

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Estudos teórico-experimentais do efeito de campos
magnéticos na taxa e no padrão de corrosão de filmes
finos de cobre

Cirlei Igreja do Nascimento Mitre

São Carlos

2022

Cirlei Igreja do Nascimento Mitre

Estudos teórico-experimentais do efeito de campos magnéticos na taxa e no padrão de corrosão de filmes finos de cobre

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como requerimento à obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica.

Orientadores:

Professor Doutor Luiz Alberto Colnago

Doutor Giancarlo Tosin

São Carlos

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Mitre, Cirlei Igreja do Nascimento

Estudos teórico-experimentais do efeito de campos magnéticos na taxa e no padrão de corrosão de filmes finos de cobre / Cirlei Igreja do Nascimento Mitre. — São Carlos, 2022.

115 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

Coorientador: Prof. Dr. Giancarlo Tosin

1. Corrosão. 2. Campo magnético. 3. Difusão. 4. Força de Lorentz. 5. Simulação Computacional. I. Título.

Solange Puccinelli - CRB: 1500/8



AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao Professor Dr. Luiz Alberto Colnago pela oportunidade de ser orientada na conclusão deste trabalho, pois tive um orientador que não mediu esforços para ajudar, ensinar e conduzir na vida de pesquisa. Agradeço também ao Dr. Giancarlo Tosin pela paciência, disponibilidade e interesse sincero na pesquisa realizada.

Agradeço ao grupo de pesquisa e de apoio da Embrapa Instrumentação que se tornaram amigos ao longo dessa trajetória.

Agradeço ainda aos familiares que aturaram o mau humor com experimentos frustrados e o desespero com prazos a serem cumpridos.

Também não posso deixar de mencionar Rubens, Tobias e Bruce por não se afastarem de mim por nem um minuto mesmo nos dias mais complicados.

RESUMO

A corrosão é um grande problema na sociedade moderna, pois afeta todos os materiais metálicos desde pequenos componentes eletrônicos até grandes infraestruturas. Estima-se que os custos anuais da corrosão cheguem a US\$ 2,5 trilhões. Sendo assim, meios para mitigar a corrosão tem sido objeto de muitos estudos. Sabe-se que o campo magnético (**B**) pode atrasar ou acelerar a corrosão metálica, no entanto, esse aparente efeito contraditório ainda não é totalmente compreendido. Neste estudo demonstrou-se um método simples e rápido para monitorar visualmente, em tempo real, o efeito de **B** na corrosão de cobre utilizando filme metálico fino. Os discos usados nos experimentos de corrosão (PCI) são provenientes de uma placa de cobre usadas na confecção de circuitos impressos que consiste de um filme de cobre de 0,1 mm de espessura, depositado sobre um material inerte com 1,5 mm de espessura. Soluções aquosas de FeCl_3 e HCl foram usadas como meios corrosivos e câmeras digitais foram usadas para registrar os efeitos do **B** na corrosão do PCI de maneira estática (fotos) e dinâmica (vídeos). Os resultados da corrosão em solução de FeCl_3 usando ímãs cilíndricos mostram claramente que a taxa de corrosão diminui e aumenta, respectivamente, se acontece com **B** homogêneo ou não-homogêneo se comparados à corrosão na ausência de **B**. **B** homogêneo era gerado pela região central de um ímã de NdFeB com 130 mm de diâmetro e 25 mm de espessura. **B** não-homogêneo era gerado pela borda de um ímã de NdFeB com 30 mm de diâmetro e 19 mm de espessura. O padrão de corrosão também foi afetado pela homogeneidade de **B**. A corrosão do PCI na presença de **B** homogêneo apresentou um padrão de corrosão similar a observada na corrosão sem **B**, com a corrosão iniciando na borda do PCI. Já com ímã não-homogêneo a corrosão ocorreu inicialmente na região do disco coincidente com a borda do ímã, isto é, a 1,5 cm do centro do disco PCI, que é a região onde se tem o **B** mais intenso e com maior gradiente de **B**. Nesses experimentos também pode ser observada a rotação do meio corrosivo, cuja direção de rotação invertia com a polaridade de **B**, indicando a presença da força de Lorentz (\mathbf{F}_B). A hipótese para a presença da \mathbf{F}_B , sem campo elétrico aplicado, foi que os íons de Cu^{2+} formados na corrosão do metal saíam radialmente ao disco (preferencialmente) e perpendicular as linhas de **B**. Para demonstrar a ação da \mathbf{F}_B na taxa de corrosão foram feitas simulações computacionais usando primeira lei de difusão de Fick em conjunto com equações do magnetismo. As simulações foram feitas para a corrosão de cobre em solução de HCl 1 mol L^{-1} como meio corrosivo, onde a única partícula

carregada eletricamente e paramagnética no meio seria o produto da corrosão, os íons Cu^{2+} . A concordância entre as simulações e os resultados experimentais para **B** homogêneo foi bastante satisfatória, apontando a **F_B** como o principal agente capaz de retardar a corrosão do cobre. O procedimento proposto também pode ser aplicado a outros metais e meios corrosivos fornecendo informações valiosas sobre o processo de corrosão na presença de **B** em diversas condições ambientais.

ABSTRACT

Corrosion is a major problem in modern society as it affects all metallic materials from small electronic components to large infrastructures. It is estimated that the annual costs of corrosion reach US\$ 2.5 trillion. Therefore, ways to mitigate corrosion have been the subject of many studies. It is known that the magnetic field (\mathbf{B}) can delay or accelerate metallic corrosion, however, this apparent contradictory effect is still not fully understood. In this study, a simple and fast method to visually monitor the copper corrosion, in real time, using metallic film was proposed. The thin film was a copper clad laminate (CCL) used in the manufacture of printed circuits (PCB), which consists of a copper film of 0.1 mm thick, deposited on an inert material 1.5 mm thick. Aqueous FeCl_3 and HCl solutions were used as corrosive media and digital cameras were used to record the effects of \mathbf{B} on PCB statically (photos) and dynamically (videos). The results for corrosion with FeCl_3 solution using cylindrical homogeneous magnets (NdFeB magnet with 130 mm in diameter and 25 mm thick) and non-homogeneous (NdFeB magnet with 30 mm in diameter and 19 mm thick) were clearly observed. The PCI in the presence of a homogeneous \mathbf{B} shows a pattern similar to corrosion in absence of \mathbf{B} . With non-homogeneous magnet, however, the corrosion started in the region above the edge of the magnet, that is, 1.5 cm from the center of the PCB disk, which is where the \mathbf{B} is more intense and with the greatest \mathbf{B} gradient. In these experiments was possible to observe the rotation of the corrosive media that inverts with inversion of polarity \mathbf{B} , indicating the presence of Lorentz force (\mathbf{F}_B). The hypothesis for the presence of \mathbf{F}_B , without applied electric field, was that the Cu^{2+} ions formed during the corrosion of the metal leave radially out of the disk (preferably) and perpendicular to the lines of \mathbf{B} . To demonstrate that the \mathbf{F}_B origin was due to this radial diffusion of Cu^{2+} computer simulations were performed using Fick's first diffusion law in conjunction with magnetism equations. The simulations were made for copper corrosion using an HCl solution as a corrosive medium, where the only electrically charged and paramagnetic particle in the medium is be the corrosion product, Cu^{2+} ions. The agreement between the simulation and the experimental results for homogeneous \mathbf{B} was quite satisfactory, pointing out the \mathbf{F}_L as the main force capable rotating the solution and delaying departure of Cu^{2+} ions from the metal surface and media and consequently delaying the corrosion in presence of homogeneous \mathbf{B} . The proposed procedure can also be applied to other metals and corrosive media, providing valuable

information about the corrosion process in the presence of **B** under various environmental conditions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático representando os quatro requisitos para que a corrosão eletroquímica ocorra.

Figura 2. Representação abstrata das linhas de indução do campo magnético gerado por uma barra magnética. N e S são os polos magnéticos da barra.

Figura 3. Limalha de ferro sobre uma região de ação de campo magnético originada pelo magneto em formato de barra.

Figura 4. Distorções das linhas de campo causada pelo magnetismo de cada material. Em (a) está representado as linhas de \mathbf{B}_0 atravessando o vácuo. Em (b) a distorção causada por um material diamagnético que repele suavemente as linhas e, em (c), por um material paramagnético que concentra as linhas de campo.

Figura 5. Ilustração da força de Lorentz ($\mathbf{F}_B = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$) atuando sobre um íons positivos e negativos na presença de um campo magnético uniforme. Em a) \mathbf{B} está saindo do plano e, em b), entrando.

Figura 6. A força de gradiente de campo magnético ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) age num fluído contendo espécies paramagnéticas em concentração uniforme.

Figura 7. Esquema da força de gradiente de concentração paramagnética.

Figura 8. Arranjo da amostra metálica e do magneto permanente dentro da solução corrosiva.

Figura 9. Contorno do polo magnético formado na corrosão de (a) cobre em HNO_3 por 2400s e (b) ferro em HNO_3 por 1200s.

Figura 10. Representação esquemática do experimento da dissolução de ferro na presença de $\mathbf{B} = 0,4\text{T}$.

Figura 11. Em a) e b) estão diferentes ampliações da superfície de ferro corroída em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 sob polarização potencioestática de $0,2 \text{ V}$ por 5 minutos com $\mathbf{B} = 0$. Em c) está a superfície de cobre corroída sob as mesmas condições com $\mathbf{B} = 0,4 \text{ T}$. Em d) está a marcação de diferentes áreas do eletrodo corroído com $\mathbf{B} = 0,4 \text{ T}$ que são mostradas com maior amplificação em e) e f).

Figura 12. Em a) estão as curvas corrente/tempo para redução de NB na ausência (linha azul) e presença de \mathbf{B} (linha vermelha). Em b) a redução que acontece com $\mathbf{B} = 0$ e, em c), a redução que acontece com $\mathbf{B} = 3.3T$.

Figura 13. Fluxo azimutal impulsionado pela força de Lorentz na superfície de uma placa de Petri cheia de eletrólito. Na inserção inferior está o esboço do arranjo experimental e, na superior, a distribuição de densidade de força de Lorentz no plano meridional.

Figura 14. Direção da possível $\mathbf{F}_{\nabla P}$ na região do WE para (a) dissolução ou (b) deposição de cobre. (c) Imagem BOS da deposição de cobre no WE aos 44s depois de aplicar potencial e (d) 5 segundos após voltar para o potencial de circuito aberto.

Figura 15. Esquema da montagem experimental de corrosão de cobre analisada por RMN-DT. Em a) o cilindro maciço de cobre embutido em teflon, com apenas a face inferior desprotegida. b) mostra como o cilindro de cobre revestido de teflon foi preso na tampa da célula e, em c) a célula com eletrodo e meio corrosivo inserido entre o ímã e bobina da sonda de RMN para as medições do tempo de relaxação transversal T_2 ($R_2 = 1/T_2$).

Figura 16. $[Cu^{2+}]$ no meio corrosivo em função do tempo de reação. Os quadrados pretos e vermelhos indicam a $[Cu^{2+}]$ determinada por relaxometria RMN-DT, usando a equação 18 para $\mathbf{B} = 0$ e para $\mathbf{B} > 0$, respectivamente. Os triângulos pretos e vermelhos indicam, respectivamente, a $[Cu^{2+}]$ em solução para $\mathbf{B} = 0$ e $\mathbf{B} > 0$ ao final de 24 h determinados por AA.

Figura 17. Imagem AFM 3D da superfície de cobre corroída na (a) ausência e (b) presença de \mathbf{B} .

Figura 18. Padrão de difração de raios X normalizado para superfície de cobre: Em a) superfície polida antes da reação (preto); superfícies corroídas em $\mathbf{B} = 0$ (azul) e $\mathbf{B} > 0$ (vermelho). Em b) expansão vertical dos difratogramas da Figura 19a.

Figura 19. Experimento de corrosão sob campo magnético de Blaha em 1950.

Figura 20. Arranjo adotado no início do trabalho. a) mostra o béquer contendo a peça metálica e o ímã colado ao fundo. b) Solução $FeCl_3$ acrescentada ao béquer.

Figura 21. Arranjos experimentais usados para a corrosão em presença de campo magnético. Em a) está o desenho esquemático dos arranjos usando o magneto maior (M1) com a célula C1 e C2 (M1C1 e M1C2). Em b) desenho esquemático dos arranjos usando o magneto menor

(M2) com C1 e C2 (M2C1 e M2C2). Os gráficos mostram as componentes calculadas vertical (**B_v**, linha vermelha) e radial (**B_r**, linha azul) do campo magnético.

Figura 22. Diagramas com os arranjos experimentais usados na corrosão do disco PCI em campos homogêneos, na célula C1 e em solução HCl 1 molL⁻¹. As células de corrosão foram colocadas no interior do magneto Halbach de 0,14 T de forma que o eletrodo (PCI) esteja perpendicular (a) e paralelo (b) em relação a **B**. A Figura 22a mostra a visão lateral do experimento enquanto que, em b, o experimento é visto por cima.

