

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DA VARIAÇÃO DE pH INTERFACIAL DURANTE  
A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO POR  
SIMULAÇÃO DE ELEMENTOS FINITOS”**

**Evaldo Batista Carneiro Neto\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador(a): Professor Dr. Ernesto Chaves Pereira**

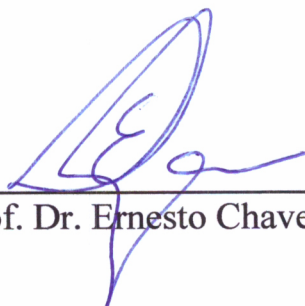
**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

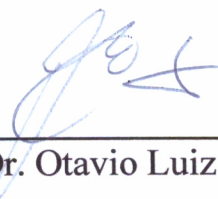
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato Evaldo Batista Carneiro Neto, realizada em 27 de fevereiro de 2012:*



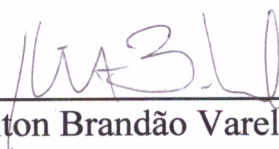
---

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



---

Prof. Dr. Otavio Luiz Bottecchia



---

Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque

# ***AGRADECIMENTOS***

- Aos meus pais Edvaldo Padilha Carneiro e Maria Janete Klosovski Carneiro e ao meu irmão Murilo Klosovski Carneiro pelo apoio e compreensão.
- A minha namorada Luciane Granella pelo companheirismo nos bons e maus momentos.
- Ao Professor Dr. Ernesto Pereira pela orientação. Ao Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes que sempre me ajudou a transformar em o limão que a vida me deu em limonada. À Professora Maria Regina C. Lopes que me indicou para ser aluno de iniciação científica de seu esposo.
- A todos os meus amigos do LIEC-UFSCar , LINE-UNICENTRO, físicos da UNICENTRO.

# NOMENCLATURA

- $[i](x,t)$  Concentração da espécie  $i$  como função do espaço e do tempo
- $[i]_{anel}$  Concentração da espécie  $i$  sobre o anel
- $[i]_{bulk}$  Concentração da espécie  $i$  no seio da solução
- $[i]_{disco}$  Concentração da espécie  $i$  sobre o disco
- $[O]$  concentração da espécie oxidada
- $[R]$  concentração da espécie reduzida
- $\alpha$  Coeficiente de transferência
- $\chi_F$  Soma das densidades de corrente adimensional devida a todos os processos faradaicos do eletrodo
- $\chi_i$  Densidade de corrente adimensional devida ao fluxo da espécie  $i$  na interface
- $\chi_{total}$  Soma das correntes capacitiva e faradaica adimensionais
- $\delta$  Espessura da camada de difusão de Nernst
- $\gamma$  Concentração superficial
- $\gamma_{max}$  Concentração superficial máxima, corresponde a quantidade de matéria adsorvida por fazendo uma monocamada completa
- $\hat{C}_{dl}$  Capacitância adimensional da dupla camada
- $\hat{D}_i$  Coeficiente adimensional de difusão da espécie  $i$

---

$\hat{v}$	Velocidade de varredura de potencial adimensional
$\nu$	Viscosidade cinemática da solução
$\Omega$	Conjunto de variáveis que definem o domínio.
$\omega$	Velocidade de rotação do eletrodo
$\phi$	Potencial elétrico
$\phi_{ap}$	Potencial adimensional aplicado
$\phi_i$	Potencial formal adimensional associado a etapa i do mecanismo
$\tau$	Tempo adimensional
$\theta$	Grau de recobrimento
$v$	Velocidade de fluxo convectivo em uma dada direção
$C_{dl}$	Capacitância da dupla camada elétrica
$C_i(\Omega, \tau)$	Concentração adimensional da espécie i como função do espaço e tempo
$D_i$	Coefficiente difusional da espécie i
$e^-$	elétron
$E^{0'}$	potencial formal da reação
$E_{anel}$	Potencial do anel
$E_{aplicado}$	Potencial aplicado
$E_i^{0'}$	Potencial formal da etapa i
$F$	constante de Faraday
$H_{(ads)}$	hidrogênio atômico adsorvido
$H_3O^+$	íon hidrônio

---

$i_{0,ad}$	Corrente de troca adimensional
$j$	densidade de corrente
$j_{anel}$	Corrente elétrica que passa pelo anel
$j_{cap}$	Corrente elétrica capacitiva
$j_{disco}$	Corrente elétrica que passa pelo disco
$j_F$	Soma das densidades de corrente associada a todos os processos faradaicos
$j_i$	Densidade de corrente associada ao fluxo de consumo ou produção de espécies na interface
$j_{total}$	Soma das correntes capacitiva e faradaica
$k^0$	constante de Faraday
$k_{ads,i}$	Constante de velocidade para o processo de adsorção da espécie i
$k_{des,i}$	Constante de velocidade para o processo de dessorção da espécie i
$k_{ib,ad}$	Constante de velocidade adimensional da etapa i no sentido inverso
$k_{ib}$	Constante de velocidade no sentido inverso da etapa i
$k_{if,ad}$	Constante de velocidade adimensional da etapa i no sentido direto
$k_{if}$	Constante de velocidade no sentido direto da etapa i
$k_{w,b}$	Constante de velocidade para a recombinação entre os íons hidrônio e hidroxila.
$k_{w,f}$	Constante de velocidade para a ionização da molécula de água
$n$	número de elétrons transferidos
$N_c$	Número de coleção
$N_d$	Número de detecção ou eficiência de detecção

---

$OH^-$	íon hidroxila
$pH_2$	Pressão parcial do gás hidrogênio
$q$	Carga acumulada na dupla camada elétrica
$r$	Dimensão radial no sistema de coordenadas cilíndricas
$S$	sítio ativo livre
$t$	variável tempo
$t_{total}$	tempo total de duração do experimento, que no caso de uma voltametria cíclica corresponde ao tempo gasto em apenas um dos sentidos da varredura de potencial
$v$	Velocidade de varredura de potencial
$X$	Distância adimensional em relação a superfície do eletrodo
$x$	distância na direção x, corresponde a distância a partir da superfície do eletrodo
$z$	Dimensão axial no sistema de coordenadas cilíndricas
$z_i$	Carga elétrica da espécie i

## ***LISTA DE TABELAS***

4.1	Relações de adimensionalização. . . . .	p. 27
4.2	Definições das constantes adimensionais . . . . .	p. 28
5.1	Parâmetros adimensionais fixados nas simulações unidimensionais . . . . .	p. 45
5.2	Parâmetros escolhidos nas simulações unidimensionais . . . . .	p. 46
5.3	Constantes adimensionais usadas na simulação para comparação do comportamento voltamétrico em dois pHs diferentes . . . . .	p. 55
5.4	Parâmetros usados no planejamento fatorial e os níveis escolhidos . . . . .	p. 60
5.5	Constantes adimensionais usadas na simulação para comparação do comportamento voltamétrico em diferentes concentrações de agentes tamponantes . . . . .	p. 62
5.6	Parâmetros escolhidos pelo usuário nas simulações bidimensionais . . . . .	p. 65



## ***LISTA DE FIGURAS***

- 2.1 Molécula de cálculo: usada para calcular o valor de uma grandeza em um ponto a partir de outros previamente conhecidos. . . . . p. 13
- 2.2 Malha de elementos finitos gerados no Comsol Multiphysics. . . . . p. 14
- 2.3 Representação da geometria do eletrodo de disco-anel, ambos os eletrodos encontram-se suportados em material inerte, sendo que o anel fica radialmente disposto em torno ao disco. . . . . p. 16
- 4.1 Esquema do domínio unidimensional representado em uma escala relativa à espessura da camada de difusão de Nernst. A linha em azul representa a porção do espaço em que as equações são resolvidas. O domínio estende-se desde a superfície do eletrodo até um ponto no qual assegura-se que nenhuma mudança nas concentrações ocorre, no caso das simulações realizadas neste trabalho, este ponto localiza-se à 6 vezes a espessura da camada de difusão de Nernst da superfície do eletrodo. . . . . p. 25
- 4.2 Representação do domínio bidimensional. . . . . p. 35
- 4.3 Ilustração do caso potencioestático: o potencial aplicado é mantido fixo ao longo do tempo. . . . . p. 36
- 4.4 Ilustração do caso voltamétrico: o potencial é aplicado em rampa linear. . . . p. 37
- 4.5 Ilustração do caso galvanostático: a corrente é mantida fixa ao longo do tempo. p. 39
- 4.6 Interface gráfica do COMSOL Multiphysics versão 4.0a. . . . . p. 40
- 5.1 Perfil de concentração ao longo do eixo x (1). . . . . p. 42

- 5.2 Voltametrias cíclicas de um par redox simuladas em malhas com diferentes números de elementos. Usou-se velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  até  $+0,5 \text{ V}$ ,  $[R]_{bulk} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $[O]_{bulk} = 0 \text{ mol L}^{-1}$ . Para este caso  $\hat{v} = 38,92$ . . . . . p. 43
- 5.3 Convergência do valor da diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico ( $\Delta E_{pico}$ ) e tempo computacional exigido para os cálculos a medida em que se aumentam o número de elementos na malha. . . . . p. 44
- 5.4 Voltametrias realizadas em sistemas simulados baseado no mecanismo de Volmer-Tafel a diferentes valores de  $k_{5,ad}$ , com  $\hat{v} = 55$  e  $C_{H_3O^+} = 1$ . . . . . p. 47
- 5.5 Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de  $k_{5,ad}$ , com  $\hat{v} = 55$  e  $C_{H_3O^+} = 1$ . . . . . p. 48
- 5.6 Potenciometria realizada quando o modelo de Volmer-Tafel foi submetido a diferentes valores de corrente adimensional constante ( $\chi_{aplicada}$ ) quando  $k_{5,ad} = 10^7$ . . . . . p. 48
- 5.7 Variação de pH interfacial ocorrida quando o sistema simulado foi submetido a diferentes valores de corrente constante, neste caso  $C_{H_3O^+} = 1$ . . . . . p. 49
- 5.8 Variação de pH interfacial em função da raiz quadrada do tempo adimensional, ocorrida quando o sistema simulado foi submetido a diferentes valores de corrente constante, neste caso  $C_{H_3O^+} = 1$ . . . . . p. 50
- 5.9 Voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de  $k_{3,ad}$ , com  $v_{ad} = 55$  e  $C_{H_3O^+} = 1$ . . . . . p. 51
- 5.10 Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de  $k_{3,ad}$ , com  $C_{H_3O^+} = 1$ . . . . . p. 52
- 5.11 Componentes de corrente devidas a redução da água e dos íons hidrônio para  $k_{3,ad} = 0,1$  durante a simulação de uma voltametria com  $\hat{v} = 55$  e  $k_{3,ad} = 0,1$ . p. 52

- 5.12 Componentes de corrente devidas a redução da água e dos íons hidrônio, em escala logarítmica, para  $k_{3,ad} = 0,1$  durante a simulação de uma voltametria com  $\hat{v} = 55$  e  $k_{3,ad} = 0,1$ . . . . . p. 53
- 5.13 Potenciometria realizada quando o modelo baseado na descrição Volmer-Heyrovský para a RDH foi submetido a diferentes valores de corrente adimensional constante ( $\chi_{aplicada}$ ) para  $k_{3,ad} = 0,1$ . . . . . p. 54
- 5.14 Variação de pH interfacial ocorrida durante a potenciometria ilustrada na Figura 5.13 na página 54 para um modelo baseado na descrição de Volmer-Heyrovský para a RDH, neste caso  $k_{3,ad} = 0,1$  e  $C_{H_3O^+} = 1$ . . . . . p. 54
- 5.15 Voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de pH para o mecanismo de Volmer-Tafel, com  $\hat{v} = 55$ . . . . . p. 56
- 5.16 Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de pH assumindo o mecanismo de Volmer-Tafel. p. 56
- 5.17 Voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de pH para o mecanismo de Volmer-Heyrovský. . . . . p. 57
- 5.18 Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de pH assumindo o mecanismo de Volmer-Heyrovský. . . . . p. 57
- 5.19 Comparação entre as variações de pH no eletrodo durante as potenciometrias com correntes adimensionais constantes de  $-0,35$  para os mecanismos de Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský. . . . . p. 58
- 5.20 Comparação entre os potenciais adimensionais aplicados para se manter a corrente adimensional igual a  $-0,35$  para os mecanismos de Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský. . . . . p. 59
- 5.21 Representação dos efeitos das principais variáveis. . . . . p. 61

- 5.22 Voltametrias realizadas a  $v_{ad} = 55$  em sistemas simulados a diferentes valores de concentração de tampão. . . . . p. 63
- 5.23 Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de concentração de tampão, sendo que em todos os caso o pH do seio da solução é o mesmo. . . . . p. 63
- 5.24 Cronoamperometrias simuladas em um eletrodo de disco-anel em diferentes valores de potencial aplicado sem que haja rotação do eletrodo. . . . . p. 66
- 5.25 Variação de pH observadas na interface do eletrodo de disco com a solução durante a simulação de cronoamperometrias em um eletrodo de disco-anel em diferentes valores de potencial aplicado sem que haja rotação do eletrodo. Para este caso o pH do seio da solução é igual a 5. . . . . p. 67
- 5.26 Variação de pH detectadas pelo eletrodo de anel durante a simulação de cronoamperometrias em um eletrodo de disco-anel em diferentes valores de potencial aplicado sem que haja rotação do eletrodo. Para este caso o pH do seio da solução é igual a 5. . . . . p. 68
- 5.27 Eficiência de detecção de pH interfacial calculada para o eletrodo de disco-anel durante a simulação de cronoamperometrias com diferentes valores de potencial aplicado sem que haja rotação do eletrodo. . . . . p. 69
- 5.28 Voltametrias simuladas a  $v = 100\text{ mV s}^{-1}$  em um eletrodo de disco-anel rotatório em diferentes velocidades de rotação assumindo como válido o mecanismo de Volmer-Heyrovský. . . . . p. 71
- 5.29 Gráfico de Levich com correntes limites (círculos preenchidos) em função da raiz quadrada da velocidade de rotação. A linha é o melhor ajuste entre os pontos. . . . . p. 71
- 5.30 Variação do pH do disco durante a simulação de voltametria a diferentes velocidades de rotação. Para este caso o pH do seio da solução é igual a 5. . . . p. 72

- 
- 5.31 Variação do pH observada no anel durante a simulação de voltametria a diferentes velocidades de rotação. Neste caso o pH do seio da solução é igual a 5. . . . . p. 73
- 5.32 Eficiência de detecção de pH interfacial calculada para o eletrodo de disco-anel durante a simulação de voltametrias lineares com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. . . . . p. 74
- 5.33 Voltametrias a  $100\text{ mV s}^{-1}$  realizadas em eletrodos de diferentes tamanhos em relação a espessura da camada de difusão. . . . . p. 75
- 5.34 Voltametrias realizadas em eletrodos de diferentes tamanhos em relação a espessura da camada de difusão. . . . . p. 76
- 5.35 Voltametrias realizadas em eletrodos de diferentes tamanhos em relação a espessura da camada de difusão. Para este caso o pH do seio da solução é igual a 5. . . . . p. 77

## ***RESUMO***

Diversos trabalhos assumem que ocorre uma variação de pH interfacial durante uma reação eletroquímica. Dentre estas últimas, por exemplo, podem ser ressaltados os estudos em eletrodeposição de Zn, eletrodeposição de Co e na corrosão de aço em meio de sulfeto. Por esta razão, nós nos propusemos a estudar fundamentalmente tal variação de pH durante a reação de desprendimento de hidrogênio eletroquímico utilizando simulação de elementos finitos. Como o conjunto de equações escolhido é amplo e possui variáveis acopladas, as soluções analíticas não são viáveis, por isso elas foram resolvidas usando-se o método numérico dos elementos finitos através do software Comsol Multiphysics em ambiente GNU Linux Ubuntu 10.04. Com este trabalho, nós almejamos compreender acerca deste fenômeno bem como delimitar as condições nas quais as variações de pH efetivamente podem ocorrer. Para tanto, realizamos simulações baseadas nos mecanismos de Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský levando em conta a contribuição da redução dos íons hidrônio e da água. Nestas simulações, modelamos o transporte das espécies  $H_3O^+$  e  $OH^-$  em solução através da equação de Nernst-Planck, considerando o transporte de massa por difusão e, em alguns casos, também por convecção. O fluxo de consumo/produção das espécies na superfície do eletrodo é descrito pela equação de Butler-Volmer. Considerou-se ainda, em alguns casos, o processo de dissociação da molécula de água e a recombinação do íons hidrônio e hidroxila. Finalmente, o processo de recobrimento do eletrodo pela adsorção de H atômico na superfície foi modelado em acordo com a teoria de isoterma de adsorção de Langmuir. Dois tipos de experimentos eletroquímicos foram simulados em geometria unidimensional: a varredura linear de potencial (regime voltamétrico) e corrente constante (regime galvanostático). Geometria bidimensional foi empregada para simular o comportamento de eletrodos de disco-anel rotatório e de microeletrodos, os quais foram estudados os transientes potencioestático e voltamétrico. Os resultados mostraram que variações de pH de até 4,2 unidades podem ocorrer o que, certamente, modifica de forma transiente as condições de contorno experimental e que, portanto, devem ser consideradas no planejamentos destes experimentos.

# ***ABSTRACT***

Different papers propose a interfacial pH variation during an electrochemical reaction. Among them, as example, can be cited the electrodeposition of Zn and Co as well as the steel corrosion in aqueous sulphide solutions. Considering this, we decide to investigated from a fundamental point of view such interfacial pH change during Hydrogen Evolution Reaction using finite elements method. The need to use numerical methods is related to the coupling among a large number of differential equations which have not any analytical solution under those conditions generally used in an electrochemical measurement. To perform such task we used Comsol Multiphysics software under Linux (Ubuntu 10.04). As the main purpose, we want to understand the pH change phenomena and explore also where it truly occurs during a reduction reaction. To investigate the system, it was simulated both, Volmer-Tafel and Volmer-Heyrovský mechanism and also considering both the hydronium and water reduction reactions. The transport of both  $H_3O^+$  and  $OH^-$  were described using the Nernst-Planck equation considering the diffusion and, in some cases, the conveccion. The charge transference for the produced/consumed species were modelled using the Butler-Volmer equation. It was also described the water dissociation and hydronium/hydroxil recombination reaction constant during the simulation experiments. Finally, the adsorption of H atoms on the surface we considered using Langmuir adsorption isotherm. Two different kinds of experiment were described under unidimensional geometry: linear sweep voltammetry and chronopotentiometry curves. 2-D geometry was used to simulate the ring-disk electrodes and also microelectrodes which were investigated in constant potential and voltammetric transients. The results shown that depending on the multiple variables presented above an interfacial pH change up 4.2 units can occur which surely modifies in a transient form the experimental conditions and must be considered during the design of such experiments.

# ***SUMÁRIO***

<b>1 - Introdução</b>	p. 1
<b>2 - Fundamentação Teórica</b>	p. 4
2.1 Mecanismo . . . . .	p. 5
2.2 Transferência de Carga . . . . .	p. 7
2.3 Transporte de Espécies em Solução . . . . .	p. 9
2.4 Intermediários Adsorvidos . . . . .	p. 10
2.5 Métodos Numéricos . . . . .	p. 12
2.5.1 Método das Diferenças Finitas . . . . .	p. 12
2.5.2 Método dos Elementos Finitos . . . . .	p. 13
2.6 Detecção das Variações de pH Interfacial . . . . .	p. 15
<b>3 - Objetivos</b>	p. 18
3.1 Objetivo Geral . . . . .	p. 19
3.2 Objetivos Específicos . . . . .	p. 19
<b>4 - Metodologia</b>	p. 20
4.1 Modelos Unidimensionais . . . . .	p. 21
4.1.1 Hipóteses para o modelo Unidimensional: . . . . .	p. 21



---

4.1.2	Teoria . . . . .	p. 21
4.1.3	Outras Espécies em Solução . . . . .	p. 24
4.1.4	Corrente . . . . .	p. 26
4.1.5	Adimensionalização . . . . .	p. 26
4.1.6	Modelo Unidimensional Adimensionalizado . . . . .	p. 27
4.1.7	Corrente Adimensional . . . . .	p. 31
4.2	Modelos Bidimensionais . . . . .	p. 32
4.2.1	Hipóteses utilizadas no modelo Bidimensional . . . . .	p. 32
4.2.2	Teoria . . . . .	p. 32
4.2.3	Corrente . . . . .	p. 35
4.3	Tipos de Perturbação . . . . .	p. 35
4.3.1	Potenciostático . . . . .	p. 36
4.3.2	Varredura Linear de Potencial . . . . .	p. 36
4.3.3	Galvanostático . . . . .	p. 38
4.4	Materiais e Métodos . . . . .	p. 38
<b>5</b>	<b>- Resultados</b>	<b>p. 41</b>
5.1	Escolha da Malha . . . . .	p. 42
5.2	Modelo Unidimensional (1D) . . . . .	p. 45
5.2.1	Modelo de Volmer-Tafel . . . . .	p. 46
5.2.2	Modelo de Volmer-Heyrovský . . . . .	p. 49
5.2.3	Efeito do pH do seio da solução sobre a RDH . . . . .	p. 53
5.2.4	Mapeamento do Sistema: Planejamento Fatorial . . . . .	p. 59

---

5.2.5	Efeito Tampão . . . . .	p. 62
5.3	Resultados Para os Casos Bidimensionais . . . . .	p. 64
5.3.1	O Eletrodo de Disco-Anel . . . . .	p. 64
5.3.2	Do Macroeletrodo ao Microeletrodo: A Influência da Variação da Área do eletrodo sobre o pH Interfacial . . . . .	p. 74
<b>6</b>	<b>- Conclusões</b>	p. 78
	<b>Referências Bibliográficas</b>	p. 83

# **1 - INTRODUÇÃO**

*“Uma longa caminhada começa sempre  
pelo primeiro passo.”*

---

Lao-Tsé

Neste capítulo são apresentadas a motivação para escolha do tema e, uma visão geral da dissertação bem como a estrutura da mesma.

Durante uma reação eletroquímica de redução em meio aquoso pode ocorrer a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) como reação secundária ou mesmo como produto principal. Em qualquer caso, este fenômeno possui três efeitos diretos: (i) variação de pH na interface eletrodo/solução, (ii) recobrimento parcial da superfície eletroativa impedindo a ocorrência de outras reações e (iii) diminuindo a eficiência de corrente de outros processos que ocorrem simultaneamente.

Dentre os três efeitos descritos acima, a variação interfacial de pH é assumida para se explicar os resultados observados em diferentes processos eletroquímicos tais como: codeposição de hidróxido de cobalto (2–4) durante a eletrodeposição deste metal, eletrodeposição de zinco (5), ligas de ZnFe (6) e na corrosão das regiões anódicas de uma superfície policristalina e polifásica de aço(7–9).

Albery (10) e Hessami (11) estudaram a variação de pH interfacial pela técnica de eletrodo de disco-anel rotatório, de modo que a reação de desprendimento de hidrogênio ocorria no disco e os produtos da reação eram transportados por convecção até o anel, que se encontrava em circuito aberto, atuando, neste caso, como eletrodo indicador ao par redox  $H_3O^+/H_2$ .

Embora hajam trabalhos que tratem variação de pH local em interfaces eletrificadas a nível teórico, estes não fizeram uso de métodos numéricos para resolver o conjunto de equações diferenciais, mesmo porque na época de sua publicação, os recursos computacionais tanto a nível de software como de hardware eram de mais difícil acesso e de menor capacidade se compararmos aos dias atuais. Uma abordagem teórica possibilita o estudo tanto isolado quanto conjunto dos múltiplos fenômenos presentes em um experimento e, com isso, pode levar a elucidação das contribuições relativas de cada uma das etapas para a reação como um todo. Neste sentido, o desenvolvimento e aprimoramento de métodos numéricos e algoritmos especializados tem se intensificado nos últimos anos de tal modo que uma solução numérica tem adquirido a confiabilidade equiparável a das soluções analíticas. Além disso, os métodos apresentam ainda como vantagens: (i) o uso de condições de contorno mais adequadas à descrição fenomenológica, isto é, o estudo pode ser feito para qualquer tipo de geometria (ii) e possibilidade de simulação de mecanismos reacionais contendo multiplas espécies interdependentes entre si. Paralelo

a isso, há um grande desenvolvimento de interfaces gráficas que facilitam a interatividade dos softwares de métodos numéricos com o usuário.

Diante do exposto acima, nesta dissertação, realizamos um estudo computacional dos efeitos da reação de desprendimento de hidrogênio utilizando métodos numéricos. Diferentes condições de contorno, tanto unidimensional como bidimensional foram estudadas bem como diferentes condições experimentais de pH do seio da solução e as diferentes propostas mecánísticas descritas na literatura.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. O primeiro é esta introdução. No segundo, é descrita a fundamentação teórica e apresentado o estado da arte sobre RDH. No terceiro capítulo, são apresentados de forma direta os objetivos desta dissertação. A metodologia computacional utilizada é discutida no quarto capítulo. Os resultados obtidos bem como a sua discussão são apresentados no quinto capítulo e, finalmente, as principais conclusões são mostradas no capítulo seis.

## 2 – **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé  
sobre ombros de gigantes.”*

---

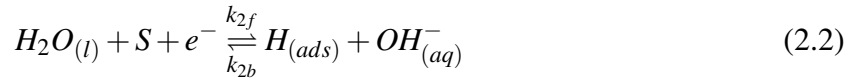
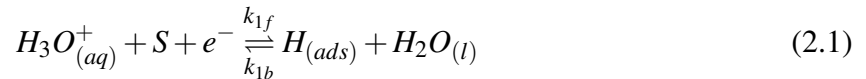
Isaac Newton

Este capítulo fornece uma visão geral das bases teóricas, nas quais os modelos propostos neste trabalho se fundamentam e dos métodos numéricos que podem ser empregados para resolvê-las. Além disso, são apresentadas algumas técnicas experimentais usadas para se medir o pH interfacial.

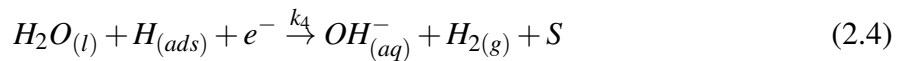
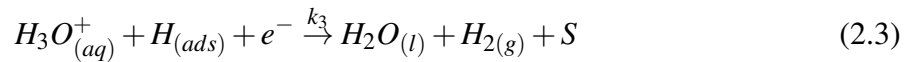
## 2.1 Mecanismo

Na literatura (12–16), são propostas diversas vias pelas quais a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre, porém todas elas são combinações das etapas a seguir:

- Etapa de Descarga (Volmer):



- Etapa de Desorção Eletroquímica (Heyrovský):



Ambas as etapas envolvem transferência de carga e ocorrem simultaneamente. As etapas de descarga precisam de um sítio ativo livre ( $S$ ) para produzir o hidrogênio atômico adsorvido ( $H_{(ads)}$ ) enquanto que as etapas de desorção eletroquímica ao consumir  $H_{(ads)}$  liberam um sítio ativo. As etapas (2.1) e (2.3) predominam em pH ácido (maior oferta da espécie reagente  $H_3O^+_{(aq)}$ ) e baixo potencial aplicado, enquanto que (2.2) e (2.4) tem sua contribuição mais evidenciada quando em pH básico e potencial aplicado é elevado.

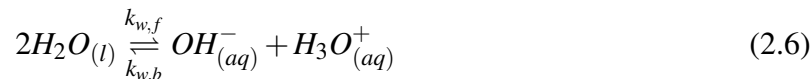
- Etapa de Recombinação (Tafel):



A etapa de Tafel é uma etapa química em que não há transferência de carga, sendo assim sua velocidade depende apenas da fração da superfície que está coberta com hidrogênio atômico.

As etapas receberam também o nome dos cientistas que as propuseram ao realizarem estudos com este processo.

Finalmente, é ainda necessário considerar a autoionização da água (17):



Na qual duas moléculas de água, naturalmente, reagem formando íons,  $H_3O^+$  e  $OH^-$ , e estes reagem de modo a regenerar a molécula de água. Este processo em geral é tratado como um equilíbrio rápido, o que se justifica pelo baixo valor da constante de equilíbrio ( $K_w = 10^{-14}$ ).

