

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Cálculo da Impedância Eletro-Hidrodinâmica Levando em Conta o Acoplamento do Transporte de Momento com o Transporte de Massa** **Nathália A. Leite<sup>a</sup>, Oswaldo Barcia<sup>b</sup>, Oscar Rosa Mattos<sup>c</sup>**

### **Abstract**

In 1992 Barcia et al. (1) studied the anodic dissolution of iron in sulfuric acid using an iron rotating disk electrode (RDE) and the electrohydrodynamical (EHD) impedance technique. This technique consists in studying the current response of an RDE potentiostatically polarized which rotational speed is disturbed sinusoidally. From the results obtained, Barcia et al. (1) concluded that there is a viscosity gradient on the electrode surface in the area where the electrodisolution is entirely controlled by mass transport. In order to simulate their results, the authors considered a phenomenological expression for the viscosity profile based on the concentration distribution at the RDE. To calculate the EHD impedance they solved the problem in the classical manner, i.e., initially solved the hydrodynamic equations and, from the velocity field, solved the problem of mass transport. The objective of this work is to address the same problem of Barcia et al. (1) but without considering the viscosity profile used by these authors. The hydrodynamic and mass transport equations are solved altogether, i.e. they are coupled and cannot be solved independently. This coupling was done by imposing a dependence between viscosity and concentration, as proposed by Esteves et al. (2).

**Keywords:** disc, rotational, impedance, electro-hydrodynamics.

### **Resumo**

Em 1992, Barcia et al. (1) estudaram a dissolução anódica do ferro em ácido sulfúrico utilizando um eletrodo de disco rotatório (EDR) de ferro e a técnica da impedância eletro-hidrodinâmica (EHD). Esta técnica consiste em estudar a resposta em corrente de um EDR polarizado potenciostaticamente cuja velocidade de rotação é perturbada senoidalmente. Através dos resultados obtidos, Barcia et al. (1) chegaram a conclusão de que no domínio em que a eletrodissolução é inteiramente controlada pelo transporte de massa, existe um gradiente de viscosidade na superfície do eletrodo. De modo a simularem os seus resultados, os autores consideraram uma expressão fenomenológica para o perfil de viscosidade com base na distribuição de concentração no EDR. Para o cálculo da impedância EHD, eles resolveram o problema da maneira clássica, ou seja, resolveram inicialmente as equações hidrodinâmicas e a partir do campo de velocidades resolveram o problema do transporte de massa. O objetivo deste trabalho é abordar o mesmo problema de Barcia et al. (1), mas sem considerar o perfil de viscosidade *a priori*. Neste trabalho, resolvemos as equações hidrodinâmicas e de

(a) Mestre, Estudante, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ.

(b) Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Físico-Química, UFRJ.

(c) Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ.

transporte de massa de forma acoplada. Este acoplamento foi feito através da dependência entre a viscosidade e a concentração proposta por Esteves et al. (2).

**palavras-chave:** disco, rotatório, impedância, eletro-hidrodinâmica.

## Introdução

O eletrodo de disco rotatório (EDR) é um dispositivo experimental muito utilizado em eletroquímica (3)-(5). A dissolução do EDR de ferro em uma solução de ácido sulfúrico 1mol/L propicia o surgimento de uma distribuição de massa nas vizinhanças do eletrodo (camada limite de difusão). Esta distribuição faz com que exista um gradiente de viscosidade no fluido, acoplando o transporte de momento (hidrodinâmica) e o transporte de massa. Apesar de se conhecer a existência deste acoplamento, a solução estacionária e a não estacionária para ambos os transportes foram obtidas separadamente em muitos trabalhos presentes na literatura. Neste trabalho, são apresentados resultados obtidos considerando-se a existência do acoplamento entre o transporte de massa e o transporte de momento estacionários.

Barcia et al. (1) estudaram a dissolução anódica do ferro em soluções de ácido sulfúrico sob o controle do transporte de massa. Em 1992, estes autores apresentaram uma lei empírica que relaciona a viscosidade do fluido com a coordenada axial  $z$ . Esta relação é dada por:

$$\frac{v(z)}{v(\infty)} = \frac{v(0)}{v(\infty)} + \left(1 - \frac{v(0)}{v(\infty)}\right) \left(\frac{k}{(4/3)}\right) \int_0^z \exp(-(kz)^3) dz \quad (1)$$

onde  $k$  é uma constante. De acordo com esta abordagem, o campo hidrodinâmico e o transporte de massa permanecem desacoplados. Calabrese Barton e West (6) foram os primeiros a usar uma lei empírica acoplando ambos os transportes e resolvendo o problema hidrodinâmico e de transporte de massa simultaneamente para ajustar os dados experimentais para o estado estacionário às limitações de corrente e da impedância EHD em um sistema de Zn-KOH. No entanto, eles não conseguiram reproduzir os resultados experimentais.

