

## ELETRODOS SÓLIDOS. I. COMPORTAMENTO POTENCIODINÂMICO DO COBRE EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO SULFÚRICO

Paulo Teng-An SUMODJO\*  
Assis Vicente BENEDETTI\*\*  
Cecílio Sadao FUGIVARA\*\*  
Ana Helena MOREIRA\*\*\*

**RESUMO:** Estudou-se a estabilidade do cobre em meio de ácido sulfúrico empregando a técnica da voltametria cíclica. Verificou-se que os potenciais de pico anódico deslocam-se para valores mais positivos com o aumento da velocidade de varredura,  $v$ , e diminuição da concentração de ácido sulfúrico. Os potenciais de pico catódico deslocam-se para valores mais negativos conforme cresce  $v$  e diminui a concentração do ácido sulfúrico. As cargas anódicas diminuem com  $v$  e permanecem constantes para  $v > 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ . A carga catódica cresce com  $v$  (até  $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$  e  $c > 3 \text{M H}_2\text{SO}_4$ ) e decresce para  $v > 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ . Para  $v = 97 \text{mV.s}^{-1}$  a relação de cargas anódica/catódica,  $Q_a/Q_c$  é 14 para solução  $1 \text{M H}_2\text{SO}_4$  e 1,8 para as soluções 3, 6 e  $9 \text{M H}_2\text{SO}_4$ . Em condições potenciodinâmicas, o processo de dissolução do metal pode ser descrito como controlado pela resistência ôhmica dos poros do filme desde que se adicione o termo  $I_{\phi=0}$  na equação  $I = f(v)^{1/2}$ .

**UNITERMOS:** Eletrodo sólido; cobre; voltametria cíclica.

### INTRODUÇÃO

Na literatura eletroquímica encontram-se muitos trabalhos sobre cobre em meio básico, porém são relativamente poucos os estudos em meio ácido, espe-

\* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química-UNESP — 14800 — Araraquara-SP. Endereço atual: Instituto de Química — USP — São Paulo — SP.

\*\* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química-UNESP — 14800 — Araraquara-SP.

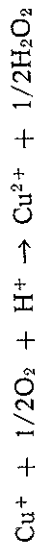
\*\*\* Aluna de Iniciação Científica — Departamento de Físico-Química — Instituto de Química-UNESP — 14800 — Araraquara-SP.

cialmente em soluções concentradas. Interesse no estudo do cobre em meio fortemente ácido resultou dos seguintes fatos:

- a) importância tecnológica deste metal;
- b) o método potenciodinâmico pode fornecer subsídios para o melhor entendimento da eletroquímica do cobre;
- c) necessidade de se conhecer os processos redox deste metal em meio sulfúrico, condição em que se processa o eletro-refino.

Uma extensa revisão sobre a eletroquímica de íons cobre em solução e do próprio metal em diferentes meios e condições foi apresentada por BERTOCCI & TURNER<sup>1</sup> em 1974. Nesta revisão é mencionada a dissolução do cobre em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e ácido acético.

LECKIE<sup>2</sup> estudou a polarização anódica de cobre em ácido sulfúrico a diferentes concentrações e temperaturas. Observou um único máximo de corrente controlada por difusão em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M a +25°C e uma passivação a 0°C. A 25°C, verificou também uma passivação parcial para soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M que cresce com o aumento da concentração de ácido. A região de transição entre a dissolução ativa generalizada com controle difusional para um comportamento indicativo de formação de filme, ocorre entre as concentrações 5 e 6M de ácido sulfúrico, a 25°C. A passivação em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10M foi associada à formação de um filme de Cu<sub>2</sub>O e em soluções mais diluídas aumenta a solubilidade dos produtos de corrosão, não havendo passivação. O abaixamento da temperatura diminui a solubilidade dos componentes do filme poroso, produzindo passivação parcial. A dissolução de cobre em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0,2-2,0M) na presença de oxigênio é maior que na sua ausência, tendo sido sugerido o ataque químico do oxigênio sobre os íons Cu(I), seguindo a equação<sup>3</sup>:



A formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Cu<sup>2+</sup> resulta de várias etapas intermediárias que implicam na adsorção/dessorção de espécies de Cu(I), oxigênio e Cu(II)<sup>4</sup>.