Estas etapas podem ser arranjadas levando a diversas vias mecanísticas, sendo que as mais citadas na literatura são:

**Modelo de Volmer-Tafel** consiste das etapas 2.1, 2.2 e 2.5, sendo que as duas primeiras (etapas de Descarga) são consideradas como muito mais rápidas que a etapa de Tafel, e deste modo esta é a etapa limitante da velocidade da reação. Segundo a literatura este mecanismo leva a uma corrente elétrica limitada por grau de recobrimento, já que quando a superfície do metal é totalmente recoberta com hidrogênio atômico ( $\theta = 1$ ), a velocidade da etapa de Tafel torna-se constante ( $v_{h,5} = k_5$ ).

**Modelo de Volmer-Heyrovský** consiste das etapas 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4, sendo que as duas primeiras (etapas de Descarga) são consideradas como muito mais rápidas que as etapas de Heyrovský, que desta forma limitam a velocidade do processo de acordo com pH ou potencial aplicado.

Os mecanismos de Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský são empregados para a descrição do mesmo fenômeno, porém em condições diferentes. A principal, seria o sobrepotencial de desprendimento de hidrogênio, que é, em outras palavras, a medida da habilidade que uma superfície de um determinado material apresenta em dificultar o desprendimento de hidrogênio. Com isso, a reação terá seu potencial de equilíbrio deslocado para um valor mais catódico. Além disso, pode-se determinar qual é a etapa determinante do mecanismo através da análise da incli-



nação do gráfico do logaritmo da densidade de corrente aplicada contra o logaritmo do grau de recobrimento (18). Se as etapas de dessorção forem muito rápidas, o grau de recobrimento deve ser independente da densidade de corrente e, portanto a inclinação é nula. Por outro lado, se as etapas de dessorção são as limitantes. Então, a densidade de corrente pode variar linearmente com o grau de recobrimento, para o caso de esta etapa ser a de dessorção eletroquímica (2.3 e 2.4) e a inclinação será 1. Se no entanto, a densidade de corrente varia com o quadrado do grau de recobrimento, a etapa limitante será a recombinação e a inclinação será 2. Outro método também empregado é a medida da energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ), que está diretamente ligada a natureza da superfície, ou seja, como ela interage com o átomos de hidrogênio. De acordo com Saraby-Reintjes (19, 20), o mecanismo de Volmer-Tafel é adequado para as situações em que  $\Delta G_{ads}$  é elevado, como por exemplo, no caso do Hg. Do contrário, o mecanismo de Volmer-Heyrovský é mais apropriado.

Um problema recorrente na eletroquímica é a determinação acurada das constantes heterogêneas de velocidades para processos rápidos de transferência de carga, mesmo porque elas dependem do tipo de superfície em que ocorrem. Diferentes métodos tem sido empregados para se determinar o valor dessas constantes tais como: voltametria cíclica em altas velocidades de varredura (21), medidas de estado estacionário em ultramicroeletrodos (22).

Os mecanismos eletroquímicos heterogêneos são capazes de fornecer uma informação primordial para as simulações. A descrição da interface eletrodo/solução é obtida ao se relacionar as etapas de transferência de carga com o fluxo de matéria consumida e/ou produzida na interface.

## 2.2 Transferência de Carga

A descrição das etapas de transferência de carga é realizada fazendo-se uso da equação de Butler-Volmer (13–15). Para um processo redox genérico:



Pode-se escrever a equação de Butler-Volmer da seguinte forma:

$$j = nFk^0 \left\{ [R](0,t) \exp \left[ (1 - \alpha)f(E_{aplicado} - E^{0'}) \right] - [O](0,t) \exp \left[ -\alpha f(E_{aplicado} - E^{0'}) \right] \right\}$$

$$f = \frac{nF}{RT}$$
(2.8)

na qual  $j$  é a densidade de corrente,  $n$  é o número de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday,  $k^0$  é a constante de velocidade padrão para o processo heterogêneo de transferência de carga,  $\alpha$  é o coeficiente de transferência,  $E_{aplicado}$  é o potencial aplicado,  $E^{0'}$  é o potencial formal da reação,  $[R]$  e  $[O]$  são as concentrações das espécies reduzida e oxidada, respectivamente.

Ela possui dois termos, o primeiro relacionado ao processo de oxidação e o segundo ao processo de redução. A corrente elétrica que pode circular externamente ao sistema é a resultante entre todos os processos redox que ocorrem na interface.

Com isso é possível escrever expressões que descrevam o fluxo na interface com base em todos os processos de transferência de carga (1, 23, 24). Em eletroquímica computacional, pode-se expressar isso matematicamente da seguinte maneira:

$$J_i = \vec{n} \cdot \nabla [R](0,t) = -\vec{n} \cdot \nabla [O](0,t) = \sum \vec{k}_i(\eta) [R]_i(0,t) - \sum \overleftarrow{k}_i(\eta) [O]_i(0,t) = \frac{j}{nF}$$
(2.9)

na qual,

$$\vec{k}_i(\eta) = k_i^0 \exp \left[ (1 - \alpha_i)f(E_{aplicado} - E_i^{0'}) \right]$$
(2.10)

$$\overleftarrow{k}_i(\eta) = k_i^0 \exp \left[ -\alpha_i f(E_{aplicado} - E_i^{0'}) \right]$$
(2.11)

A resultante entre as etapas de transferência de carga fornecem o fluxo de espécies perpendicular à superfície do eletrodo. Desta forma, utilizando apenas as equações descritas, já é

possível realizar a descrição da região interfacial. Porém, para reações que ocorram em solução, e isso abrange a maior parte da eletroquímica, as mudanças causadas em uma região específica não se restringem somente a ela, mas estendem-se pela solução decaindo até que os valores de concentração tornem-se constantes, a partir deste ponto dá-se o nome de seio da solução.

## 2.3 Transporte de Espécies em Solução

As espécies solvatadas em uma solução estão em constante movimentação, porém se a concentração é a mesma em toda a sua extensão, a resultante dos movimentos é nula, logo a concentração não se altera. Entretanto, quando provoca-se uma perturbação, quer seja por alteração da concentração de espécies em uma dada região, introdução de uma fonte de campo elétrico<sup>1</sup> ou pela criação de um fluxo convectivo na solução, as espécies tendem a movimentar-se de modo a neutralizar a perturbação exercida, a esse movimento damos o nome de fluxo. Ele pode ser representado matematicamente por (13, 14):

$$J_i = -D_i \nabla [i] - \frac{z_i F}{RT} D_i [i] \nabla \phi + [i] v \quad (2.12)$$

Na qual  $J_i$  é o fluxo, o primeiro termo refere-se ao movimento passivo de qualquer espécie em solução no sentido das regiões de maior concentração para as regiões de menor concentração, o segundo está relacionado ao movimento que partículas com carga exibem quando submetidas a um campo elétrico e o terceiro deve-se a alguma agitação ou convecção da solução.

Ainda que esta equação relacione os processos que interferem no fluxo de espécies, ela não é capaz de mostrar como a concentração destas espécies varia no tempo. Para isso faz-se uso da seguinte relação:

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = -\nabla \bullet J_i \quad (2.13)$$

<sup>1</sup>O campo elétrico afeta apenas espécies com momento de monopolo.

Que quando aplicada à equação (2.12) leva a equação de Nernst-Planck:

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( -D_i \nabla [i] - \frac{z_i F}{RT} D_i [i] \nabla \phi + [i] \mathbf{v} \right) \quad (2.14)$$

A esta equação podem ser acrescidos os termos relativos a reações químicas homogêneas que não causam fluxo de substância e, portanto, não são levados em conta na equação (2.12), mas que contribuem no sentido de modificar a concentração da espécie de maneira global. Desta forma, a equação (2.14) torna-se:

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( -D_i \nabla [i] - \frac{z_i F}{RT} D_i [i] \nabla \phi + [i] \mathbf{v} \right) + \left( \frac{\partial [i]}{\partial t} \right)_{homogênea} \quad (2.15)$$

Esta equação tem sido objeto de estudo de muitos trabalhos (1, 23), sendo que muitos métodos diferentes podem ser empregados para resolvê-la. Na eletroquímica, o problema em se resolver esta equação reside no tipo de condição de contorno usada para descrever a região da interface eletrodo/solução, mesmo porque as que melhor descrevem os sistemas reais, por exemplo as que possuem o formato da equação 2.9, tornam inviável a obtenção de uma solução analítica.

Desta forma, o uso de métodos numéricos é apropriado para resolver conjuntos de equações diferenciais juntamente com as condições de contorno que melhor descrevam a realidade observada.

## 2.4 Intermediários Adsorvidos

De acordo com o mecanismo proposto na seção 2.1, há formação de um intermediário que encontra-se adsorvido na superfície do eletrodo. Geralmente, o tratamento usado para descrevê-lo é através de isotermas de adsorção (13).

A mais simples delas é a isoterma de Henry, pois ela considera apenas o processo no qual as espécies se ligam aos sítios ativos do eletrodo.



A expressão que descreve este processo é:

$$\Gamma = k_{ads}[A_{(aq)}] \quad (2.17)$$

Quando se passa a considerar que as espécies só podem se adsorver na superfície do eletrodo até que a área de uma monocamada seja preenchida, a etapa de dessorção torna-se importante.



Desta forma, pode-se descrever este processo matematicamente por:

$$\Gamma = \frac{\frac{k_{ads}}{k_{des}}[A_{(aq)}]}{1 + \frac{k_{ads}}{k_{des}}[A_{(aq)}]} \Gamma_{max} \quad (2.19)$$

Entretanto, nos casos em que este processo não encontra-se em estado estacionário, ou quando mais de um processo contribui para a formação do intermediário adsorvido, deve-se recorrer a uma formulação mais geral.

$$\frac{d\theta}{dt} = -\sum k_{des,i}\theta + \sum k_{ads,i}(1-\theta)[A_{(aq)}] \quad (2.20)$$

na qual,

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} \quad (2.21)$$

Existem ainda outras isotermas que consideram mais efeitos e, portanto são adequadas para descrever um número maior de situações. Outros exemplo pode-se citar: Frumkin que considera as interações laterais entre as espécies adsorvidas; Temkin leva em conta as heterogeneidades da superfície em que ocorre a adsorção; Flory-Huggins na qual as moléculas de água são des-

localizadas da superfície para que ocorra a adsorção, entre muitas outras (13).

A descrição de um sistema físico, como o que está em análise, é composta por muitas equações que estão acopladas e interdependem umas das outras. Uma solução analítica em casos como este não seria possível a menos que se fizesse uso de inúmeras aproximações que poderiam culminar em um desvio apreciável do comportamento esperado, o que não é desejável. Para contornar esta situação faz-se necessário o emprego de estratégias que permitam a solução do sistema de equações diferenciais em sua totalidade. Dentre estas estratégias estão métodos de aproximação numérica.

## 2.5 Métodos Numéricos

Os métodos numéricos baseiam-se na premissa da substituição da equação diferencial por expressões que aproximam sua solução da analítica. A equação aproximada é, então, resolvida em uma porção da solução que compreende desde a região interfacial até o seio da solução, que é denominada domínio (1, 23). Na literatura, existem diferentes métodos numéricos que vem sendo utilizados para resolver estas equações, bem como outros problemas científicos e tecnológicos. Dois destes métodos são descritos abaixo, de forma sucinta.

### 2.5.1 Método das Diferenças Finitas

É, até o momento, o método mais utilizado para resolver problemas na eletroquímica (25–32). Os trabalhos que inicialmente utilizaram este método foram os realizados por Britz (1). Ele baseia-se na colocação das derivadas parciais por aproximações dadas pela série de Taylor discreta. Este processo é também denominado de discretização, porque transforma uma equação diferencial contínua em outra que é resolvida em uma malha de pontos no tempo e espaço.

O domínio é subdividido em subdomínios e a solução é determinada nos nós (pontos). Uma molécula de cálculo é utilizada para prever o valor da variável da equação diferencial (por exemplo, concentração) ao longo da malha de pontos<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>O termo *ponto* refere-se ao nó descrito por seu conjunto de coordenadas em tempo e espaço

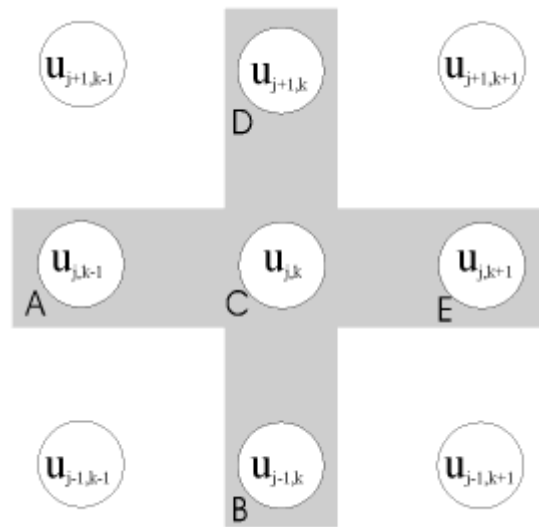


FIGURA 2.1: Molécula de cálculo: usada para calcular o valor de uma grandeza em um ponto a partir de outros previamente conhecidos.

### 2.5.2 Método dos Elementos Finitos

O método dos elementos finitos ainda é pouco difundido na eletroquímica, sendo, ainda, poucos os trabalhos na literatura que já fizeram uso deste método (33–35). Entretanto, o interesse no seu uso vem crescendo por apresentar algumas vantagens em relação ao método das diferenças finitas como, por exemplo:

- Formulação mais geral. Em alguns casos considera-se que o método das diferenças finitas é uma formulação particular para os elementos finitos;
- É de difícil manipulação, porém a disponibilidade de softwares desenvolvidos para tornar este método mais amigável simplificam seu emprego, sendo que alguns possuem interface gráfica que permite o acesso de funções avançadas sem a necessidade do conhecimento de uma linguagem de programação;
- Possibilita a simulação de sistemas com geometrias irregulares, unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.

Ele está baseado na substituição da função que se deseja encontrar na equação diferencial por uma série de funções aproximadas (funções polinomiais, trigonométricas entre outras). Para

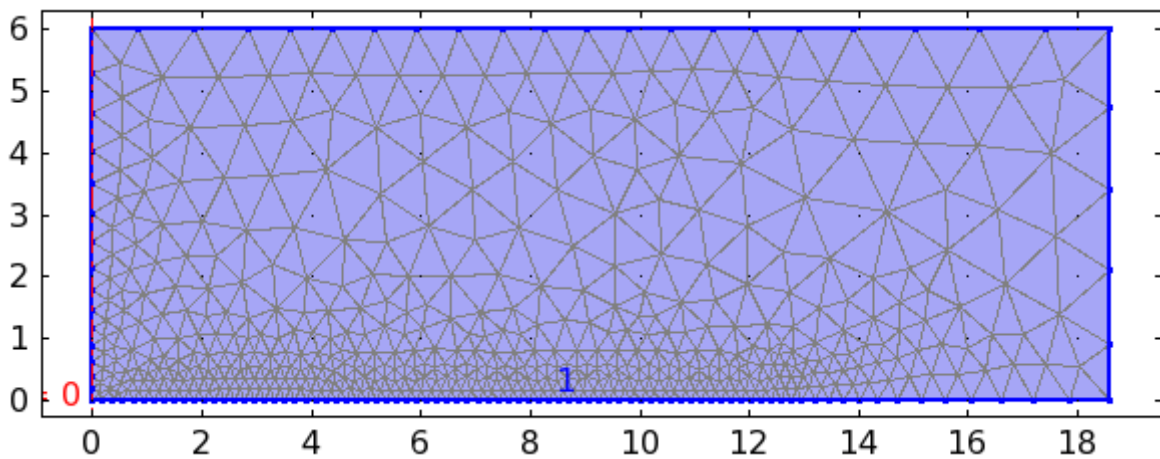


FIGURA 2.2: Malha de elementos finitos gerados no Comsol Multiphysics.

uma equação diferencial genérica:

$$a_1 \nabla^2 u(\Omega) + a_2 \nabla u(\Omega) + a_3 u(\Omega) + a_4 = 0 \quad (2.22)$$

A seguinte aproximação é usada (36):

$$u(\Omega) \approx \hat{u}(\Omega) = \sum_{i=1}^n p_i f_i(\Omega) \quad (2.23)$$

O domínio ( $\Omega$ ) é subdividido em subdomínios, conforme mostrado na Figura 2.2 na página 14, e então, a equação reescrita com a aplicação das substituições é resolvida em cada um deles, de modo que os coeficientes ( $p_i$ ) da série de funções ( $f_i$ ) é ajustado a fim de minimizar o erro numérico.

Um ponto a ser considerado, diz respeito ao tamanho dos elementos. O elementos deveriam ser tão pequenos quanto possíveis, pois assim o erro associado a aproximação numérica também decresceria. Entretanto, a diminuição dos elementos implica em aumento do custo computacional. Por isso, para que se consiga uma aproximação razoável, define-se elementos menores nas regiões em que as variações são mais abruptas, enquanto que nas regiões em que há menos variação pode-se definir elementos com tamanhos maiores. Esta estratégia contribui para a obtenção de soluções próximas da analítica e ainda propicia uma economia no tempo computacional dispendido, porque o erro numérico fica distribuído de maneira aproximadamente



uniforme ao longo do domínio.

## 2.6 Detecção das Variações de pH Interfacial

A medição de pH *in situ* em experimentos eletroquímicos é realizada através de um sinal de diferença de potencial, que convertido pela equação de Nernst fornece o valor de pH. Isso só foi possível após o desenvolvimento do eletrodo de vidro (37, 38), que ainda hoje é amplamente usado. Mais recentemente, foram desenvolvidos eletrodos sensíveis a pH do tipo metal/óxido com paládio (39), Irídio (39–41), bismuto (42), antimônio (43) e platina (11). Entretanto, a detecção de pH interfacial não é uma tarefa simples, porém para que esta medida possa ser realizada alguns pontos devem ser considerados:

- A espessura da camada de difusão é muito pequena, de modo que as mudanças na concentração decaem rapidamente com a distância da superfície do eletrodo.
- Não há como colocar um eletrodo sensível a pH tão próximo do eletrodo de trabalho para que as variações do pH sejam observadas sem que haja interferência deste no processo.
- A presença de ácidos ou bases fracos podem mascarar os resultados devido ao efeito tampão.

Por isso, na literatura encontra-se trabalhos que fazem uso de técnicas com controle hidrodinâmico. A medida é realizada posicionando-se o eletrodo sensível a pH de maneira que este tenha contato com o fluxo de solução que passou pelo eletrodo de trabalho, sendo que este carrega os produtos da reação. O eletrodo sensível a pH desloca seu potencial em virtude da mudança, porém esta variação não corresponde a uma fração da que ocorreu na superfície do eletrodo de trabalho, pois por questões geométricas não é possível a detecção da variação de pH em sua totalidade.

Uma dessas técnicas é a de eletrodo de disco-anel rotatório (Figura 2.3 na página 16), na qual a reação que provoca a variação de pH ocorre no disco e o anel fica radialmente disposto

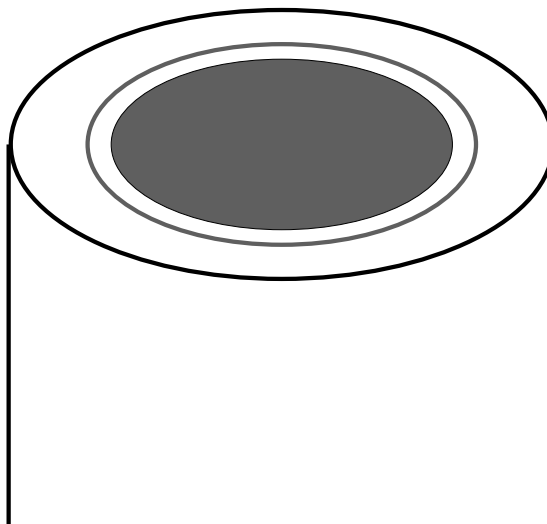


FIGURA 2.3: Representação da geometria do eletrodo de disco-anel, ambos os eletrodos encontram-se suportados em material inerte, sendo que o anel fica radialmente disposto em torno ao disco.

ao redor deste, o conjunto é rotacionado de modo que o fluxo convectivo mantenha aproximadamente constante a oferta de espécie eletroativa na superfície do eletrodo e, que este carregue os produtos de reação do centro do disco para o eletrodo de pH (anel).

Albery (10, 44–46) em uma série de trabalhos discute diversos aspectos desta técnica. Também, são deduzidas expressões em estado estacionário para o número de coleção e eficiência de detecção, o primeiro termo refere-se a razão entre o fluxo de espécies oxidadas no anel e o de reduzidas no disco, possui definição em termos da corrente que passa por estes eletrodos:

$$N_c = \frac{j_{anel}}{j_{disco}} \quad (2.24)$$

O segundo é uma correção em termos de concentração, tendo como base o sinal de concentração detectado no anel para se determinar a concentração na superfície do disco:

$$N_d = \frac{[i]_{anel} - [i]_{bulk}}{[i]_{disco} - [i]_{bulk}} \quad (2.25)$$

3

<sup>3</sup>*bulk* é uma palavra da língua inglesa que pode ser traduzido para o português como seio da solução.

Em um trabalho pioneiro (10), o pH interfacial é detectado em um anel de ouro recoberto com óxido de bismuto. Com isso, foi construído um pH-grama durante a voltametria cíclica do disco que estava recoberto com tionina.

Hessami (11) deduz um modelo para prever o pH local durante a eletrodeposição de metais. Entre outros aspectos, ele considera o efeito tamponante devido aos cátions metálicos e o efeito de queda ôhmica em solução. Em comparação, realiza medidas experimentais usando como detector o anel de platina recoberto com seu óxido.

Outra técnica empregada na detecção de pH interfacial é o uso de um jato de solução direcionado no eletrodo de trabalho. O efeito é similar ao de rotacionar o eletrodo. Com ela foram realizados estudos em que se reduzia oxigênio dissolvido (47) ou nitrato (48) para se elevar o pH interfacial, além do acompanhamento do pH durante os processos de eletrodeposição de Zn (5) e ligas de ZnFe (6). A medição de pH interfacial foi realizada ao se posicionar o eletrodo de trabalho que consistia de uma rede com diversos pontos próximo de um eletrodo de vidro sensível a pH, desta forma media-se o pH da solução retida pelo eletrodo de trabalho.

Por esta razão, escolhemos realizar a simulação da geometria de disco-anel rotatório devido a ampla literatura disponível e, ao fato desta já ter sido empregada para monitorar o pH interfacial durante reações de redução.

### **3 - OBJETIVOS**

*“Esperamos pela luz, mas contemplamos a escuridão.”*

---

Isaías, 59:9

Neste capítulo são apresentados os objetivos que nortearam a realização deste trabalho.

## 3.1 **Objetivo Geral**

Estudar em que condições ocorre variação de pH interfacial em sistemas eletroquímicos durante uma reação de redução.

## 3.2 **Objetivos Específicos**

No contexto deste objetivo geral, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Propor modelos baseados nos mecanismos para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).
- Simular os modelos usando o método dos elementos finitos em diferentes geometrias de eletrodo:
  - Plano;
  - Disco-anel rotatório;
  - Microeletrodo.
- Analisar o comportamento do sistema simulado diante de diferentes perturbações:
  - Potenciostática;
  - Galvanostática;
  - Voltamétrica.
- Para os casos unidimensionais, avaliar o efeito do pH do seio da solução, da adição de tampão na variação de pH interfacial.
- Para os casos bidimensionais, relacionar como a velocidade de rotação e o tamanho do eletrodo interferem nos voltamogramas para a RDH.

## 4 – METODOLOGIA

*“O matematismo já não é descritivo e sim formador. A ciência da realidade já não se contenta com o como fenomenológico; ela procura o porquê matemático.”*

---

Gaston Bachelard

Neste capítulo são realizadas as descrições matemáticas dos modelos físicos propostos por Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský para se descrever a RDH, abrangendo geometrias unidimensionais e bidimensionais. Em seguida, são apresentadas os tipos de técnicas eletroquímicas simuladas. O capítulo se encerra com a apresentação da metodologia teórica e computacional empregada neste trabalho.

## 4.1 Modelos Unidimensionais

Em um primeiro momento, por simplicidade matemática, realizamos uma série de simulações utilizando um modelo unidimensional, cujo o embasamento está descritos nesta seção.

### 4.1.1 Hipóteses para o modelo Unidimensional:

- A solução contem eletrólito suporte suficiente para garantir que os coeficientes de atividade das espécies eletroativas sejam praticamente constantes e seus números de transporte tornem-se praticamente igual a zero. Portanto, há somente transporte de massa por difusão;
- O eletrodo é plano e qualquer tipo de transporte de massa que não o perpendicular ao eletrodo é ignorado;
- O eletrodo possui tamanho suficientemente grande de modo que o efeito de borda é desconsiderado;
- Não é considerada a formação de bolhas de gás hidrogênio. Em vez disso, admite-se que o hidrogênio formado dissolve-se rapidamente na solução e, este não bloqueia a superfície do eletrodo.

### 4.1.2 Teoria

Utilizando as hipótese acima, o movimento das espécies em solução é descrito pela equação de transporte de massa representada a seguir:

$$\frac{\partial[H_3O^+](x,t)}{\partial t} = D_{H_3O^+} \frac{\partial^2[H_3O^+](x,t)}{\partial x^2} + k_{w,f} - k_{w,b}[OH^-](x,t)[H_3O^+](x,t) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial[OH^-](x,t)}{\partial t} = D_{OH^-} \frac{\partial^2[OH^-](x,t)}{\partial x^2} + k_{w,f} - k_{w,b}[OH^-](x,t)[H_3O^+](x,t) \quad (4.2)$$

Nas quais  $[H_3O^+](x,t)$  e  $[OH^-](x,t)$  são as concentrações das espécies hidroxônio e hidroxila, respectivamente, e ambas são função da distância a partir da superfície do eletrodo ( $x$ ) e do tempo ( $t$ ).

Como se tratam de equações diferenciais de segunda ordem (segunda derivada da concentração com respeito ao espaço) e possuem um derivação de primeira ordem que depende de  $t$  são necessárias uma condição inicial (estado inicial do sistema) e duas condições nos extremos do domínio, chamadas condições de contorno, pois elas determinam o comportamento da função concentração na região em que são definidas.

As condições iniciais descrevem o comportamento do sistema no instante anterior a qualquer perturbação, sendo que neste caso é admitido que a concentração de todas as espécies é constante e uniforme em toda a região em que as equações serão resolvidas:

$$[H_3O^+](x,t) = \text{antilog}(-pH), t = 0 \text{ e } \forall x \quad (4.3)$$

$$[OH^-](x,t) = \frac{k_{w,f}}{k_{w,b}} \text{antilog}(pH), t = 0 \text{ e } \forall x \quad (4.4)$$

As condições de contorno para o limite entre o término da camada de difusão e o início do seio da solução denominada limite de difusão semi-infinita são:

$$[H_3O^+](x,t) = \text{antilog}(-pH), x \rightarrow \infty \text{ e } \forall t > 0 \quad (4.5)$$

$$[OH^-](x,t) = \frac{k_{w,f}}{k_{w,b}} \text{antilog}(pH), x \rightarrow \infty \text{ e } \forall t > 0 \quad (4.6)$$

As condições de contorno para a interface eletrodo/solução e a descrição do fenômeno de adsorção de hidrogênio atômico na superfície do eletrodo são os fatores que diferenciam a formulação entre os mecanismos de Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský descritas no capítulo 2.

