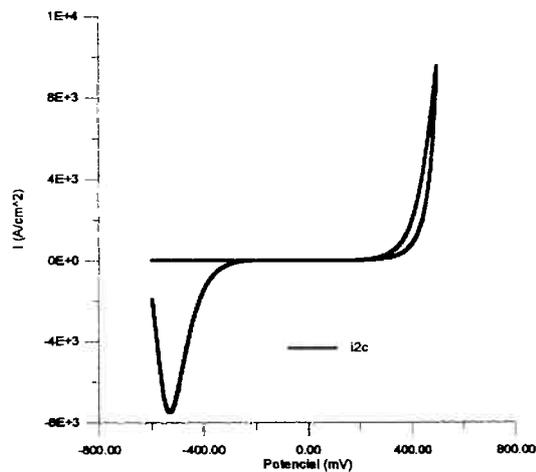


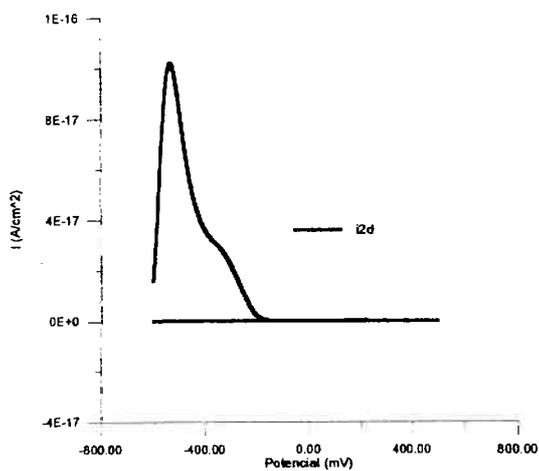
Figura 5.25 – curvas de voltametria cíclica, correntes parciais e total do modelo de cobre em água (continua).



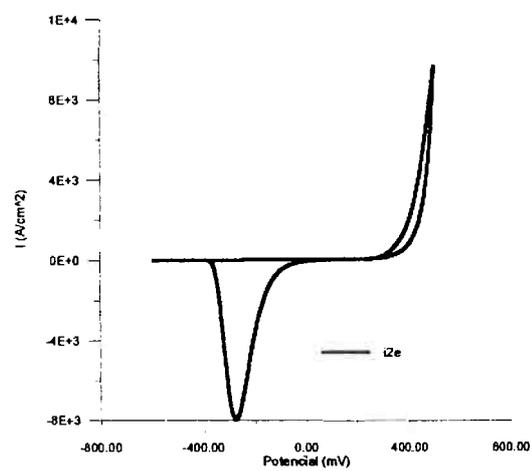
(g)



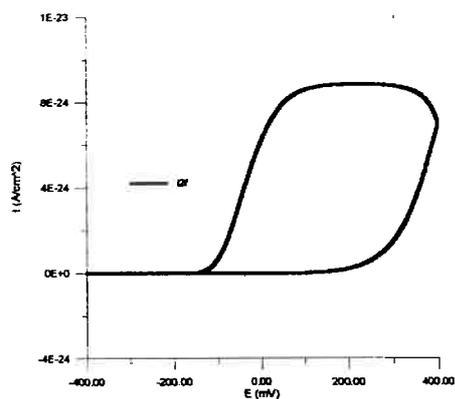
(h)



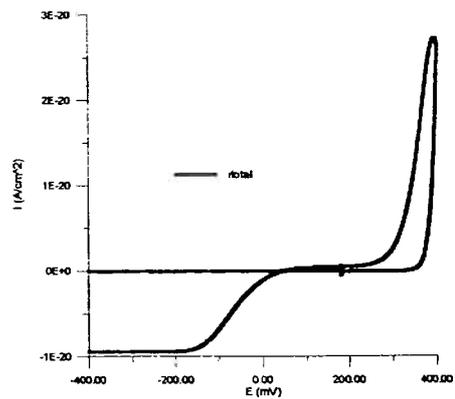
(i)



(j)



(k)



(l)

Figura 5.25 curvas de voltametria cíclica, correntes parciais e total do modelo de dissolução do cobre em água. a)  $i_1$ ; b)  $i_{1a}$  c)  $i_{1b}$  d)  $i_{1c}$  e)  $i_{1d}$  f)  $i_{2a}$  g)  $i_{2b}$  h)  $i_{2c}$  i)  $i_{2d}$  j)  $i_{2e}$  k)  $i_{2f}$  l)  $i_{total}$

## CAPÍTULO VI

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

## 6.1 Conclusões

As modelagens eletroquímica e numérico-computacional elaboradas nesta pesquisa podem ser aplicadas para a simulação da dissolução anódica do cobre, cujos mecanismos de interação na superfície do metal promovem a criação de íons metálicos mono e bivalentes como produtos solúveis e os óxidos, permitindo avaliar os processos de corrosão.