Figura 23. Fotografia da célula usada para a corrosão da placa metálica sobre um ímã. As peças eram feitas de teflon com 100 mm de diâmetro externo e 85 mm de diâmetro interno. Em a) as duas peças que são unidas por rosca interna da parte superior e roca externa na parte inferior. Em b) foto do disco metálico sobre o dispositivo inferior e, em c) as duas peças de teflon rosqueadas com o disco metálico entre elas. Dessa forma apenas uma face do metal era exposta à solução corrosiva acrescentada à parte superior da célula enquanto que, à face inferior d), era colado um ímã de forma concêntrica ao disco metálico.

Figura 24. Fotografia da parte central de um dos discos de cobre que foi corroído por 18 minutos com uma solução de FeCl₃ com um ímã circular de NdFeB na face oposta. a) região acima do ímã, b) região coincidente com a borda do ímã e c) região longe do ímã.

Figura 25. Disco de cobre proveniente de placa de circuito impresso corroído em FeCl₃ com um ímã de NdFeB fixado na face oposta à metálica. a) É a região do disco coincidente com o centro do ímã. Em b) substrato exposto pelo consumo preferencial do cobre metálico nessa região que coincide com a da borda do ímã e, em c), região do disco que excede o tamanho do ímã.

Figura 26. Foto dos discos PCI corroídos em solução de FeCl₃, sem **B**. Em (a) está o PCI cuja corrosão foi feita após nivelamento e, em (b) o PCI corroído sem nivelamento com um desnível de alguns graus.

Figura 27. Fotografias do processo que acontece durante a corrosão do disco PCI em solução FeCl₃ na ausência de campo magnético aplicado. Em a) Fotografias do processo aos 30, 60, 90 e 120 minutos usando a C1. b) Fotografias do processo aos 30, 120, 180 e 200 minutos usando a C2.

Figura 28. O efeito de borda usando a C1. a) Imagem da corrosão do disco com a borda revestida de tinta protetora. b) Imagem da corrosão do disco com um furo de 10 mm no centro.

Figura 29. Fotografia do experimento usando a C2 em que a borda do disco PCI foi ligeiramente lixada. a) Foto do disco corroído onde uma área de aproximadamente 0,3 mm foi desgastada. b) Destaque da área lixada.

Figura 30. Corrosão na presença de **B** usando o arranjo com M1. a) Imagem do processo de corrosão no arranjo M1C1 e b) arranjo M1C2.

Figura 31. Fotografias da corrosão do disco PCI na presença de **B** usando M2. Em (a) O processo de corrosão no arranjo M2C1 e, em (b) O processo de corrosão usando M2C2.

Figura 32. Fotografias dos experimentos feitos na célula alta. a) A opacidade da célula com 30 mL de solução FeCl_3 . b) Disco de cobre após corrosão na ausência de **B**. c) Disco de cobre após corrosão com a placa acima do magneto maior (M1) e d) Disco de cobre após corrosão com a placa acima do magneto menor (M2).

Figura 33. a) Rotação anti-horária do meio corrosivo durante a corrosão do disco de cobre no topo do polo S do magneto maior (M1). b) Rotação anti-horária do meio corrosivo durante corrosão do disco de cobre sobre o polo N no arranjo M2C1. As partículas brancas são de material inerte espalhado sobre a solução para possibilitar a visualização.

Figura 34. Representação da direção de difusão dos íons Cu^{2+} formados na corrosão $\mathbf{B} = 0$.

Figura 35. Esquema do efeito **B** sobre o transporte de massa dos íons paramagnéticos modificando o padrão e taxa de corrosão. a) Corrosão na ausência de **B** mostrando o movimento preferencial dos íons. b) Corrosão na presença de **B** homogêneo onde a seta azul clara indica a difusão radial de Cu^{2+} e Fe^{2+} , a seta branca indica a direção de \mathbf{F}_B e as setas curvas azuis escuras a deflexão dos cátions por \mathbf{F}_B , e as setas amarelas indicam o sentido da rotação do meio corrosivo e c) As setas pretas indicam $\mathbf{F}_{\nabla B}$ que faz com que a corrosão se inicie na região do disco coincidente com a borda do ímã.

Figura 36. Difratoograma de raios X de um disco PCI corroído com solução de HCl com O_2 limitado.

Figure 37. Modelo de três caixas cúbicas usado para a velocidade \mathbf{v} de difusão das partículas em um gradiente de concentrações (c_1 , c_2 e c_3). c_{12} e c_{23} são as concentrações no fundo e no topo da superfície da célula 2 e d é o tamanho de uma célula cúbica.

Figura 38. Simulação do perfil da concentração Cu^{2+} no interior da célula de corrosão. a) Perfil da distribuição de concentração de Cu^{2+} no interior da célula de corrosão. b) Distribuição da concentração de Cu^{2+} em cortes de 0,5, 3,5 e 6,5 mm. Concentração em mol/m^3 .

Figura 39. Gráficos de velocidade obtidos a partir do modelo de distribuição de concentração na Figura 38. Da esquerda para direita: cortes em 0,5; 3,5 e 6,5 mm. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-6} em v_x e v_y e, por 10^{-7} , em v_z . As setas indicam a direção da velocidade.

Figura 40. Perfis das componentes F_x e F_y da força de Lorentz em três alturas, para \mathbf{B} aplicado perpendicular à superfície do eletrodo. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-8} . As setas apontam na direção das forças.

Figura 41. Diagrama com a movimentação esperada pelo resultado obtido pela simulação quando \mathbf{B} é aplicado perpendicularmente ao PCI.

Figura 42. Perfis das simulações em três alturas da solução. No topo estão os três cortes da F_y e, embaixo, de F_z as componentes de \mathbf{F}_B quando \mathbf{B} está na posição paralela em relação à superfície do PCI. As setas apontam a direção da força. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-8} .

Figura 43. Esquema da ação de F_z e F_y na célula eletroquímica quando \mathbf{B} está paralelo à superfície do PCI. As setas indicam o sentido em que os íons se moveriam em sujeição as forças magnéticas.

Figura 44. Perfis das simulações em três alturas da solução para as componentes da força de gradiente para \mathbf{B} aplicado perpendicularmente em relação à superfície do PCI. As setas apontam a direção das forças. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-13} .

Figura 45. Perfis das simulações em três alturas da solução das componentes F_x , F_y e F_z da força de gradiente para \mathbf{B} aplicado paralelamente em relação à superfície corroída. As setas apontam a direção das resultantes. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-12} .

Figura 46. Fotografias das células de corrosão dos discos PCI em solução HCl 1 mol L⁻¹ usando C1. O tempo (em horas após o início da reação) aparece acima de cada imagem. Em a) **B** = 0, b) **B** perpendicular e c) **B** paralelo à superfície metálica.

Figura 47. Fotos dos PCI após corrosão em solução HCl, a) Superfície corroída com **B** = 0. b) com **B** perpendicular ao PCI.

Figura 48. Esquema representando a movimentação macroscópica observada na corrosão na presença de **B**. Em (a) **B** perpendicular ao disco PCI (vídeo 3) e, em (b), **B** paralelo ao PCI (vídeo 4).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA - Absorção atômica

a.C - Antes de Cristo

BOS - Schlieren orientado em segundo plano

d.C - Depois de Cristo

EDS - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

EIS - Espectroscopia de impedância Eletroquímica

ENM - Medições de ruído eletroquímico

FITR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

FEMM - Finite Element Method Magnetics

ICP-OES - Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

LPR - Resistência de polarização linear

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA - Microscopia de força atômica

MHD – Magneto-hidrodinâmico

MTV- Microscopia de tunelamento por varredura

RMN-DT – Ressonância magnética no domínio do tempo

UV-Visível - Ultra Violeta Visível

VIP - Velocimetria por imagem de partículas

LISTA DE SÍMBOLOS

\mathbf{B}_0 - Campo magnético aplicado

\mathbf{B} - Densidade magnética ou indução magnética

\mathbf{B}_v - Componente vertical de \mathbf{B}

\mathbf{B}_r - Componente radial de \mathbf{B}

\mathbf{E} - Campo elétrico aplicado

\mathbf{F}_L - Força de Lorentz

\mathbf{F}_B - Componente magnética da força de Lorentz

$\mathbf{F}_{\nabla B}$ - Força de gradiente de campo magnético

$\mathbf{F}_{\nabla P}$ - Força de gradiente de concentração paramagnética

\mathbf{M} - Magnetização

N - Polo Norte

q - Carga da espécie carregada

S - Polo Sul

μ_m - Permeabilidade magnética

μ_0 - Permeabilidade no vácuo

μ_r - Permeabilidade relativa

μ_s - Momento magnético spin

μ_l - Momento magnético orbital

\mathbf{v} - Velocidade da espécie carregada

χ - Susceptibilidade magnética

χ_m - Susceptibilidade magnética molar

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.1 Reações de corrosão..... | 19 |
| 1.2 Magnetismo..... | 21 |
| 1.3 Campo magnético..... | 22 |
| 1.4 Magnetismo dos materiais..... | 25 |
| 1.5 Magneto-eletrólise | 27 |
| 1.6 Forças que atuam durante a corrosão na presença de B | 27 |
| 1.6.1 Força de Lorentz..... | 28 |
| 1.6.2 Campo magnético aplicado aos momentos magnéticos..... | 29 |
| 1.6.2.1 Força de Gradiente de Campo Magnético..... | 32 |
| 1.6.2.2 Força de gradiente de concentração paramagnética..... | 33 |
| 1.7 Estado da arte da corrosão em presença de B | 34 |
| 1.8 Efeito de B sobre a movimentação do meio corrosivo, mesmo sem potencial elétrico aplicado..... | 46 |
| 1.9 Objetivos..... | 48 |
| | |
| 2 MATERIAIS E MÉTODOS | 49 |
| 2.1 Materiais | 49 |
| 2.1.1 Os magnetos..... | 49 |
| 2.1.2 As células de corrosão..... | 50 |
| 2.2 O arranjo experimental..... | 51 |
| 2.2.1 Meio corrosivo paramagnético (FeCl ₃)..... | 51 |
| 2.2.2 Meio corrosivo diamagnético (HCl) e campo homogêneo | 53 |
| 2.3 Simulação computacional e comparação com resultados experimentais..... | 55 |
| 2.4 Registros..... | 55 |
| 2.5 Simulação computacional e comparação com experimentos..... | 55 |
| | |
| 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 56 |
| 3.1 Experimentos de corrosão..... | 56 |
| 3.2 Uso de placas PCI (filmes finos de cobre) como sonda da taxa e padrão da corrosão..... | 60 |

| | |
|--|----|
| 3.2.3 Corrosão do disco PCI na ausência de B , em solução de FeCl ₃ | 62 |
| 3.3 Corrosão na presença de B | 66 |
| 3.3.2 Corrosão usando magneto M2 – Região não-homogênea..... | 67 |
| 3.4 Registros dinâmicos..... | 71 |
| 3.5 Corrosão em meio HCl em campo homogêneo. Simulação Computacional e Investigações Experimentais..... | 76 |
| 3.5.1 Reações químicas envolvidas na corrosão de cobre em solução de HCl...80 | |
| 3.6 Difusão..... | 80 |
| 3.7 O ambiente magnético da célula de corrosão..... | 83 |
| 3.8 Forças magnéticas que atuam na célula de corrosão..... | 86 |
| 3.9 Programa de simulação..... | 88 |
| 3.10 Simulação computacional..... | 90 |
| 3.10.1 Simulação da força de Lorentz com B perpendicular à superfície do PCI..... | 92 |
| 3.10.2 Simulação da força de Lorentz para B paralelo à superfície do PCI | 94 |
| 3.11 Experimentos de corrosão realizados nas mesmas condições das simulações ... | 98 |

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....

103

5. BIBLIOGRAFIA..... 104

APÊNDICE..... 114

1 INTRODUÇÃO

Há cerca de 5000 anos a civilização humana começou a produzir e usar metais na fabricação de ferramentas, armas e, com o passar do tempo, muitos outros produtos tecnológicos. Devido à importância dos metais no desenvolvimento da nossa civilização, a pré-história da humanidade foi dividida em Idade das Pedras e Idade dos Metais. A Idade dos Metais tem esse nome em função da importância de diferentes metais no avanço da civilização. Foi neste período que também surgiram as primeiras cidades. A idade dos metais pode ser dividida em três períodos. É normalmente considerado que a Idade do Cobre foi de 3200 a 2300 a.C, a Idade do Bronze de 2300 a 700 a.C e a Idade do Ferro de 700-1 d.C [1-2].

Com o uso dos metais apareceram, conseqüentemente, os problemas com a sua degradação que é conhecida como corrosão metálica sendo um problema de grande abrangência e tão antigo a ponto do termo “ferrugem” constar da Bíblia [3]. Desde a antiguidade, filósofos, escritores e cientistas como Heródoto (484-425 a.C), Plínio, o velho (23-79), Austin (1788), Thenard (1819), Hall (1829), Davy (1824), De la Rive (1830) entre outros também relataram o fenômeno da corrosão metálica [4].

A corrosão é um dos maiores problemas da sociedade moderna uma vez que os metais estão presentes desde pequenos circuitos eletrônicos até estruturas gigantescas como pontes e viadutos, navios, aviões e computadores entre muitos outros produtos tecnológicos.