Recentemente AWAD *et alii*<sup>5</sup> estudaram a dissolução de cobre em soluções aquosas ácidas de diferentes ânions e verificaram que a inclinação da reta de Tafel depende da natureza do ânion, ou seja, o ânion participa da dissolução anódica do metal. A oxidação eletroquímica da espécie de cobre(I) adsorvida a cobre(II) é a etapa determinante da velocidade em soluções de fosfato. Já em soluções de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> a reação total é controlada pela oxidação de Cu(I) a Cu(II) e pelo desproporcionamento da espécie de cobre(I). A presença do sal de cobre(II) faz com que a reação de desproporcionamento torne-se mais importante em meio de Cl<sup>-</sup> ou de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e a de oxidação eletroquímica seja a predominante em meio de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

No presente trabalho, são apresentados os resultados de estudos preliminares da dissolução do cobre em solução aquosa de ácido sulfúrico, obtidos através da voltametria cíclica.

## PARTE EXPERIMENTAL

As soluções foram preparadas com água tridestilada. Ácido sulfúrico (Merck, p.a.) foi utilizado sem qualquer purificação. Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi construído embutindo um fio de cobre eletrolítico (99,8%) de 2,5mm de diâmetro, num tubo de vidro com cerca de 8mm de diâmetro interno (Fig. 1). A superfície do eletrodo foi polida de três maneiras:

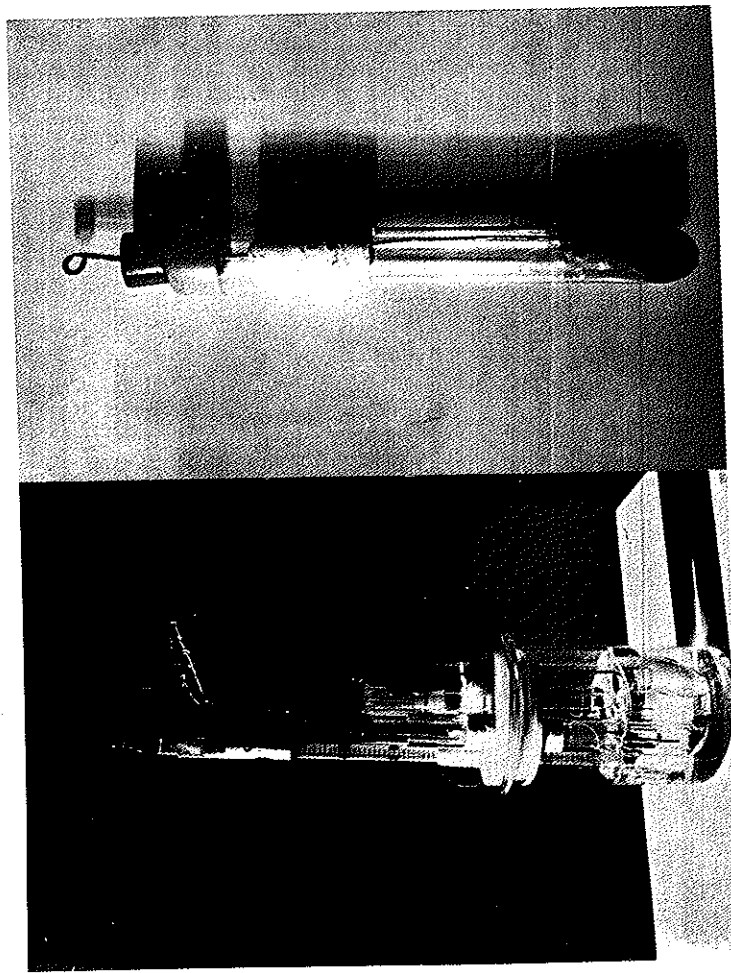


FIG. 1 — Célula eletroquímica convencional de três eletrodos e o eletrodo de trabalho.