Os programas computacionais elaborados permitem que se proceda a investigação de mecanismos e cinética da dissolução anódica. Pode-se investigar a influência das constantes cinéticas “k”, da concentração do ânion  $[A^{x-}]$ , das propriedades superficiais (concentração de defeitos na superfície metálica  $[Cu^{*0}]$ ), do transporte de reagentes solúveis ( $[A^{x-}]$ ,  $[CuA_a^{+(1-ax)}]$  e  $[CuA_a^{+(2-ax)}]$ ) e da formação dos compostos sólidos na superfície sobre a polarização anódica e deposição do cobre, cuja dissolução se processa segundo um complexo mecanismo heterogêneo.

O tratamento matemático das equações envolvidas no problema, considerando-se condições estacionárias e não estacionárias, propicia, por meio de simulação numérica, a geração de curvas de polarização potencioestáticas, potenciodinâmicas e de voltametria cíclica.

A simulação numérico-computacional pode ser empregada como uma ferramenta poderosa no sentido de se avaliar a influência de vários parâmetros relacionados ao comportamento do cobre em meio aquoso, visando a caracterização dos mecanismos relativos ao fenômeno da corrosão do mesmo.

O método de Runge Kutta de Quarta Ordem, associado à extrapolação de Richardson, demonstra-se bastante eficiente, considerando-se os resultados obtidos nos cálculos efetuados, a partir dos quais levantam-se as diversas curvas de polarização apresentadas no trabalho. Ressalte-se que os sistemas de equações diferenciais gerados são complicados, considerando-se a complexidade e a vasta gama de parâmetros e envolvidos.

Conforme se observa nos resultados, com as simulações empreendidas é possível se verificarem as reações parciais, e, dessa forma, indicar em certas regiões, as etapas controladoras das reações globais.

## 6.2 Recomendações

Como sugestões para prosseguimento desta pesquisa, pode-se apresentar alguns pontos como perspectivas para trabalhos posteriores.

- Desenvolvimento de análise adimensional utilizando os parâmetros envolvidos nos problemas, o que pode facilitar o estudo cinético teórico e possibilitar a comparação com outras modelagens;
- Introdução nos programas computacionais da possibilidade de se considerar a queda ôhmica nas equações cinéticas, que é a queda de potencial devida à resistividade do eletrólito do espaço entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin, ou eletrodo de referência. Tal procedimento pode permitir a obtenção de resultados equivalentes aos que se podem alcançar quando se considera a queda ôhmica nos ensaios experimentais;
- Introdução nos programas computacionais da possibilidade de se utilizar nos cálculos, o potencial de equilíbrio de duas espécies, determinado pela equação de Nernst, que dependem das concentrações molares das mesmas;
- Investigação de valores das constantes relacionadas à estrutura da camada 3D da modelagem, que são vinculados à condutividade de elevado campo elétrico, cujos valores ainda não se definem precisamente na literatura;
- Execução de tratamento estatístico dos resultados experimentais, visando encontrar valor médio dos parâmetros investigados;
- Sistematização de uma metodologia para avaliação dos resultados das simulações, visando investigar as condições de operação do metal em sistemas de refrigeração e propor soluções para a melhoria no funcionamento sob o aspecto da corrosão.

**Referências Bibliográficas**

- [1] Dossat, Roy J., Princípios de Refrigeração, Hemus Editora Ltda, Brasil, 1977;
- [2] Gromow, A., Refrigeração Direta por Água das Barras Estatóricas, Revista Siemens e Revista Energia Elétrica, nº 52, 1996;
- [3] Fontana, Mars Guy, Corrosion Engineering, 2d ed., New York, McGraw-Hill, 1987;
- [4] Gentil, V., Corrosão, 3ª edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1996;
- [5] Wolyneec, S., Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, – 2003;
- [6] Smith, W. F., Structure and Properties of Engineering Alloys, 1ª ed. Mc Graw-Hill, EUA, pp 215-225, 1981;
- [7] Molière, M., Verdier, Y. Leymonie, C., “Oxidation of Copper in High Purity Water at 70° C, Application to Electric Generator Operation”, Corrosion Science, 30, 12-30, 183-188, 1990;
- [8] Bastos Jr., A. C., “Análise da Taxa de Corrosão do Cobre Eletrolítico em Água Pura”, São Paulo, 1997, Dissertação (mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo;
- [9] Schleithoff, K., Emshoff, H. W., “Optimization of the Conditioning of Generator Cooling Water”, VGB Kraftwerstechnik, 70, nº 9, pp 677-681, 1990;
- [10] Y. Feng, K.S. Siow, W. K. Teo, K. L. Tan and A.K. Hsieh, “The Corrosion Behavior of Copper in Neutral Tap Water. Part I: Corrosion Mechanisms”. Corrosion Sci., vol 38, nº 3, pp 369 – 385, 1996;
- [11] Y. Feng, W. K. Teo, K.S. Siow, K. L. Tan and A.K. Hsieh, “The Corrosion Behavior of Copper in Neutral Tap Water. Part II: Determination of Corrosion Rates”. Corrosion Sci., vol 38, nº 3, pp 387 – 395, 1996;
- [12] G. G. O. Cordeiro, O. E. Barcia, O. R. Mattos, “Copper Electrodeposition Mechanism In A 1 M Sulphate Medium”. Electrochimica Acta, Vol 38, nº 2/3, pp 319-324, 1993;