Assim, a corrosão não só causa prejuízos econômicos mas, também, pode causar acidentes catastróficos com graves conseqüências para seres humanos e ambiente. Não é incomum que os jornais tragam notícias onde a corrosão foi a responsável por uma ponte que desmoronou, por vazamentos de produtos tóxicos e até mesmo falhas eletrônicas responsáveis por acidentes aéreos [5-7]. Estima-se que os custos diretos e indiretos da corrosão global anual sejam de US \$ 2,5 trilhões, o que equivale a 3,4% do produto bruto global no mesmo período. Há uma economia anual entre 15 e 35% desse valor (entre US \$ 375-875 bilhões) usando-se as práticas de controle de corrosão disponíveis. [8].

A corrosão é um processo que não pode ser impedidos e então, diferentes tecnologias têm sido desenvolvidas na intenção de minimizá-la. Ligas mais resistentes à corrosão e tratamentos de superfícies são exemplos entre muitos métodos de controle possíveis. Na intenção de combatê-la com novas tecnologias mitigadoras, é necessário estudar cada vez mais os processos físicos e químicos envolvidos no processo de corrosão.

Os estudos mais modernos da ciência da corrosão começaram com os trabalhos de

Faraday (1791-1867). Foi ele quem primeiro estabeleceu uma relação quantitativa entre a ação química da corrosão de metais e a corrente elétrica sendo, a primeira e segunda Lei de Faraday, a base para o cálculo das taxas de corrosão metálica um dos parâmetros de maior importância quando se estuda a corrosão. [9,10]

Whitney (1903) forneceu uma base científica do controle de corrosão mas coube a U. R. Evans (1923) estabelecer uma compreensão moderna das causas e controle da corrosão com base em sua clássica teoria eletroquímica.[11] Progresso considerável em direção ao entendimento atual da corrosão foi feito pelas contribuições de Evans [12], Uhlig [13] e Fontana [14].

Na intenção de minimizar seus efeitos, estudos que buscam entender e/ou atuar no processo de corrosão se acumulam ao longo do tempo. Várias técnicas são utilizadas para obter informações cinéticas, termodinâmicas, físicas e químicas do processo. [15-18] As medições da corrosão metálica buscam determinar, entre outros parâmetros, quão susceptível é o metal à corrosão, quão corrosivo é o meio, em qual taxa a perda metálica acontece e quanto de material é perdido ou tem sua estrutura e/ou propriedades físicas e químicas degradadas. [19-20] A corrosão ocorre em todos os ambientes devido às interações dos metais com a atmosfera, solo, água, vapores ou resíduos de produtos químicos e ataques biológicos. Em laboratório, a maioria dos estudos de corrosão é realizada em meio aquoso contendo, principalmente, íons cloreto na presença ou ausência de oxigênio. [21]

A corrosão metálica tem sido monitorada por diversos métodos físicos e/ou químicos. [15-21] Por ser uma reação de interface, podemos usar as propriedades do metal, do meio e da interface metal-meio para monitoramento de corrosão. Diante disso, os métodos de monitoramento de corrosão podem ser divididos em três: 1. Métodos que avaliam as mudanças no metal; 2. Métodos que avaliam as mudanças no meio corrosivo e 3. Métodos que avaliam as mudanças na interface entre metal e o meio corrosivo. [22]

A avaliação da corrosão pelas mudanças no metal vai desde simples inspeção visual até técnicas bastante sofisticadas como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Tunelamento por Varredura (MTV), Microscopia de Força Atômica (MFA), técnicas holográficas e tomográficas [23-26]. A técnica de perda de massa (weight-loss) também é um método amplamente adotado em estudos de corrosão devido à simplicidade de execução. O método envolve a exposição de um corpo de prova (previamente pesado) ao meio corrosivo por um determinado período. Após esse período, a amostra é retirada do meio, limpa e pesada novamente. A perda de peso ocorrida é relacionada com período de exposição

sendo expressa como taxa de corrosão. [27-28] Para a identificação do conteúdo químico de produtos de corrosão e a presença de inibidores ou de quaisquer depósitos na superfície do metal são usadas técnicas como Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Estudos de refletância UV-Visível entre outras. [29-31]

A avaliação da corrosão pelas variações da composição do meio corrosivo emprega métodos que analisam a parte do metal que foi dissolvida. Vários métodos analíticos podem ser usados para determinar a concentração do cátion metálico que surge no meio como resultado da corrosão. Dentre esses métodos estão os de Absorção atômica, UV-Visível, ICP-OES (Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente) e até RMN-DT (Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo). [32-35] Também se podem obter informações muito úteis da cor de produtos de corrosão formados na superfície ou meio corrosivo apesar de não haver objetividade na determinação visual da cor a menos que o sistema forneça certeza dos componentes. De qualquer forma, a identificação de cores é uma informação preliminar muito útil sobre a corrosão e suas razões. [22]

Os métodos eletroquímicos são os mais utilizados para acompanhar reações na interface metal/meio corrosivo. [36] Entre eles estão medidas de potencial de corrosão, medidas de polarização potenciodinâmica (método de Tafel e polarização cíclica), resistência de polarização (LPR), medições de ruído eletroquímico (ENM), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) entre outros. [22]

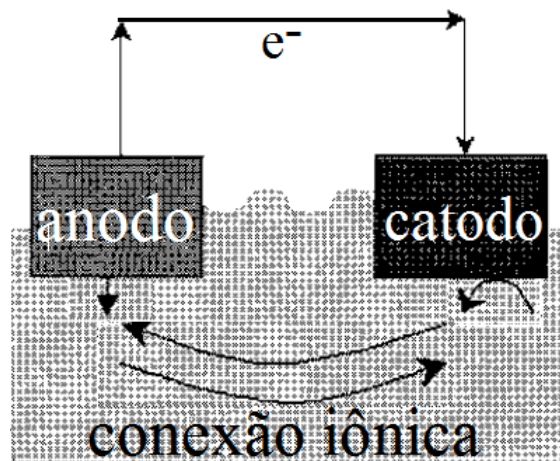
Sendo a corrosão um fenômeno de natureza eletroquímica, que envolve a liberação de íons do metal para o meio corrosivo e movimento de elétrons no metal, as técnicas eletroquímicas também são bastante populares como ferramentas de sua caracterização tendo como principal objetivo prever de maneira quantitativa a taxa de corrosão. [37] A taxa de corrosão é o principal parâmetro a ser determinado pois indica a utilidade e segurança do metal naquele meio específico. Na célula de corrosão (apresentada adiante), o eletrólito é o meio corrosivo que age como um agente oxidante. A concentração, os outros constituintes e o movimento relativo das espécies envolvidas nas reações são alguns dos fatores comuns que influenciam esse parâmetro. [38]

1.1 Reações de corrosão

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material pela sua reação com seu meio. [39] A corrosão metálica ocorre devido à tendência da maioria dos metais de serem convertidos em produtos mais estáveis como, por exemplo, o ferro ser oxidado a óxido de ferro num ambiente contendo água, ácidos, oxigênio entre outros produtos químicos. A corrosão metálica é a deterioração do material causada pela oxidação do metal a óxidos, hidróxidos, sais etc. e, segundo a atual teoria eletroquímica, acontece através de duas reações eletroquímicas que ocorrem simultaneamente (reações anódica e catódica). [40]

Conforme esquematizado na Figura 1, há quatro pré-requisitos para que a corrosão eletroquímica ocorra: um anodo (onde a oxidação do metal acontece), um catodo (onde ocorre a redução de uma espécie presente no meio), um meio eletrolítico para a condução iônica entre os dois sítios reacionais (anodo e catodo) e uma diferença de potencial elétrico para conduzir os elétrons de uma região à outra. Vale destacar que anodo e catodo podem ser parte de uma mesma superfície metálica já que o próprio metal pode conduzir os elétrons. [41]

Figura 1. Desenho esquemático representando os quatro requisitos para que a corrosão eletroquímica ocorra.



Fonte: Traduzido de Electrochemical Techniques In Corrosion Science And Engineering. [42]

O potenciostato é o principal equipamento usado pelos pesquisadores que empregam

técnicas eletroquímicas para monitorar a corrosão. [42] Na pesquisa de corrosão usualmente emprega-se uma célula eletroquímica de três eletrodos onde o eletrodo de trabalho (WE) é o metal que será estudado (corroído), haverá um contra eletrodo inerte para fechar o circuito e um eletrodo de referência em relação ao qual as variações de potencial e corrente serão medidas. A Figura 1 poderia representar esta célula eletroquímica em um estudo de corrosão desde que um eletrodo de referência (ER) fosse acrescentado ao desenho e, numa polarização anódica, considerando o anodo o polo positivo do circuito (eletrodo de trabalho, WE). [42]

Como dito, as reações catódicas e anódicas ocorrem obrigatoriamente de forma simultânea. No decorrer das reações acontecem processos de transferência de elétrons que ocorrem através da interface metal-solução enquanto que a dissolução anódica do metal é um processo de transferência de massa para o meio corrosivo, através da interface. O equilíbrio entre esses processos dependerá fortemente do transporte de massa das espécies reagentes [43].

Em meio aquoso, a transferência de massa se dá de 3 formas possíveis: difusão, migração ou convecção (ou um conjunto dessas 3 formas). Em meio aquoso a transferência de massa se dá de 3 formas possíveis: difusão, migração ou convecção (ou um conjunto dessas 3 formas). A difusão acontece devido a um gradiente de concentração e esse movimento sempre ocorre da região de maior concentração para a região de menor concentração; a migração acontece devido a presença de um campo elétrico transportando espécies carregadas eletricamente e, a convecção, surge com o movimento do fluido por gradiente de temperatura, agitação, rotação ou vibração da solução. Na ausência de um campo elétrico, a migração é desprezível enquanto a força de convecção desaparece ou é mínima em condições estáticas. [14]

Nas últimas décadas houve um aumento de estudos que avaliam o efeito de campos magnéticos (**B**) nos processos corrosivos, uma vez que muitos produtos e equipamentos tecnológicos do nosso dia a dia usam ímãs e eletroímãs. Os ímãs/eletroímãs estão presentes em todos os produtos que usam motores elétricos como eletrodomésticos, equipamentos industriais, equipamentos médicos, veículos, sistema de distribuição elétrica entre dezenas de outros produtos. Sabe-se que **B** pode aumentar [45-49], diminuir [46-53] ou não ter nenhum efeito [50] na taxa de corrosão. Esses efeitos, aparentemente, ainda não são totalmente entendidos e, assim, o objetivo desta tese de doutorado foi desenvolver métodos simples de analisar o efeito de campos magnéticos homogêneos e não-homogêneos em processos corrosivos em tempo real e fazer simulações computacionais para prever o efeito de **B** na

movimentação das espécies presentes no meio reacional e, conseqüentemente, o efeito de **B** no processo corrosivo. Assim, será apresentada uma breve descrição do magnetismo e como o campo magnético **B** interage com materiais.

1.2 Magnetismo

O magnetismo sempre existiu, mas nem sempre fez parte do entendimento da humanidade. Os primeiros sinais de que esse fenômeno estava sendo observado se deu no século VI a.C. quando o filósofo grego Tales de Mileto (Magnesia, atualmente Turquia) encontrou fragmentos de minérios que atraíam ferro e outros tipos de materiais. Esse fato marca o primeiro registro histórico do magnetismo, mas foi o francês Pierre de Maricourt, a partir de estudos mais detalhados, que escreveu o primeiro tratado sobre as propriedades dos ímãs (1269). A título de curiosidade, é dele o famoso princípio da física “os opostos se atraem e os iguais se repelem”. Depois disso muitos outros estudiosos começaram a implementar o magnetismo em suas análises e criações. William Gilbert (1660) avançou o estudo dos ímãs para princípios mais modernos da ciência com a publicação de “De magnete”. Em 1820, o físico dinamarquês Hans Christian Oersted descobriu que, quando se passava uma corrente elétrica num condutor, esta produzia um campo magnético. [54] Oersted estava fazendo experiências com eletricidade na tentativa de estabelecer uma relação entre a eletricidade e campo magnético. Notou que, ao ligar e desligar uma corrente elétrica num condutor, a agulha de uma bússola que estava próxima deste condutor, mudava de direção. Embora o movimento fosse pequeno, Oersted continuou seus experimentos e, finalmente, conseguiu mostrar que a eletricidade, fluindo através de um fio, produzia um campo magnético que circulava ao redor do fio. Oersted esperava que qualquer efeito da corrente elétrica estivesse em paralelo com o fio e foi uma surpresa descobrir que o campo magnético fluía ao redor do fio em “loops circulantes”. [55]

O impacto que a descoberta de Oersted teve no desenvolvimento tecnológico foi tremendo. Até suas descobertas, os campos magnéticos só eram observados em ímãs permanentes e magnetitas, mas o trabalho de Oersted mostrou que um campo magnético pode ser criado usando uma corrente elétrica e isso significaria que ele pode ser controlado. [56] Vendo que uma corrente elétrica poderia induzir um campo magnético, André Marie Ampère se perguntou se o inverso seria verdade: campos magnéticos poderiam criar corrente elétrica?