- a) mecanicamente até lixa de granulometria 600 e em seguida polida eletroliticamente em solução alcoólica contendo  $\text{HNO}_3$  1,5M, a  $0^\circ\text{C}$ , aplicando-se 30-60mA durante 2 min;
- b) polimento mecânico até pasta de diamante;
- c) polimento mecânico até lixa de granulometria 000. Como o perfil potenciodinâmico não se alterou significativamente em função destes tratamentos, adotou-se o procedimento do item (c).

Como eletrodos de referência e auxiliar foram utilizados, respectivamente, o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e um fio de platina helicoidal. As medidas foram realizadas a  $30^\circ\text{C}$  em solução desarejada com nitrogênio purificado<sup>6</sup>. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com um potenciostato/galvanostato (FAC-200) com um gerador de funções acoplado (FAC-201A) e um registrador de sinais (HP-7090A).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 2 mostra o perfil potenciodinâmico I-E do eletrodo de cobre em diferentes concentrações de ácido sulfúrico, a  $97 \text{ mV.s}^{-1}$  e  $30^\circ\text{C}$ . Estas curvas I-E apresentam um pico de corrente anódica na varredura direta e um pico de corrente catódica na varredura inversa. Na varredura no sentido de potenciais decrescentes observa-se uma corrente de oxidação que aumenta suavemente até um máximo e decai, passando pelo valor zero de corrente. Com o aumento da concentração de ácido sulfúrico esta corrente diminui até desaparecer em soluções com  $C \geq 6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

Na Fig. 3 encontram-se as microfotografias obtidas após:

- a) polimento do eletrodo,  
 b) polimento do eletrodo seguido do ensaio voltamétrico,  
 c) procedimentos a e b seguidos de limpeza do eletrodo com água,  
 d) procedimento a seguido da imersão do eletrodo em solução aerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M durante 5 min.

Depois do ensaio voltamétrico e secagem do eletrodo no ar, verificou-se a existência de cristais bem definidos que são removidos facilmente, expondo uma superfície que apresentou uma corrosão uniforme. Cristais semelhantes foram obtidos no ensaio descrito em d. Provavelmente estes cristais são formados de sulfato de cobre hidratado.

Os resultados descritos acima indicam que durante a dissolução do cobre, dependendo da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ocorre a formação de um filme que pode passar parcial ou totalmente o metal.