Modelo de Volmer-Tafel



Condição de contorno para a interface eletrodo/solução:

$$D_{H_3O^+} \left( \frac{\partial [H_3O^+](x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -k_{1f}[H_3O^+](x,t)(\gamma_{max} - \gamma)e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_1^{0'})} + k_{1b}\gamma e^{(1-\alpha)f(E_{aplicado} - E_1^{0'})}, \quad t > 0 \text{ e } x = 0 \quad (4.7)$$

$$D_{OH^-} \left( \frac{\partial [OH^-](x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_{2f}(\gamma_{max} - \gamma)e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_2^{0'})} - k_{2b}[OH^-](x,t)\gamma e^{(1-\alpha)f(E_{aplicado} - E_2^{0'})}, \quad t > 0 \text{ e } x = 0 \quad (4.8)$$

Equações para a descrição do fenômeno de adsorção superficial:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{dt} = & k_{1f}[H_3O^+](x,t)(\gamma_{max} - \gamma)e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_1^{0'})} - k_{1b}\gamma e^{(1-\alpha)f(E_{aplicado} - E_1^{0'})} \\ & + k_{2f}(\gamma_{max} - \gamma)e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_2^{0'})} - k_{2b}[OH^-](x,t)\gamma e^{(1-\alpha)f(E_{aplicado} - E_2^{0'})} \\ & - 2k_5\gamma^2, \quad t > 0 \text{ e } x = 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = 0, \quad t = 0 \quad (4.10)$$

Modelo de Volmer-Heyrovský

Condição de contorno para a interface eletrodo/solução:

$$\begin{aligned} D_{H_3O^+} \left( \frac{\partial [H_3O^+](x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = & -k_{1f}[H_3O^+](x,t)(\gamma_{max} - \gamma)e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_1^{0'})} \\ & + k_{1b}\gamma e^{(1-\alpha)f(E_{aplicado} - E_1^{0'})} - k_3[H_3O^+](x,t)\gamma e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_3^{0'})}, \\ & t > 0 \text{ e } x = 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned}
D_{OH^-} \left( \frac{\partial [OH^-](x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} &= k_{2f}(\gamma_{max} - \gamma) e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_2^{0'})} \\
&\quad - k_{2b}[OH^-](x,t) \gamma e^{(1-\alpha)f(E_{aplicado} - E_2^{0'})} + k_4 \gamma e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_4^{0'})}, \\
&\quad t > 0 \text{ e } x = 0
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Equações para a descrição do fenômeno de adsorção superficial:

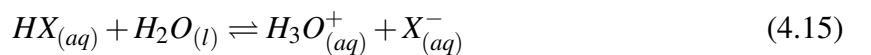
$$\begin{aligned}
\frac{d\gamma}{dt} &= k_{1f}[H_3O^+](x,t)(\gamma_{max} - \gamma) e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_1^{0'})} - k_{1b} \gamma e^{(1-\alpha)f(E_{aplicado} - E_1^{0'})} \\
&\quad + k_{2f}(\gamma_{max} - \gamma) e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_2^{0'})} - k_{2b}[OH^-](x,t) \gamma e^{(1-\alpha)f(E_{aplicado} - E_2^{0'})} \\
&\quad - k_3[H_3O^+](x,t) \gamma e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_3^{0'})} - k_4 \gamma e^{-\alpha f(E_{aplicado} - E_4^{0'})}, \quad t > 0 \text{ e } x = 0
\end{aligned} \tag{4.13}$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = 0, \quad t = 0 \tag{4.14}$$

As equações (4.1) e (4.2) são resolvidas em uma região reduzida do espaço, conforme (4.1), que corresponde a uma linha da solução perpendicular ao eletrodo, visto que de acordo com as hipóteses assumidas, a resolução das equações sobre esta linha é equivalente a descrição de todo o sistema com a vantagem de uma grande economia dos recursos computacionais. Nos extremos da linha são aplicadas as condições de contorno e a descrição para a adsorção (4.7), (4.8) e (4.9) ou (4.11), (4.12) e (4.13) de acordo com o mecanismo escolhido.

### 4.1.3 Outras Espécies em Solução

Quando há a presença de outras espécies em solução, mas que no entanto não apresentam eletroatividade, como no caso da simulação que considera a adição de um tampão, deve-se realizar a descrição destas espécies. Assumindo a seguinte reação:



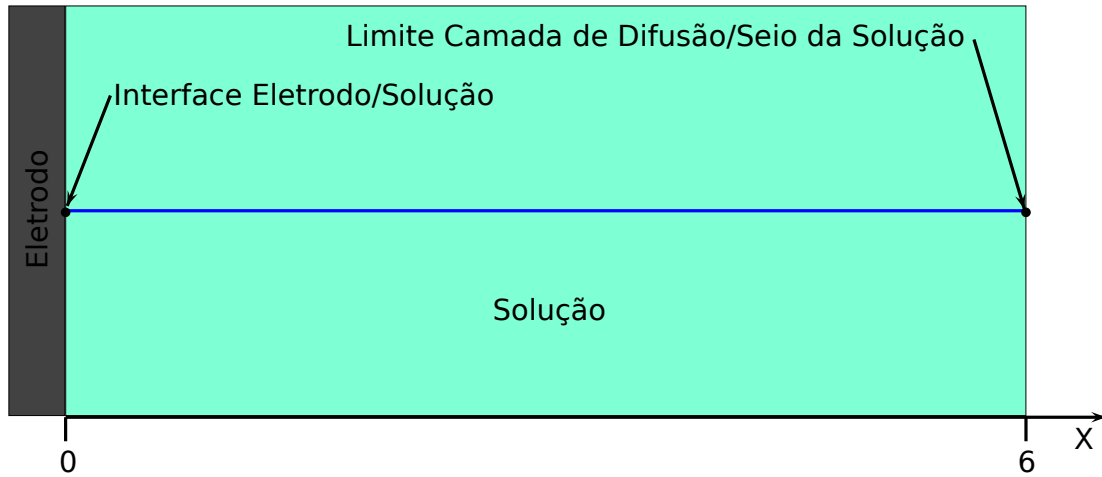


FIGURA 4.1: Esquema do domínio unidimensional representado em uma escala relativa à espessura da camada de difusão de Nernst. A linha em azul representa a porção do espaço em que as equações são resolvidas. O domínio estende-se desde a superfície do eletrodo até um ponto no qual assegura-se que nenhuma mudança nas concentrações ocorre, no caso das simulações realizadas neste trabalho, este ponto localiza-se à 6 vezes a espessura da camada de difusão de Nernst da superfície do eletrodo.

Neste caso além das equações anteriormente apresentadas, tem-se também as equações para o transporte de massa das substâncias que compõem o tampão.

$$\frac{\partial [HX](x,t)}{\partial t} = D_{H_3O^+} \frac{\partial^2 [HX](x,t)}{\partial x^2} - k_{a,f}[HX](x,t) + k_{a,b}[X^-](x,t)[H_3O^+](x,t) \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial [X^-](x,t)}{\partial t} = D_{H_3O^+} \frac{\partial^2 [X^-](x,t)}{\partial x^2} + k_{a,f}[HX](x,t) - k_{a,b}[X^-](x,t)[H_3O^+](x,t) \quad (4.17)$$

Condição inicial:

$$[i](x,t) = [i]^*, t = 0 \text{ e } \forall x, i = HX, X^- \quad (4.18)$$

Condições de contorno:

$$[i](x,t) = [i]^*, x \rightarrow \infty \text{ e } \forall t > 0, i = HX, X^- \quad (4.19)$$

$$D_i \left( \frac{\partial [i](x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0, \quad x \rightarrow 0 \text{ e } \forall t > 0, \quad i = HX, X^- \quad (4.20)$$

De modo, a acoplar a reação das substância que compõem o tampão, deve-se acrescentar termos de reação homogênea à equação 4.1. Reescrevendo-a ela se torna:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [H_3O^+](x,t)}{\partial t} = & D_{H_3O^+} \frac{\partial^2 [H_3O^+](x,t)}{\partial x^2} + k_{w,f} - k_{w,b} [OH^-](x,t) [H_3O^+](x,t) \\ & + k_{a,f} [HX](x,t) - k_{a,b} [X^-](x,t) [H_3O^+](x,t) \end{aligned} \quad (4.21)$$

#### 4.1.4 Corrente

A corrente elétrica é uma medida que depende fluxo de espécies consumido/produzido na interface eletrodo/solução, isso pode ser traduzido pelas seguintes expressões:

$$j_{H_3O^+} = nFD_{H_3O^+} \left( \frac{\partial [H_3O^+](x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.22)$$

$$j_{OH^-} = nFD_{OH^-} \left( \frac{\partial [OH^-](x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.23)$$

$$j_F = j_{H_3O^+} + j_{OH^-} \quad (4.24)$$

#### 4.1.5 Adimensionalização

Processo de reescrever as equações em termos de variáveis adimensionais é muito utilizado em simulação computacional, porque permite que se obtenham soluções mais abrangentes que as obtidas para equações dimensionais. Além disso, há a vantagem da redução do número de parâmetros.

Este processo consiste em definir novas escalas para as variáveis com as mesmas unidades destas, então, as variáveis são divididas pelas escalas. Neste trabalho, as variáveis adimensio-

TABELA 4.1: Relações de adimensionalização.

Variável	Adimensional	Definição	Parâmetros Dimensionais
Concentração	Adimensional	$C_i = \frac{[i]}{\text{antilog}(-pH)}$	$[i]$ =concentração dimensional
Tempo	Adimensional	$\tau = \frac{t}{t_{total}}$	$t$ =tempo dimensional; $t_{total}$ =tempo total de duração do experimento, que no caso de uma voltametria cíclica corresponde ao tempo gasto em apenas um dos sentidos da varredura de potencial
Distância	Adimensional	$X = \frac{x}{\delta}, \quad \delta = \sqrt{D_{H_3O^+} \tau}$	$x$ =distância; $D_{H_3O^+}$ coeficiente de difusão de referência
Coeficiente de Difusão	Adimensional	$\hat{D}_i = \frac{D_i}{D_{H_3O^+}}$	$D_i$ =coeficiente de difusão dimensional
Concentração Superficial	Adimensional	$\Gamma_{ad} = \frac{\gamma}{\text{antilog}(-pH)\delta}$	$\gamma$ =concentração superficial dimensional
Potencial	Adimensional	$\phi_{ap} - \phi_s = f \left( E_{aplicado} - E_s^{0'} \right)$	$f = \frac{F}{RT}$ ; $F$ =constante de Faraday; $R$ =constante dos gases ideais; $T$ =temperatura; $E_{aplicado}$ =potencial aplicado; $E_s^{0'}$ =potencial de redução padrão da etapa $s$ do mecanismo
Corrente	Adimensional	$\chi = \frac{j\delta}{nFD_{H_3O^+}A\text{antilog}(-pH)}$	$j$ =corrente dimensional; $n$ =número de elétrons transferidos; $A$ =área da superfície do eletrodo

nais que foram definidas estão representadas na Tabela 4.1 na página 27.

Como resultado os parâmetros restantes são agrupados segundo as definições da Tabela 4.2 na página 28.

Essas definições foram implementadas apenas nos modelos unidimensionais, em que nos propunhamos a estudar alguns dos efeitos cinéticos dos modelos.

#### 4.1.6 Modelo Unidimensional Adimensionalizado

Aplicando-se as definições de adimensionalização às equações para o modelo unidimensional, obtêm-se as equações reescritas em termos das variáveis adimensionais, que são apresen-

TABELA 4.2: Definições das constantes adimensionais

Variável Adimensional	Definição	Parâmetros Dimensionais
$k_{1f,ad}$	$k_{1f} \text{antilog}(-pH)t_{total}$	$k_{1f}$ =constante de velocidade da etapa 2.1 no sentido direto
$k_{1b,ad}$	$k_{1b}t_{total}$	$k_{1b}$ =constante de velocidade da etapa 2.1 no sentido inverso
$k_{2f,ad}$	$k_{2f}t_{total}$	$k_{2f}$ =constante de velocidade da etapa 2.2 no sentido direto
$k_{2b,ad}$	$k_{2b} \text{antilog}(-pH)t_{total}$	$k_{2b}$ =constante de velocidade da etapa 2.2 no sentido inverso
$k_{3,ad}$	$k_3 \text{antilog}(-pH)t_{total}$	$k_3$ =constante de velocidade da etapa 2.3 no sentido direto
$k_{4,ad}$	$k_4t_{total}$	$k_4$ =constante de velocidade da etapa 2.4 no sentido direto
$k_{5,ad}$	$2k_5 \text{antilog}(-pH)\delta t_{total}$	$k_5$ =constante de velocidade da etapa 2.5 no sentido direto
$k_{w,f,ad}$	$\frac{k_{w,f}t_{total}}{\text{antilog}(-pH)}$	$k_{w,f}$ =constante de velocidade da etapa 2.6 no sentido da ionização
$k_{w,b,ad}$	$k_{w,b} \text{antilog}(-pH)t_{total}$	$k_{w,b}$ =constante de velocidade da etapa 2.6 no sentido da recombinação de $H^+$ com $OH^-$
$k_{a,f,ad}$	$k_{a,f}t_{total}$	$k_{a,f}$ =constante de velocidade da etapa 4.15 no sentido da ionização
$k_{a,b,ad}$	$k_{a,b} \text{antilog}(-pH)t_{total}$	$k_{a,b}$ =constante de velocidade da etapa 4.15 no sentido da recombinação de $H_3O^+$ com $X^-$

tadas a seguir:

Equações de transporte de massa (4.1) e (4.2):

$$\frac{\partial C_{H_3O^+}(X, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_{H_3O^+}(X, \tau)}{\partial X^2} + K_{w,f,ad} - K_{w,b,ad} C_{OH^-}(X, \tau) C_{H_3O^+}(X, \tau) \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial C_{OH^-}(X, \tau)}{\partial \tau} = \hat{D}_{OH^-} \frac{\partial^2 C_{OH^-}(X, \tau)}{\partial X^2} + K_{w,f,ad} - K_{w,b,ad} C_{OH^-}(X, \tau) C_{H_3O^+}(X, \tau) \quad (4.26)$$

As expressões (4.3) e (4.4) para as condições iniciais do sistema:

$$C_{H_3O^+}(X, \tau) = 1, \tau = 0 \text{ e } \forall X \quad (4.27)$$

$$C_{OH^-}(X, \tau) = \frac{K_{w,f,ad}}{K_{w,b,ad}}, \tau = 0 \text{ e } \forall X \quad (4.28)$$

Equivalentes adimensionais para as condições de contorno (4.5) e (4.6) válidas no limite entre o término da camada de difusão e o início do seio da solução (difusão semi-infinita) são:

$$C_{H_3O^+}(X, \tau) = 1, X \rightarrow \infty \text{ e } \forall \tau > 0 \quad (4.29)$$

$$C_{OH^-}(X, \tau) = \frac{k_{w,f,ad}}{k_{w,b,ad}}, X \rightarrow \infty \text{ e } \forall \tau > 0 \quad (4.30)$$

Modelo baseado no mecanismo de Volmer-Tafel

As condições de contorno interfaciais adimensionais equivalentes as equações (4.7)(4.8) estão descritas abaixo

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_{H_3O^+}(X, \tau)}{\partial X} \right)_{X=0} &= \Gamma_{ad, max} \{ -k_{1f, ad} C_{H_3O^+}(X, \tau) (1 - \theta) e^{-\alpha(\phi_{ap} - \phi_1)} \\ &\quad + k_{1b, ad} \theta e^{(1-\alpha)(\phi_{ap} - \phi_1)} \} \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} \hat{D}_{OH^-} \left( \frac{\partial C_{OH^-}(X, \tau)}{\partial X} \right)_{X=0} &= \Gamma_{ad, max} \{ k_{2f, ad} (1 - \theta) e^{-\alpha(\phi_{ap} - \phi_2)} \\ &\quad - k_{2b, ad} C_{OH^-}(X, \tau) \theta e^{(1-\alpha)(\phi_{ap} - \phi_2)} \} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Sendo que a concentração superficial é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &= k_{1f, ad} C_{H_3O^+}(X, \tau) (1 - \theta) e^{-\alpha(\phi_{ap} - \phi_1)} - k_{1b, ad} \theta e^{(1-\alpha)(\phi_{ap} - \phi_1)} \\ &\quad + k_{2f, ad} (1 - \theta) e^{-\alpha(\phi_{ap} - \phi_2)} - k_{2b, ad} C_{OH^-}(X, \tau) \theta e^{(1-\alpha)(\phi_{ap} - \phi_2)} - k_{5, ad} \Gamma_{ad, max} \theta^2 \end{aligned} \quad (4.33)$$

com a seguinte condição inicial:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 0, \quad \tau = 0 \quad (4.34)$$

Modelo baseado no mecanismo de Volmer-Heyrovský

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_{H_3O^+}(X, \tau)}{\partial X} \right)_{X=0} &= \Gamma_{ad, max} \{ -k_{1f, ad} C_{H_3O^+}(X, \tau) (1 - \theta) e^{-\alpha(\phi_{ap} - \phi_1)} \\ &\quad + k_{1b, ad} \theta e^{(1-\alpha)(\phi_{ap} - \phi_1)} \\ &\quad - k_{3, ad} C_{H_3O^+}(X, \tau) \theta e^{-\alpha(\phi_{ap} - \phi_3)} \} \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \hat{D}_{OH^-} \left( \frac{\partial C_{OH^-}(X, \tau)}{\partial X} \right)_{X=0} &= \Gamma_{ad, max} \{ k_{2f, ad} (1 - \theta) e^{-\alpha(\phi_{ap} - \phi_2)} \\ &\quad - k_{2b, ad} C_{OH^-}(X, \tau) \theta e^{(1-\alpha)(\phi_{ap} - \phi_2)} \\ &\quad + k_{4, ad} \theta e^{-\alpha(\phi_{ap} - \phi_4)} \} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Neste caso, a concentração superficial pode ser descrita por:



$$\begin{aligned}
\frac{d\theta}{d\tau} = & k_{1f,ad}C_{H_3O^+}(X, \tau)(1 - \theta)e^{-\alpha(\phi_{ap}-\phi_1)} - k_{1b,ad}\theta e^{(1-\alpha)(\phi_{ap}-\phi_1)} \\
& + k_{2f,ad}(\Gamma_{max} - \theta)e^{-\alpha(\phi_{ap}-\phi_2)} - k_{2b,ad}C_{OH^-}(X, \tau)\theta e^{(1-\alpha)(\phi_{ap}-\phi_2)} \\
& - k_{3,ad}C_{H_3O^+}(X, \tau)\theta e^{-\alpha(\phi_{ap}-\phi_3)} - k_{4,ad}\theta e^{-\alpha(\phi_{ap}-\phi_4)}
\end{aligned} \tag{4.37}$$

com a seguinte condição inicial:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 0, \quad \tau = 0 \tag{4.38}$$

### 4.1.7 Corrente Adimensional

A corrente adimensional corresponde então ao fluxo adimensional de espécies na interface:

$$\chi_{H_3O^+} = \left( \frac{\partial C_{H_3O^+}(X, \tau)}{\partial X} \right)_{X=0} \tag{4.39}$$

$$\chi_{OH^-} = \left( \frac{\partial C_{OH^-}(X, \tau)}{\partial X} \right)_{X=0} \tag{4.40}$$

$$\chi_F = \chi_{H_3O^+} + \chi_{OH^-} \tag{4.41}$$

Sendo que as correntes dimensionais relacionam-se com as respectivas adimensionais da seguinte forma:

$$i_{H_3O^+} = \frac{nFAD_{H_3O^+} \text{antilog}(-pH)}{\delta} \chi_{H_3O^+} \tag{4.42}$$

$$i_{OH^-} = \frac{nFAD_{H_3O^+} \text{antilog}(-pH)}{\delta} \chi_{OH^-} \tag{4.43}$$

Nesta dissertação, na primeira do trabalho a resolução das equações unidimensionais foi

desenvolvida pelo seu pequeno esforço computacional bem como pela simplicidade do modelo o que permitiu a compreensão do mecanismo físico-químico das reações acopladas

## 4.2 Modelos Bidimensionais

### 4.2.1 Hipóteses utilizadas no modelo Bidimensional

- Há transporte por difusão e convecção, mas apenas as componentes axial (perpendicular ao eletrodo) e radial (paralela ao eletrodo) serão consideradas;
- A solução contém eletrólito suporte suficiente para garantir que os coeficientes de atividade das espécies eletroativas sejam praticamente constantes e seus números de transporte tornem-se praticamente igual a zero;
- Não é considerada a formação de bolhas de gás hidrogênio. Em vez disso, admite-se que o hidrogênio formado dissolve-se rapidamente na solução e, este não bloqueia a superfície do eletrodo.

### 4.2.2 Teoria

Como descrito nas hipóteses, este modelo foi resolvido em duas dimensões espaciais: radial e axial. A escolha do sistema de coordenadas cilíndricas em um ambiente bidimensional, isto é, existe uma simetria dos fenômenos em torno do eixo axial, o que reduz uma dimensão no tratamento matemático. Tal procedimento é matematicamente válido e reduz significativamente o esforço computacional. As equações reescritas estão apresentadas abaixo:

$$\begin{aligned} \partial[H_3O^+](r,z,t) = & D_{H_3O^+} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial[H_3O^+](r,z,t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2[H_3O^+](r,z,t)}{\partial z^2} \right] \\ & + V_r \left( \frac{\partial[H_3O^+](r,z,t)}{\partial r} \right) + V_z \left( \frac{\partial[H_3O^+](r,z,t)}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (4.44)$$

Na qual:

$$V_r = a\omega\sqrt{\frac{\omega}{\nu}}rz - \frac{\omega^2}{2\nu}rz^2 - \frac{b\omega^2\sqrt{\frac{\omega}{\nu}}}{3\nu}rz^3 \quad (4.45)$$

$$V_z = -\frac{a\omega\sqrt{\nu\omega}}{\nu}z^2 + \frac{\omega^2}{3\nu}z^3 + \frac{b\omega^2\sqrt{\nu\omega}}{6\nu^2}z^4 \quad (4.46)$$

As expressões acima foram obtidas da solução da equação de Navier-Stokes pelo método de separação de variáveis. Esta última descreve o fluxo convectivo provocado na solução por uma eletrodo de disco rotacionando a uma determinada frequência ( $\omega$ ), para uma solução com uma viscosidade cinemática ( $\nu$ ), e onde  $a$  e  $b$  são constantes e valem respectivamente 0.510 e  $-0.616$ . As equações 4.45 e 4.46 representam as soluções radial e axial da equação de Navier-Stokes (49).

No início, a concentração em toda a solução é constante e igual ao do seio da solução, isto é:

$$[H_3O^+](r, z, t) = \text{antilog}(-pH) \quad \forall r \text{ e } z, t = 0 \quad (4.47)$$

Na região que compreende o limite entre a camada de difusão e o seio da solução foi definida uma condição de contorno de Dirichlet que estabelecia o valor da concentração nesta fronteira como sendo constante, a qual pode ser descrita por:

$$[H_3O^+](r, z, t) = \text{antilog}(-pH) \quad \forall t > 0, 0 \leq r \leq r_t \text{ com } z = 6\delta \text{ ou } 0 \leq z \leq 6\delta \text{ e } r = r_t \quad (4.48)$$

Na interface material inerte/solução (região branca abaixo do eixo  $r$  na Figura 4.2) não há fluxo de espécies. Matematicamente isto pode ser descrito por uma condição de Neumann em que o gradiente normal a esta superfície é nulo:

$$\vec{\nu} \cdot \nabla [H_3O^+](r, z, t)_{z=0} = 0 \quad \forall t > 0, r_d \leq r \leq r_e \quad (4.49)$$

A formulação apresentada supõe que o mecanismo de Volmer-Heyrovský é válido e, portanto, a condição de contorno para a interface eletrodo/solução é dada por:

$$\begin{aligned} \vec{v} \bullet \nabla [H_3O^+] (r, z, t)_{z=0} = & -k_{1f} [H_3O^+] (\gamma_{max} - \gamma) e^{-\alpha f (E_{aplicado} - E_1^{0'})} + k_{1b} \gamma e^{(1-\alpha) f (E_{aplicado} - E_1^{0'})} \\ & - k_{2f} (\gamma_{max} - \gamma) e^{-\alpha f (E_{aplicado} - E_2^{0'})} + k_{2b} \frac{k_{w,f}}{k_{w,b} [H_3O^+]} \gamma e^{(1-\alpha) f (E_{aplicado} - E_2^{0'})} \\ & - k_3 [H_3O^+] \gamma e^{-\alpha f (E_{aplicado} - E_3^{0'})} + k_4 \gamma e^{-\alpha f (E - E_4^{0'})} \quad \forall t > 0, 0 \leq r \leq r_d \end{aligned} \quad (4.50)$$

Neste modelo, é importante ainda considerar a adsorção de espécies na superfície do eletrodo. Tal fenômeno pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{dt} = & k_{1f} [H_3O^+] (\gamma_{max} - \gamma) e^{-\alpha f (E_{aplicado} - E_1^{0'})} - k_{1b} \gamma e^{(1-\alpha) f (E_{aplicado} - E_1^{0'})} \\ & + k_{2f} (\gamma_{max} - \gamma) e^{-\alpha f (E_{aplicado} - E_2^{0'})} - k_{2b} \frac{k_{w,f}}{k_{w,b} [H_3O^+]} \gamma e^{(1-\alpha) f (E_{aplicado} - E_2^{0'})} \\ & - k_3 [H_3O^+] \gamma e^{-\alpha f (E_{aplicado} - E_3^{0'})} - k_4 \gamma e^{-\alpha f (E_{aplicado} - E_4^{0'})} \quad \forall t > 0, 0 \leq r \leq r_d \end{aligned} \quad (4.51)$$

Sendo que como condição inicial é assumida um estado estacionário, conforme segue:

$$\frac{d\gamma}{dt} = 0, \quad t = 0 \quad (4.52)$$

Nesta caso, o anel encontra-se em configuração de circuito aberto, sendo sensível às concentrações do par redox  $H_3O^+/H_2$  em sua superfície. Desta forma, o único dado obtido neste eletrodo é o potencial que está relacionado com a concentração do par  $H_3O^+/H_2$  pela equação de Nernst:

$$E_{anel} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H_3O^+]}{(pH_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.53)$$

Finalmente, a figura 4.2 apresenta o domínio (solução) em que as equações são resolvidas, bem como a disposição dos eletrodos, do material inerte que separa o disco do anel e a região de

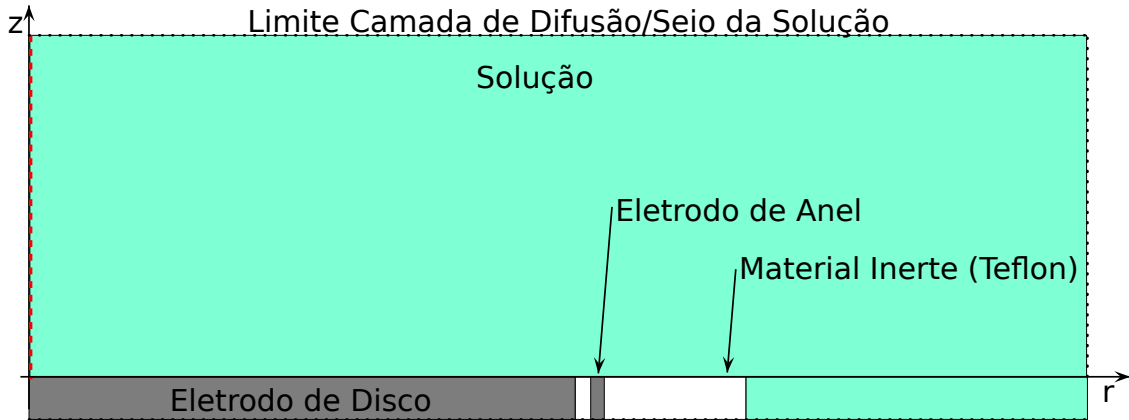


FIGURA 4.2: Representação do domínio bidimensional.

solução tomada para garantir abrangência a toda mudança que possa ocorrer em concentração. É importante resaltar que devido a simetria do sistema, apenas metade do eletrodo precisa ser simulada, isto é, o extremo esquerdo da figura abaixo representa o centro do eletrodo de disco.