- [13] G. G. O. Cordeiro, E. D'Elia, O. Barcia, O. Mattos, "Copper Dissolution in 1M Sulphate Media Studied By Electrochemical Impedance", Materials Science Forum, Vol. 111-112, pp. 345-4358, 1992;
- [14] E. D'Elia, O. Barcia, O. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, "Dissolution of Copper in 1 M Hydrochloric Acid at High Anodic Overvoltage", Materials Science Forum, Vol. 192-194, pp. 477-488, 1995;
- [15] Y. Feng, K.S. Siow, W. K. Teo, K. L. Tan and A.K. Hsieh, "Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values". Corrosion, vol 53, nº 5, pp 389 – 398, 1997;
- [16] M. Itagaki, M. Tagaki, T. Mori, K. Watanabe, "Active Dissolution Mechanisms of Copper in Acidic Solutions Containing Sodium Fluoride". Corrosion Science , Vol 38, nº 4, pp. 601-610, 1996;
- [17] J.- P. Diard, J. - M. Le Canut, B. Le Gorrec and Montella, Copper Electrodeposition in 1 M HCl at Low Current Densities. I. General steady-state study. Electrochimica Acta, Vol. 43, nº 16-17, pp 2469-2483, 1998;
- [18] G. G. O. Cordeiro, Estudo da Dissolução Anódica do Cobre em Meio Ácido Via Técnica de Impedância Eletroquímica, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, dez/1991;
- [19] E. Mattsson and J. O'M Bockris, Trans Faraday Soc., 40, 1586 (1959), citado por G. G. O. Cordeiro em ref.[18];
- [20] Mattos, O. R., Sur une Étude Systematique dès Mecanismes de Dissolution Anodique du Fer par Analyse de L'Impedance Interfaciale. Extension aux Alliages Fer-Chrome, Thèse de Doctorat D'État, Université Pierre et Marie Curie – Paris 7, France, 1981;
- [21] Gerischer, H., Z Elektroche vol. 62 (250), 1958, citado por G. G. O. Cordeiro na referência [18];
- [22] Slaiman, Q. J. M. e Lorenz, W. J., Investigation of the Kinetics of Cu/Cu(II) Electrode Using the Galvanostatic Double Pulse Method, Electrochim. Acta, vol. 19 pp 791-798, 1974;

- [23] Smyrl, W. H., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (editado por Bockris, J. O' M., Conway, B. E., Yeager, E. e White, R. E.), vol 4, pp 114-136, New York, Plenum Press, 1981, (citado por G. G. Cordeiro na ref. [18]);
- [24] Jardy, A., Legal Lasalle-Moulin, A., Keddani, M., Takenouti, H., *Copper Dissolution in Acidic Sulphate Media Studied by QCM and rrde Under AC Signal*, *Electrochim. Acta*, vol 37, nº 12, pp. 2195-2201, 1992;
- [25] Allgaier, H., Heusler, K. E., *Z. Phys. Chem. N. F.*, vol. 98, pp 161, 1975;
- [26] Bockris, J. O'M., Drazic, D., A. R. Despic: *Electrochim. Acta*, vol. 4, pp 325, 1961;
- [27] Eichkorn, G., Lorenz, W. J., *Metalloberfläche*, vol. 22, pp 102, 1968;
- [28] Su-Yl Pyun and Moon-Hee Hong, *A Model Describing The Growth Kinetics of Passivating Oxide Film Prepared Under Potentiostatic Conditions*, *Electrochimica Acta*, Vol. 37, nº 2, pp 327-332, 1992;
- [29] Bockris, J. O'M, Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, pp 1039, 1973;
- [30] Saliby, E., *Repensando a Simulação: a amostragem descritiva*, Atlas/editora da Ufrj, Rio de Janeiro, 1989;
- [31] Banas, J., Mazurkiewicz, A., "The effect of copper on passivity and corrosion behavior of ferritic and ferritic-austenitic stainless steels", *Materials Science and Engineering*, 183-191 A277, 2000;
- [32] Falcão Filho, G. G, "Simulação Computacional do Processo de Dissolução Anódica do Zinco em Solventes Orgânicos", dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 1999;
- [33] Falcão Filho, G. G, Banas, J., "Numerical Simulation of the Anodic Dissolution of Zinc"; *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica*, novembro/99;
- [34] Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1980, p 142;
- [35] Bockris, J. O'M, Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, pp 1070, 1973;

- [36] Press, W. H. et al, Numerical Recipes in Fortran 90, Cambridge University Press, 1996;
- [37] Yakowitz, S. e Szidarovzky, F., An Introduction to Numerical Computations, 2<sup>nd</sup> Ed., Macmillan Publishing Company, 1989;
- [38] Kear, G., Barker, B. D., Walsh, F. C., Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review, Corrosion Science, 46, pp 109-135, 2004;