Ampère realizou muitos experimentos e publicou seus resultados em seu *Memoir on the Mathematical Theory of Electrodynamic Phenomena, Uniquely Deduced from Experience*, em 1827. [57] Em 1831, tanto Michael Faraday quanto Joseph Henry descobriram que, usando um campo magnético em movimento, eram capazes de gerar eletricidade e esse efeito foi chamado de indução eletromagnética. [58] Na década de 1870, o físico escocês James Clerk Maxwell, um matemático brilhante, estabeleceu os fundamentos matemáticos do eletromagnetismo e finalmente conseguiu mostrar que a eletricidade e o magnetismo eram duas facetas do mesmo fenômeno. [59]

1.3 O campo magnético

O campo magnético é um das ideias mais fundamentais do magnetismo. Da mesma maneira que existe um campo elétrico ao redor de um corpo carregado eletricamente, existe um campo magnético na região onde se encontra um ímã. Quando um campo magnético é gerado em um volume de espaço significa que há uma mudança de energia nesse volume e, além disso, que existe um gradiente de energia capaz de produzir uma força que pode ser detectada pela aceleração de uma carga elétrica movendo-se no campo, pela força em um condutor de corrente, pelo torque sobre um dipolo magnético ou mesmo por uma reorientação de spins de elétrons dentro de certos tipos de átomos. O torque em uma agulha imantada de uma bússola, que é um exemplo de um dipolo magnético, é provavelmente o exemplo mais familiar do efeito de um campo magnético em materiais. [60]

Um ímã permanente também produz campo magnético e, neste caso, não há corrente elétrica convencional, mas há os movimentos orbitais e spins dos elétrons dentro do material que levam a uma magnetização dentro do material e a um campo magnético fora dele. [61] Sendo assim, um magneto ou ímã permanente é um objeto que produz um campo magnético próprio que interage com outros campos magnéticos possuindo sempre dois polos magnéticos: polo norte (N) e polo sul (S). O conceito é retirado da convenção usada para descrever os polos da Terra como Norte e Sul.

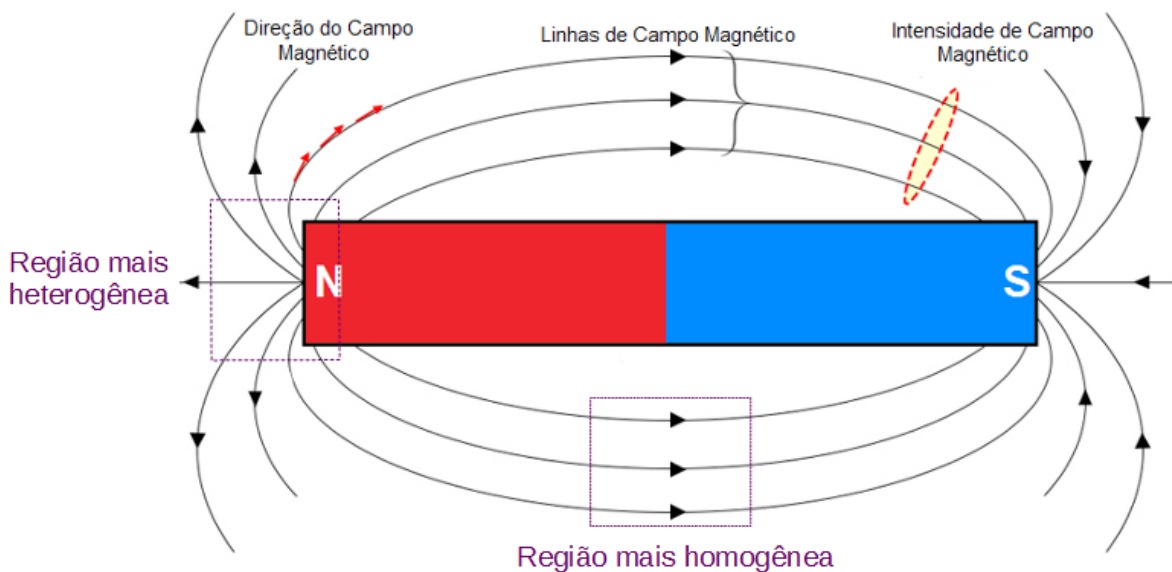
As linhas de campo magnético são uma abstração geométrica que nos ajuda a visualizar a direção e a força de um campo magnético. [60] A representação é útil pois facilita a compreensão além, é claro, de que as leis matemáticas da física definem facilmente o "número" ou densidade das linhas de campo. Essa densidade é conhecida como indução

magnética. [62]

As linhas de campo também representam outra característica de um campo magnético: a uniformidade (ou homogeneidade). A região homogênea de um magneto é aquela em que a direção e intensidade não variam na região e é representada por linhas distribuídas paralelamente e que apontam para a mesma direção. A região não-homogênea (ou heterogênea) de um magneto é aquela em que as linhas convergem ou divergem. [63]

A Figura 2 mostra um magneto, seus polos, linhas da indução magnética e regiões mais e menos homogêneas. As linhas de indução sempre formam um caminho fechado, pois não há evidência que existam polos magnéticos isolados. Isto significa que, através de qualquer superfície fechada, a quantidade de fluxo que entra (representada pelas setas entrando em S) é igual à quantidade de fluxo que sai (representado pelas setas saindo de N). [64]

Figura 2. Representação abstrata das linhas de indução do campo magnético gerado por uma barra magnética. N e S são os polos magnéticos da barra.



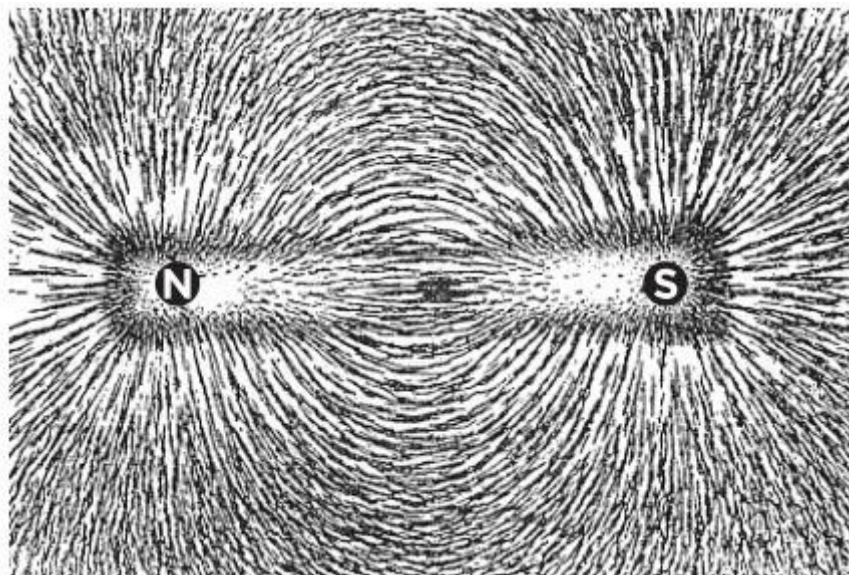
Fonte: Traduzido e adaptado de sciencefacts.net [64]

Podemos destacar alguns pontos sobre a representação do campo magnético pelas linhas de indução:

- A direção é sempre entrando pelo S (também representado no plano como \otimes) e saindo pelo N (também representado como \odot)
- Nunca se sobrepõem.
- Se agrupam naturalmente em regiões onde o campo magnético é mais intenso.

Essas linhas podem ser visualizadas no mundo real usando limalha de ferro sobre uma superfície próxima a um magneto. Cada partícula se distribuirá sobre a superfície de acordo com suas propriedades mapeando o campo do magneto. A Figura 3 mostra esse resultado lúdico. [65]

Figura 3. Limalha de ferro sobre uma região de ação de campo magnético originada pelo magneto em formato de barra.



Fonte: BLACK, N. H., 1913, p. 242. [65]

PS. Campo magnético é uma grandeza vetorial e, tal qual, será escrito em negrito ao longo do texto.

1.4 Magnetismo dos materiais

Para entender como um material responde à presença de \mathbf{B} é necessário definir algumas “quantidades” que representem essa resposta: permeabilidade e susceptibilidade magnéticas. [60]

A permeabilidade magnética (μ_m) é uma propriedade física que caracteriza o grau de indução magnética (\mathbf{B}) que um material experimenta sob a influência de um campo magnético aplicado (\mathbf{B}_0) conforme equação 1:

$$\mu_m = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0 \mathbf{B}_0} \quad (1)$$

Isso acontece porque, quando exposto a um campo magnético aplicado, a coleção de momentos dipolares magnéticos individuais na maioria dos materiais tentará se reorientar ao longo da direção do campo. Isso gera uma magnetização induzida (\mathbf{M}), que contribui também para a densidade líquida de fluxo magnético dentro do material. O grau em que a magnetização induzida impacta a densidade do fluxo magnético depende da permeabilidade magnética do material e define a susceptibilidade magnética (χ) como na equação 2.

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mu_0 \mathbf{B}_0} \quad (2)$$

Os materiais podem ainda alterar a indução magnética que os atravessa, seja aumentando-a ou reduzindo-a. É a permeabilidade relativa do material (μ_r) que indica como este material modifica as linhas de campo magnético comparada com a indução que se observada no vácuo (μ_0) e essa relação é representada pela equação 3.

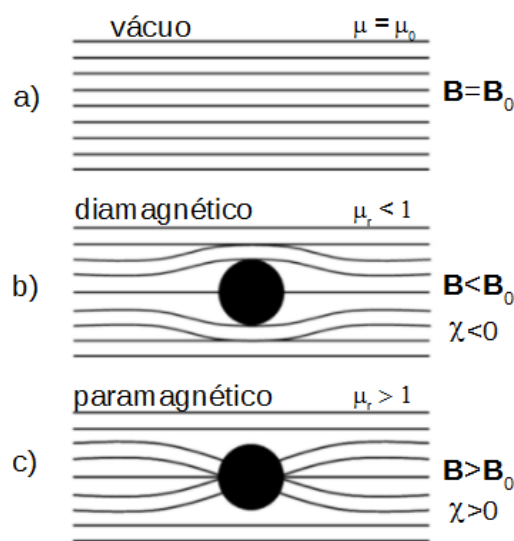
$$\mu_r = \frac{\mu_m}{\mu_0} \quad (3)$$

Todo material pode ser classificado como diamagnético, paramagnético ou ferromagnético. [60] O diamagnetismo é uma propriedade fundamental de toda a matéria. A resposta do material diamagnético ao campo magnético é muito fraca devido ao comportamento não cooperativo de elétrons orbitantes quando expostos a um campo

magnético aplicado. As substâncias diamagnéticas são compostas de átomos que tem todos os orbitais eletrônicos preenchidos e por isso não possuem momentos magnéticos líquidos. Quando expostos a um campo magnético, um material diamagnético apresenta uma magnetização negativa (que se opõe a \mathbf{B}) e, portanto, que sua suscetibilidade magnética, χ , é pequena e negativa.

Os átomos presentes nos materiais paramagnéticos possuem orbitais com elétrons desemparelhados e, portanto possuem momento magnético líquido (tem χ positiva). Esses materiais alinham parcialmente seus momentos magnéticos atômicos na direção do campo aplicado, mas assim como o material diamagnético, a magnetização induzida desaparece quando o campo \mathbf{B} é removido. Os materiais ferromagnéticos exibem alinhamento paralelo de seus momentos magnéticos resultando em uma magnetização líquida muito grande que se mantém mesmo quando o campo \mathbf{B} é removido. Os materiais paramagnéticos possuem valores de χ pequenos e positivos ($\sim 10^{-3}$) enquanto que os ferromagnéticos possuem χ positiva, muito maior que 1 podendo ter valores como 50 a 10000. [60] A Figura 4 mostra a distorção das linhas de campo causada pelo magnetismo de cada material a depender de sua permeabilidade e susceptibilidade magnéticas. [66]

Figura 4. Distorções das linhas de campo causada pelo magnetismo de cada material. Em (a) estão representadas as linhas de \mathbf{B}_0 atravessando o vácuo. Em (b) a distorção causada por um material diamagnético que repele suavemente as linhas e, em (c), por um material paramagnético que concentra as linhas de campo.