### 4.2.3 Corrente

Para um caso bidimensional, a corrente elétrica depende da soma das contribuições do fluxo de espécies produzido e/ou consumido em todo o eletrodo, logo precisa-se integrar o fluxo sobre toda a superfície do eletrodo, isto é:

$$i_{H_3O^+} = 2\pi nFAD_{H_3O^+} \int_0^{r_e} r (\vec{v} \cdot \nabla [H_3O^+](r, z, t))_{z=0} dr \quad (4.54)$$

O estudo desses modelos se deu pela imposição de diferentes perturbações elétricas e, consequentemente, o acompanhamento das respostas exibidas.

## 4.3 Tipos de Perturbação

Diferente tipos de perturbação foram estudadas no desenvolvimento deste trabalho. São elas as perturbações potencioestática, galvanostática, voltamétrica. Os fundamentos de cada uma delas é descrito a seguir.

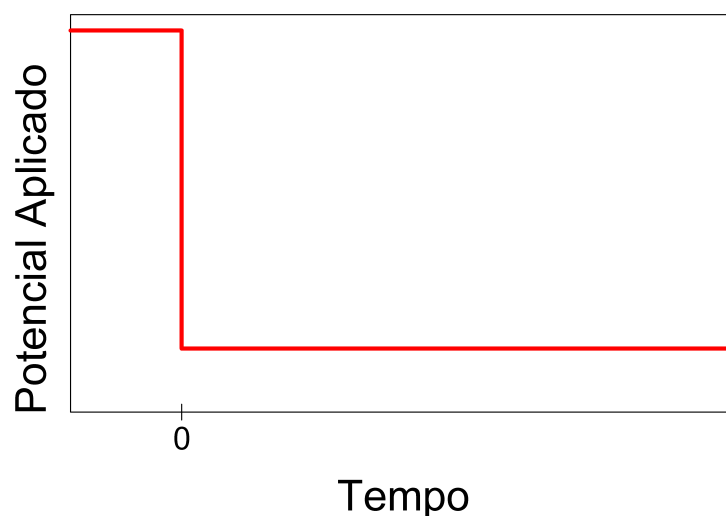


FIGURA 4.3: Ilustração do caso potencioestático: o potencial aplicado é mantido fixo ao longo do tempo.

### 4.3.1 Potencioestático

Neste modo, a perturbação consiste em submeter o sistema a um potencial fixo (conforme mostrado na Figura 4.3 na página 36). Pode-se expressar esta condição matematicamente como:

$$\phi_{ap} = fE_{aplicado} \quad (4.55)$$

Na qual,  $E_{aplicado}$  é o potencial adimensional e  $\phi_{ap}$  é o correspondente adimensional.

Como resposta obtemos a corrente elétrica resultante dos processos de transferência de carga. É importante notar que, de acordo com a literatura, espera-se que a corrente elétrica seja mais intensa no início atingindo, rapidamente, um máximo e em seguida decaído, lentamente, até um valor aproximadamente constante que corresponde ao estado estacionário assumido pelo sistema para contrabalançar a perturbação imposta.

### 4.3.2 Varredura Linear de Potencial

Os diferentes experimentos computacionais aqui descritos foram avaliados também pela simulação da técnica de voltametria linear (Figura 4.4 na página 37). A expressão que descreve a varredura linear de potencial é:

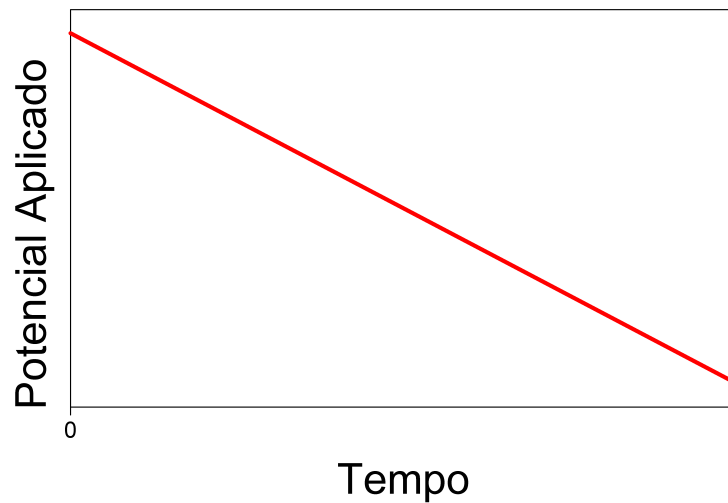


FIGURA 4.4: Ilustração do caso voltamétrico: o potencial é aplicado em rampa linear.

$$E_{aplicado} = E_0 - vt \quad (4.56)$$

Adimensionalizando-a de acordo com as escalas de adimensionalização descritas acima:

$$\phi_{ap} = fE_{aplicado} \quad \phi_0 = fE_0 \quad (4.57)$$

$$\frac{\phi_{ap}}{f} = \frac{\phi_0}{f} - v\tau t_{total} \quad (4.58)$$

Pode-se, então, definir a velocidade de varredura adimensional:

$$\hat{v} = v\tau t_{total} \quad (4.59)$$

Com isso temos uma expressão para a varredura de potencial em termos de variáveis adimensionais:

$$\phi_{ap} = \phi_0 - \hat{v}\tau \quad (4.60)$$

### 4.3.3 Galvanostático

No modo galvanostático, impõe-se uma corrente constante ao sistema (Figura 4.5 na página 39), porém parte dessa corrente será faradaica, ou seja, é devida aos processos redox do eletrodo, a outra parte é a corrente capacitiva e está relacionada ao processo de carregamento da dupla camada. Com isso, diferente da perturbação voltamétrica, na galvanostática deve-se considerar o cálculo da corrente capacitiva, entretanto, para isso é necessário resolver a seguinte equação diferencial:

$$C_{dl} = \frac{dq}{dE_{aplicado}} \quad (4.61)$$

Para o presente caso, é melhor expressar a equação diferencial acima como segue:

$$C_{dl} \frac{dE_{aplicado}}{dt} = \frac{dq}{dt} = j_{cap} = j_{total} - j_F \quad (4.62)$$

Fazendo uso das definições de adimensionalização da Tabela 4.1 na página 27 chega-se à seguinte equação em termos de variáveis adimensionais:

$$\hat{C}_{dl} \frac{d\phi_{ap}}{d\tau} = \chi_{total} - \chi_F \quad (4.63)$$

Na qual a constante adimensional  $\hat{C}_{dl}$  é definida como  $\frac{C_{dl}RT\delta}{n^2F^2D_{H_3O^+}At_{total} \text{antilog}(-pH)}$ . O termo  $\chi_F$  compreende todos os gradientes (normais ao eletrodo) de espécies que sofrem reação eletroquímica na superfície eletroativa, enquanto que  $\chi_{total}$  é o valor de corrente fixado no experimento.

## 4.4 Materiais e Métodos

Neste trabalho, os conjuntos de equações foram resolvidos no software COMSOL Multiphysics na versão 4.0a em ambiente GNU Linux Ubuntu 10.04 LTS. O COMSOL foi escolhido por possuir as seguintes características:



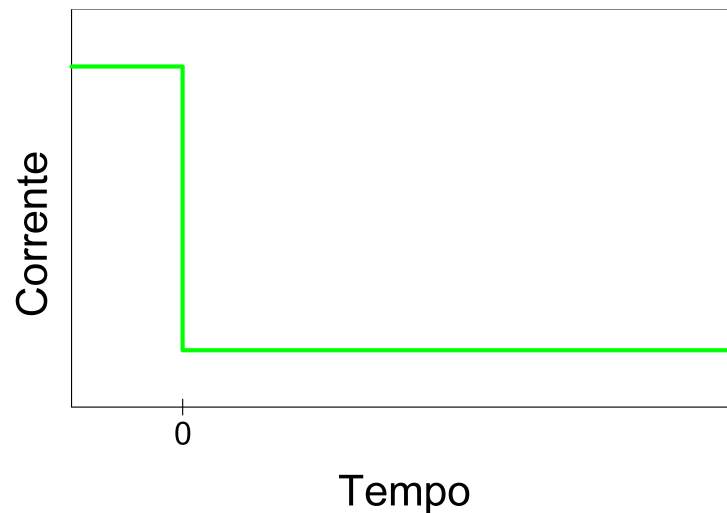


FIGURA 4.5: Ilustração do caso galvanostático: a corrente é mantida fixa ao longo do tempo.

- Uma interface gráfica amigável (mostrada na Figura 4.6 na página 40 ) que facilita a implementação das equações.
- Algoritmos de elementos finitos otimizados, organizados em módulos especializados na solução de determinadas classes de equações.
- Funções de pós-processamento as quais, na versão utilizada são ainda precárias, mas, por outro lado, úteis para o manuseio, exportação e apresentação dos dados obtidos após a realização das simulações.

Para realizar as simulações foi usado um computador com processador core i7 970 de 3,2 GHz e 24 Gb de memória RAM DDR3. Com isso o tempo para o cálculo de um caso unidimensional foi cerca de 5 minutos, enquanto que para os casos bidimensionais foi em torno de duas horas, dependendo das escolhas para a tolerância de variações abruptas no tempo e dos parâmetros que definiam a construção da malha de elementos finitos.

Posteriormente, o tratamento dos dados foi realizado com o emprego de rotinas escritas no software Matlab 2010b. Os gráficos foram constituídos no software livre SciDAVis (*Scientific Data Analysis and Visualization*).

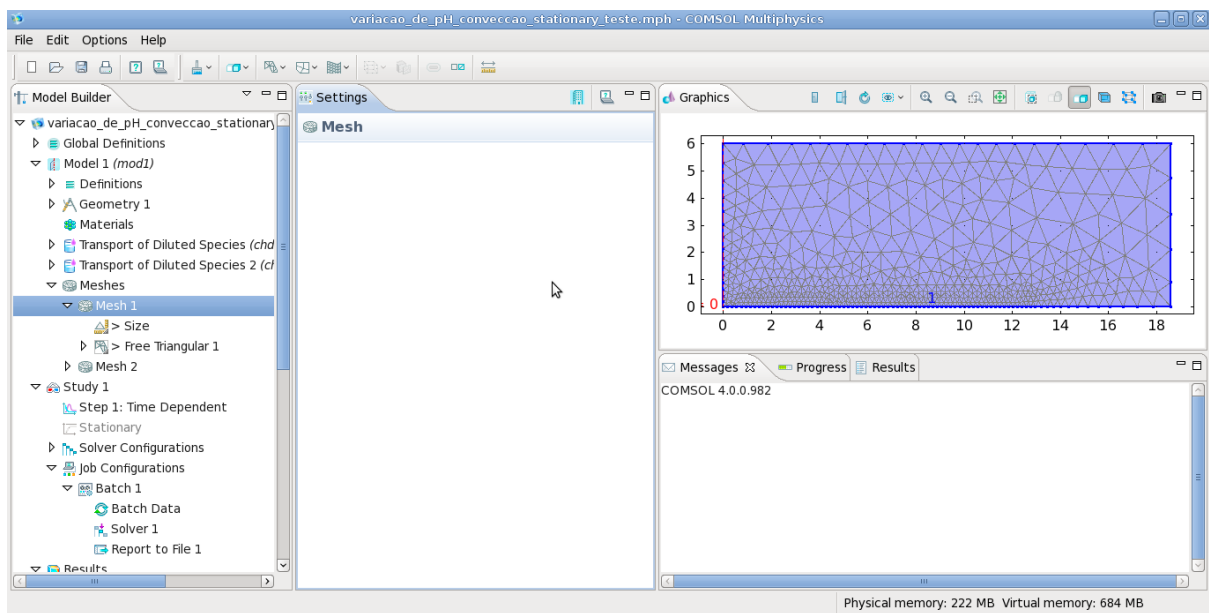


FIGURA 4.6: Interface gráfica do COMSOL Multiphysics versão 4.0a.

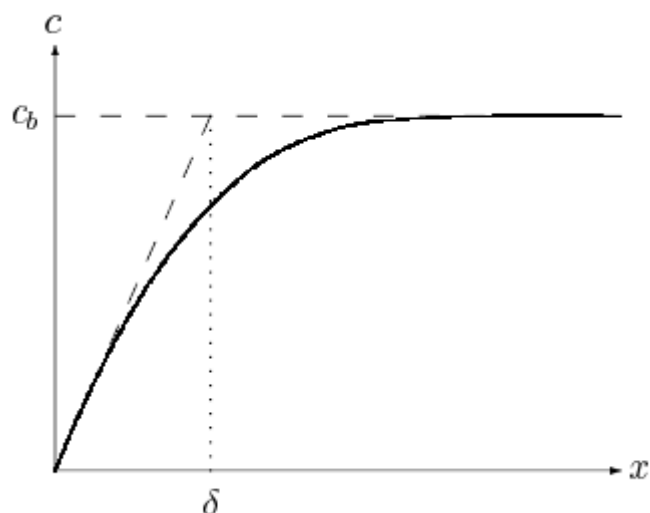
## **5 – RESULTADOS**

*“Para encontrar a resposta certa, é  
preciso primeiro fazer a pergunta certa.”*

---

Tobin Webster

Neste capítulo é demonstrada a estratégia de refinamento para a escolha de um malha razoável de modo a obter de resultados satisfatórios. Na sequência, são apresentados os resultados obtidos pelas simulações dos modelos baseados nos mecanismos de Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský em geometrias unidimensionais. Por fim, são estudadas as variações de pH interfacial em duas geometrias de eletrodo de grande interesse na eletroquímica: o eletrodo de disco-anel e o microeletrodo.

FIGURA 5.1: Perfil de concentração ao longo do eixo  $x$  (1).

## 5.1 Escolha da Malha

A malha mais precisa é aquela com elementos infinitesimais. Porém, isto aumentaria em muito o custo computacional. Para conciliar a qualidade dos resultados da simulação com o custo computacional, controlou-se o tamanho dos elementos na superfície do eletrodo e estabelece-se uma ou mais taxas segundo as quais os elementos devem aumentar de tamanho até atingirem um valor máximo, também definido pelo usuário. Isso pode ser justificado através do perfil de concentração representado na Figura 5.1, em que a maior parte da mudança em concentração ocorre na região mais próxima ao eletrodo.

Para ilustrar a estratégia usada, resolveu-se um problema de voltametria cíclica para um par redox reversível em malhas com sucessivos refinamentos. A Figura 5.2 na página 43 mostra as voltametrias obtidas, sendo que com o aumento do número de elementos o perfil voltamétrico esperado tende a se consolidar. Na literatura, é previsto que o valor de aproximadamente  $58mV$  para a diferença entre o potencial de pico anódico e o catódico (50). Por esta razão, foi realizada uma análise da variação dessa diferença com o número de elementos da malha.

Como pode ser visto na Figura 5.3 na página 44, com o procedimento utilizado o valor da diferença entre os potenciais de pico chegou  $59,05mV$  o que está bem próximo do valor experimental. Por outro lado, como pode ser observado na mesma Figura 5.3 na página 44, o

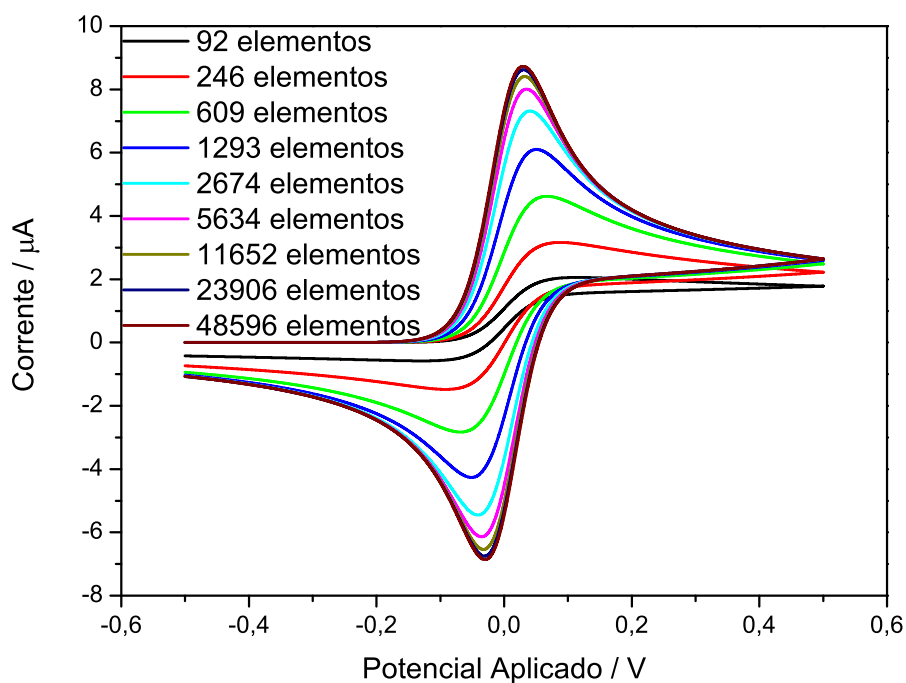


FIGURA 5.2: Voltametrias cíclicas de um par redox simuladas em malhas com diferentes números de elementos. Usou-se velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  até  $+0,5 \text{ V}$ ,  $[R]_{bulk} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $[O]_{bulk} = 0 \text{ mol L}^{-1}$ . Para este caso  $\hat{v} = 38,92$ .

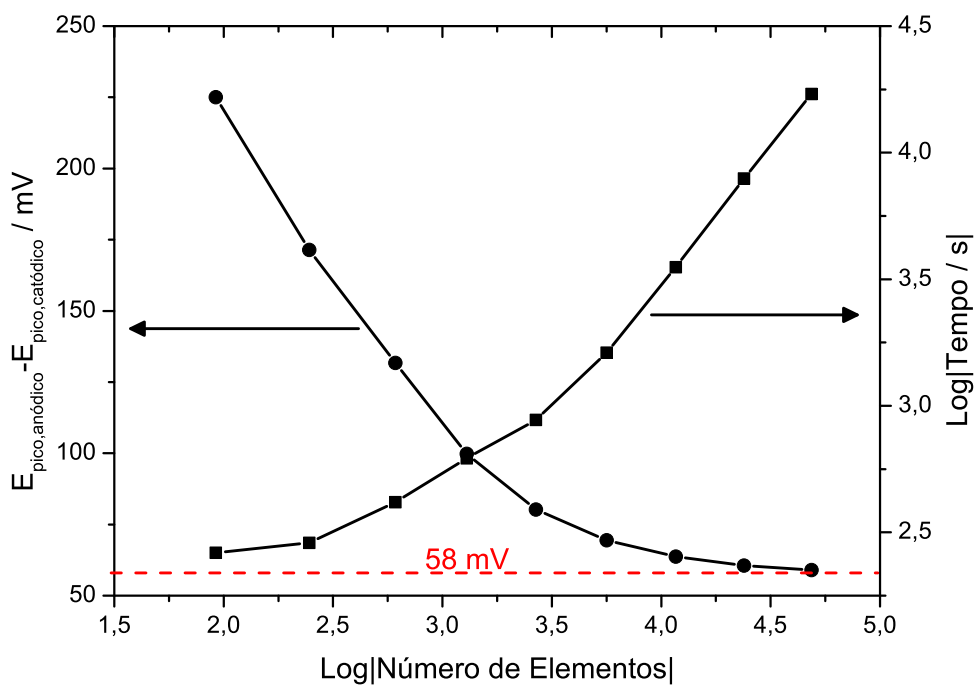


FIGURA 5.3: Convergência do valor da diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico ( $\Delta E_{\text{pico}}$ ) e tempo computacional exigido para os cálculos a medida em que se aumentam o número de elementos na malha.

tempo computacional cresce consideravelmente e, concluímos, que não valia a pena aumentar o número de elementos da malha.

## 5.2 Modelo Unidimensional (1D)

Os mecanismos de Volmer-Tafel e de Volmer-Heyrovský são propostas diferentes para um mesmo processo. Porém, cada um deles é válido em condições experimentais distintas (19, 20).

No modelo 1D foram usadas perturbações de corrente constante e varredura linear de potencial. Nestas simulações alguns parâmetros foram mantidos fixos, pois foram deduzidos a partir de dados encontrados (51) e estão ilustrados na Tabela 5.1 na página 45.

TABELA 5.1: Parâmetros adimensionais fixados nas simulações unidimensionais

Parâmetro	Valor	Descrição
$\hat{D}_{H_3O^+}$	1	Coefficiente de Difusão adimensional de $H_3O^+$
$\hat{D}_{OH^-}$	0,5663	Coefficiente de Difusão adimensional de $OH^-$
$\phi_1$	6,7	Potencial formal adimensional da etapa (2.1)
$\phi_2$	-15,5	Potencial formal adimensional da etapa (2.2)
$\phi_3$	0	Potencial formal adimensional da etapa (2.3)
$\phi_4$	-32	Potencial formal adimensional da etapa (2.4)
$k_{w,f,ad}$	$4,333 \cdot 10^3$	Constante adimensional de velocidade de recombinação entre $H_3O^+$ e $OH^-$
$k_{w,b,ad}$	$4,2 \cdot 10^7$	Constante adimensional de velocidade de ionização da água
$C_{H_3O^+}$	1	Concentração adimensional de $H_3O^+$ no seio da solução
$C_{OH^-}$	$\frac{k_{w,f,ad}}{k_{w,b,ad}}$	Concentração adimensional de $OH^-$ no seio da solução
$\Gamma_{ad,max}$	$1,882 \cdot 10^{-4}$	Concentração adimensional máxima do adsorbato (hidrogênio atômico)
$\alpha$	0,5	Coefficiente de transferência

Além dos parâmetros apresentados acima, também há outros que foram usados na simulação com valores definidos, os quais são mostrados na Tabela 5.2 na página 46. Nestes casos, os valores não estavam disponíveis na literatura os são condições experimentais escolhidas durante a realização das medidas. Os resultados obtidos estão descritos nas seções seguintes.

TABELA 5.2: Parâmetros escolhidos nas simulações unidimensionais

Parâmetro	Valor	Descrição
$\hat{v}$	55	Velocidade de varredura adimensional
$\phi_0$	20	Potencial adimensional inicial
$k_{1f,ad}$	0,3	Constante adimensional de velocidade da etapa (2.1) direta
$k_{1b,ad}$	0,015	Constante adimensional de velocidade da etapa (2.1) inversa
$k_{2f,ad}$	0,03	Constante adimensional de velocidade da etapa (2.2) direta
$k_{2b,ad}$	0,015	Constante adimensional de velocidade da etapa (2.2) inversa
$k_{3,ad}$	0,1	Constante adimensional de velocidade da etapa (2.3) direta
$k_{4,ad}$	0,1	Constante adimensional de velocidade da etapa (2.4) direta
$k_{5,ad}$	$10^7$	Constante adimensional de velocidade da etapa (2.5) direta

### 5.2.1 Modelo de Volmer-Tafel

A Figura 5.4 na página 47 mostra os resultados obtidos de uma simulação da voltametria linear utilizando diferentes valores de constantes de recombinação dos hidrogênio atômicos adsorvidos e a Figura 5.5 na página 48 ilustra as variações de pH interfacial nas mesmas condições de contorno.

A partir da Figura 5.5 na página 48, observa-se que para valores de  $\phi_{ap}$  maiores que  $-5$ , enquanto o transporte de massa predomina, e portanto a transferência de carga é pequena, íons  $H_3O^+$  repõe o consumo ocorrido na superfície do eletrodo e o pH não varia.

Como esperado para o mecanismo de Volmer-Tafel, o sistema tende a ter uma corrente limite devido ao recobrimento total do eletrodo. O valor desta corrente limite depende da constante de recombinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos. Além disso, ao se explorar o efeito do valor da constante de recombinação entre os hidrogênios adsorvidos, observa-se na Figura 5.5 na página 48 que mesmo para valores elevados, a maior variação de pH interfacial calculada é de cerca de 0,14 unidades. Como se verá adiante, em outras condições de contorno, variações de pH maiores são obtidas. Este resultado é esperado uma vez que, a constante  $k_{5,ad}$



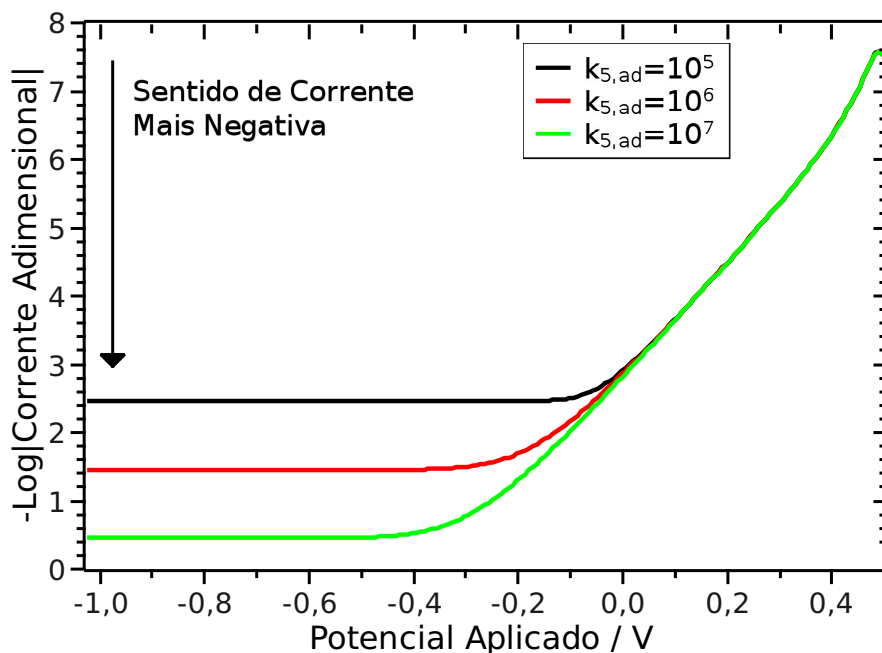


FIGURA 5.4: Voltametrias realizadas em sistemas simulados baseado no mecanismo de Volmer-Tafel a diferentes valores de  $k_{5,ad}$ , com  $\hat{v} = 55$  e  $C_{H_3O^+} = 1$ .

aumenta, a taxa de recombinação do hidrogênio aumenta e o tempo de residência do  $H_2$  sobre a superfície diminuí. Como consequência, a corrente limite é maior, o que pode ser visualizado na Figura 5.4 na página 47 e a variação de pH (Figura 5.5 na página 48) é maior do que nos outros casos analisados.

O uso de valores maiores que  $10^7$  para  $k_{5,ad}$  tornaram a simulação instável, pois para resolver o conjunto de equações, o software teve de tomar valores cada vez menores de passo no tempo. Internamente, o software define um passo de tempo mínimo para permitir a continuidade do cálculo, quando este limite é atingido o software encerra o cálculo. Quando este artefato computacional ocorre dizemos que o cálculo não convergiu.

Os experimentos galvanostáticos equivalentes são apresentados na Figura 5.6 na página 48. Logo após o instante inicial, em que ocorre o carregamento da dupla camada, o potencial assume um valor aproximadamente constante, o que indica que não há consumo considerável da espécie eletroativa. Esta condição se estende até o final do experimento. Como consequência, ilustrado na Figura 5.7 na página 49, a variação de pH é mais intensa no início, assumindo um perfil quase linear após um certo período de tempo. Além disso, a inclinação é dependente do

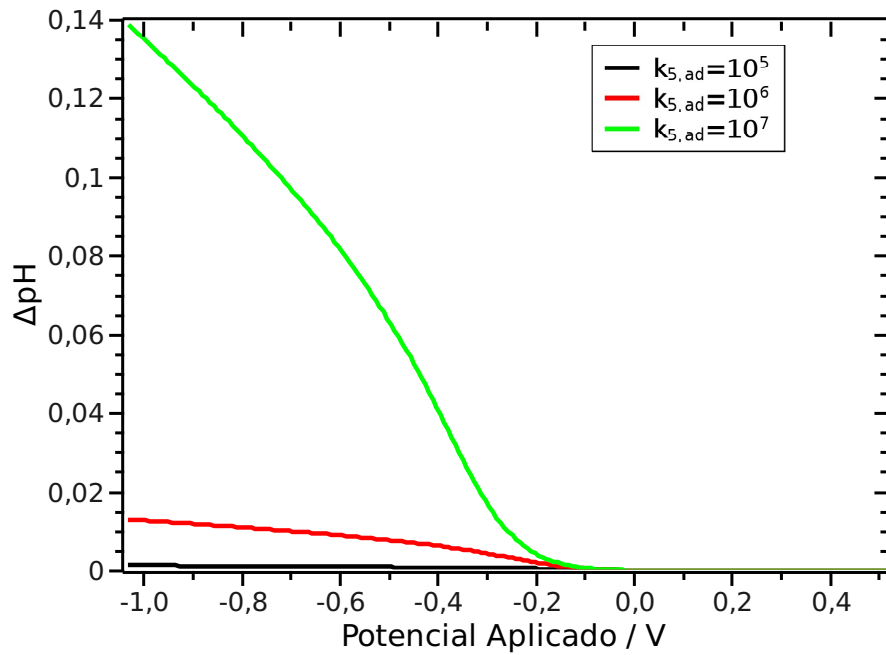


FIGURA 5.5: Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de  $k_{5,ad}$ , com  $\hat{v} = 55$  e  $C_{H_3O^+} = 1$ .