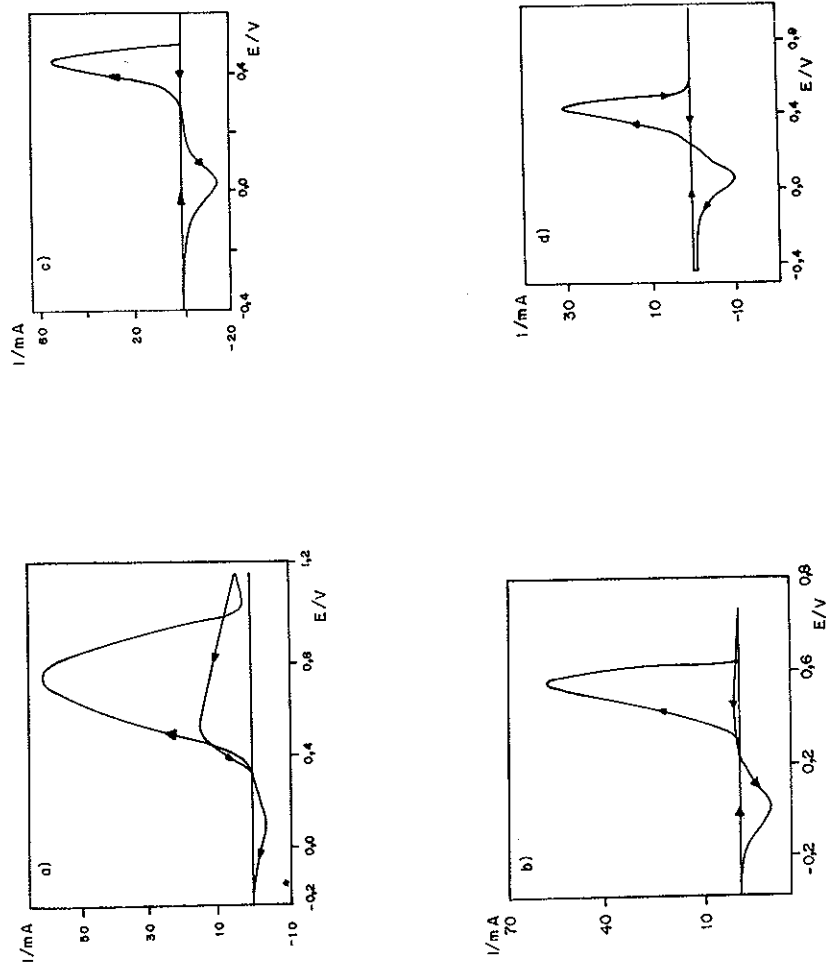


FIG. 2 — Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre, para  $v = 98 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $t = 30^\circ\text{C}$ , e diferentes concentrações de ácido sulfúrico, a) 1,0M; b) 3,0M; c) 6,0M e d) 9,0M.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos dos voltogramas cíclicos do cobre a diferentes concentrações de  $H_2SO_4$ . Conforme cresce a concentração do ácido observa-se:

- deslocamento do potencial de pico anódico,  $E_p^a$  para valores menos positivos;
- decréscimo da corrente de pico anódica;
- a carga de oxidação diminui e a razão entre as cargas anódica e catódica decresce de 14 (Solução 1M) para 1,8 nas concentrações 3,6 e 9M. Estas observações mostram que o aumento da concentração de ácido sulfúrico diminui a solubilidade dos produtos da corrosão do cobre, que precipitam sobre a superfície do eletrodo. Mostram também que a velocidade inicial de dissolução do metal é maior em soluções mais concentradas.

TABELA 1 — Variação de  $E_p^a$  (mV) e  $I_p^a$  (mA) e cargas anódica  $Q_a$  e catódica  $Q_c$  com a concentração de  $H_2SO_4$ ,  $v = 97mV.s^{-1}$  e a  $30^\circ C$ .

C/M	$E_p^a$ /mV	$I_p^a$ /mA	$Q_a$ /mC	$Q_c$ /mC	$Q_a/Q_c$
1,0	750	61	250	18	14
3,0	560	56	110	61	1,7
6,0	440	56	57	31	1,8
9,0	460	30	43	24	1,8

No perfil potenciodinâmico I-E obtido com a solução sob agitação, verifica-se um aumento na corrente de oxidação na varredura no sentido de potenciais decrescentes, corroborando a hipótese de dissolução/precipitação no eletrodo. Observa-se também que a agitação desloca  $E_p^a$  para valores mais positivos, efeito semelhante ao de diluição do ácido sulfúrico. Em soluções com agitação não é observada a corrente catódica, indicando que a concentração de espécies que se reduzem na superfície do eletrodo é pequena para ser detectada na escala de corrente dos experimentos.

Ecl. Quím., São Paulo, 11/12:35-45, 1986/87.