Em 2008, Barcia et al. (7) mantiveram a validade da relação de Stokes-Einstein e utilizaram outra expressão para estudar a dependência da viscosidade com a concentração. A equação utilizada foi:

$$\frac{v(z)}{v(\infty)} = \exp \left[ m \frac{\theta(z) - \theta(\infty)}{\theta(0) - \theta(\infty)} \right] \quad (2)$$

onde  $m$  é um parâmetro determinado experimentalmente e, analiticamente é dado por  $\ln(v(0)/v(1))$ . Neste trabalho, apenas o problema do estado estacionário foi analisado.

## Metodologia

Utilizando o perfil de viscosidade dado pela Eq. 2, foi dada continuidade ao trabalho de Barcia et al. resolvendo de forma acoplada a hidrodinâmica e transporte de massa estacionários. Para isso, inicialmente desenvolvemos equações envolvendo a hidrodinâmica e o transporte de massa presentes em um EDR.

Tendo como objetivo observar a hidrodinâmica e o transporte de massa de um fluxo que ocorre em torno de um disco rotatório, partindo da Equação da Continuidade, das Equações da Quantidade de Movimento e da Equação do Transporte de Massa e fazendo as devidas substituições, obtemos o seguinte sistema:

$$\begin{cases} 2F + H' = 0 \\ F^2 - G^2 + HF' - v'F' - vF'' = 0 \\ 2FG + HG' - v'G' - vG'' = 0 \\ Sc H\theta - \frac{\theta''}{v} + \frac{v'}{v^2}\theta' = 0 \end{cases} \quad (1)$$

onde  $\nu$  corresponde a viscosidade,  $Sc$  ao número de Schmidt e  $F$ ,  $G$ ,  $H$  e  $C$ , respectivamente, as velocidades nas direções radial, azimutal, axial e a concentração adimensionais. No sistema acima, temos que os perfis de velocidade e o de concentração estacionária são funções de  $\xi = z(\Omega/\nu)^{1/2}$ , sendo  $z$  o eixo axial,  $\Omega$  a velocidade de rotação do disco e  $\nu$  a viscosidade cinemática do fluido.

Utilizando o Método das Diferenças Finitas, foi desenvolvido um código numérico com o qual o sistema acima foi resolvido. Na construção deste código, utilizou-se o pacote CLAPACK, um conjunto de softwares de rotinas para álgebra linear implementados com base na BLAS. Serão apresentados a seguir, alguns dos resultados obtidos.

## Resultados e discussão

A Fig.1 mostra a comparação entre o perfil de viscosidade utilizado por Barcia et al. (1) em 1992 e dado pela Eq. 1, e o perfil de viscosidade dado pela Eq. 2 e resultante da resolução do sistema 1. Observe que, ao utilizarmos o perfil de viscosidade dado pela Eq. 2, teremos um acoplamento entre as equações hidrodinâmicas e a eq. do transporte de massa. Nestas duas resoluções foram consideradas as mesmas condições de gradiente de viscosidade ( $\nu(0)/\nu(\infty)$ ) e de número de  $Sc$ .

Como podemos ver, os dois perfis de viscosidade são muito parecidos para as condições de gradiente = 4 e 6 e números de  $Sc = 8000$  e  $15000$ . É importante destacar que essas foram as condições utilizadas por Barcia et al. (1) em 1992 na simulação dos resultados experimentais.