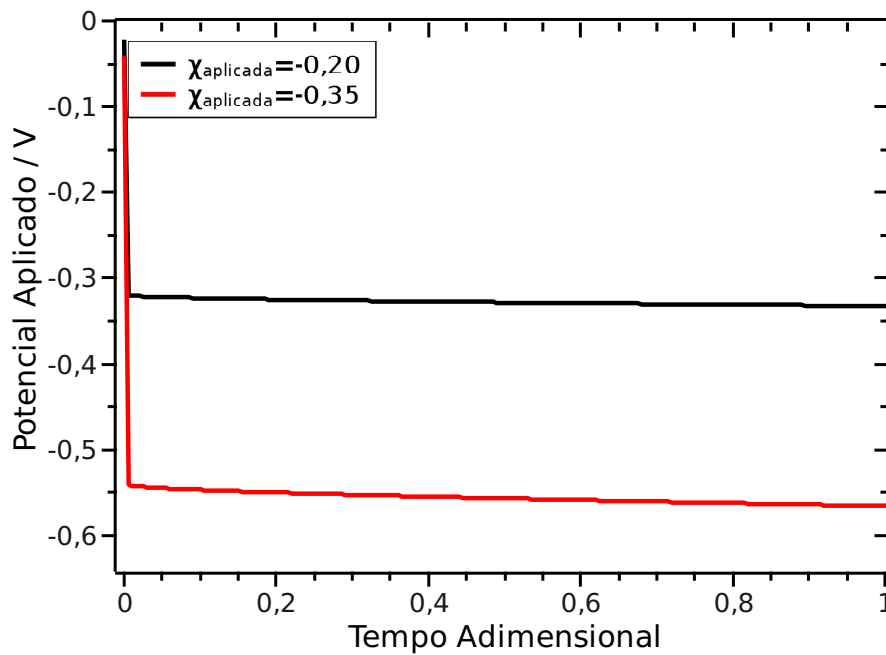


FIGURA 5.6: Potenciometria realizada quando o modelo de Volmer-Tafel foi submetido a diferentes valores de corrente adimensional constante ( $\chi_{aplicada}$ ) quando  $k_{5,ad} = 10^7$ .

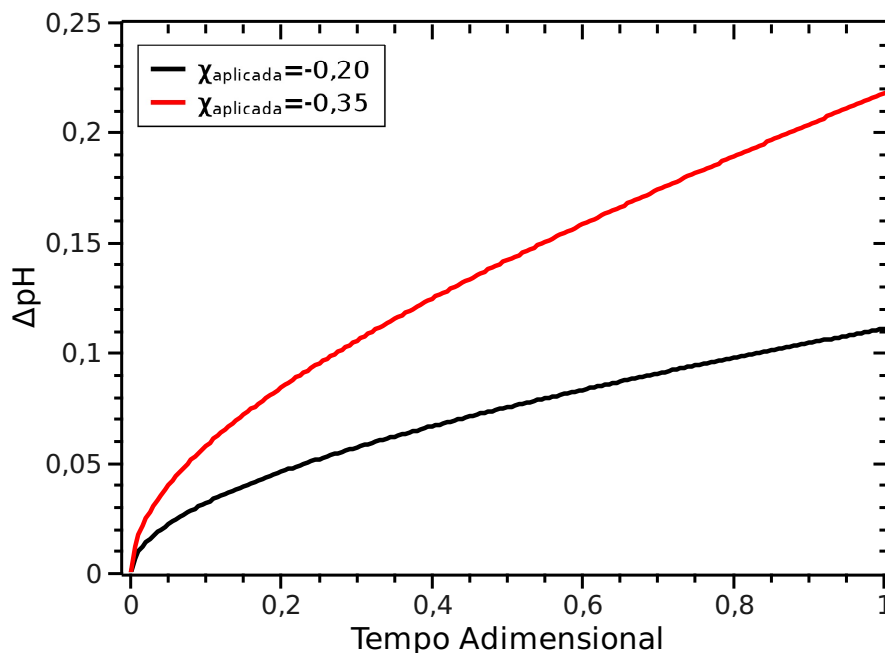


FIGURA 5.7: Variação de pH interfacial ocorrida quando o sistema simulado foi submetido a diferentes valores de corrente constante, neste caso  $C_{H_3O^+} = 1$ .

valor da corrente aplicada. Neste caso, não foi realizado nenhum estudo adicional sobre o efeito da variação do valor de  $k_{5,ad}$  nas características do sistema.

Ao se construir o gráfico da variação de pH pela raiz quadrada do tempo adimensional (mostrado na Figura 5.8 na página 50), obtém-se comportamentos próximos da linearidade. Desta forma, para um  $\chi_{aplicada} = -0,20$  a equação ajustada é  $\Delta pH = 0,114\sqrt{\tau}$  ( $R^2 = 0,999$ ) e quando  $\chi_{aplicada} = -0,35$  a equação ajustada é  $\Delta pH = 0,228\sqrt{\tau}$  ( $R^2 = 0,996$ ). Observa-se que o decremento de 0,15 em  $\chi_{aplicada}$  fez com que a inclinação duplicasse. Não há como estabelecermos uma relação matemática entre a corrente adimensional aplicada e a inclinação, mas fica evidente que a taxa de variação de pH é proporcional ao módulo da corrente adimensional aplicada.

### 5.2.2 Modelo de Volmer-Heyrovský

Nesta seção, são apresentados o efeito de algumas das constantes associadas ao mecanismo de RDH quando o modelo de Volmer-Heyrovský descreve o comportamento do sistema. Segundo Bockris (13) e Saraby-Reintjes (19, 20), este modelo descreve adequadamente a RDH

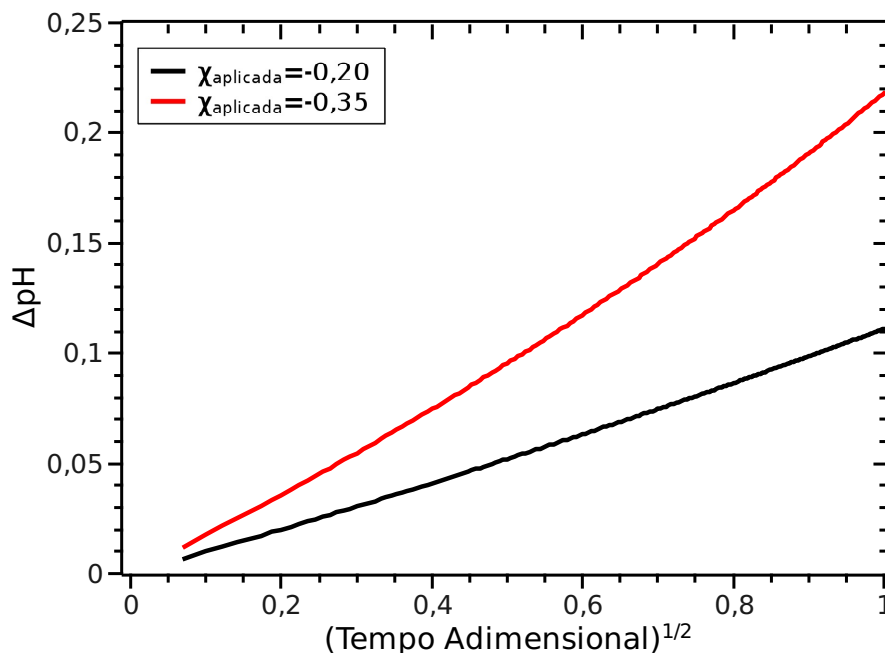


FIGURA 5.8: Variação de pH interfacial em função da raiz quadrada do tempo adimensional, ocorrida quando o sistema simulado foi submetido a diferentes valores de corrente constante, neste caso  $C_{H_3O^+} = 1$ .

quando a energia de adsorção é baixa. A Figura 5.9 na página 51 apresenta o comportamento da corrente durante um experimento voltamétrico. Nesta figura, é avaliado o efeito da variação de  $k_{3,ad}$ , isto é, a constante de reação entre o  $H_{ads}$  com um  $H_3O^+$  na região da dupla camada. Esta constante está associada a etapa 2.3 descrita no Capítulo 2. Como foi dito naquela ocasião, o valor desta constante depende das características da superfície e, portanto, o seu valor depende da composição da mesma. Desta forma, no presente trabalho, o nosso objetivo é verificar o efeito da variação de  $k_{3,ad}$  sobre a RDH o que é equivalente a trocar o material do eletrodo. Na Figura 5.10 na página 52 está apresentada a variação de pH correspondente. Com pode ser visto na Figura 5.9 na página 51, a variação de  $k_{3,ad}$  em uma ordem de magnitude não leva a nenhuma mudança no valor da corrente de pico o que significa que este parâmetro não depende daquela constante. Tal comportamento é o esperado nestas condições de contorno. Por outro lado, o valor do potencial de pico adimensional muda significativamente, uma vez que o aumento na constante  $k_{3,ad}$  faz com que a transferência de carga seja mais rápida consumindo mais vigorosamente os íons  $H_3O^+$  na superfície do eletrodo, levando a antecipação da limitação por transporte de massa e conseqüentemente antecipando o aparecimento do pico.

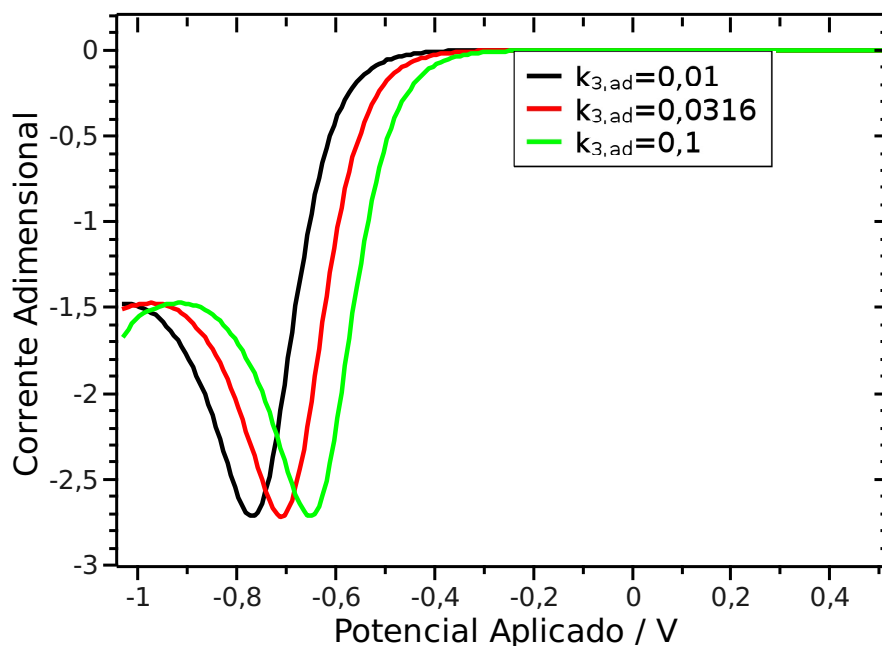


FIGURA 5.9: Voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de  $k_{3,ad}$ , com  $v_{ad} = 55$  e  $C_{H_3O^+} = 1$ .

Este comportamento também é esperado uma vez que  $k_{3,ad}$  está relacionado com a velocidade de consumo das espécies envolvidas na reação. Pode ser ainda observada na Figura 5.10 na página 52 uma mudança sutil na inclinação da curva que ocorre na região de pico de corrente. Tal mudança pode estar relacionada a limitação do transporte de massa durante o experimento. Além disso, chama ainda a atenção o fato do pH continuar aumentando de forma significativa mesmo quando a corrente diminui. Uma possível explicação para tal fato pode ser uma substituição gradativa do  $H^+$  pela  $H_2O$  na RDH o que, devido a concentração constante de moléculas do solvente na interface, não é limitada pelo transporte de massa. Tal substituição se completa na parte final das curvas ilustradas na Figura 5.9 na página 51 quando a corrente adimensional volta a ficar mais negativa após o pico de corrente e fica evidente quando são apresentadas as curvas das contribuições individuais do  $H^+$  e da  $H_2O$  ilustradas na Figura 5.11 na página 52.

Finalmente, quando a Figura 5.11 na página 52 é apresentada na sua forma logaritma (Figura 5.12 na página 53) fica claro inclusive que um ombro ocorre no início da RDH em potenciais de aproximadamente  $-6$  o que poderia estar relacionada com o recobrimento máximo de uma camada de  $H_{ads}$ .

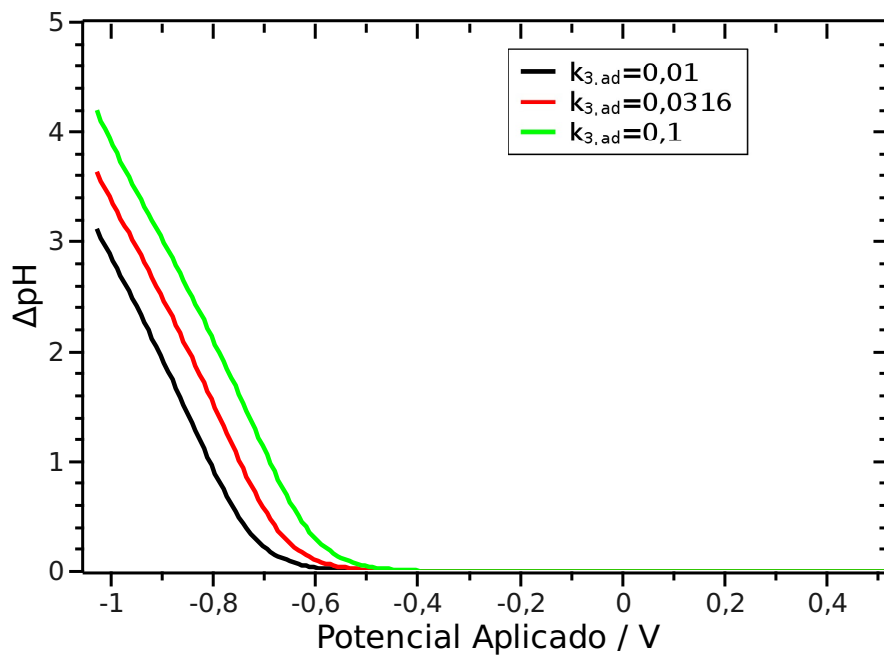


FIGURA 5.10: Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de  $k_{3,ad}$ , com  $C_{H_3O^+} = 1$ .

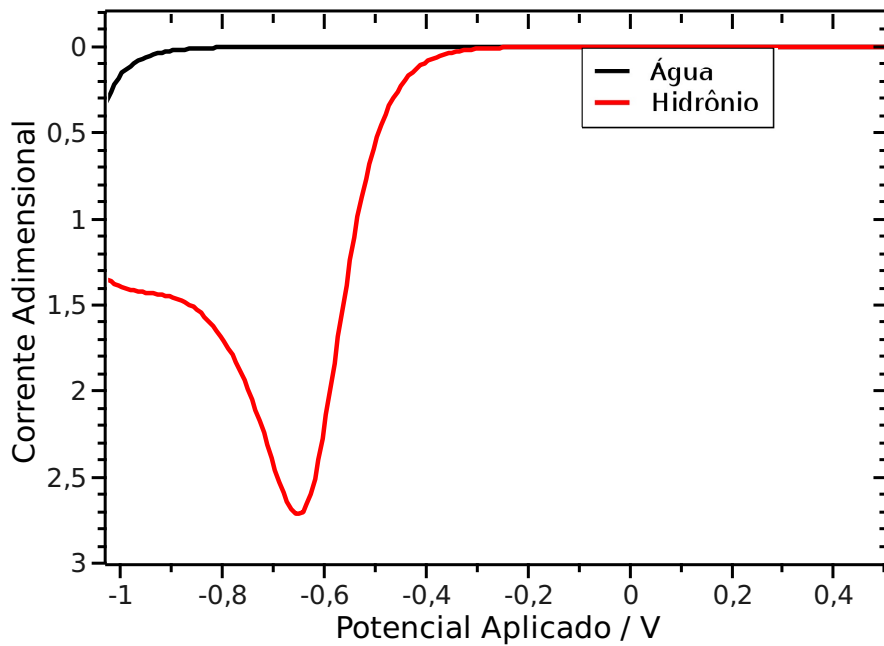


FIGURA 5.11: Componentes de corrente devidas a redução da água e dos íons hidrônio para  $k_{3,ad} = 0,1$  durante a simulação de uma voltametria com  $\hat{v} = 55$  e  $k_{3,ad} = 0,1$ .

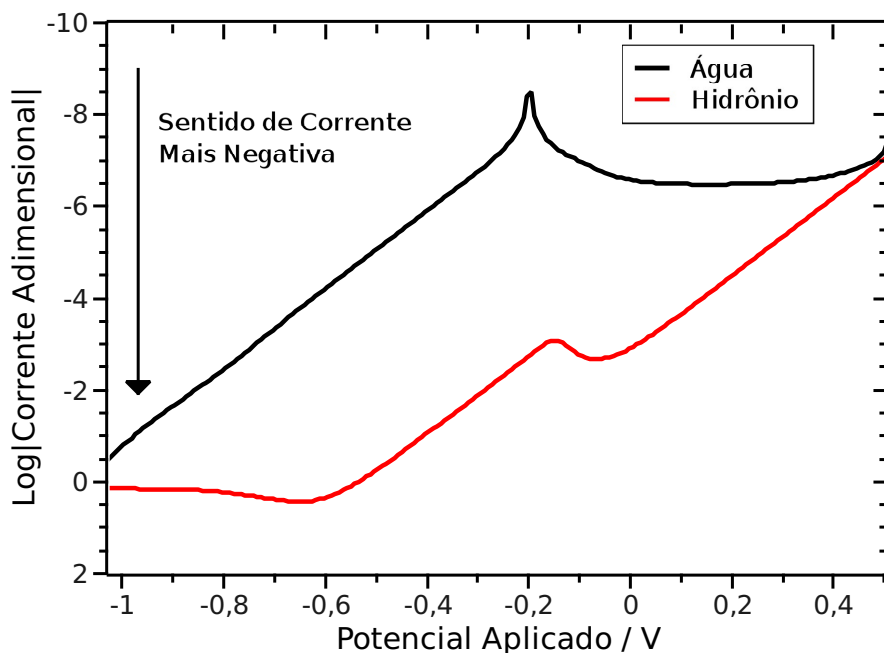


FIGURA 5.12: Componentes de corrente devidas a redução da água e dos íons hidrônio, em escala logarítmica, para  $k_{3,ad} = 0,1$  durante a simulação de uma voltametria com  $\hat{v} = 55$  e  $k_{3,ad} = 0,1$ .

No caso galvanostático onde foi aplicada a corrente adimensional ( $\chi_{aplicado}$ ) de  $-0,35$  observa-se que o potencial decai linear e lentamente indicando que a reação causa a diminuição na concentração dos íons hidrônio da interface. Quando a corrente adimensional aplicada é de  $-0,88$ , esse efeito é acentuado causando mesmo um curvamento do potencial no sentido de atingir valores mais negativos. Uma possível explicação para este efeito é uma mudança da espécie eletroativa de  $H^+$  para  $H_2O$ . É importante frisar que, neste caso, tão pouco foi feito um estudo da variação do valor de  $k_{3,ad}$ .

### 5.2.3 Efeito do pH do seio da solução sobre a RDH

Para se realizar um estudo voltamétrico em pHs diferentes, as constantes adimensionais que dependem do pH do seio da solução tiveram de ser recalculadas segundo as definições da Tabela 4.2 na página 28. Deste modo, os parâmetros que contem a informação do pH do seio da solução tem seus valores apresentados na Tabela 5.3 na página 55 e os demais, que não estão apresentados nesta Tabela, possuem os mesmos valores dados na Tabela 5.2 na página 46.

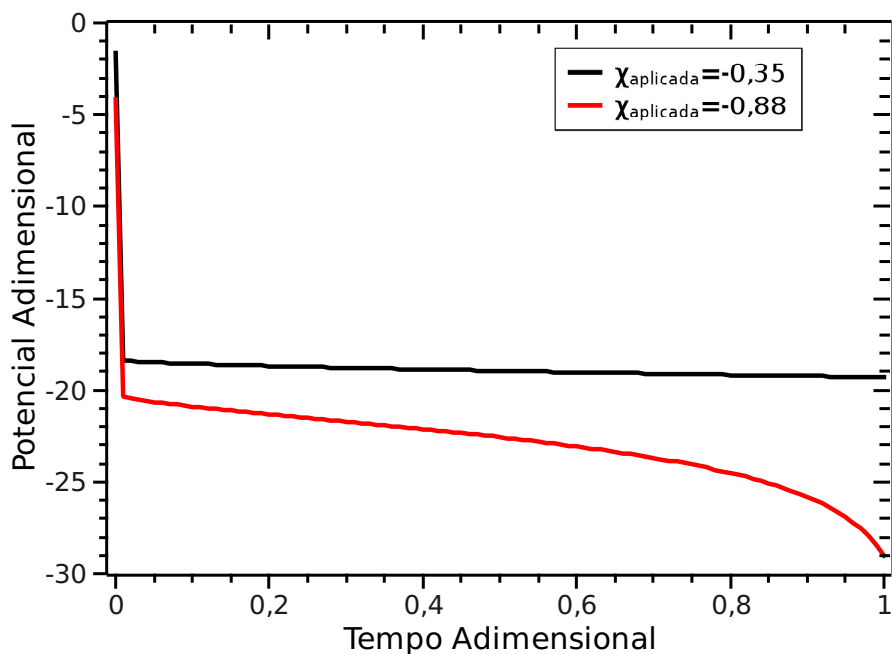


FIGURA 5.13: Potenciometria realizada quando o modelo baseado na descrição Volmer-Heyrovský para a RDH foi submetido a diferentes valores de corrente adimensional constante ( $\chi_{aplicada}$ ) para  $k_{3,ad} = 0,1$ .

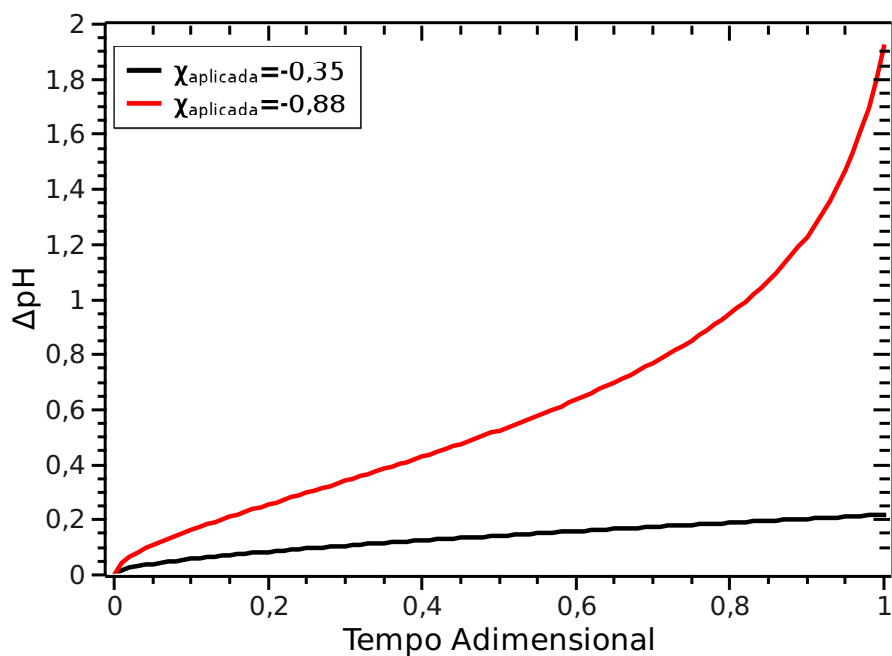


FIGURA 5.14: Variação de pH interfacial ocorrida durante a potenciometria ilustrada na Figura 5.13 na página 54 para um modelo baseado na descrição de Volmer-Heyrovský para a RDH, neste caso  $k_{3,ad} = 0,1$  e  $C_{H_3O^+} = 1$ .



TABELA 5.3: Constantes adimensionais usadas na simulação para comparação do comportamento voltamétrico em dois pHs diferentes

Parâmetros	$pH_1$	$pH_2 = pH_1 + 1$
$k_{w,f,ad}$	$4,333 \cdot 10^3$	$4,333 \cdot 10^4$
$k_{w,b,ad}$	$4,2 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^6$
$k_{1f,ad}$	0,3	0,03
$k_{2b,ad}$	0,015	0,0015
$k_{3,ad}$	0,1	0,01
$k_{5,ad}$	$10^7$	$10^6$
$\Gamma_{ad}$	$1,882 \cdot 10^{-4}$	$1,882 \cdot 10^{-3}$

De acordo com a definição de corrente adimensional dada na Tabela 4.1 na página 27, ela aumenta com o pH. Por isso, em ambos os modelos baseados nos mecanismos de Volmer-Tafel (Figura Figura 5.15 na página 56) e de Volmer-Heyrovský (Figura Figura 5.17 na página 57), a corrente adimensional apresenta valores superiores em pHs do seio da solução maiores.

Como pode ser vistos nas Figuras, os dois modelos respondem de maneira diferente ao mesmo tipo de mudança, neste caso o pH do seio da solução. Para o mecanismo de Volmer-Tafel, o pH interfacial cresce muito mais rapidamente no caso em que o pH do seio foi incrementado em uma unidade (Figura 5.16 na página 56). Este fato pode ser explicado pela maior rapidez com que a etapa de recombinação entre os átomos de hidrogênio adsorvidos acontece. Já no modelo baseado no mecanismo de Volmer-Heyrovský (Figura 5.18 na página 57), conforme o pH se eleva, a corrente do processo de redução dos íons hidrônio diminui justamente em virtude da escassez dessa espécie na interface. Entretanto, a redução da água quase independe do pH do seio da solução. Com isso, ocorre maior variação de pH interfacial no caso em que o pH é menor. Este fato pode ser explicado uma vez que, além da redução da água, há uma contribuição maior da redução de íons hidrônio. A medida que o pH do seio da solução é elevado, a contribuição da concentração de íon hidrônio sobre a RDH torna-se menor e, portanto, o pH local apresenta um menor incremento.