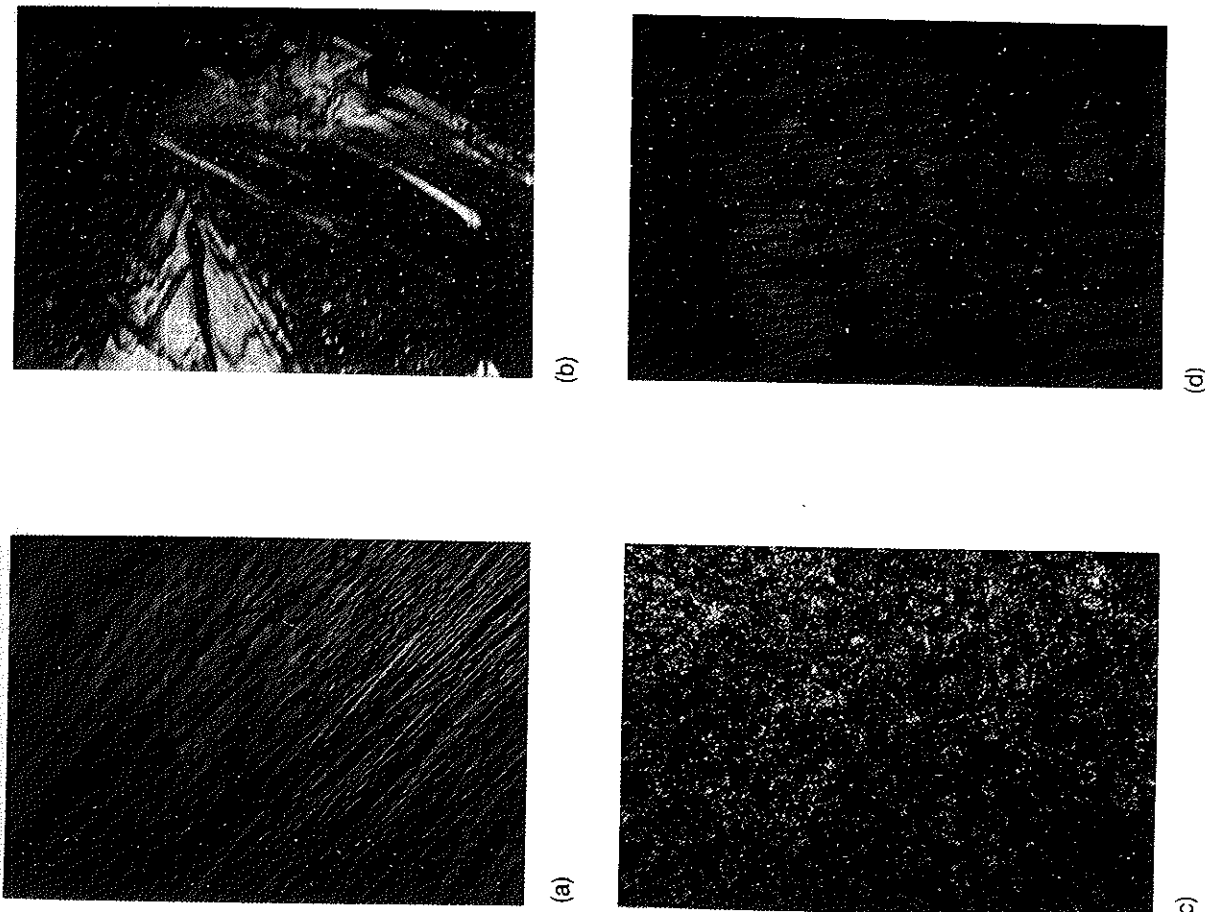


FIG. 3 — Microfotografias da superfície do eletrodo de cobre obtidas após: a) polimento do eletrodo; b) polimento do eletrodo seguido de ensaio voltamétrico aplicando o programa:  $E_i = 0$ ;  $E_{sup} = 1,2V$ ;  $E_{inf} = -0,4V$  e  $v = 97mV.s^{-1}$ ;  $C_{H_2SO_4} = 1,0M$ ; c) procedimentos a e b, seguidos de limpeza do eletrodo com água e d) procedimento a seguido de imersão do eletrodo em solução aerada de  $H_2SO_4$  1M durante 5 minutos.

Ecl. Quím., São Paulo, 11/12:35-45, 1986/87.

O estudo da influência da velocidade de varredura,  $v$ , foi realizado entre  $10 - 600 \text{ mV.s}^{-1}$  nas diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O aumento de  $v$  mostra:

- para uma mesma concentração, um deslocamento dos potenciais de pico anódico para valores mais positivos e os catódicos para valores mais negativos;
- que o aumento da corrente em função do potencial se dá de forma aproximadamente linear até um máximo, seguido de um decréscimo rápido até valores próximos a zero;
- que a carga anódica diminui até determinado  $v$  e depois permanece aproximadamente constante, enquanto a carga catódica cresce até um valor máximo, diminuindo posteriormente (Fig. 4).