Fonte: Adaptado de FAGAN-ENDRES, M. A., 2013, p. 49. [66]

1.5 Magneto-eletroquímica

Em 1832 Faraday apresentou a ideia do fenômeno Magneto-hidrodinâmico (MHD) em sua Palestra Backeria para a sociedade real inglesa. [67] Ele de fato realizou um experimento na ponte Waterloo (Grã-Bretanha) para medir a corrente elétrica gerada pelo fluxo do rio Tamisa sob o campo magnético da Terra. Este experimento é considerado o precursor da magneto-eletroquímica [68-69] que é o ramo de pesquisa em que as reações eletroquímicas são conduzidas na presença de um campo magnético aplicado (\mathbf{B}_0). Desde Faraday, um grande número de pesquisadores contribuíram a este campo complexo e desafiador pois trata-se de um paradigma único na ciência criando um novo horizonte de potencial interesse acadêmico-científico com incontáveis aplicações tecnológicas. [70] Grosso modo pode-se dividir a atuação do campo \mathbf{B} em três categorias principais: efeito do \mathbf{B} nas principais propriedades do eletrólito, nos fenômenos de transferência de massa e na cinética de reação eletroquímica. Alguns artigos sugerem a atuação do campo na estrutura e qualidade dos depósitos no caso de uma eletrodeposição. [69, 71-75]

1.6 Forças que atuam durante a corrosão na presença de \mathbf{B}

Em uma reação eletroquímica como a corrosão acontecem processos de oxirredução que transformam espécies neutras em espécies carregadas e vice-versa. Esse processo altera a distribuição dos elétrons nos orbitais dos elementos envolvidos nas reações modificando, assim, tanto a superfície metálica quanto o meio corrosivo. Essas alterações podem levar a formação de novas partículas carregadas que apresentem paramagnetismo e, quando essas reações são realizadas na presença de um campo magnético aplicado, pode haver interações entre \mathbf{B}_0 e essas partículas que são consumidas ou formadas durante a corrosão.

As principais forças envolvidas nessa interação são a força de Lorentz (\mathbf{F}_L) também chamada de força Magneto-hidrodinâmica (MHD), e duas forças que se originam em resposta a um gradiente magnético conhecidas como força de Gradiente de Campo Magnético ($\mathbf{F}_{\nabla\mathbf{B}}$), mas também chamada por força de Kelvin e a força de Gradiente de Concentração Paramagnética ($\mathbf{F}_{\nabla P}$). Esses são os nomes encontrados na literatura sendo que, entre elas, a força de Lorentz é certamente a mais pesquisada e bem estabelecida enquanto que a $\mathbf{F}_{\nabla P}$ ainda gera questionamento. A seguir uma breve apresentação de cada uma delas. [76]

1.6.1 Força de Lorentz

A força de Lorentz surge devido ao movimento de partículas carregadas dentro de um campo magnético \mathbf{B} . Essa força é proporcional à carga q do íon, sua velocidade \mathbf{v} , ao campo elétrico \mathbf{E} e ao campo magnético \mathbf{B} conforme equação 4.

$$\mathbf{F}_L = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v}\times\mathbf{B}) \quad (4)$$

Dessa forma $q(\mathbf{v}\times\mathbf{B})$ é a componente magnética da força de Lorentz e $q\mathbf{E}$ é a componente de força devido ao campo elétrico. Na ausência de campo elétrico aplicado, apenas a parte magnética da força de Lorentz, \mathbf{F}_B , é considerada como na equação 5.

$$\mathbf{F}_B = q(\mathbf{v}\times\mathbf{B}) \quad (5)$$

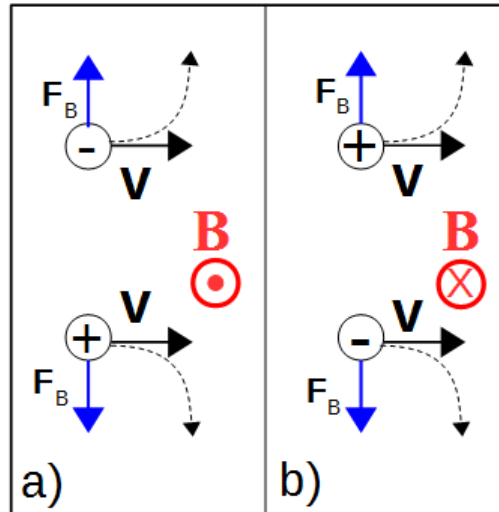
O movimento de partículas carregadas sob influência da força de Lorentz (\mathbf{F}_L) pode ser pensado em analogia com a magnetorresistência clássica em condutores elétricos. A aplicação de \mathbf{B} aumenta a resistência elétrica do material, pois a \mathbf{F}_L sobre as cargas em movimento desvia suas trajetórias em seus caminhos livres, aumentando o número de colisões com átomos e outros elétrons. Em outras palavras, reduz a mobilidade das cargas, tornando o condutor mais resistivo. O mesmo comportamento é esperado para a mobilidade dos íons em solução aquosa. Quando não há um campo elétrico externo \mathbf{E} , as trajetórias tendem a ser círculos com os eixos ao longo da direção de \mathbf{B} . No caso especial onde a velocidade de uma partícula carregada é perpendicular a um campo magnético uniforme, a partícula se move em uma órbita circular. [77]

Uma característica importante da ação da força \mathbf{F}_B sobre uma partícula carregada em movimento é que a força é sempre perpendicular à velocidade da partícula. A \mathbf{F}_B não realiza trabalho sobre a partícula e, portanto, não afeta a sua energia cinética. Enquanto a direção da força muda, sua magnitude permanece constante.

Observe que os íons com cargas opostas giram em sentidos opostos, pois alterando o sinal de q na equação 5, altera-se o sinal e a direção de \mathbf{F}_B . A Figura 5 mostra, respectivamente em 5a e 5b, o resultado da ação de \mathbf{F}_B sobre partículas carregadas negativa e positivamente em campo N e S. As setas em preto indicam o sentido de \mathbf{v} , em vermelho está a orientação de \mathbf{B} e, em azul, a de \mathbf{F}_B . As linhas pontilhadas mostram o desvio da trajetória da

partícula carregada que se move na direção \mathbf{v} . [76]

Figura 5. Ilustração da força de Lorentz ($\mathbf{F}_B = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$) atuando sobre íons positivos e negativos na presença de um campo magnético uniforme. Em a) \mathbf{B} está saindo do plano e, em b), entrando.



Fonte: Autoria própria inspirada em WESTON, M. C., 2010. [76]

A magnitude e a direção da força \mathbf{F}_B dependem da direção e da velocidade da partícula. Sendo \mathbf{F}_B o resultado de um produto vetorial, \mathbf{F}_B é máxima quando os vetores \mathbf{v} e \mathbf{B} são ortogonais entre si e nula quando são paralelos.

1.6.2 Campo magnético aplicado aos momentos magnéticos

Alguns átomos e moléculas possuem um momento magnético μ associado essencialmente a correntes elétricas microscópicas ou, na compreensão moderna da matéria, pelo spin do elétron e de seu orbital, já que os momentos nucleares são muito menores (menos de 1000 vezes). Por exemplo, o momento magnético Cu^{2+} surge de um spin de um elétron desemparelhado [3d⁹], enquanto o Cu^+ não tem momento magnético porque sua camada é completamente preenchida [3d¹⁰]. Outros elementos como o O_2 também podem apresentar comportamento magnético embora não possuam momento magnético intrínseco.

Dois comportamentos, torque e força, são esperados quando um campo magnético é aplicado sobre um momento magnético puntual. É relevante lembrar que o campo \mathbf{B} em um ponto \mathbf{r} é consequência de todas as fontes magnéticas que serão explicadas adiante.

O campo magnético \mathbf{B} produz um torque τ_m [77,78] dado pela equação 6:

$$\boldsymbol{\tau}_m = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (6)$$

E o gradiente exerce uma força \mathbf{F}_m expressa pela equação 7:

$$\mathbf{F}_m = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \quad (7)$$

O torque tenta girar o momento magnético, alinhando-o ao campo aplicado \mathbf{B} . O gradiente de \mathbf{B} empurra o momento, promovendo seu deslocamento e é chamado de força de gradiente magnético. Se o momento μ for considerado alinhado ao campo \mathbf{B}_i (componente \mathbf{B} apontando para a direção i), a equação anterior pode ser expressa pela equação 8:

$$F_{mi} = \mu_i \nabla B_i \quad (8)$$

O momento magnético total de um átomo é a soma dos momentos magnéticos de spin (μ_s) e do orbital (μ_l) de seus elétrons ($\mu_t = \mu_s + \mu_l$). O momento magnético nuclear é desprezado porque é muito menor quando comparado aos de elétrons.

Na literatura a força de gradiente magnético é, geralmente, discutida em termos de Força de gradiente de campo magnético ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) e Força de gradiente de concentração paramagnética ($\mathbf{F}_{\nabla P}$).

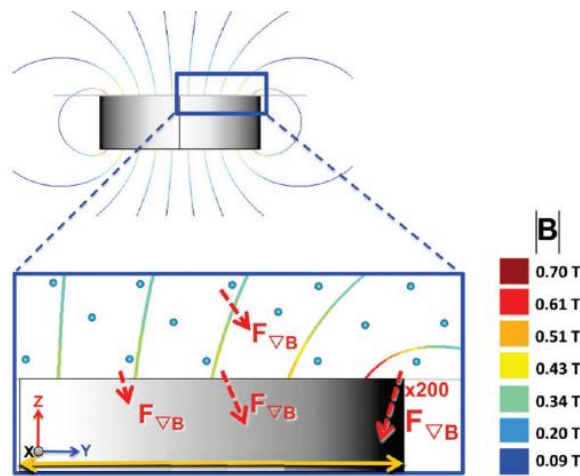
1.6.2.1 Força de Gradiente de Campo Magnético

A força de Gradiente de Campo Magnético ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) surge quando o campo magnético aplicado é não uniforme e, na solução, estão presentes íons paramagnéticos com um momento magnético efetivo. A $\mathbf{F}_{\nabla B}$ age nesses íons atraindo-os em direção à área onde a magnitude do campo magnético é mais intensa [76] e se expressa pela equação 9. [79]

$$\mathbf{F}_{\nabla B} = \frac{\chi_m c B \nabla B}{\mu_0} \quad (9)$$

Como mostra a equação 9, a força é dependente da susceptibilidade magnética molar χ_m da espécie paramagnética, sua concentração c , da permeabilidade magnética μ_0 , o campo magnético \mathbf{B} e do vetor gradiente do campo magnético \mathbf{B} . A Figura 6 ilustra condições experimentais perto de um ímã permanente onde os maiores gradientes ocorrem nas bordas. As flechas vermelhas mostram que as espécies paramagnéticas se desviam de acordo com as intensidades de campo na região (conforme tabela de cores).

Figura 6. A força de gradiente de campo magnético $\mathbf{F}_{\nabla B}$ age num fluido contendo espécies paramagnéticas em concentração uniforme.



Fonte: WESTON, M. C.,2010. [76]

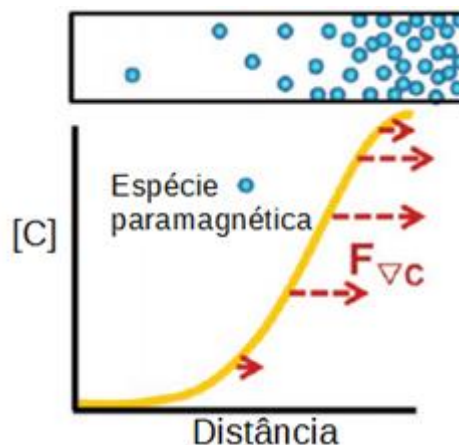
1.6.2.2 Força de gradiente de concentração paramagnética

A força de concentração paramagnética $\mathbf{F}_{\nabla p}$ é uma força que ainda se discute se ela existe ou não. Como o nome diz, ela surge de um gradiente de concentração de espécies paramagnéticas. Num eletrólito essas espécies paramagnéticas normalmente são cátions, radicais livres ou espécies moleculares com spins desemparelhados como, por exemplo, a molécula de O_2 . Quando a reação resulta em um gradiente dessas espécies, tem-se a $\mathbf{F}_{\nabla p}$ cuja direção aponta para a região de maior gradiente. [76] e é dada pela equação 10. [79]

$$\mathbf{F}_{\nabla p} = \frac{\chi_m B^2 \nabla p}{2\mu_0} \quad (10)$$

A Figura 7 esquematiza a força de gradiente de concentração paramagnética. As espécies em azul estão distribuídas de maneira não uniforme como num caso de corrosão ou eletrodeposição. A intensidade da força varia conforme a variação do gradiente e aponta na sua direção.

Figura 7. Esquema da força de gradiente de concentração paramagnética.



Fonte: Traduzida de WESTON, M. C., 2010. [76]

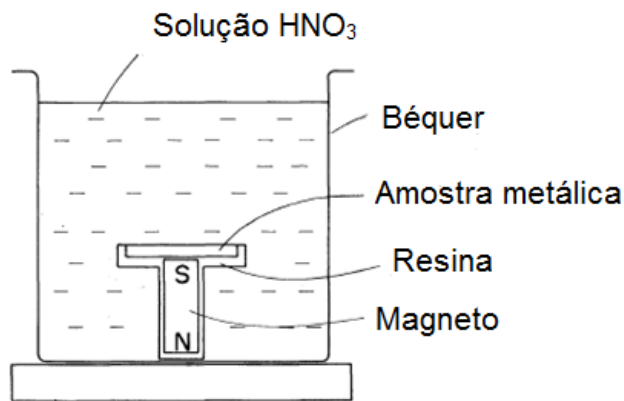
1.7 Estado da arte sobre a corrosão em presença de **B**

Vários autores estudaram a ação de **B** sobre a taxa de corrosão. Eles relataram que **B** pode aumentar [45-49], diminuir [46-53] ou não ter nenhum efeito [50] na taxa de corrosão. Esses resultados aparentemente contraditórios são atribuídos às diferenças em que os experimentos foram realizados como: diferentes meios corrosivos [46,50], diferentes tipos de metal [45], diferenças na intensidade de **B** [47,53], diferentes direções de **B** em relação à superfície do eletrodo [46,47], à presença ou não de gradientes do campo magnético e de diferentes intensidades dos gradientes de campo [48]. Nesses experimentos citados, o efeito de **B** foi inferido pelas mudanças na taxa de corrosão obtidas por perda de massa [46,49,52] e mudanças no potencial de corrosão ou densidade de corrente nas curvas de polarização [47,48,50]. O efeito de **B** na superfície corroída foi analisado usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) [46,50] ou imagens ópticas. [49]. A seguir serão apresentados alguns

trabalhos de corrosão que utilizam, principalmente, o cobre que foi o metal usado nesta tese.