Na análise dos dois modelos, procurou-se escolher os parâmetros que os tornassem comparáveis. Ambos os modelos mostraram variações no pH interfacial, porém foi para o mecanismo de Volmer-Heyrovský que esse efeito foi mais pronunciado. Isto deve-se a ausência da corrente

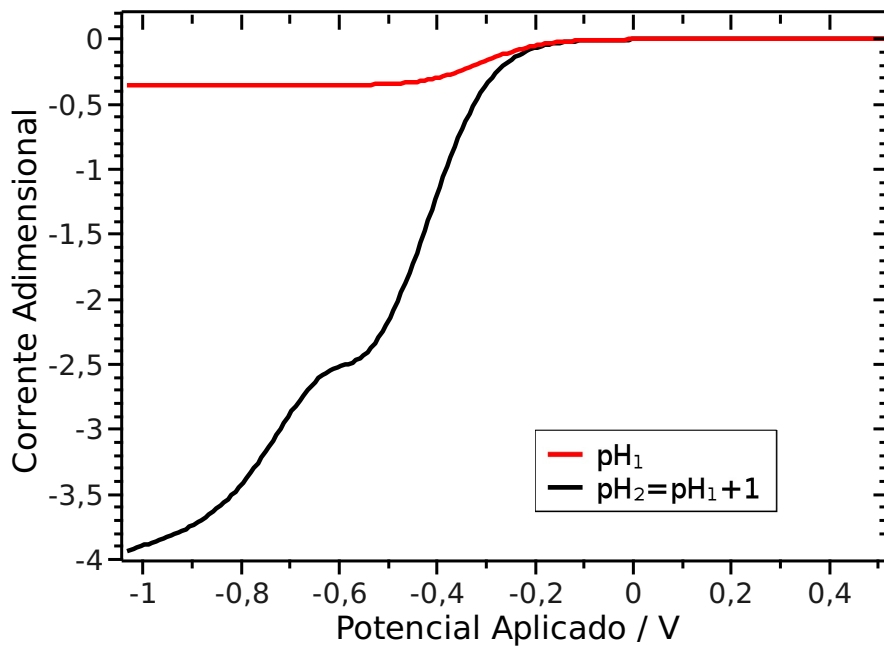


FIGURA 5.15: Voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de pH para o mecanismo de Volmer-Tafel, com  $\hat{\nu} = 55$ .

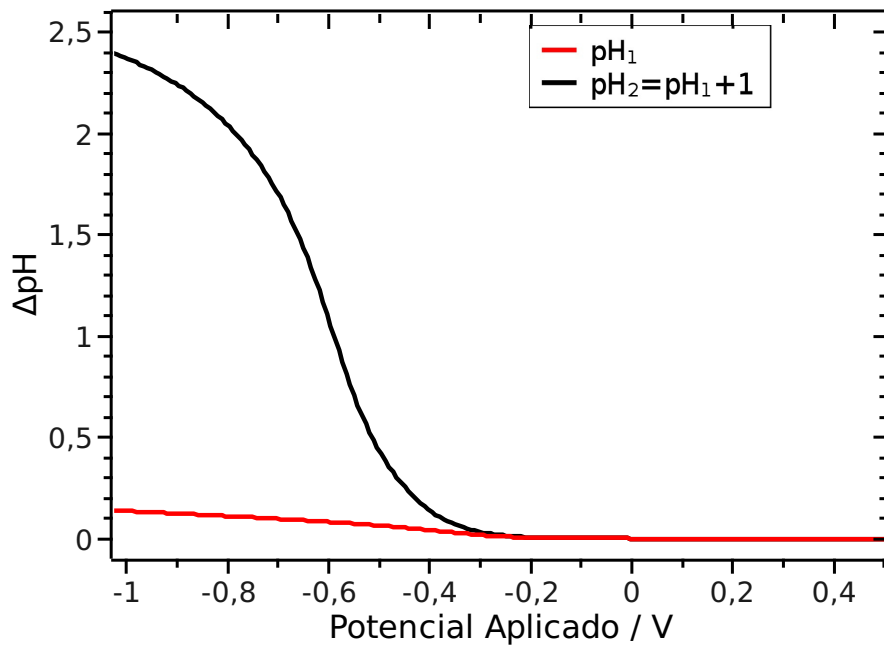


FIGURA 5.16: Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de pH assumindo o mecanismo de Volmer-Tafel.

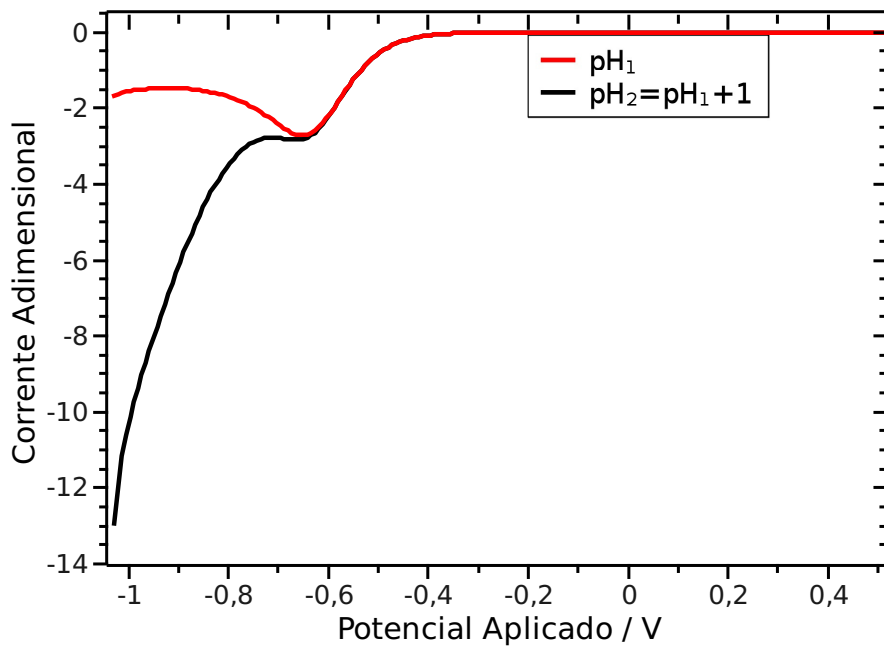


FIGURA 5.17: Voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de pH para o mecanismo de Volmer-Heyrovský.

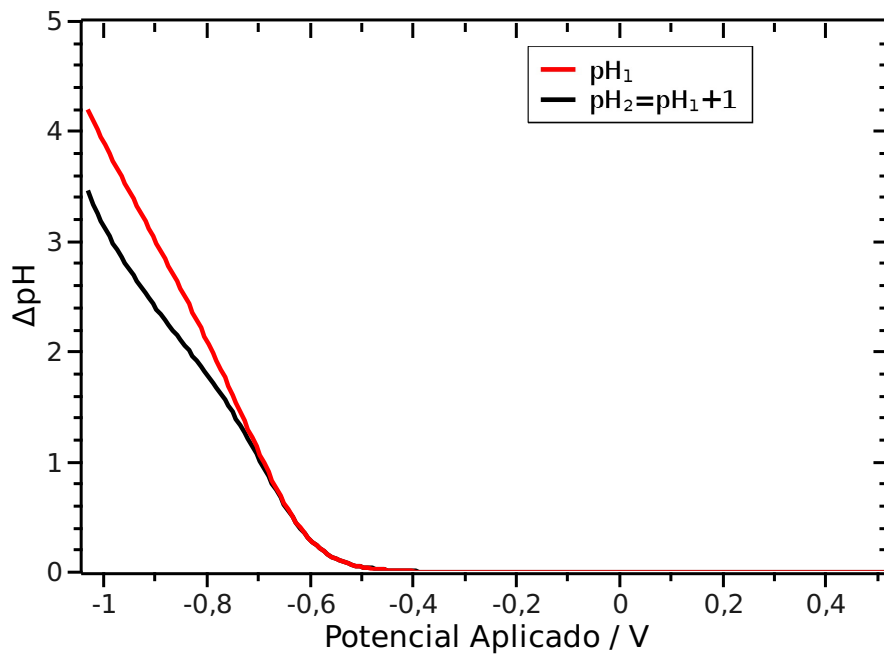


FIGURA 5.18: Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de pH assumindo o mecanismo de Volmer-Heyrovský.

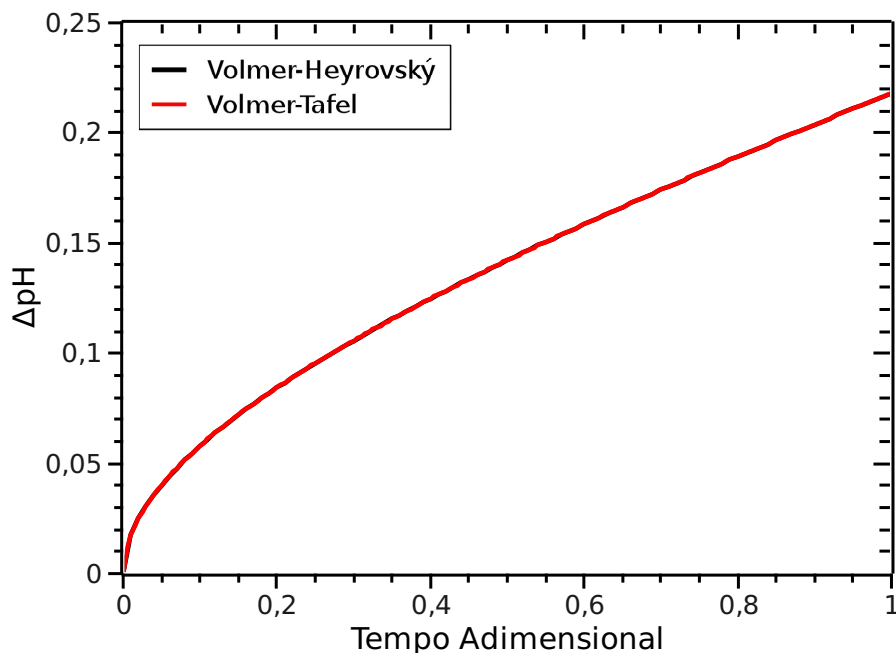


FIGURA 5.19: Comparação entre as variações de pH no eletrodo durante as potenciometrias com correntes adimensionais constantes de  $-0,35$  para os mecanismos de Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský.

limite neste caso, a qual, por outro lado, foi observada para o mecanismo de Volmer-Tafel. Neste último caso, a taxa de reação impede que o pH interfacial aumente.

No caso galvanostático, embora a variação de pH local tenha sido igual para ambos os modelos (Figura 5.19 na página 58) quando a corrente adimensional aplicada foi a mesma ( $-0,35$ ), o potencial necessário para manter essa taxa de reação teve de ser mais negativo para o caso de Volmer-Tafel (Figura 5.20 na página 59). Tal fato indica que mesmo realizando uma análise equivalente, este modelo possui um sobrepotencial mais catódico para a ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio.

O modelo de Volmer-Tafel tem sido amplamente empregado para descrever a RDH em superfícies com alto sobrepotencial de desprendimento de hidrogênio (13, 19, 20). Nestes casos, a RDH ocorre a potenciais mais catódicos e, portanto, é de se esperar que a variação de pH interfacial seja pequena.

Diante dos resultados obtidos, principalmente em relação às maiores variações de pH interfacial observadas no modelo de Volmer-Heyrovský, as análises seguintes serão realizadas tendo

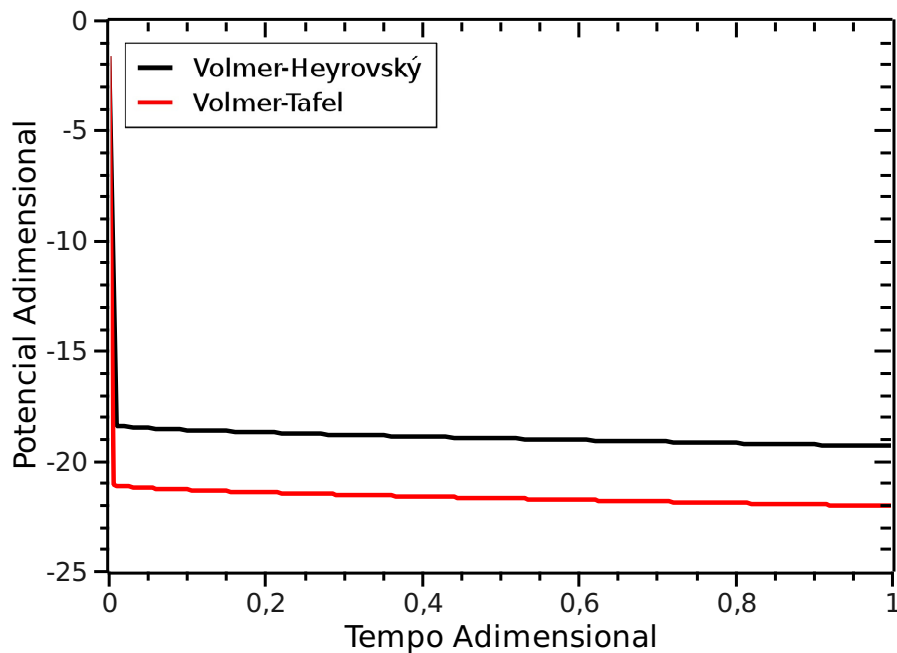


FIGURA 5.20: Comparação entre os potenciais adimensionais aplicados para se manter a corrente adimensional igual a  $-0,35$  para os mecanismos de Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský.

como base apenas este mecanismo.

#### 5.2.4 Mapeamento do Sistema: Planejamento Fatorial

Com o objetivo de estudar o efeito daquelas constantes relacionada à RDH cujos valores podem mudar, dependendo das condições experimentais, ou cujos valores não estão descritos na literatura, realizamos um estudo sistemático destas variáveis. Os modelos elaborados possuem muitos parâmetros, porém não se sabe como e quanto cada um contribui para o processo total. Por isso esteleceu-se uma metodologia de análise multivariada em que se estuda o efeito das constantes de velocidade na corrente de troca adimensional ( $i_{0,ad}$ ). Escolhemos como resposta  $i_{0,ad}$  uma vez que este é um parâmetro que pode ser obtido experimentalmente para verificar a validade do modelo obtido. Considerando que o seu número de parâmetros é expressivo, utilizamos um planejamento fatorial nesta parte do trabalho.

A fim de se obter uma superfície de resposta de  $i_{0,ad}$  em função dos valores das constantes de velocidade para as reações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 foram realizados dois planejamentos fatoriais que podem ser sumarizados na Tabela 5.4.

TABELA 5.4: Parâmetros usados no planejamento fatorial e os níveis escolhidos

Parâmetros	$(-\sqrt{2})$	$(-)$	0	$(+)$	$(+\sqrt{2})$
$k_{1f,ad}$	0,03	0,1156	3	77,864	300
$k_{1b,ad}$	0,03	0,1156	3	77,864	300
$k_{2f,ad}$	0,03	0,1156	3	77,864	300
$k_{2b,ad}$	0,03	0,1156	3	77,864	300
$k_{3,ad}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8,25 \cdot 10^{-4}$	$9,487 \cdot 10^{-3}$	0,1091	0,3
$k_{4,ad}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8,25 \cdot 10^{-4}$	$9,487 \cdot 10^{-3}$	0,1091	0,3

Os planejamentos levaram a realização de um total de 129 experimentos computacionais, sendo 2 planejamentos  $2^6$  e um experimento no ponto central, que levaram cerca de 12 horas de processamento para serem concluídos.

A partir dos resultados obtidos entre as combinações das variáveis, foram constituídos a matriz de contrastes (com as variáveis codificadas) e um modelo estatístico que possuía 58 parâmetros, isto é, onde foram consideradas todos os efeitos de interação possíveis. Em um segundo momento, foram consideradas apenas aqueles coeficientes cujos valores são significativos, obtendo-se ao final um modelo que com apenas oito variáveis que descreve 97 % da correlação existente. Para ser possível comparar os valores dos coeficientes do modelo, os efeitos foram normalizadas de tal forma que o efeito de cada variável foi calculado e normalizado pelo valor do efeito da variável mais significativa. Foi estabelecida uma margem de 5% em relação ao parâmetro de maior significância, e as variáveis que se encontram abaixo dessa margem são consideradas insignificantes. Desta maneira apenas 8 parâmetros possuem significância considerável. O gráfico de Pareto descrevendo os valores dos coeficientes mais importantes são apresentados na Figura 5.21 na página 61.

É claro que os coeficientes normalizados não tem um significado numérico para a construção do modelo. Tal procedimento foi utilizado apenas para determinar quais variáveis eram significativos para o mesmo. Em uma segunda etapa, recalculamos os valores dos coeficientes sem a normalização, determinando, desta forma, uma equação para a superfície de resposta:

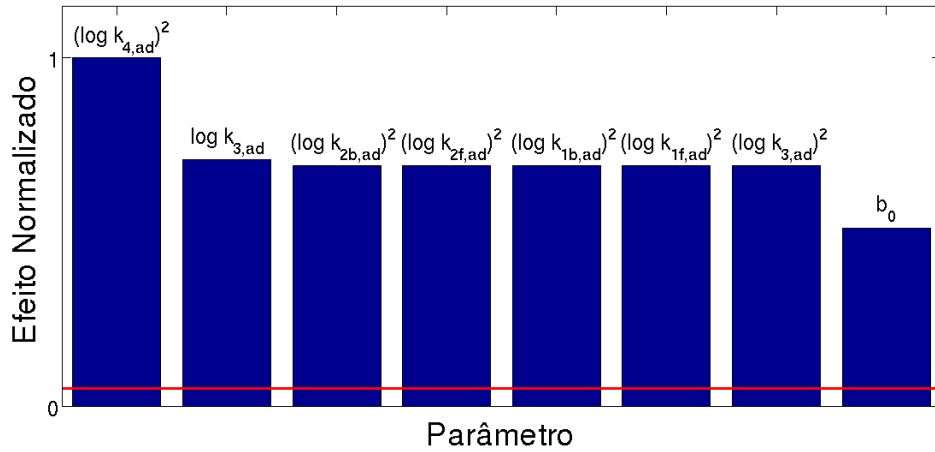


FIGURA 5.21: Representação dos efeitos das principais variáveis.

$$\begin{aligned} \log i_{0,ad} = & 13,12 + 23,5 \log k_{3,ad} + 5,58 (\log k_{3,ad})^2 - 2,93 \cdot 10^{-3} (\log k_{4,ad})^2 + 3,01 \cdot 10^{-2} (\log k_{1f,ad})^2 \\ & + 2,28 \cdot 10^{-6} (\log k_{1b,ad})^2 + 2,03 \cdot 10^{-2} (\log k_{2f,ad})^2 - 3,88 \cdot 10^{-4} (\log k_{2b,ad})^2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Assumindo-se que:

$$\log i'_{0,ad} = \log i_{0,ad} - 13,12 \quad (5.2)$$

A Equação (5.1) torna-se:

$$\begin{aligned} \log i'_{0,ad} = & 23,5 \log k_{3,ad} + 5,58 (\log k_{3,ad})^2 - 2,93 \cdot 10^{-3} (\log k_{4,ad})^2 + 3,01 \cdot 10^{-2} (\log k_{1f,ad})^2 \\ & + 2,28 \cdot 10^{-6} (\log k_{1b,ad})^2 + 2,03 \cdot 10^{-2} (\log k_{2f,ad})^2 - 3,88 \cdot 10^{-4} (\log k_{2b,ad})^2 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Esta equação obteve um ajuste razoável com os valores de  $i'_{0,ad}$  obtidos dos experimentos computacionais ( $R^2 = 0,97284$ ). Os primeiro e segundo termos referem-se a desorção eletroquímica envolvendo íons hidrônio e são os termos com maior significância para  $i'_{0,ad}$ . O mesmo fenômeno envolvendo a água possui peso bem menor (terceiro termo), pois devido a sua estabilidade, o potencial de redução é muito mais negativo. Os quarto e sexto termos estão relacionados as etapas de descarga com íons hidrônio e água, respectivamente, e estes possuem

influência intermediária. Isto é esperado já que estes dois termos atuam apenas no preenchimento da superfície com átomos de hidrogênio. Contrariamente, os termos quinto e sétimo devem-se a desorção que ocorre no sentido inverso das etapas de descarga de modo a regenerar, na ordem, os íons hidrônio e as moléculas de água. Foi observado que seu peso é pequeno o que era esperado já que a análise foi realizada na região de sobrepotenciais negativos.

### 5.2.5 Efeito Tampão

Finalmente, com o objetivo de simular condições que são efetivamente investigadas experimentalmente foi realizado um estudo o efeito da concentração de agentes tampões sobre a RDH. O papel de um agente tampão é de manter o pH estável em torno de um valor desejável. Então, se o tampão for adequado, este deveria amenizar a variação de pH ocorrida na interface. Para tal simulação o pH do seio da solução foi mantido constante e as concentrações do agente tampão foi variada mantendo a mesma proporção entre as concentrações do par ácido-base conjugada. Os parâmetros usados nestas simulações são apresentados na Tabela 5.5 na página 62. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 5.22 na página 63 e Figura 5.23 na página 63.

TABELA 5.5: Constantes adimensionais usadas na simulação para comparação do comportamento voltamétrico em diferentes concentrações de agentes tamponantes

Parâmetros	valores
$k_{w,f,ad}$	1218,74
$k_{w,b,ad}$	$3,733 \cdot 10^7$
$k_{1f,ad}$	0,2667
$k_{2b,ad}$	0,02667
$k_{3,ad}$	0,0889
$k_{a,f,ad}$	$1,2 \cdot 10^7$
$k_{a,b,ad}$	$1,2 \cdot 10^7$

Na Figura 5.22 na página 63, os valores de corrente aumentam a medida em que aumenta-se a capacidade de tamponagem do sistema. Tal efeito poderia ser explicado uma vez que a corrente é limitada pela diminuição da oferta dos íons hidrônio e, no caso de alta concentração de agente tamponante, esta ocorre somente a potenciais mais negativos. Como esperado (Figura 5.23 na página 63) o aumento das concentrações do tampão impedem que a variação no pH seja



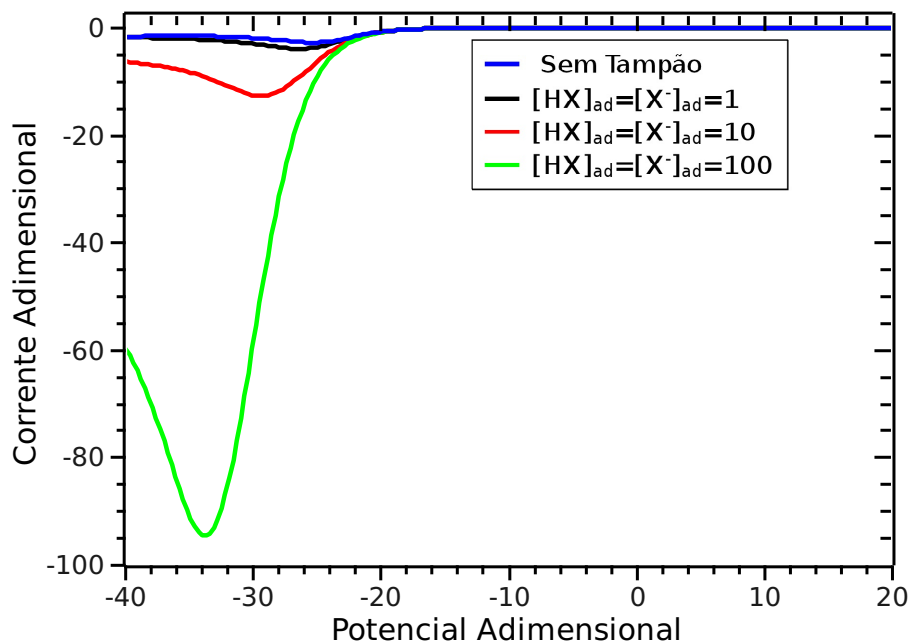


FIGURA 5.22: Voltametrias realizadas a  $v_{ad} = 55$  em sistemas simulados a diferentes valores de concentração de tampão.

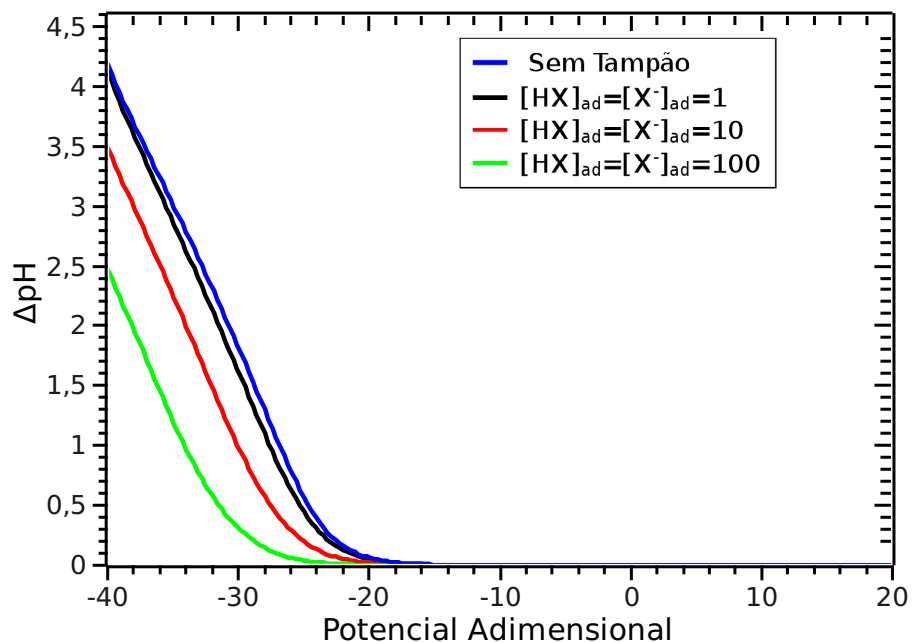


FIGURA 5.23: Variações de pH no eletrodo durante as voltametrias realizadas em sistemas simulados a diferentes valores de concentração de tampão, sendo que em todos os caso o pH do seio da solução é o mesmo.

muito elevada. Porém, mesmo quando o tampão está em uma concentração 100 vezes maior que a dos íons hidrônio no seio da solução, o pH da interface chega a ser incrementado em cerca de 2,5 unidades. Portanto, o significado dos resultado acima é que, mesmo na presença de concentrações consideráveis de agente tampão, em condições severas de corrente, continua ocorrendo uma variação de pH interfacial a qual pode modificar os resultados finais da reação eletroquímica.

### 5.3 Resultados Para os Casos Bidimensionais

A simulação bidimensional é adequada para descrever aqueles experimentos onde um ou mais condições de contorno distorcem a simetria das linhas de campo da região a ser analisada, sejam elas na fase solução ou mesmo no interior do eletrodo. No caso do eletrodo de disco-anel, devemos não apenas considerar a dimensão perpendicular a superfície do eletrodo, mas também a dimensão paralela ao mesmo, pois é através do transporte paralelo a superfície do eletrodo que o anel receberá os produtos da reação que está ocorrendo sobre o disco. Um segundo caso que deve ser analisado utilizando uma aproximação bidimensional é quando o transporte de massa (difusional) perpendicular ao eletrodo não é o predominante, como no caso do microeletrodo, em que as espécies são transportas até a superfície por duas direções distintas, axial (perpendicular a superfície do eletrodo) e radial (paralela a superfície do eletrodo). Neste caso, ambas as componentes possuem contribuições equiparáveis e, sendo assim, nenhuma pode ser descartada.

Para as simulações descritas nesta seção, foram utilizados os seguintes valores para os parâmetros que descrevem o sistema e estão apresentados na Tabela 5.6 na página 65.