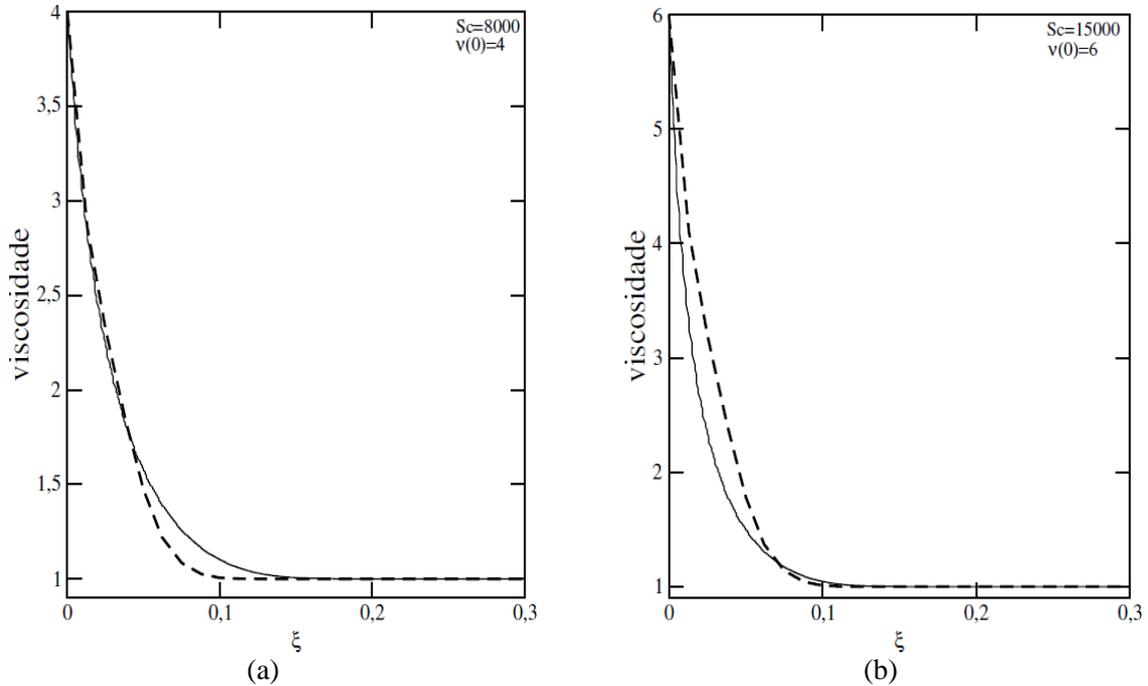
A Fig. 2 mostra que no caso do perfil de concentração estacionária adimensional  $\theta$  em função da distância adimensional  $\xi$ , também existe uma sobreposição muito boa entre as duas metodologias, ou seja, considerando um perfil de viscosidade a priori, conforme foi feito por Barcia et al. (1), e o perfil de viscosidade obtido neste trabalho através da resolução acoplada das equações hidrodinâmicas e de transporte de massa.

Estes resultados parecem indicar que independentemente de acoplamento ou não, as condições de simulação da impedância EHD são aquelas obtidas por Barcia et al. (1) em 1992, ou seja:

- $C = 1,0 \text{ mol/L}$ ,  $\nu(0)/\nu(\infty) = 4,0$  e  $Sc = 8000$ ;

- $C = 1,8 \text{ mol/L}$ ,  $v(0)/v(\infty) = 6,0$  e  $Sc = 15000$ .

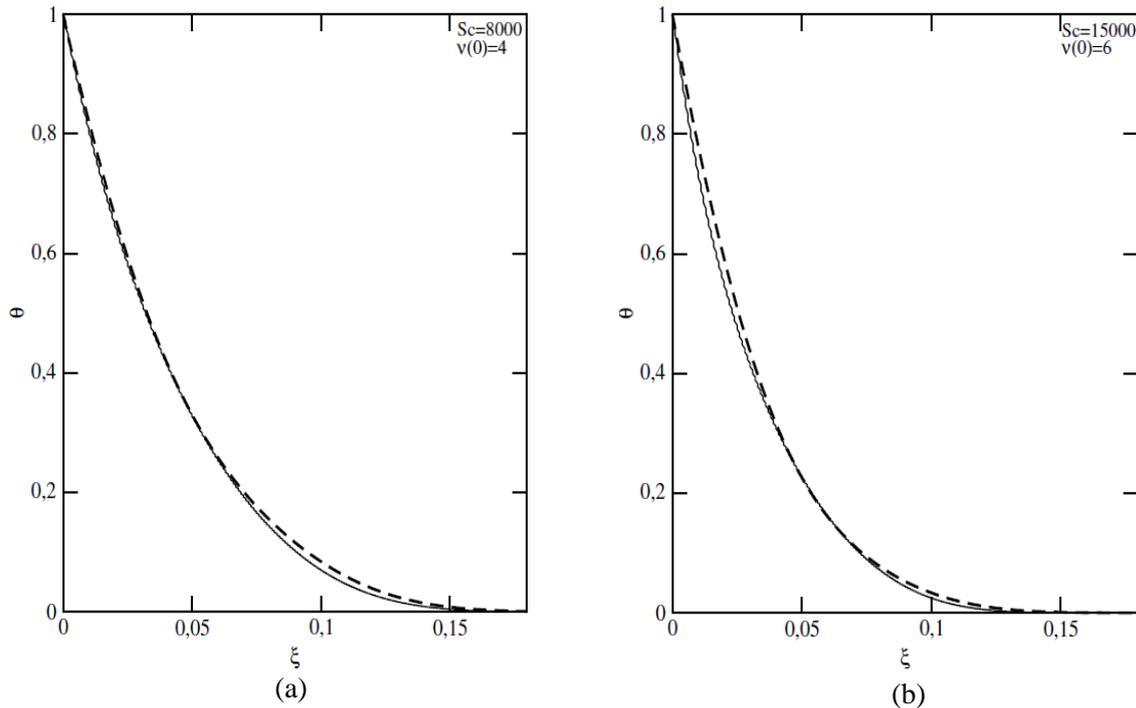
Entretanto, a Tabela 1 mostra que os valores obtidos para  $\theta'(0)$  para as duas metodologias são inteiramente diferentes.