Em 1982, M. Sagawa estudou o efeito do campo magnético sobre a corrosão de uma chapa de cobre e ferro em solução de ácido nítrico usando um ímã localizado imediatamente abaixo da superfície metálica cujas linhas de campo possuíam sentido perpendicular ao metal corroído tal qual o esquema da Figura 8.

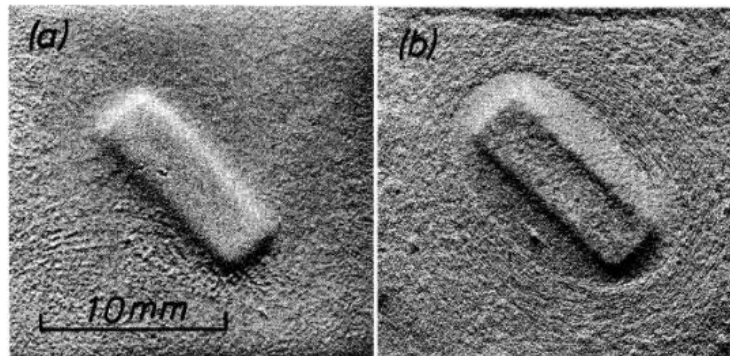
Figura 8. Arranjo da amostra metálica e do magneto permanente dentro da solução corrosiva.



Fonte: Traduzido de Sagawa, M., 1982. [45]

O autor observou que a corrosão na superfície possuía o mesmo formato (alto relevo) do ímã na parte de baixo do metal. Ou seja, o metal acima do ímã corroía mais devagar do que as partes fora da região do ímã. A Figura 9a mostra que, para o cobre, essa camada em cima do ímã (alto relevo) era bem delineada e fora dele era quase uniformemente corroída. Já no caso do ferro (Figura 9b) a corrosão era reduzida no centro do ímã (onde gerava a forma do ímã em alto relevo), mas era acelerada à uma certa distância da borda do ímã gerando um depressão. O autor atribuiu esses resultados diferentes ao efeito do campo nas diferentes propriedades magnéticas do cobre e do ferro.

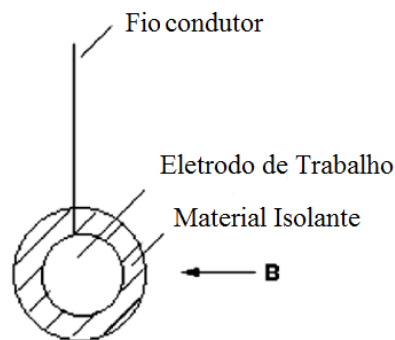
Figura 9. Contorno do polo magnético formado na corrosão de (a) cobre em HNO_3 por 2400s e (b) ferro em HNO_3 por 1200s.



Fonte: Sagawa, M., 1982. [45]

Em 2003, Z. Lu e colaboradores analisaram os efeitos de um campo magnético de 0,4 T na dissolução de ferro em uma solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} . [51] **B** foi aplicado orientado paralelamente em relação à superfície do eletrodo conforme o esquema que está representado na Figura 10. Entre outros resultados, observaram a alteração na morfologia dos produtos de corrosão com o uso de diferentes potenciais elétricos.

Figura 10. Representação esquemática do experimento da dissolução de ferro na presença de **B** = 0,4T.

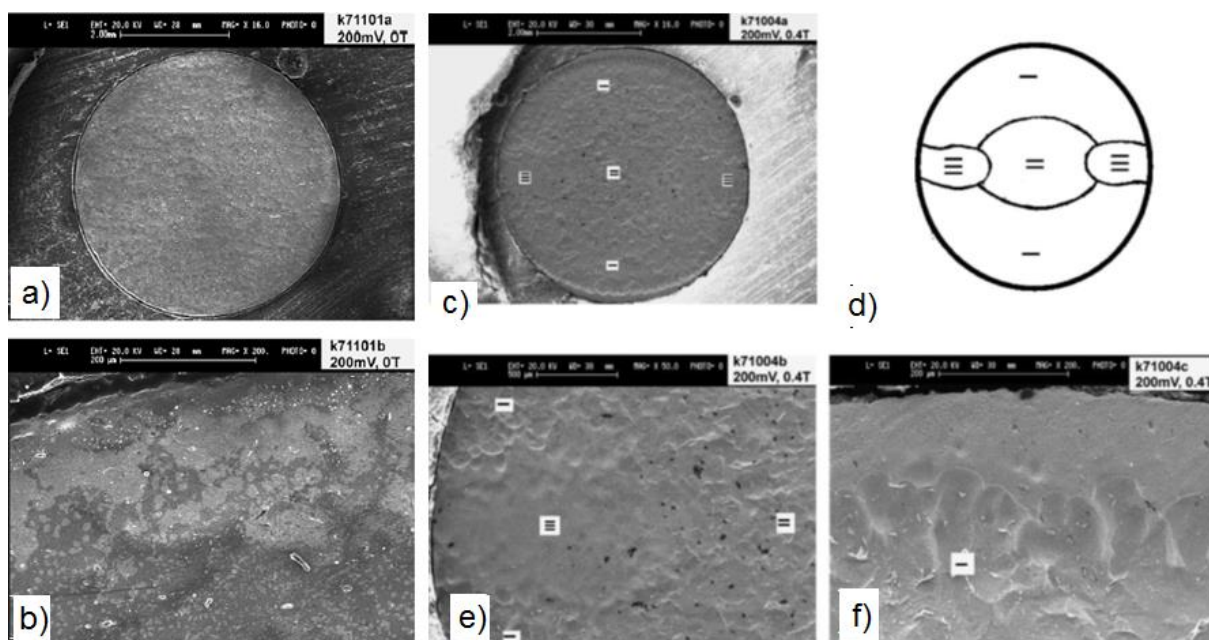


Fonte: Traduzido de Lu, Z., 2003. [51]

Em todos os potenciais investigados (0,2; 0,35 e 0,4 V vs Eletrodo Saturado Calomelano) o campo agiu aumentando o processo de dissolução localizada resultando numa superfície com áreas curvas em alguns pontos. A Figura 11 apresenta o resultado obtido na dissolução do ferro com o potencial aplicado de 0,2 V. Nas Figuras 11a e 11b estão diferentes ampliações da superfície de ferro corroída em H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} na ausência de **B** por 5

minutos. Nas Figuras 11c, 11e e 11f estão diferentes ampliações da corrosão realizada sob as mesmas condições, só que, na presença de **B**. A Figura 11d indica as diferentes texturas encontradas na superfície quando a corrosão ocorreu na presença de **B**. O autor atribuiu esses resultados ao fato de que a convecção forçada causada pela campo magnético aplicado diminuiu a formação de filmes na superfície aumentando a taxa de corrosão.

Figura 11. Em a) e b) estão diferentes ampliações da superfície de ferro corroída em 0.5 molL^{-1} de H_2SO_4 sob polarização potencioestática de $0,2 \text{ V}$ por 5 minutos com $\mathbf{B} = 0$. Em c) está a superfície de cobre corroída sob as mesmas condições com $\mathbf{B} = 0,4 \text{ T}$. Em d) está a marcação de diferentes áreas do eletrodo corroído com $\mathbf{B} = 0,4 \text{ T}$ que são mostradas com maior amplificação em e) e f).



Fonte: Lu, Z., 2003. [51]

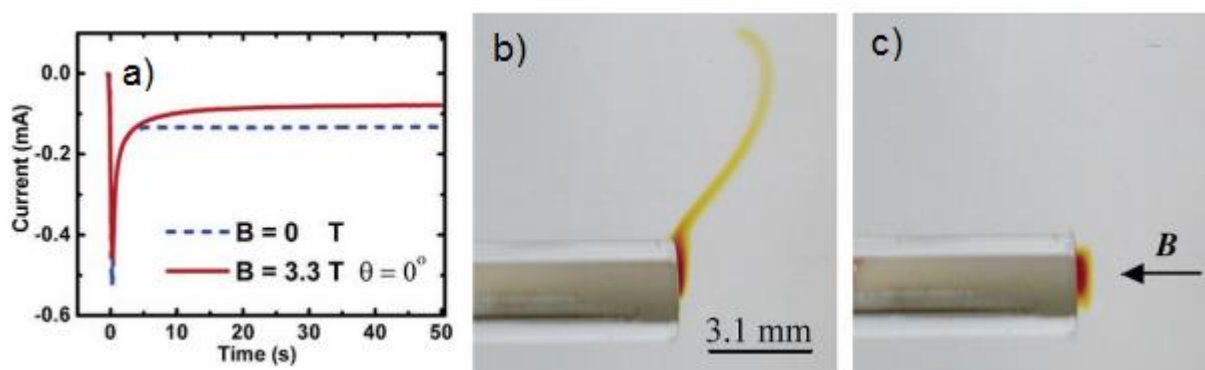
Em 2005 Leventis [80] apresentou um trabalho sustentando a ação da força de concentração paramagnética o que, segundo o autor, é uma força ambígua quando comparada com a bem-estabelecida força de Lorentz.

A estratégia experimental de Leventis foi isolar $\mathbf{F}_{\nabla p}$ de outras forças magnéticas e deixá-la competir com os efeitos da gravidade. Para isso provocou um gradiente de espécie paramagnética que reduziam no eletrodo de ouro (ou platina) disposto em frente a um campo magnético homogêneo.

A Figura 12a mostra as cronoamperometrias da redução do Nitrobenzeno (NB) ao

radical paramagnético $\text{NB}^{\cdot-}$ em solução de CH_3CN usando eletrodo de Pt na ausência ($\mathbf{B} = 0$) e presença ($\mathbf{B} = 3,3 \text{ T}$) de campo magnético homogêneo. A concentração do radical paramagnético é mais alta na interface metal/solução desaparecendo no bulk e, assim, a $\mathbf{F}_{\nabla P}$ apontaria para o eletrodo. A Figura 12b mostra que, para $|\mathbf{B}| = 0$, a camada contendo o $\text{NB}^{\cdot-}$ vermelho sobe (não se mantém ligada ao eletrodo) em contraste com a Figura 12c que mostra que, em um campo de 3,3 T normal a um eletrodo de Au diamagnético, a camada vermelha é mantida perto do eletrodo. Como o eletrodo de Pt é diamagnético, não há gradiente de campo na região e a única força que resta para se opor à gravidade é $\mathbf{F}_{\nabla P}$.

Figura 12. Em a) estão as curvas corrente/tempo para redução de NB na ausência (linha azul) e presença de \mathbf{B} (linha vermelha). Em b) a redução que acontece com $\mathbf{B} = 0$ e, em c), a redução que acontece com $\mathbf{B} = 3.3\text{T}$.



Fonte: Leventis, 2005, p; 4988. [80]

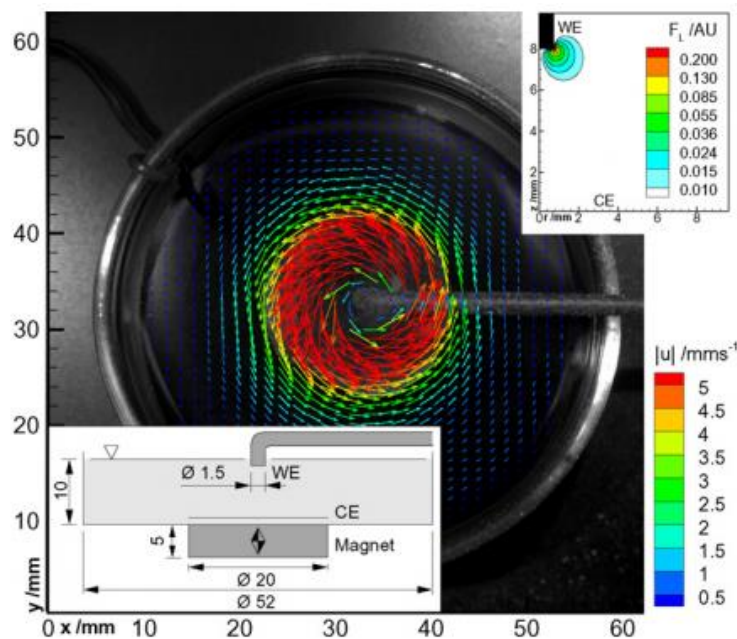
Infelizmente, na grande maioria dos trabalhos sobre efeito de campo magnético em reações eletroquímicas, a convecção/movimentação causada no meio, a priori, é assumida ou negligenciada, mas, raramente, observada.