Os voltamogramas cíclicos obtidos nas condições deste trabalho sugerem a aplicação do tratamento de modelo para a formação de filme controlado por resistência ôhmica sob condições potenciodinâmicas<sup>7</sup>. Segundo este modelo, a corrente de pico e o potencial de pico em função de  $v^{1/2}$  são lineares com  $I_p = f(v^{1/2})$  passando pela origem. A linearidade é observada desde que a fração de cobertura no máximo de corrente,  $\theta_m$ , independa da velocidade de varredura. Esses resultados para a dissolução do cobre em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  encontram-se na Fig. 5. Embora a linearidade seja boa, as retas,  $I_p = f(v^{1/2})$ , não passam pela origem, os valores de corrente para  $v=0$  ( $I_{v=0}$ ) crescem com a diminuição da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A corrente  $I_{v=0}$  pode ser explicada considerando-se a formação de espécies solúveis e a sua maior velocidade de difusão conforme diminui a concentração da solução. CABOT *et alii*<sup>8</sup> sugerem a adição do termo  $I_{v=0}$  para corrigir a equação de  $I_p = f(v^{1/2})$ .

O aumento da carga anódica a baixos  $v$ , pode ser explicado pela influência do transporte de massa no processo global do eletrodo.

Após determinado  $v$ , a carga anódica fica constante, indicando que a etapa determinante da velocidade de oxidação é uma reação de superfície. Além disso, o aumento da carga catódica com  $v$  (até certo valor de  $v$ ), também sugere a existência de espécies adsorvidas sobre o eletrodo. Em baixas velocidades de varreduras, as espécies de  $\text{Cu(I)}$  adsorvidas podem se dissolver e oxidar a  $\text{Cu(II)}$ , difundir-se ou desproporcionar-se, diminuindo a concentração de espécies na superfície. Com o aumento de  $v$ , cresce a concentração de  $\text{Cu(I)}$  adsorvido e portanto aumenta a carga catódica. A partir de determinado  $v$ , a carga de redução diminui, porque o tempo necessário para reduzir as espécies no eletrodo é insuficiente.

Segundo a literatura<sup>2,5</sup>, as prováveis espécies de cobre associadas à formação de um filme na superfície do eletrodo são  $\text{CuOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuHSO}_4$  e  $\text{CuSO}_4$ .