#### 5.3.1 O Eletrodo de Disco-Anel

Diferentes condições de contorno foram analisadas simulando o comportamento de um eletrodo de disco-anel. O objetivo principal é avaliar as variações de pH ocorridas tanto no disco quanto no anel. Tais experimentos foram simulados para uma perturbação potencioestática

TABELA 5.6: Parâmetros escolhidos pelo usuário nas simulações bidimensionais

Parâmetro	Valor	Descrição
$D_{H_3O^+}$	$9,311 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Coefficiente de Difusão de $H_3O^+$
$T$	298,15K	Temperatura
$r_e$	0,383 cm	Raio do eletrodo
$K_w$	$10^{-14}$	Constante de equilíbrio para a autoionização da água
$\delta$	$4,31532 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$	Espessura da camada de difusão
$f$	$38,92 \text{ V}^{-1}$	$f = \frac{F}{RT}$
$[H_3O^+]$	$10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Concentração de íons hidrônio no seio da solução
$[H_2]$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Concentração de $H_2$ dissolvido em solução
$\alpha$	0,5	Coefficiente de transferência
$v$	$0,1 \text{ V s}^{-1}$	Velocidade de varredura
$E_{inicial}$	0,5 V	Potencial inicial
$E_{final}$	-1,5 V	Potencial final
$k_{1f}$	$2 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Constante de velocidade da etapa (2.1) direta
$k_{1b}$	$10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Constante de velocidade da etapa (2.1) inversa
$k_{2f}$	$2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Constante de velocidade da etapa (2.2) direta
$k_{2b}$	$1 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Constante de velocidade da etapa (2.2) inversa
$k_3$	$2 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Constante de velocidade da etapa (2.3) direta
$k_4$	$6,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Constante de velocidade da etapa (2.4) direta
$E_1^{0'}$	0,17308 V	Potencial formal para a etapa (2.1)
$E_2^{0'}$	-0,39692 V	Potencial formal para a etapa (2.2)
$E_3^{0'}$	0 V	Potencial formal para a etapa (2.3)
$E_4^{0'}$	-0,8277 V	Potencial formal para a etapa (2.4)
$\nu$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Viscosidade cinemática da solução
$\omega$	$0 \text{ s}^{-1}$	Frequência de rotação do eletrodo
$r_{anel}$	0,398 cm	Posição do anel em relação ao centro
$r_{total}$	0,5 cm	Tamanho total do eletrodo (incluindo a região do material inerte)
$\gamma_{max}$	$9,9484 \cdot 10^{-14} \text{ mol cm}^{-2}$	Concentração superficial máxima de hidrogênio atômico

e para uma voltamétrica em condições de fluxo convectivo e na ausência deste. Os parágrafos seguintes descrevem os principais resultados obtidos.

A Figura 5.24 na página 66 mostra o comportamento da corrente quando da aplicação de um potencial constante durante um período de 20 s para a RDH. Inicialmente, a corrente atinge um máximo devido a grande disponibilidade de espécies presentes na interface. Tão logo essa oferta diminui, a corrente, gradativamente, torna-se menos negativa e, nos instantes finais, tende a um estado estacionário. É importante ressaltar que Figura 5.24 na página 66 apresenta a

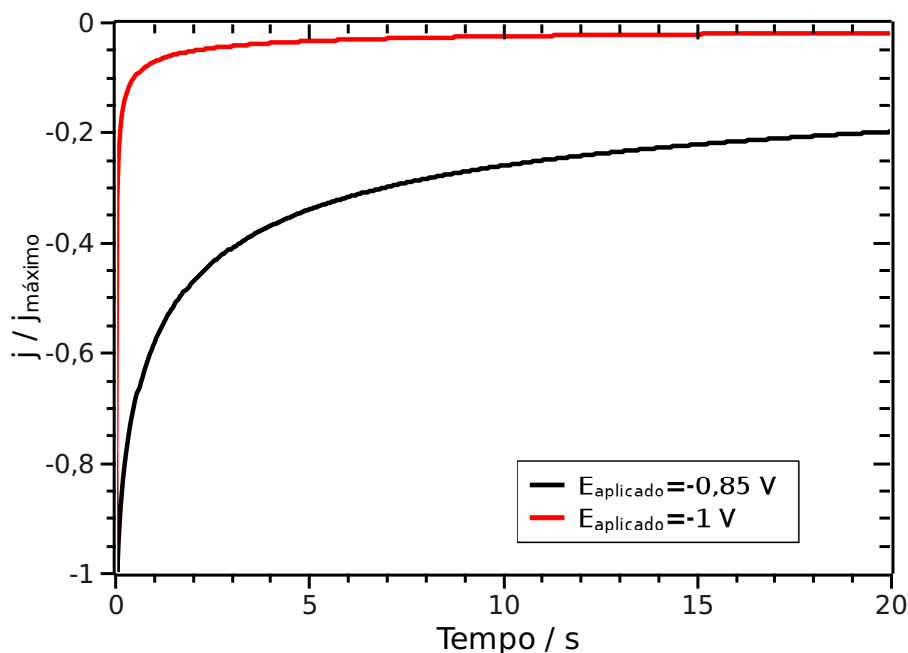


FIGURA 5.24: Cronoamperometrias simuladas em um eletrodo de disco-anel em diferentes valores de potencial aplicado sem que haja rotação do eletrodo.

corrente normalizada pelo seu valor máximo com o objetivo de tornar fácil a comparação entre os dois potenciais ilustrados. É claro que, se  $E_{\text{aplicado}} = -1,0 \text{ V}$ , a corrente de estado estacionário é mais negativa do que se  $E_{\text{aplicado}} = -0,85$ . Uma vez que a taxa de reação para um potencial mais negativo é muito maior, a corrente rapidamente cai a seu valor de estado estacionário, como seria de se esperar. A corrente que passa no sistema está relacionada com a taxa de reação na interface eletrodo/solução e, desta forma, o pH interfacial apresenta um incremento maior no início da aplicação de potencial, pois o consumo de íons hidrônio e/ou a produção de íons hidroxila é maior neste período (Figura 5.25 na página 67). Nos casos estudados, a variação de pH sobre o disco pode chegar até 2,1 unidades de pH. Lembrando que, como foi descrito na Tabela 5.6 na página 65, o pH no seio da solução é 5. O tempo necessário para o valor do pH atingir um valor quase estacionário é o mesmo nas duas condições de polarização estudadas. A variação do pH interfacial (sobre o anel) é mais rápida em potencial de polarização mais negativo. Tal resultado é esperado, uma vez que além do transporte difusional paralelo a superfície do eletrodo (o qual é detectado no anel) ocorre um transporte de massa em todos os ângulos sólidos, a partir da superfície do disco, com valores maiores do que zero. Lembrando

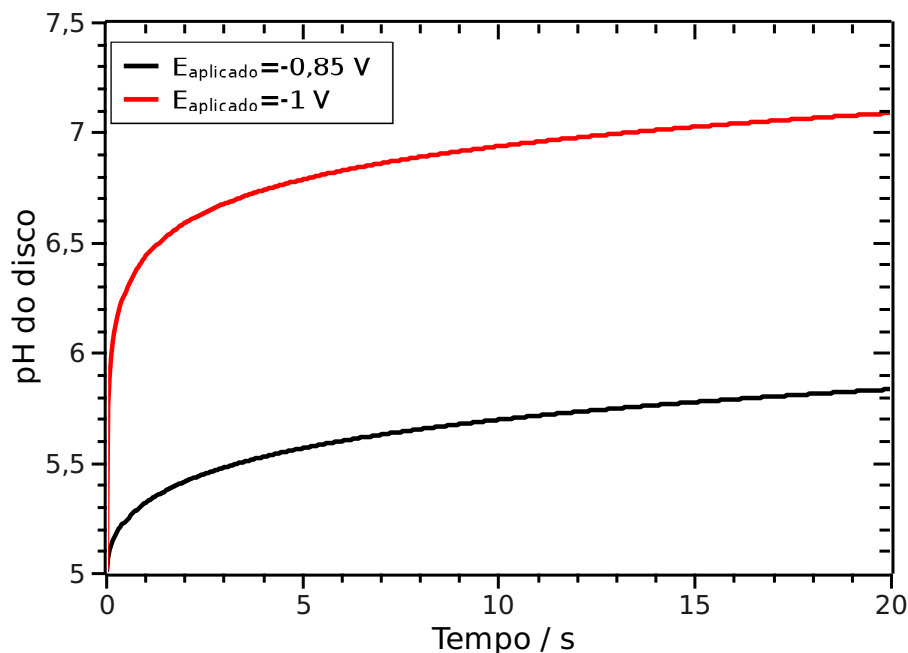


FIGURA 5.25: Variação de pH observadas na interface do eletrodo de disco com a solução durante a simulação de cronoamperometrias em um eletrodo de disco-anel em diferentes valores de potencial aplicado sem que haja rotação do eletrodo. Para este caso o pH do seio da solução é igual a 5.

que para a direção paralela a superfície do eletrodo o ângulo é zero. É claro que, se o tempo da reação é suficientemente longo, a dispersão para o seio da solução é mais significativa. Este último fato leva a uma menor taxa na variação de pH no anel o que pode ser observado na Figura 5.26 na página 68. Além disso, observa-se na Figura 5.26 na página 68 que a variação de pH detectada no anel é inferior em ambos os potenciais aplicados, já que a distância existente entre os eletrodos de disco e de anel dificultam a chegada dos produtos da reação de redução no disco. Finalmente, no presente caso, o fluxo convectivo é nulo e, portanto, ocorre apenas transporte de massa por difusão. Neste caso, é de se esperar um atraso entre os valores de pH observados no disco e aquele detectado no anel o que está bem visível na Figura 5.26 na página 68.

Uma análise comparativa entre os pHs do disco e do anel pode ser melhor realizada através do cálculo da eficiência de detecção ( $N_d$ ) que é representada em ambos os casos na Figura 5.27 na página 69.  $N_d$  é a medida de quão bem o eletrodo de anel é capaz de reagir frente as mudanças que estão ocorrendo no disco e seu valor varia entre 0 e 1, sendo que 1 significa que o anel percebe no mesmo instante e na mesma intensidade toda e qualquer mudança de

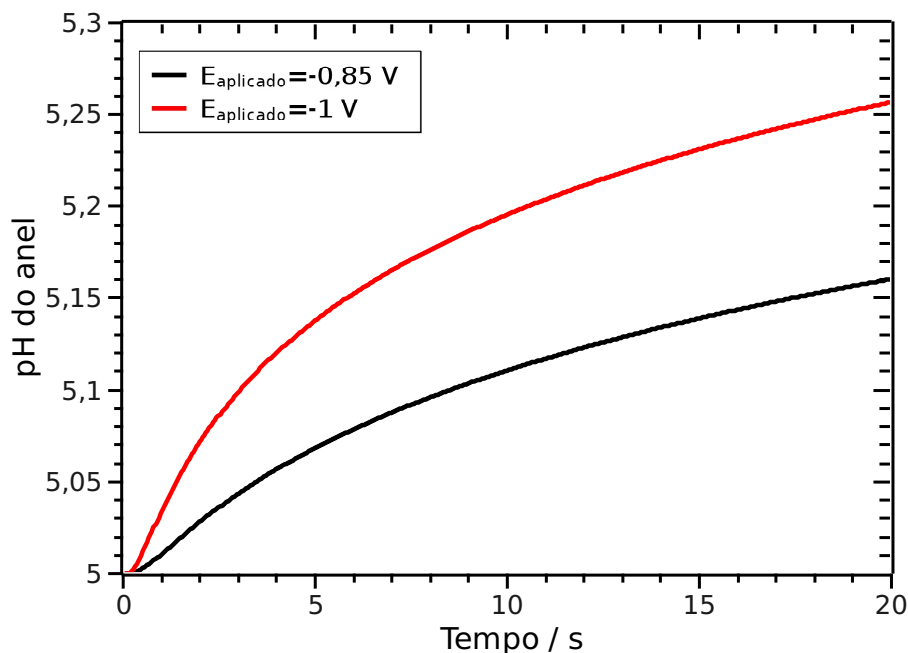


FIGURA 5.26: Variação de pH detectadas pelo eletrodo de anel durante a simulação de cronamperometrias em um eletrodo de disco-anel em diferentes valores de potencial aplicado sem que haja rotação do eletrodo. Para este caso o pH do seio da solução é igual a 5.

concentração ocorrida no disco. Segundo esta definição, para a geometria estudada, Albery calculou o valor de  $N_d$  como sendo 0,60 (10). Se o valor de  $N_d$  é constante, então a resposta do eletrodo é chamada linear e assim seria possível determinar experimentalmente o valor pH do disco através do conhecimento do pH detectado no anel. É importante frisar, entretanto, que a proposta de Albery(10) é a solução analítica da equação de Nernst-Planck, a qual só pode ser calculada utilizando uma série de aproximações e ainda resolvendo-a no estado estacionário. É claro, então, que este valor constante pode não representar de fato a realidade complexa observada experimentalmente. Na Figura 5.27 na página 69 utilizando simplesmente a definição de  $N_d$  proposta por Albery, isto é:

$$N_d = \frac{[H_3O^+]_{anel} - [H_3O^+]_{bulk}}{[H_3O^+]_{disco} - [H_3O^+]_{bulk}} \quad (5.4)$$

É possível determinar o número de detecção, ao longo do tempo de aplicação de potencial, utilizando-se os valores das concentrações de  $H_3O^+$  determinadas pela solução numérica. Desta forma, com um rigor numérico muito superior aquelas calculadas pela solução analítica,

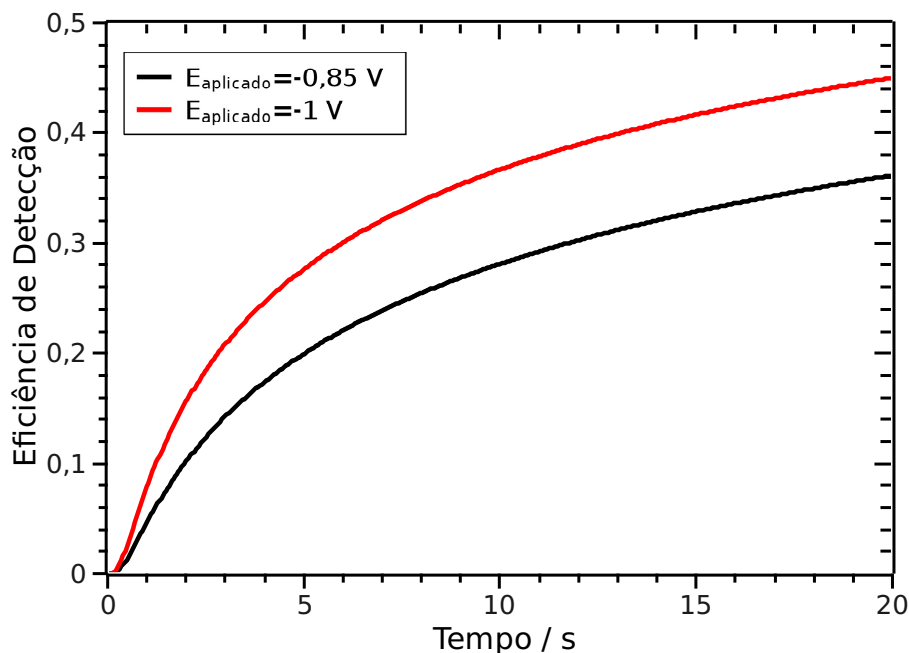


FIGURA 5.27: Eficiência de detecção de pH interfacial calculada para o eletrodo de disco-anel durante a simulação de cronoamperometrias com diferentes valores de potencial aplicado sem que haja rotação do eletrodo.

observa-se um comportamento completamente diferente daquele valor contante descrito por Albery. Nesta Figura, observa-se uma variação de  $N_d$  a medida que o tempo passa. Em tempos muito pequenos, menor do que 1 segundo,  $N_d$  é zero, o que é razoável uma vez que o fluxo convectivo simulado neste caso é nulo e existe um tempo mínimo necessário para as espécies geradas no disco atingirem o anel. No intervalo de tempo investigado, o valor de  $N_d$  é variável. Se o potencial aplicado é suficientemente negativo,  $E_{\text{aplicado}} = -1,0 \text{ V}$ , fazendo  $N_d$  em função do inverso do tempo chegamos a um valor próximo a 0,59 para  $\frac{1}{t} \rightarrow 0$ , isto é, para  $t \rightarrow \infty$ , o qual é muito próximo daquele valor calculado por Albery. Por outro lado, para  $E_{\text{aplicado}} = -0,85 \text{ V}$ , o valor de  $N_d$  em tempo infinito é de aproximadamente 0,5. Uma possível explicação para este fato é a dispersão das espécies geradas em direções diferentes da paralela à superfície do eletrodo as quais não são detectadas no anel.

Além das simulações potenciostáticas, realizamos uma série de simulações considerando medidas voltamétricas. Neste caso, ao contrário do caso anterior, utilizamos um eletrodo de disco-anel rotatório, isto é, onde uma velocidade angular foi utilizada para simular o fluxo

convectivo do eletrodo. Ao contrário do experimento físico, ao invés de girar o eletrodo, no presente caso impusemos à solução uma velocidade de deslocamento diferente de zero. Tal forma de representar o fluxo convectivo simplificou sobremaneira os cálculos a serem realizados pois o domínio matemático era mantido estático. As medidas voltamétricas foram realizadas em um intervalo de potencial de  $0,5\text{ V}$  à  $-1,5\text{ V}$  com velocidade de  $100\text{ mV s}^{-1}$ , e assumindo ainda fluxos convectivos equivalentes aos provocados por um eletrodo rotacionando nas velocidades de 300, 900 e 2700 rpm.

Na Figura 5.28 na página 71, observa-se como a corrente varia com o potencial aplicado durante a varredura catódica no intervalo de potencial entre  $-0,3\text{ V}$  e  $-1,2\text{ V}$  onde a parte mais interessante dos resultados pode ser analisado. Para valores mais positivos de potencial a corrente é praticamente nula. Por outro lado, para valores mais negativos algumas instabilidades numéricas foram observadas não tendo tão pouco algum significado físico.

Como pode ser visto na Figura 5.28 na página 71, quando o potencial é suficientemente negativo a reação atinge um estado estacionário, a qual ocorre quando há uma igualdade entre o fluxo de matéria que chega por transporte de massa e o que é consumido pela reação de redução. Este resultados são aqueles descritos na literatura para este tipo de experimento. Desta forma, os patamares de corrente devem se estabelecer em valores maiores conforme se aumenta a velocidade de rotação, porque o fluxo de espécies trazidas por convecção é mais intenso e retarda a limitação da reação de redução dos íons hidrônio. Segundo a equação de Levich, um gráfico da corrente no patamar em função da raiz quadrada da velocidade angular deve ser uma linha reta como está apresentado na Figura .

Durante a varredura de potencial, o pH interfacial no disco foi monitorado no mesmo intervalo de potenciais e os resultados obtidos estão apresentados Figura 5.30 na página 72. Conforme o potencial é deslocado para valores mais negativos, o pH interfacial cresce como esperado. Além disso, como era também esperado, a sua variação é maior para velocidade de rotação ( $300\text{ rpm}$ ). Uma possível explicação para este fato é que a medida que se aumenta a velocidade de rotação, a remoção convectiva das espécies da superfície do eletrodo torna-se mais eficiente. Uma tendência semelhante é observada no pH detectado no anel, como pode



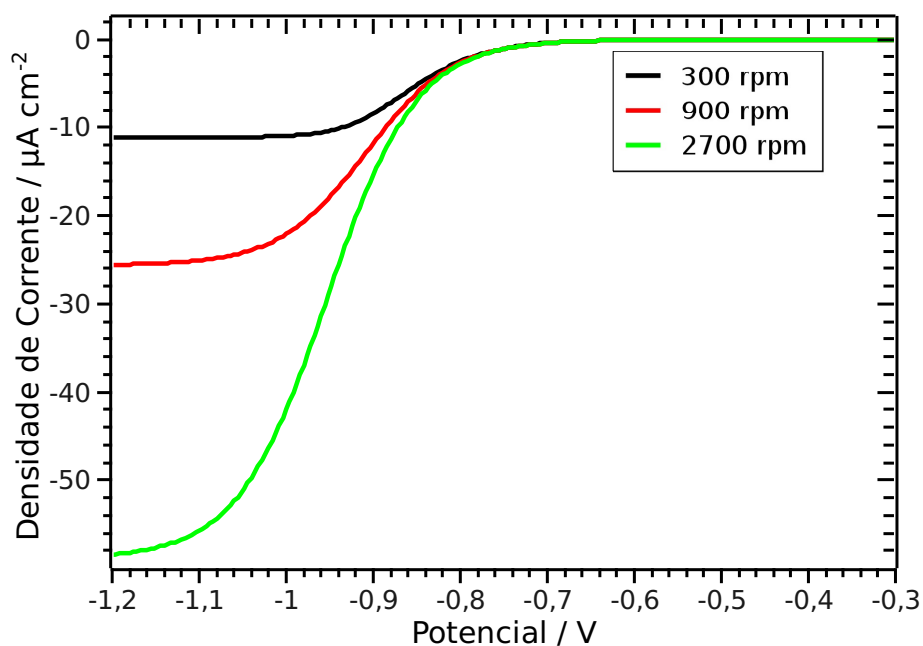


FIGURA 5.28: Voltametrias simuladas a  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$  em um eletrodo de disco-anel rotatório em diferentes velocidades de rotação assumindo como válido o mecanismo de Volmer-Heyrovský.

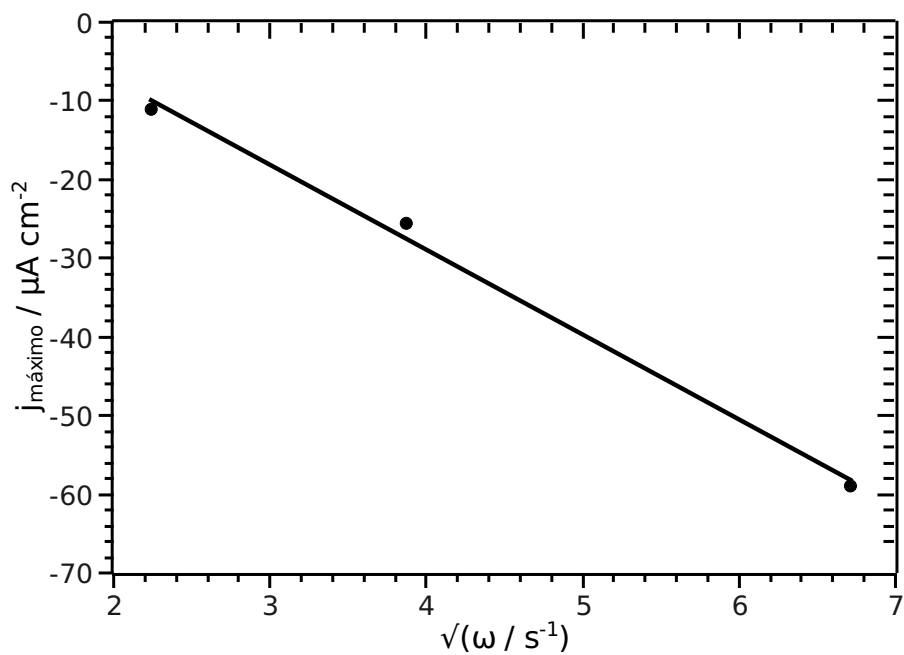


FIGURA 5.29: Gráfico de Levich com correntes limites (círculos preenchidos) em função da raiz quadrada da velocidade de rotação. A linha é o melhor ajuste entre os pontos.

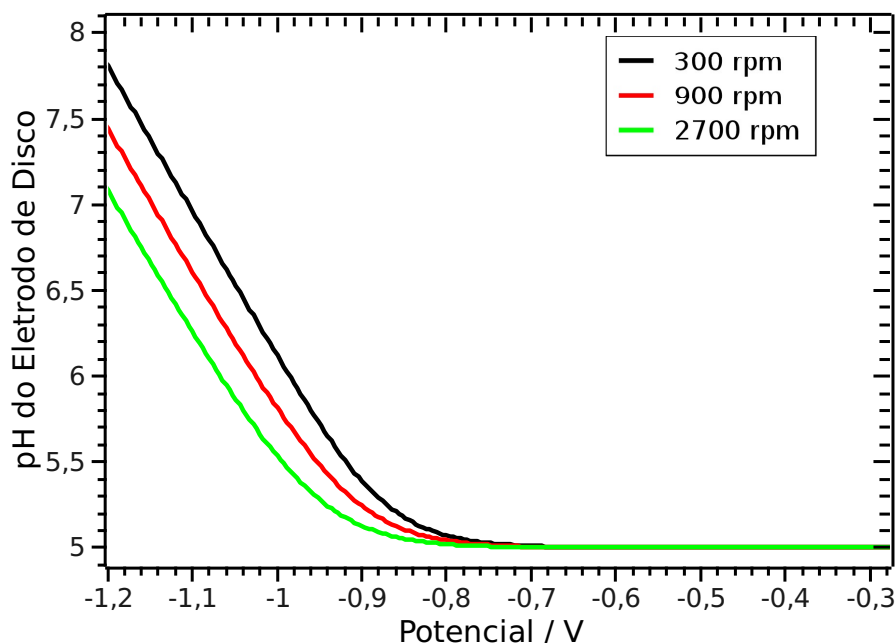


FIGURA 5.30: Variação do pH do disco durante a simulação de voltametria a diferentes velocidades de rotação. Para este caso o pH do seio da solução é igual a 5.

ser visto na Figura 5.31 na página 73. Porém, devido a questões geométricas, o deslocamento de pH observado no anel é inferior ao que ocorre no disco. Além disso, em potenciais muito negativos o pH registrado para o anel assume um valor constante enquanto que o pH do disco continua a aumentar. A partir disso concluímos que:

- As mudanças em termos de concentração de íons hidrônio tornam-se pequenas.
- O fluxo convectivo torna-se insuficiente para transportar os produtos da reação até o anel.

Pode-se ainda analisar a eficiência de detecção frente as diferentes velocidades de rotação do eletrodo (Figura 5.32 na página 74). Observa-se que a maiores velocidade de rotação  $N_d$  é menor. Desta forma, poderia-se afirmar que o pH interfacial sobre o anel não tem variações significativas sendo, portantomais estável, o que é altamente desejável desde um ponto de vista experimental para o controle das condições de contornos dos materiais a serem depositados. A medida em que se diminui a velocidade de rotação obtem-se maiores valores para  $N_d$ , o qual continua variando durante a varredura de potencial. Desta forma, em analogia ao caso potencioestático não se pode definir um único valor de  $N_d$  para todo o experimento. De acordo

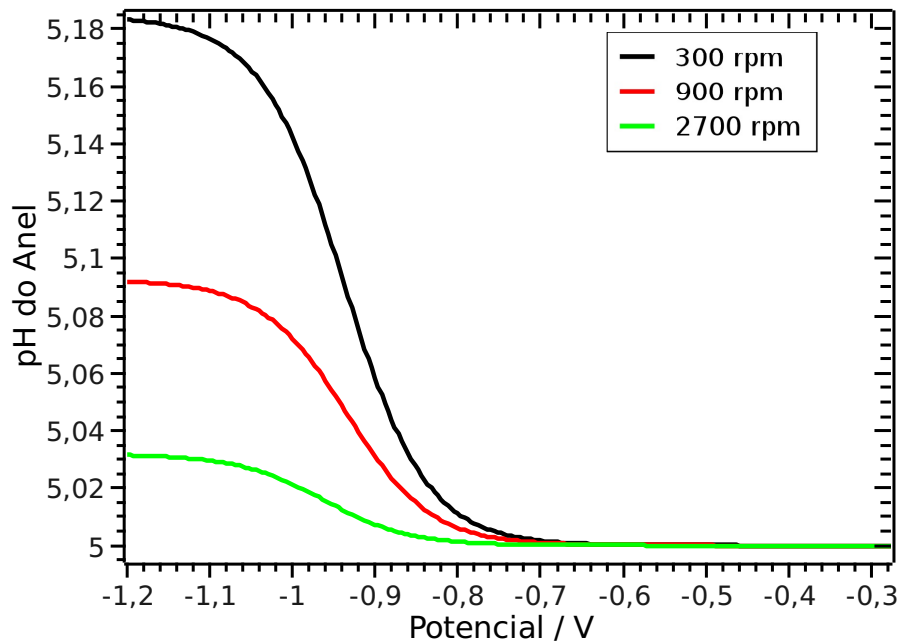


FIGURA 5.31: Variação do pH observada no anel durante a simulação de voltametria a diferentes velocidades de rotação. Neste caso o pH do seio da solução é igual a 5.

com a definição de  $N_d$  ((2.25)) a detecção pelo anel tem comportamento assintótico com relação a  $1 - N_d$ , ou seja, mesmo que o disco apresente ampla variação de pH, o anel não será capaz de perceber mais do que é previsto pela expressão mostrada a seguir:

$$\Delta pH_{anel} = -\log \left[ 1 - N_d + 10^{-\Delta pH_{disco}} \right] \quad (5.5)$$

Retornando a Figura 5.31 na página 73, pode-se afirmar que os patamares observados no pH do anel devem-se a esta limitação, visto que o pH do disco continua a aumentar (Figura 5.30 na página 72).