Em 2007, Weier [81] e colaboradores se preocuparam em mostrar a convecção mesmo que usando experimentos que requeriam expertise e equipamentos sofisticados. A força de gradiente de concentração paramagnética foi questionada e o trabalho visou identificar qual das forças (a de concentração paramagnética ou a de Lorentz) seria a responsável pelo confinamento de íons paramagnéticos na presença de \mathbf{B} . Para isso usaram a velocimetria por imagem de partículas (VIP) para visualizar a convecção, e Schlieren orientado a segundo plano (BOS) e interferometria para visualizar a variação da concentração paramagnética ao redor do eletrodo. Usaram solução de H_2SO_4 com CuSO_4 para, em situações-chave, variar

deposição/corrosão e volta ao circuito aberto para, assim, fomentar a discussão e, assim feito, não encontraram necessidade de incluir a $F_{\nabla P}$ para explicar consistentemente seus resultados.

Para a demonstração da força de Lorentz usaram uma placa de Petri onde um microeletrodo foi disposto em simetria axial de maneira a não perturbar o fluxo. A Figura 13 mostra a disposição dos elementos (Petri, eletrodo e magneto) enquanto a imagem colorida obtida por VIP destaca o fluxo na superfície do eletrólito. A tabela colorida mostra a intensidade da força magnética 20 vezes maior na área do eletrodo de cobre quando comparada com o contra eletrodo (no destaque da Figura).

Figura 13. Fluxo azimuthal impulsionado pela força de Lorentz na superfície de uma placa de Petri cheia de eletrólito. Na inserção inferior está o esboço do arranjo experimental e, na superior, a distribuição de densidade de força de Lorentz no plano meridional.

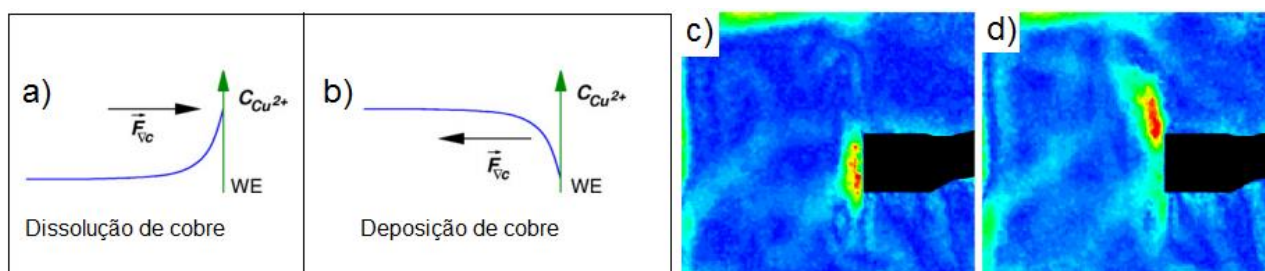


Fonte: WEIER, T, 2007, p. 2480.

Para a deposição de cobre, a concentração de Cu^{2+} aumenta com o aumento da distância do WE enquanto o oposto ocorre para a dissolução. Uma vez que $F_{\nabla P}$ aponta para a região de maior suscetibilidade magnética, então nesses casos $F_{\nabla P}$ teria orientações opostas para cada caso como mostra a Figura 14a e 14b. Em nítido contraste com o esperado caso a $F_{\nabla P}$ atuasse, está o resultado mostrado pelas medições de BOS (14c) que mostra deposição de Cu^{2+} sob um campo magnético aplicado paralelamente ao WE. A solução desprovida de íons

Cu^{2+} acumula-se no eletrodo de trabalho. Embora este comportamento se assemelhe ao observado por Leventis discutido anteriormente, o autor considera que dificilmente pode ser explicado pela ação de $\mathbf{F}_{\nabla P}$ visto que, para a deposição de cobre, esta apontaria do eletrodo para o bulk e deveria, portanto, levar a uma remoção intensificada da solução empobrecida do WE em vez de causar uma acumulação aí. A Figura 14d mostra os gradientes da distribuição de concentração logo após voltar para potencial de circuito aberto enquanto o campo magnético ainda é aplicado.

Figura 14. Direção da possível $\mathbf{F}_{\nabla P}$ na região do WE para (a) dissolução ou (b) deposição de cobre. (c) Imagem BOS da deposição de cobre no WE aos 44 s depois de aplicar potencial e (d) 5 s após voltar para o potencial de circuito aberto.

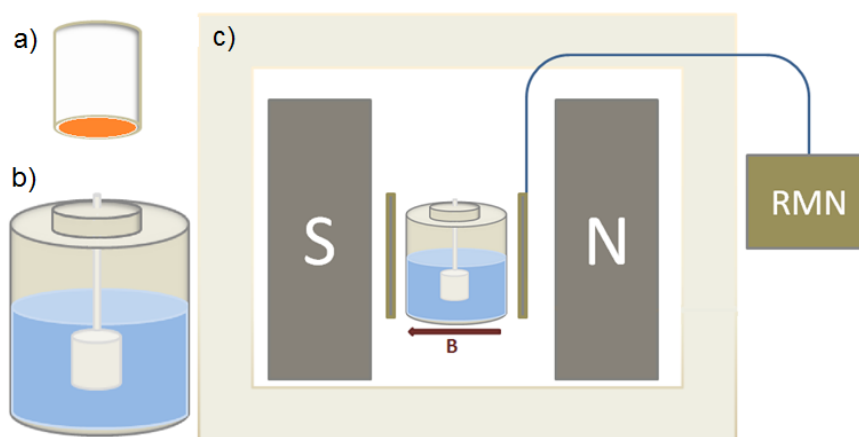


Fonte: WEIER, T, 2007, p. 2480.

Recentemente, demonstramos que a RMN no domínio do tempo (RMN-DT) também pode ser uma importante ferramenta para estudos do efeito de corrosão no meio corrosivo onde o metal oxidado é um íon paramagnético como Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , Mn^{2+} entre outros. [35] A grande vantagem da técnica é que a corrosão pode ser monitorada em tempo real usando a determinação da taxa de relaxação transversal (R_2) que tem correlação linear com a concentração dos íons paramagnéticos [82-83]. Com uma curva de calibração entre R_2 e a concentração do íon paramagnético pode-se determinar a quantidade de íon paramagnético dissolvido no meio corrosivo, em tempo real e *in-situ*. Como a medição de R_2 demora menos de dois minutos pode-se acompanhar a taxa de corrosão com até esse intervalo entre as medições. A Figura 15 mostra o esquema do experimento de monitoramento da taxa de corrosão de um tarugo (eletrodo) de cobre por RMN-DT. Em 15a está o cilindro maciço de cobre embutido em teflon, com apenas a superfície inferior desprotegida. A Figura 15b mostra como o cilindro de cobre revestido de teflon foi preso na tampa da célula de 32 mm de diâmetro. Nessa Figura também se pode ver que todo o cilindro protegido pelo teflon ficou

mergulhado no meio corrosivo (12 ml de HCl 1 mol L⁻¹). A Figura 15c mostra o esquema onde célula com eletrodo e meio corrosivo foram inseridos dentro do ímã e bobina da sonda de RMN para as medições do tempo de relaxação transversal T₂ (R₂ = 1/T₂).

Figura 15. Esquema da montagem experimental de corrosão de cobre analisada por RMN-DT. Em a) o cilindro maciço de cobre embutido em teflon, com apenas a face inferior desprotegida. b) mostra como o cilindro de cobre revestido de teflon foi preso na tampa da célula e, em c) a célula com eletrodo e meio corrosivo inserido entre o ímã e bobina da sonda de RMN para as medições do tempo de relaxação transversal T₂ (R₂ = 1/T₂).



Fonte: Autoria própria. MITRE, C., 2021, p. 4. [35]

Os experimentos foram conduzidos *in-situ*, isto é, com a célula de corrosão mantida dentro do magneto do espectrômetro de RMN-DT durante todo o tempo de reação. No caso *ex-situ*, a célula de corrosão foi mantida numa bancada e só ia para o interior do ímã do espectrômetro na hora de se fazer as medições da taxa de relaxação transversal (R₂), que demoraram menos de 90 s. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente.

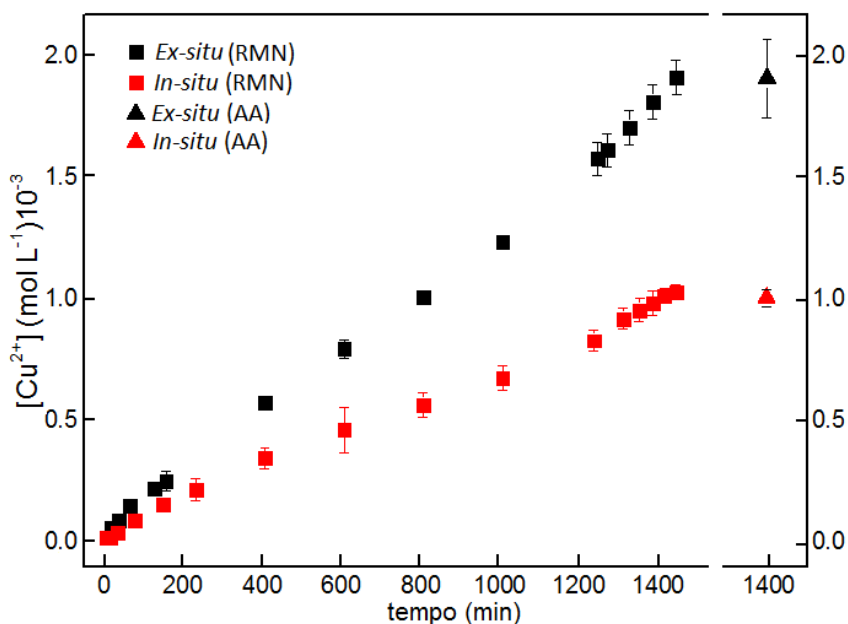
A Figura 16 mostra a variação de [Cu²⁺] no meio corrosivo (símbolos quadrados) em função do tempo de corrosão usando valores de R₂ e da curva de calibração da equação 11.

$$R_2 = (0.413 \pm 0.002)s^{-1} + (1288 \pm 8)s^{-1}mol^{-1}L \times [Cu^{2+}] mol L^{-1} \quad (11)$$

Esses resultados indicam que o campo magnético do espectrômetro de RMN reduz a corrosão do cobre que ocorreu *in-situ* (quadrados vermelhos) quando comparado com a reação realizada fora do campo, *ex-situ* (quadrados pretos). Os pontos representam a média de 3 medições e as barras de erro representam o desvio padrão. Ao final de 24 horas os valores

da $[\text{Cu}^{2+}]$ em solução foram de $(1,00 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para a corrosão que ocorreu na presença de **B** e $(1,90 \pm 0,07) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ quando a corrosão aconteceu com **B** = 0. Esses resultados correspondem a uma redução de cerca de 46% na taxa de corrosão na presença de **B**. Os valores $[\text{Cu}^{2+}]$ em 24 h foram confirmados com análise por espectroscopia de absorção atômica (AA), que é um método clássico para quantificação de Cu^{2+} (Figura 16, símbolos triangulares). Para as análises por AA, foi necessário diluir o meio corrosivo em até 20 vezes antes das medições. Isso não só aumenta o tempo necessário para cada medição, mas também pode introduzir erros devido às diluições. Portanto, a RMN tem a vantagem neste aspecto, uma vez que esta etapa de diluição não é necessária, menos erros são introduzidos e os valores $[\text{Cu}^{2+}]$ são obtidos em tempo real.

Figura 16. $[\text{Cu}^{2+}]$ no meio corrosivo em função do tempo de reação. Os quadrados pretos e vermelhos indicam a $[\text{Cu}^{2+}]$ determinada por relaxometria RMN-DT, usando a equação 11 para **B** = 0 e para **B** > 0, respectivamente. Os triângulos pretos e vermelhos indicam, respectivamente, a $[\text{Cu}^{2+}]$ em solução para **B** = 0 e **B** > 0 ao final de 24 h determinados por AA.