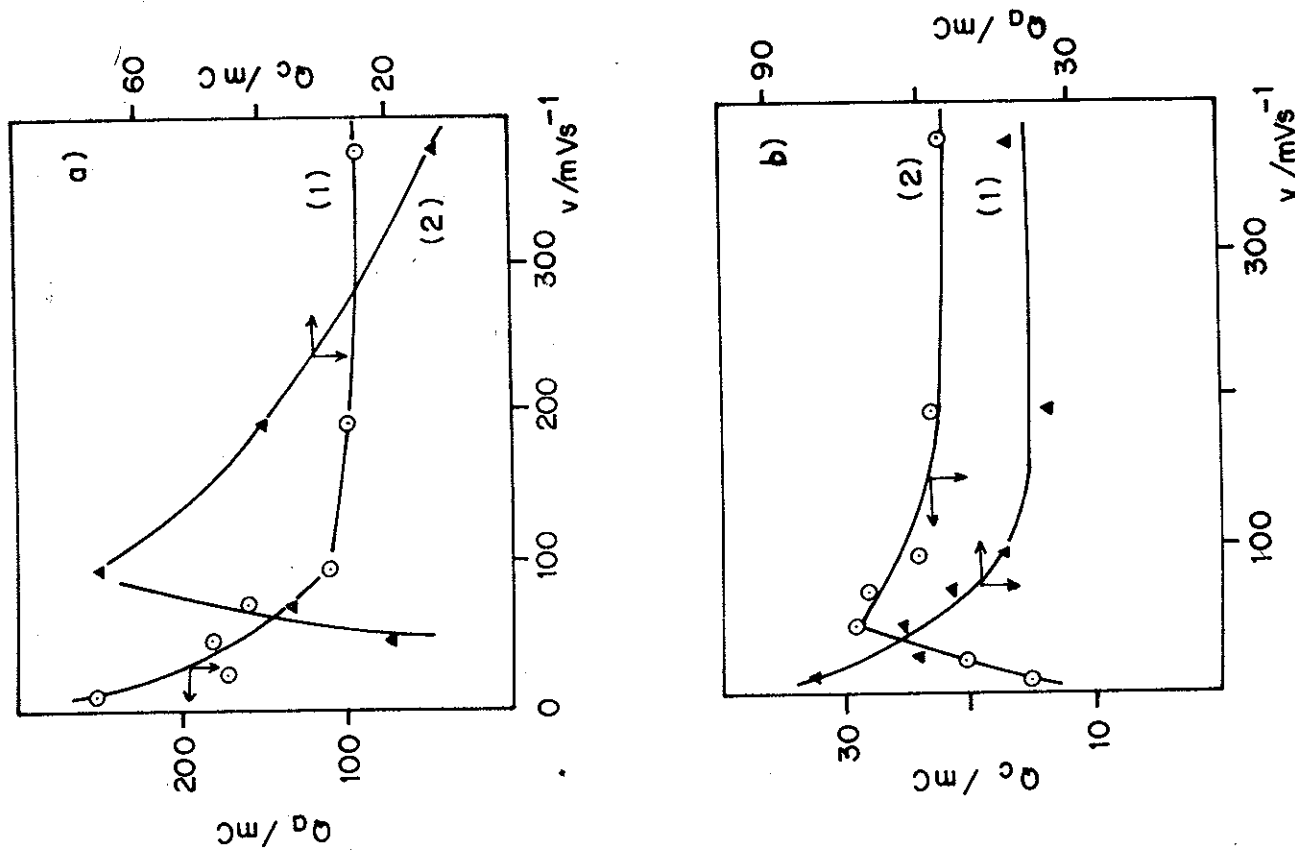


FIG. 4 — Gráfico das: 1) cargas anódicas ( $Q_a$ ) e 2) catódicas ( $Q_c$ ) em função da velocidade de varredura para concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : a) 3M e b) 9M.