Desta forma, a partir do conjunto de dados aqui simulados pode-se concluir que o comportamento do disco e do anel quanto a mudanças de pH interfacial são distintas e, além disso, o valor de  $N_d$  muda tanto em função do tempo, em experimentos potenciostáticos, como em função do potencial, em experimentos voltamétricos.

Até o presente momento foram avaliados diversos parâmetros do modelo proposto, mas ainda nenhum dos estudos levou em conta os efeitos do tamanho do eletrodo na variação de pH

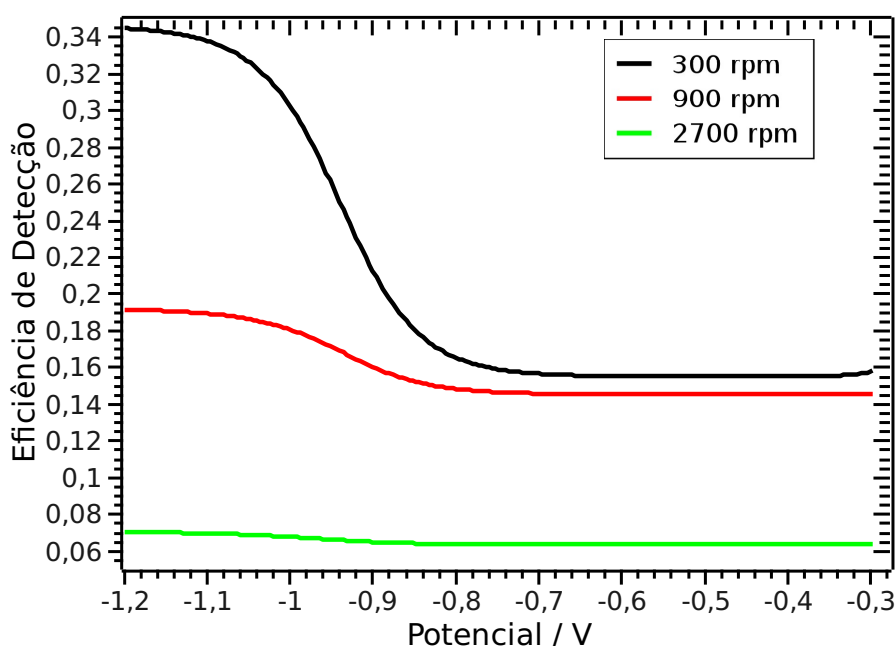


FIGURA 5.32: Eficiência de detecção de pH interfacial calculada para o eletrodo de disco-anel durante a simulação de voltametrias lineares com diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

local. Na seção seguinte, tal efeito será discutido.

### 5.3.2 Do Macroeletrodo ao Microeletrodo: A Influência da Variação da Área do eletrodo sobre o pH Interfacial

A utilização de microeletrodos tem se tornado comum pelas suas vantagens, sendo que uma das mais importantes é a possível utilização deste tipo de eletrodo na ausência de eletrólito de suporte. Por esta razão, neste trabalho estudamos o efeito da área superficial do eletrodo sobre a variação de pH interfacial. A literatura define microeletrodo como tendo pelo menos uma de suas dimensões menor que  $20 - 25 \mu m$  (23, 52). Desta forma, em nosso estudo, tomamos a espessura da camada de difusão ( $\delta$ ) como referência e, simulamos eletrodos com tamanhos normalizados por este parâmetro.

A Figura 5.33 na página 75 mostra as voltametrias realizadas no intervalo de  $0V$  à  $-1,25V$  com velocidade de varredura de  $100 mV s^{-1}$ . Como pode ser visto na Figura, conforme o eletrodo diminui de tamanho o perfil voltamétrico característico de um microeletrodo começa a se definir. A formação do patamar observado se deve a contribuição relativa do transporte de

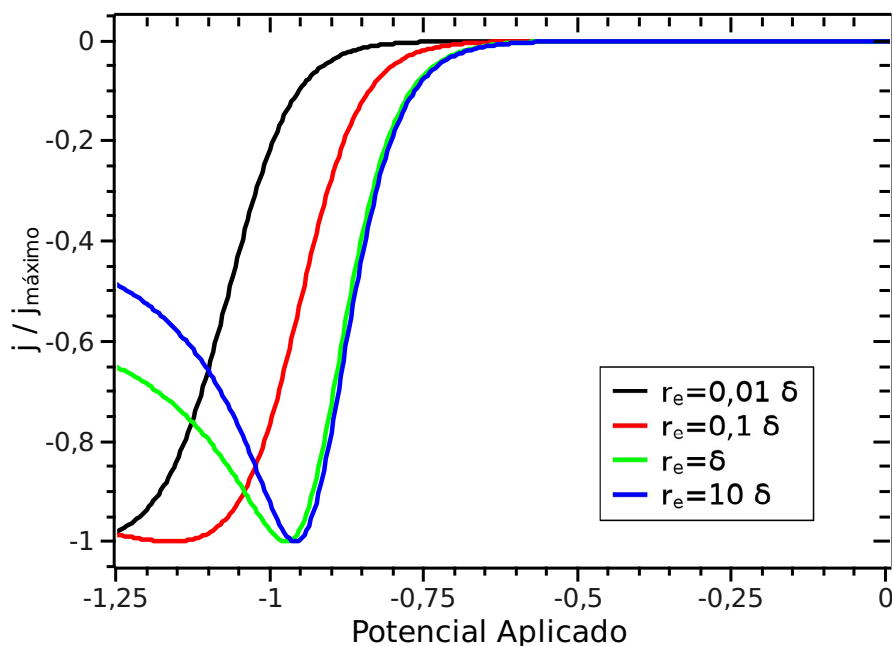


FIGURA 5.33: Voltametrias a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  realizadas em eletrodos de diferentes tamanhos em relação a espessura da camada de difusão.

massa por difusão na direção radial, que aumenta na medida em que a borda do eletrodo torna-se significativa. Desta forma, a corrente torna-se limitada por transporte de massa somente em potenciais cada vez mais negativos. É importante ainda frisar que o comportamento típico de um microeletrodo, isto é, a ausência de um pico de corrente torna-se relevante quando  $r_e \leq 0,1\delta$ . Entretanto, muitos autores propõem que um microeletrodo seja caracterizado quando  $r_e \leq 1\delta$ . De fato, se examinamos o comportamento da densidade de corrente limite (ou de pico) em função do raio do eletrodo, Figura 5.34 na página 76, ocorre uma mudança expressiva na inclinação da curva quando  $r_e \leq 1\delta$ . Desta forma, parece-nos razoável a definição aceita na literatura ao invés de caracterizar um microeletrodo pelo ausência do pico de corrente.

Finalmente, um outro resultado bastante interessante é que as mudanças de pH interfaciais é uma forte função do tamanho do eletrodo, sendo menos importante para eletrodos muito pequenos como pode ser ilustrado na Figura 5.35 na página 77. Para o planejamento de materiais com propriedades controladas, tal resultado indicaria uma condição ótima para tais eletrodeposições. É claro que, se o eletrodo é demasiadamente pequeno, a quantidade de material depositado torna-se também muito pequena o que, para alguns tipos de aplicações, não são

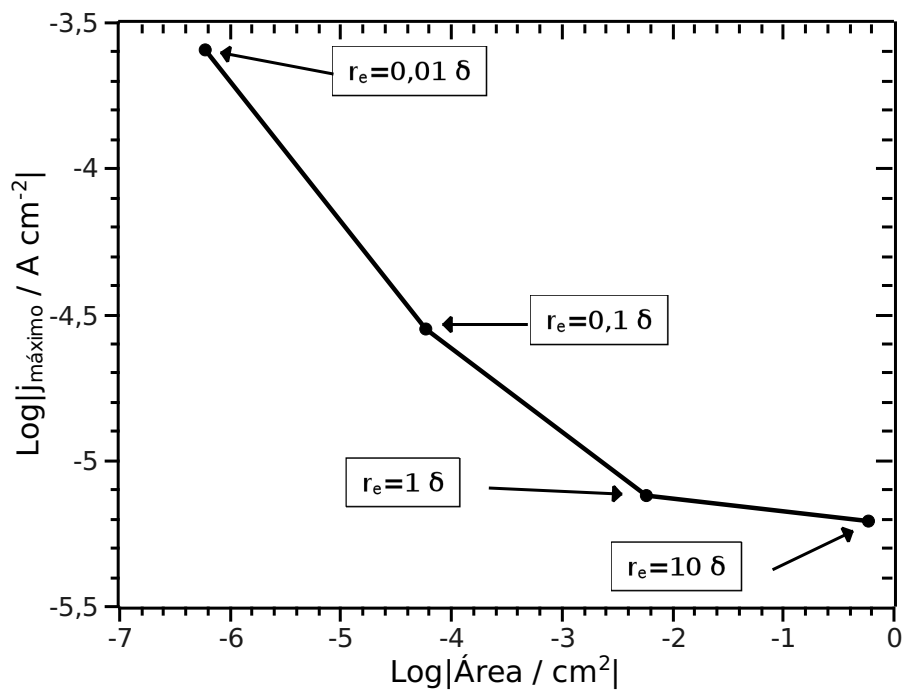


FIGURA 5.34: Voltametrias realizadas em eletrodos de diferentes tamanhos em relação a espessura da camada de difusão.

interessantes.

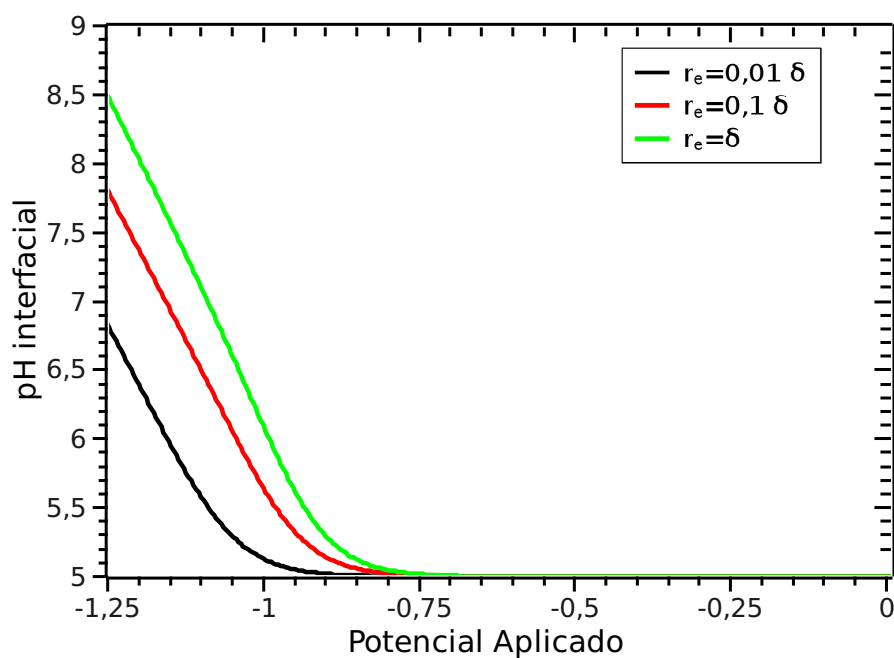


FIGURA 5.35: Voltametrias realizadas em eletrodos de diferentes tamanhos em relação a espessura da camada de difusão. Para este caso o pH do seio da solução é igual a 5.

## **6 - CONCLUSÕES**

*“Há uma maneira de fazer melhor -  
encontre-a.”*

---

Thomas Edison

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste trabalho.



É importante frisar que os objetivos desta dissertação foram simular algumas condições dentre um número infinito de condições possíveis. O que norteou a escolha das condições experimentais aqui apresentadas foram algumas dúvidas que surgiram durante o desenvolvimento de diferentes experimentos realizados em nosso grupo de pesquisa. Tais experimentos, envolveram tanto a eletrodeposição de metais como o processo de corrosão de aço policristalino em soluções com pHs próximos de neutro. Diante disso, as principais conclusões desta dissertação são descritas a seguir.

Foram propostos modelos baseados nas duas propostas mecanísticas mais utilizadas na literatura para se descrever a RDH, são elas os mecanismos tipo Volmer-Tafel e Volmer-Heyrovský. Estes foram simulados em casos unidimensionais (eletrodo plano), porque necessitam de um menor número de elementos na malha e isso leva a uma economia de recursos computacionais. Isto foi importante, pois permitiu um estudo mais rápido dos efeitos das constantes cinéticas de recombinação dos hidrogênios adsorvidos ( $k_{5,ad}$ ), para o mecanismo de Volmer-Tafel e de dessorção eletroquímica pelos íons hidrônio ( $k_{3,ad}$ ), para o mecanismo de Volmer-Heyrovský, na variação de pH interfacial. Para esta geometria, o estudo voltamétrico destes mecanismos mostrou que o aumento das constantes  $k_{5,ad}$  e  $k_{3,ad}$  levam a uma maior taxa de reação (maior corrente de redução) e com isso um incremento mais significativo no pH local da interface. Para  $k_{5,ad} = 10^7$ , o pH interfacial ao final da voltametria apresentou um incremento de 0,14 unidade. Já para o mecanismo de Volmer Heyrovský, quando  $k_{3,ad} = 0,1$  observou-se ao final da voltametria um incremento no pH interfacial da ordem de 4,2 unidades.

Os experimentos galvanostáticos foram úteis no sentido em que fixamos a taxa de reação na interface, isso fez com que ambos os modelos na mesma condição de corrente aplicada ( $\chi_{aplicada} = -0,35$ ) apresentassem a mesma variação de pH interfacial, que ao final o experimento chegou a 0,22 unidades de pH. Entretanto, potenciais mais catódicos foram requeridos para manter a taxa de reação fixa no modelo de Volmer-Tafel, indicando que seu uso é mais apropriado para descrever a RDH sobre eletrodos com alto sobrepotencial de reação para a reação de desprendimento de hidrogênio.

Foi ainda realizado um estudo sobre o efeito da variação do pH do seio da solução em uma

unidade e verificou-se que os dois modelos respondem de maneira distinta. Para o modelo de Volmer-Tafel a variação de pH interfacial aumentou quando o pH da fase volume foi acrescido em uma unidade passando de 0,14 para 2,4 unidades de pH. Por outro lado, para o mecanismo de Volmer-Heyrovský, em condições equivalentes, a variação no pH interfacial chegou a 0,8 unidades de pH a menos do que o  $\Delta pH$  observado quando o pH do seio da solução não havia sido acrescido em uma unidade.

A realização do planejamento fatorial de experimentos computacionais unidimensionais permitiu que se constatasse a forte dependência entre a corrente de troca adimensional e a constante adimensional de velocidade para a etapa em que o íon hidrônio reage com um hidrogênio atômico adsorvido. A mesma dependência não foi observada para a etapa de dessorção eletroquímica pela água, visto que esta só ocorre em potenciais mais negativos. Desta forma, pode-se concluir que a influência deste último parâmetro sobre  $i_{0,ad}^*$  é menor. O mesmo acontece com a constante de velocidade para as etapas de Volmer, pois estas limitam-se apenas ao fenômeno do recobrimento superficial.

Através do estudo dos casos bidimensionais foi possível explorar a influência da geometria na variação de pH interfacial. A modelagem do eletrodo de disco-anel foi escolhida por já ter sido empregada como metodologia para se monitorar a variação do pH interfacial in-situ. Os experimentos potenciostáticos nesta geometria mostraram que o pH interfacial varia mais abruptamente no início da aplicação de potencial. Além disso com o decorrer do tempo, um estado estacionário tende a ser alcançado e a taxa com a qual o pH interfacial varia diminui consideravelmente. A intensidade da perturbação, neste caso o potencial aplicado, causa também uma maior variação no pH local da interface. Quando  $E_{aplicado} = -1V$ , o pH sobre o disco chegou ao valor de 7,1. Tal variação é muito diferente daquele do valor do pH no seio da solução que é igual a 5. Notou-se ainda que há um atraso entre a variação de pH ocorrida no disco e aquela detectada no anel o que poderia ser explicado, neste caso, pela ausência de fluxo convectivo.

Com o emprego de uma varredura de potencial aliada a imposição de fluxo convectivo equivalente ao provocado pela rotação do eletrodo, foi observado a formação de patamares de cor-

rente em altos potenciais catódicos aplicados. Estes estão relacionados com o estabelecimento de um estado estacionário devido ao transporte convectivo forçado, que restitui a concentração da espécie eletroativa sobre o disco. Além disso, as variações no pH sobre o eletrodo de disco diminuem conforme se aumenta a velocidade do fluxo convectivo, porque este dissipa mais rapidamente a mudança ocorrida no pH desta região. Para um fluxo equivalente ao de um eletrodo rotacionando a 300 *rpm*, o pH sobre o disco chegou a apresentar um valor de 7,8, enquanto que para um fluxo convectivo maior (2700 *rpm*) o pH interfacial do disco não passou de 7,1, sendo que em ambos os casos o valor do pH do seio da solução é 5. Por outro lado, o atraso observado nas simulações realizadas na ausência de fluxo é reduzido consideravelmente a medida que a convecção se intensifica.

A análise da eficiência de detecção mostrou que, indesejavelmente, há uma variação desta em função da intensidade da perturbação, quer seja ela elétrica (potencial de eletrodo aplicado) ou convectiva. Isto impossibilita a predição do pH sobre o disco através do conhecimento do pH sobre o anel, a menos que seja possível definir como  $N_d$  varia em função das perturbações anteriormente citadas. Além disso, em alguns casos voltamétricos o pH do anel se estabiliza ao final do experimento, enquanto o pH do disco continua a se elevar, o que indica que o anel fica limitado pela eficiência de detecção conforme descrito pela equação (5.5) e, torna-se ineficiente para detectar variações muito elevadas que venham a ocorrer no pH sobre o disco.

Finalmente, foi estudado o efeito do tamanho do eletrodo sobre o comportamento do pH interfacial. Foi observado que, a medida em que se diminui a área do eletrodo, o perfil voltamétrico descrito na literatura para o caso de microeletrodos pode ser observado. Entretanto, a densidade de corrente limite é inversamente proporcional à área do eletrodo, o que está relacionado com a maior contribuição do transporte difusional radial que somado ao transporte perpendicular a superfície do eletrodo fazem com que a corrente limite seja atingida em potenciais cada vez mais catódicos. Por outro lado, seguindo uma tendência oposta a variação de pH em microeletrodos torna-se menor com a diminuição da área.

Por fim, pode-se concluir que este trabalho foi bem sucedido ao analisar alguns dos muitos fatores que influenciam a RDH e por sua vez o valor do pH interfacial. Além disso, os modelos

---

propostos oferecem um descrição geral a sistemas eletroquímicos que tenham a presença da RDH.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BRITZ, D. “*Digital simulation in electrochemistry*”. [S.l.]: Springer-Verlag New York Inc, 2005.
- 2 MATSUSHIMA, J.; TRIVINHOSTRIXINO, F.; PEREIRA, E. “Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance”. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 10, p. 1960–1966, 2006.
- 3 SANTOS, J. et al. “Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid”. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 2, p. 644–649, 2007.
- 4 SANTOS, J.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. “Investigation of Co(OH)<sub>2</sub> formation during cobalt electrodeposition using a chemometric procedure”. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 7, p. 2585–2589, 2010.
- 5 SALLES, R. C. M. et al. “Electrochimica Acta Electrodeposition of Zn in acid sulphate solutions : pH effects”. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 23, p. 7931–7939, 2011.
- 6 DÍAZ, S. “ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements”. *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 25, p. 4091–4100, 2002.
- 7 HAN, J. et al. “Mesh-capped probe design for direct pH measurements at an actively corroding metal surface”. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 40, n. 3, p. 683–690, 2009.
- 8 ZIMER, A. M. “*Estudo da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto*”. 243 p. Tese (Doutorado) — UFSCar, 2009.
- 9 ZIMER, A. M. et al. “Investigation of AISI 1040 steel corrosion in H<sub>2</sub>S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques”. *Corrosion Science*, v. 53, n. 10, p. 3193–3201, 2011.
- 10 ALBERY, W. J.; CALVO, E. J. “Ring-disc electrodes. Part 21.-pH measurement with the ring”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, v. 79, n. 11, p. 2583–2596, 1983.
- 11 HESSAMI, S.; TOBIAS, C. W. “In-situ measurement of interfacial pH using a rotating ring-disk electrode”. *AIChE Journal*, v. 39, n. 1, p. 149–162, 1993.
- 12 BOCKRIS, J. O.; AMMAR, I.; HUQ, A. “The Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction on Platinum, Silver and Tungsten surfaces in Acid Solutions”. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 61, n. 7, p. 879–886, 1957.
- 13 BOCKRIS, J.; REDDY, A. “Modern electrochemistry, vol. 2”. *Macdonald, London*, p. 1231–51, 1970.

- 14 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. “*ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*”. [S.l.]: Wiley New York, 2001.
- 15 BAGOTSKY, V. “*Fundamentals of electrochemistry*”. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2006.
- 16 CHENG, Y. F.; NIU, L. “Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution”. *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 4, p. 558–562, 2007.
- 17 ALBERY, W. “Effect of the dissociation of water on electrochemical studies involving hydrogen ions”. *Trans. Faraday Soc.*, v. 62, p. 1575–1582, 1966.
- 18 DEVANATHAN, M.; SELVARATNAM, M. “Mechanism of the hydrogen-evolution reaction on nickel in alkaline solutions by the determination of the degree of coverage”. *Transactions of the Faraday Society*, v. 56, p. 1820–1831, 1960.
- 19 SARABY-REINTJES, A. “The hydrogen evolution reaction under mixed kinetic control”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, v. 82, n. 11, p. 3343–3355, 1986.
- 20 A. SARABY-REINTJES. “Kinetic criteria for the mechanism of the hydrogen evolution reaction”. *Electrochimica Acta*, v. 31, n. 2, p. 251–254, 1986.
- 21 WIPF, D. O. et al. “Fast-scan cyclic voltammetry as a method to measure rapid heterogeneous electron-transfer kinetics”. *Analytical Chemistry*, v. 60, n. 4, p. 306–310, 1988.
- 22 RUSSEL, A. et al. “Determination of Electrochemical Heterogeneous Electron-Transfer Reaction Rates from Steady-State Measurements at Ultramicroelectrodes”. *Analytical chemistry*, v. 58, n. 14, p. 2961–2964, 1986.
- 23 ALDEN, J. “*Computational electrochemistry*”. 1–24 p. Tese (Doutorado) — Oxford University, 1998.
- 24 HONEYCHURCH, M. J. “*Simulating Electrochemical Reactions with Mathematica*”. 1. ed. [S.l.]: IBNH, 2005. 372 p.
- 25 CHEVALLIER, F. et al. “Numerical simulation of partially blocked electrodes under cyclic voltammetry conditions: influence of the block unit geometry on the global electrochemical properties”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 577, n. 2, p. 211–221, 2005.
- 26 CHEVALLIER, F. G. et al. “Experimental cyclic voltammetry at partially blocked electrodes: Elevated cylindrical blocks”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 596, n. 1, p. 25–32, 2006.
- 27 MENSHYKAU, D.; COMPTON, R. G. “The Influence of Electrode Porosity on Diffusional Cyclic Voltammetry”. *Electroanalysis*, v. 20, n. 22, p. 2387–2394, 2008.
- 28 MENSHYKAU, D.; STREETER, I.; COMPTON, R. G. “Influence of Electrode Roughness on Cyclic Voltammetry”. *J. Phys. Chem.*, v. 112, n. 37, p. 14428–14438, 2008.
- 29 STREETER, I.; COMPTON, R. G. “Numerical Simulation of Potential Step Chronoamperometry at Low Concentrations of Supporting Electrolyte”. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 35, p. 13716–13728, 2008.

- 30 MOLINA, A. et al. "Theoretical and experimental study of Differential Pulse Voltammetry at spherical electrodes: Measuring diffusion coefficients and formal potentials". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 634, n. 2, p. 73–81, 2009.
- 31 DICKINSON, E. J. F. et al. "How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively Diffusional? A Theoretical and Experimental Investigation". *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 25, p. 11157–11171, 2009.
- 32 LIMON-PETERSEN, J. G. et al. "Quantitative Voltammetry in Weakly Supported Media. Two Electron Transfer, Chronoamperometry of Electrodeposition and Stripping for Cadmium at Microhemispherical Mercury Electrodes". *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 34, p. 15320–15325, 2009.
- 33 KLYMENKO, O. V. et al. "Finite element simulation of electrochemically reversible, quasi-reversible and irreversible linear sweep voltammetry at the wall tube electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 531, n. 1, p. 25–31, 2002.
- 34 FIELD, R. M.; GHOVANLOO, M. "Simulation of the Capacitive Double Layer at the Interface between Microelectrodes and Cortical Tissue Using Comsol Multiphysics and SPICE Modeling". *Computer Engineering*, p. 2–8, 2006.
- 35 LOPES, M.; OLIVEIRA, C.; PEREIRA, E. "Computational modeling of the template-assisted deposition of nanowires". *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 13, p. 4359–4369, 2008.
- 36 LANGTANGEN, H. "*Computational partial differential equations: numerical methods and diffpack programming*". [S.l.]: Springer Berlin, 2003.
- 37 ELDER, L. W. "pH measurement with the glass electrode and vacuum tube potentiometer". *Journal of the American Chemical Society*, v. 51, n. 11, p. 3266–3272, 1929.
- 38 FERNANDES, J.; KUBOTA, L. "Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos". *Quim. Nova*, v. 24, n. 1, p. 120–130, 2001.
- 39 GRUBB, W.; KING, L. "Palladium-palladium oxide pH electrodes". *Analytical chemistry*, v. 52, n. 2, p. 270–273, 1980.
- 40 WANG, M.; YAO, S.; MADOU, M. "A long-term stable iridium oxide pH electrode". *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 81, n. 2-3, p. 313–315, 2002.
- 41 ZIMER, A. M. et al. "Needle-like IrO/Ag combined pH microelectrode". *Electrochemistry Communications*, v. 12, n. 12, p. 1703–1705, 2010.
- 42 SAMMOUR, H. M.; MOUSSA, A. A. "362. Potential-pH dependence of the bismuth electrode in and out of contact with air". *J. Chem. Soc.*, p. 1762–1766, 1958.
- 43 HONDA, T. et al. "pH measurement in the vicinity of a cathode evolving hydrogen gas using an antimony microelectrode". *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 28, n. 6, p. 617–622, 1998.
- 44 ALBERY, W. J.; BRUCKENSTEIN, S. "Ring-Disc Electrodes Part 7.-Homogeneous and Heterogeneous Kinetics". *Trans. Faraday Soc.*, v. 62, p. 2596–2606, 1966.

- 45 ALBERY, W. J. "Ring-Disc Electrodes Part 11.-General Theory of Transient Currents". *Trans. Faraday Soc.*, v. 67, p. 153–160, 1971.
- 46 ALBERY, W. J.; MOUNT, A. R. "Ring-Disc Electrodes Part 23.-Studies of Proton Fluxes at a Thionine-coated Electrode". *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, v. 85, n. 5, p. 1189–1198, 1989.
- 47 DESLOUIS, C. et al. "Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell". *Journal of applied electrochemistry*, v. 27, n. 4, p. 482–492, 1997.
- 48 NOBIAL, M. et al. "The nitrate reduction process: A way for increasing interfacial pH". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 600, n. 1, p. 87–94, 2007.
- 49 DONG, Q.; SANTHANAGOPALAN, S.; WHITE, R. E. "A Comparison of Numerical Solutions for the Fluid Motion Generated by a Rotating Disk Electrode". *Journal of The Electrochemical Society*, v. 155, n. 9, p. B963–B968, 2008.
- 50 Gosser Jr., D. K. "Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms". [S.l.]: VHC Publishers, 1993.
- 51 HAMMES, G. G. "Very fast reactions in solution." *Science*, v. 151, n. 3717, p. 1507–11, 1966.
- 52 MAGNO, F.; LAVAGNINI, I. "Ultramicroelectrodes in kinetic investigations supported by simulation. A review with some additional examples". *Analytica chimica acta*, v. 305, n. 1, p. 96–105, 1995.