**Figura 1 - (a) Perfil de viscosidade obtido com concentração de 1mol/L,  $v(0)/v(\infty)=4$  e  $Sc=8000$  utilizando a Eq. (1) (curva tracejada) e a Eq. (2) (curva contínua); (b) Perfil de viscosidade obtido com concentração de 1,8mol/L,  $v(0)/v(\infty)=6$  e  $Sc=15000$  utilizando a Eq. (1) (curva tracejada) e a Eq. (2) (curva contínua).**

**Tabela 1 - Resultados Obtidos para  $\theta'(0)$  ao resolvermos o sistema 1 utilizando os perfis de viscosidade dados pelas Eq. (1) e (2).**

	Concentração	$v(0)/v(\infty)$	Sc	$\theta'(0)$
Dados obtidos com perfil de v dado pela Eq. (1).	1mol/L	4	8000	-19,054523
	1,8mol/L	6	15000	-23,523013
Dados obtidos com perfil de v dado pela Eq. (2).	1mol/L	4	8000	-22,9407466
	1,8mol/L	6	15000	-35,1829385



**Figura 2 - (a) Perfil de  $\theta$  obtido com concentração de 1mol/L,  $v(0)/v(\infty)=4$  e  $Sc=8000$  utilizando a Eq. (1) (curva tracejada) e a Eq. (2) (curva contínua); (b) Perfil de  $\theta$  obtido com concentração de 1,8mol/L,  $v(0)/v(\infty)=6$  e  $Sc=15000$  utilizando a Eq. (1) (curva tracejada) e a Eq. (2) (curva contínua).**

Se levarmos em conta que a corrente estacionária, correspondente ao patamar de corrente na curva de polarização é dada por:

$$i = nF \frac{1}{Sc} \frac{1}{v(0)/v(\infty)} [\theta(\infty) - \theta(0)] \sqrt{v(\infty)} \left( \frac{d\theta}{dz} \right)_{z=0} \quad (3)$$

podemos perceber que as correntes obtidas com as duas metodologias são muito diferentes. Embora os resultados estacionários tenham mostrado os mesmos perfis de viscosidade e de concentração, o fato deles implicarem em correntes diferentes indica que eles não são suficientes para se dizer que os resultados obtidos por Barcial et al. (1) também serão obtidos através da resolução das equações de transporte acopladas. Este último resultado indica claramente que o tratamento através do acoplamento entre as equações hidrodinâmicas e de transporte de massa deve mostrar, a partir da simulação da impedância EHD, resultados muito diferentes daqueles obtidos por Barcial et al. (1) em 1992. Somente com a simulação da impedância EHD será possível descobrir quais os valores corretos para o gradiente de viscosidade e de número de  $Sc$  e, a partir desses valores, calcular a concentração de Fe(II) na superfície do eletrodo  $[C(0)]$ . Tendo esses resultados, poderemos então calcular a corrente através da Eq. (3).

## Conclusões

---

Os resultados deste trabalho mostram que é imprescindível a simulação da impedância EHD para a obtenção do gradiente de viscosidade e do número de Sc pertinentes a eletrodissolução do ferro em meio ácido de sulfato sob controle do transporte de massa.

### **Referências bibliográficas**

---

- (1) O. E. BARCIA, O. R. MATTOS, and B. TRIBOLLET, Anodic Dissolution of Iron in Acid Sulfate Under Mass Transport Control, **J. Electrochem. Soc.**, 139, 446 (1992).
- (2) M. J. C. ESTEVES, M. J. E. M. CARDOSO, and O. E. BARCIA, Debye–Hückel Model for Calculating the Viscosity of Binary Strong Electrolyte Solutions at Different Temperatures, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 41, 5109 (2002).
- (3) V. G. LEVICH, **Physicochemical Hydrodynamics**, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1962).
- (4) A. C. RIDDIFORD, in **Advanced Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, Vol. 4, P. Delahay and C. W. Tobias, Editors, p. 47, Interscience, New York (1966).
- (5) A. J. ARVIA and S. L. MARCHIANO, **Modern Aspects of Electrochemistry**, Vol. 6, J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Editors, p. 159, Plenum Press, New York (1971).
- (6) S. CALABRESE BARTON and A. C. WEST, Electrohydrodynamic Impedance in the Presence of Nonuniform Transport Properties, **J. Electrochem. Soc.**, 148, A381 (2001).
- (7) O. E. BARCIA, N. MANGIAVACCHI, O. R. MATTOS, J. PONTES and B. TRIBOLLET, Rotating Disk Flow in Electrochemical Cells: A Coupled Solution for Hydrodynamic and Mass Equations, **J. Electrochem. Soc.**, 155, D424 (2008).