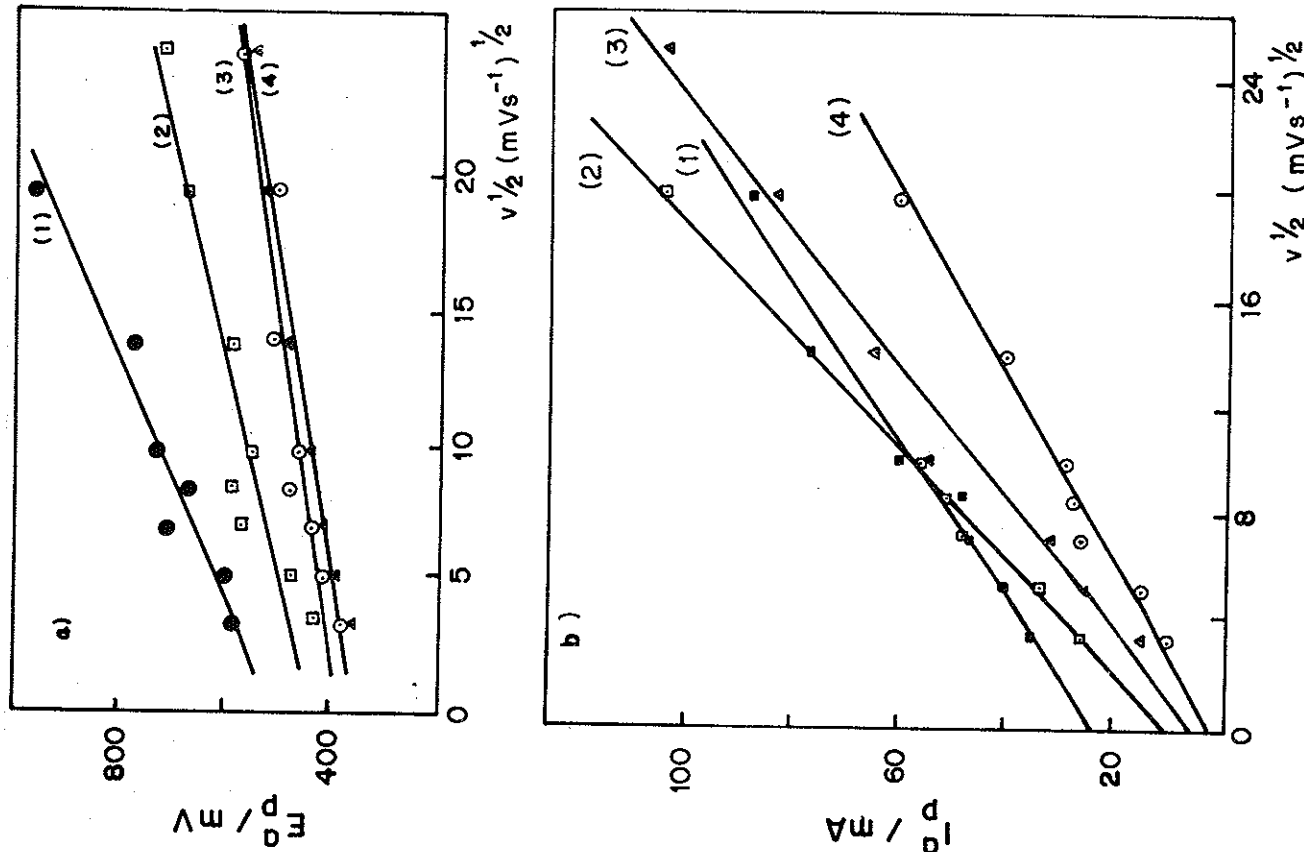


FIG. 5 — a)  $E_p^a$  e b)  $I_p^a$  em função de  $v^{1/2}$  para diferentes concentrações de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 1) 1,0M; 2) 3,0M; 3) 6,0M e 4) 9,0M.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem ao CNPq (Proc. n.º 300967/83; 135313/85) e à FAPESP (Proc. n.º 85/0061-8) pelas bolsas e equipamentos.

SUMODJO, P.T.A. et alii — Solid electrodes. I. Potentiodynamic behavior of cooper in sulphuric acid aqueous solutions. *Ecl. Quím.*, São Paulo, **11/12:35-45**, 1986/87.

ABSTRACT: The electrochemical behavior of cooper in aqueous sulphuric acid was studied by means of the potentiodynamic method. With the increase of the potential sweep rate ( $v$ ) and decrease of the sulphuric acid concentration, the anodic peaks are shifted to more positive potentials whereas the cathodic peaks are moved towards more negative values. The anodic charges decrease with  $v$  and remain constant for  $v > 0.1V.s^{-1}$ . The cathodic charge increases with  $v$  (up to  $v = 0.1V.s^{-1}$  and  $c > 3M H_2SO_4$  and decreases for  $v > 0.1V.s^{-1}$ . With  $v = 97mV.s^{-1}$  the anodic/cathodic charge relation,  $Q_a/Q_c$  is 14 for 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and 1.8 for the solutions 3.6 and 9M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In potentiodynamic conditions, the metal dissolution process can be described as controlled by ohmic resistance of the film pores provided  $I_{p=0}$  has been included in the equation  $I = I_p^{1/2}$ .

KEY-WORDS: Solid electrodes; cooper; cyclic voltammetry.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERTOCCI, U. & TURNER, D.R. — In: BARD, J.A. (ed.), Cooper, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Reinhold, New York, 1974, Cap. II-6.
2. LECKIE, H.P. — *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1478 (1970).
3. ANDERSEN, T.N.; GHANDEHARI, M.H. & EYRING, H. — *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1580 (1975).
4. SHUMACHER, R.; MÜLEER, A. & STÖCKEL, W. — *J. Electroanal. Chem.*, **219**, 311 (1987).
5. AWAD, S.A.; KAMEL, Kh. M.; ABD EL-HADI, Z. & BAYUMI, H.A. — *J. Electroanal. Chem.*, **799**, 341 (1986).
6. MEITES, L. — *Polarographic Techniques*, Interscience, New York, 1965, p. 89.
7. MACDONALD, D.D. — *Transient Techniques in Electrochemistry*, 1.ª ed., Plenum Press, New York, 1977, Cap. 8.
8. CABOT, P.L.; CORTES, M.; CENTELLAS, F.A.; GARRIDO, J.A. & PÉREZ, E. — *J. Electroanal. Chem.*, **201**, 85 (1986).

Recebido para publicação em 07.07.87.