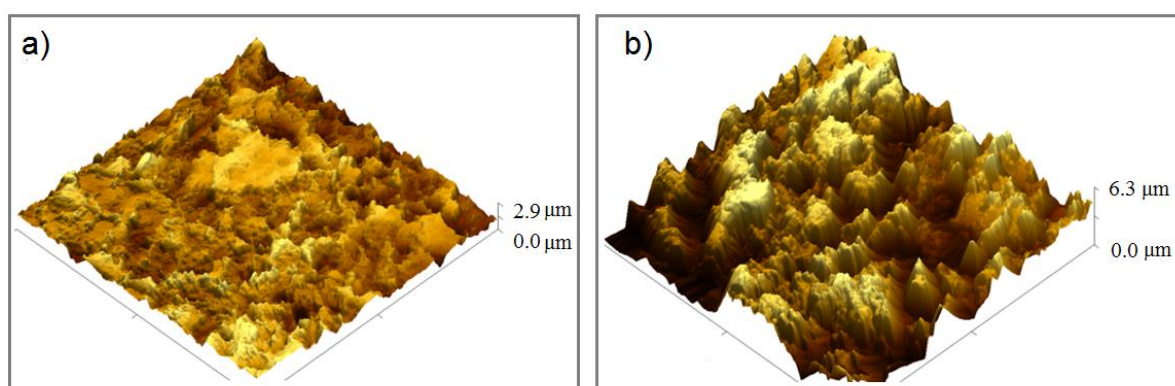


Fonte: Autoria própria. MITRE, C. 2021, p. 5.[35]

As superfícies dos eletrodos de cobre provenientes das corrosões *in-situ* e *ex-situ* também foram analisadas por Microscopia de Força Atômica (MFA). A Figura 17 mostra uma das imagens tridimensionais obtidas por MFA da superfície cobre corroída para **B** = 0

(17a) e para $\mathbf{B} > 0$ (17b). Na ausência de \mathbf{B} a imagem da superfície corroída é menos rugosa e com uma variação de amplitude máxima de $3 \mu\text{m}$ e rugosidade média quadrática (R_{ms}) de 387. Para $\mathbf{B} > 0$ a variação na amplitude foi de $6 \mu\text{m}$ e R_{ms} de 1263. Os resultados de rugosidade R_{ms} confirmam que a superfície corroída sob o campo magnético é mais de três vezes mais rugosa do que a superfície corroída fora do campo magnético, indicando que o campo magnético não só altera o taxa de corrosão, mas também tem forte influência na topologia da superfície corroída.

Figura 17. Imagem MFA 3D da superfície de cobre corroída na (a) ausência e (b) presença de \mathbf{B} .

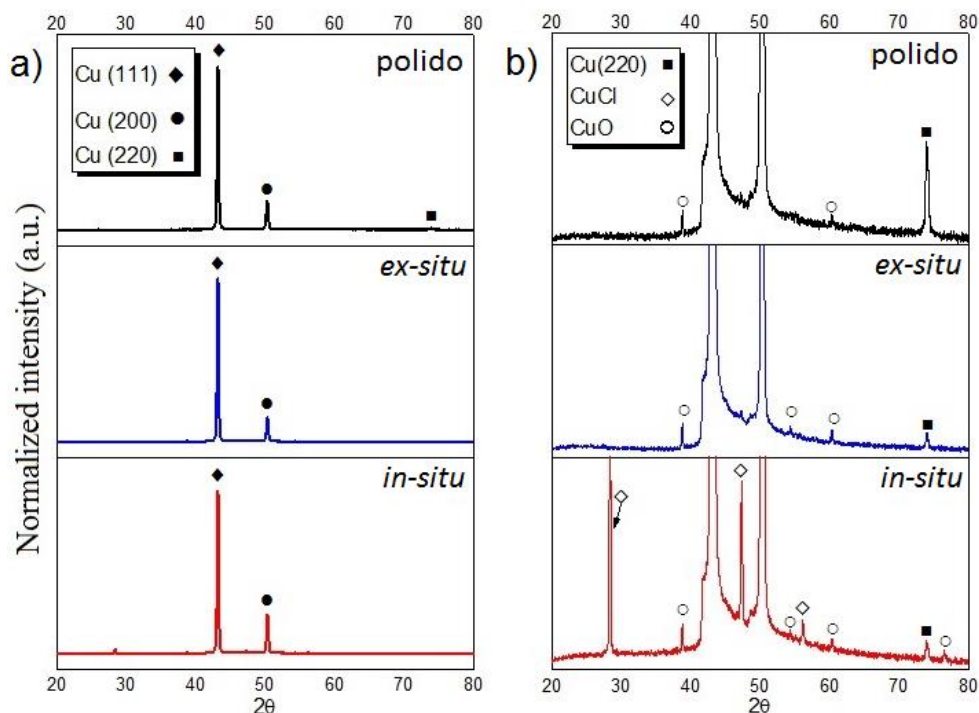


Fonte: MITRE, C., 2021, p. 5. [35]

As superfícies corroídas dos eletrodos de cobre também foram analisadas por difração de raios-X (DRX). Essa técnica permite detectar as formas cristalinas que estão na superfície corroída. A Figura 18 mostra os difratogramas normalizados das superfícies dos eletrodos de cobre antes da corrosão (polido), após as reações de corrosão com $\mathbf{B} = 0$ e $\mathbf{B} > 0$.

A Figura 18a ilustra os padrões DRX normalizados pela intensidade do sinal mais forte em $2\theta = 43,2^\circ$ e a Figura 18b é a ampliação da Figura 18a para mostrar os picos menos intensos. A fase CuCl foi observada apenas na superfície corroída na presença de \mathbf{B} o que indica que \mathbf{B} favorece a formação da fase. CuO (círculos abertos) está presente em todas as amostra já que o cobre é oxidado tanto pelo O_2 atmosférico quanto pelo O_2 adsorvido na solução. Como a formação de CuCl é uma das etapas da corrosão de cobre em HCl, na época foi atribuído que a força paramagnética atrasava a saída da espécie paramagnética Cu^{2+} da região de interface fazendo com que o filme se mantivesse mais tempo na superfície (o que também explicaria a diminuição da taxa de corrosão).

Figura 18. Padrão de difração de raios X normalizado para superfície de cobre: Em a) superfície polida antes da reação (preto); superfícies corroídas em $\mathbf{B} = 0$ (azul) e $\mathbf{B} > 0$ (vermelho). Em b) expansão vertical dos difratogramas da Figura 18a.



Fonte: MITRE, C., 2021, p. 6. [35]

Outros trabalhos sobre a ação do campo magnético na corrosão do cobre estão sumarizados na Tabela 1. O termo “posição” se refere ao posicionamento da superfície metálica em relação às linhas de campo de \mathbf{B} . (Esse arranjo é importante conforme será discutido na seção 2.2.2.)

Tabela 1. Sumarização de trabalhos encontrados na literatura em que a corrosão de cobre se deu na presença de campo magnético.

| <u>Autor/ano</u> | <u>Solução</u> | <u>Posição</u> | <u>Intensidade de B</u> | <u>Resultado Observado</u> |
|--------------------|--|----------------|--------------------------------|---|
| Ghabashy 1981 [53] | K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.3 a 0.7M) | perpendicular | De 0,9 a 2,5 T | Aumento de 37 a 80% na taxa de corrosão a depender da intensidade de B . |
| Aogaki, 1998[46] | HNO ₃ | paralelo | Eletroímã de 0 a 10 T | Diminui a taxa de corrosão conforme a intensidade de B aumenta. |
| Tang, 2007 [84] | NaCl | paralelo | 0,25 T | Aumenta a taxa de corrosão |
| L.Y.Ang, 2014 [50] | HCl | paralelo | 40 mT | Aumenta a taxa de corrosão em 96,56% |
| L.Y.Ang, 2014 [50] | NaOH | paralelo | 40 mT | Não modifica a taxa de corrosão |
| L.Y.Ang, 2014 [50] | NaCl | paralelo | 40 mT | Aumento de 33,33% |
| L.Y.Ang, 2016 [85] | HCl com BTA | perpendicular | 13 mT | Aumento de corrosão com o aumento do inibidor BTA. |

Fonte: Autoria própria.

1.8 Efeito de **B** sobre a movimentação do meio corrosivo, mesmo sem potencial elétrico aplicado

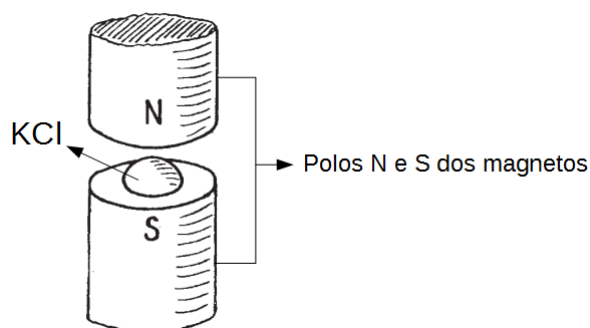
São bem conhecidos da literatura os resultados atribuídos à força de Lorentz quando uma reação eletroquímica acontece na presença de ambos, potencial elétrico aplicado (E) e um campo magnético imposto. As espécies carregadas que migram em direção ao anodo e catodo devido ao campo elétrico estão sujeitas à ação da força de Lorentz. Essa força faz com que as partículas sofram um movimento circular (Figura 5) que tem como consequência a movimentação macroscópica do meio reacional.

Por outro lado, o movimento do meio corrosivo somente na presença de um campo magnético, isto é, sem campo elétrico aplicado, é pouco conhecido e só foram relatadas duas vezes. [49, 86]

F. Blaha foi o primeiro a descrever a movimentação do meio corrosivo causada pela presença de **B** em um experimento de corrosão sem aplicação de potencial elétrico. O trabalho foi realizado em 1950 e publicado na revista Nature. [86] A intenção original de Blaha era entender por que, quando uma gota de solução de cloreto de potássio é colocada sobre ferro

polido, a corrosão acontece no centro da gota enquanto as bordas permanecem intactas. Blaha colocou uma peça de ferro numa das faces de um ímã e pôde observar uma rotação na gota a qual atribuiu como sendo um fluxo de corrente elétrica que explicaria o resultado observado. A sugestão do autor era determinar a corrente de corrosão usando o campo magnético ao adicionar um eletrodo no centro da gota, outro fora e, então, medir a corrente na intenção de relacioná-la com a velocidade de rotação e, assim, obter, mesmo que aproximadamente, a corrente de corrosão. A Figura 19 ilustra o experimento realizado por Blaha.

Figura 19. Experimento de corrosão sob campo magnético de Blaha em 1950.



Fonte: Blaha, F., 1950, p. 607. [86]

Em 2003, Davenport e colaboradores observaram uma movimentação do meio corrosivo quando realizavam a corrosão de uma peça de NdFeB magnetizada, em solução de HCl, e sem campo elétrico aplicado. [49] Para isso colocaram algumas gotas de HCl diretamente sobre a peça de NdFeB e observaram uma corrosão vigorosa com evolução de H_2 . Observaram também que o meio corrosivo girava e que o sentido da rotação se invertia se a gota fosse colocada no pólo oposto do ímã. Nenhuma rotação foi observada em peças desmagnetizadas.

1.9 Objetivos

O principal objetivo desse trabalho foi estudar em quais condições experimentais um campo magnético pode acelerar, retardar ou não ter nenhum efeito na taxa de corrosão.

Os objetivos parciais foram:

- 1- Estudar a corrosão metálica de materiais diamagnéticos na presença de **B** e sem potencial elétrico aplicado.
- 2- Estudar as corrosões na presença de campos magnéticos com diferentes valores de **B**, com **B** homogêneo e **B** não-homogêneo.
- 3- Estudar essas corrosões na presença de **B**, em diferentes meios corrosivos.
- 4- Estudar quais as condições em que o campo magnético causa uma movimentação do meio corrosivo em reação de corrosão, sem potencial elétrico aplicado.
- 5- Fazer simulações computacionais para validar os resultados experimentais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As soluções FeCl_3 e HCl (usadas como meios corrosivos) foram preparadas em água deionizada. Usou-se principalmente soluções aquosas de HCl (Synth) de 1 mol L^{-1} e solução de 100 g de FeCl_3 , comercial, dissolvidas em 250 mL de água, que é a diluição comercialmente usada para corrosão de placas de circuitos impresso (PCI) de cobre. (Em experimentos iniciais também foram usadas placas maciças de cobre, latão e alumínio com 0,5 mm de espessura adquiridos no comércio local de materiais metálicos. Essas peças foram torneadas com 85 mm de diâmetro.)

As placas para produção de circuito impresso tinham 1 m^2 e foram adquiridas em loja de comércio de componentes eletrônicos. Possuíam espessura total de 1,5 mm sendo aproximadamente 0,1 mm de cobre metálico e, o restante, substrato inerte conhecido como “fibra de vidro”. Os discos usados nos experimentos de corrosão são provenientes dessa placa e foram torneados com diâmetro de 51 mm. Todos os discos foram inspecionados para garantir que não tinham algum defeito causado durante a usinagem. Os discos usados nesse trabalho vieram, todos, de placa de circuito impresso de mesmo fabricante. Ao longo do texto, a favor da fluência do texto, os discos provenientes da placa de circui, Oto impresso e que são os corpos de prova do trabalho, serão chamados de disco de cobre, disco PCI ou mesmo eletrodos.

As placas de Petri de plástico descartável com 85,5 e 51,2 mm de diâmetro interno, denominadas de placa grande (C1) e placa pequenas (C2), foram adquiridas no comércio local marca Cralplast.

2.1.1 Os magnetos

Três diferentes magnetos permanente de NdFeB foram as fontes de campo magnético nesse trabalho. Dois deles possuíam formato cilíndrico tendo, o maior, 130 mm de diâmetro e 25 mm de altura (adquirido na empresa Dailymag, China) e, o menor, 30 mm de diâmetro e 19 mm de altura adquirido no comercio local. Esses ímãs tinham, na região central, um campo

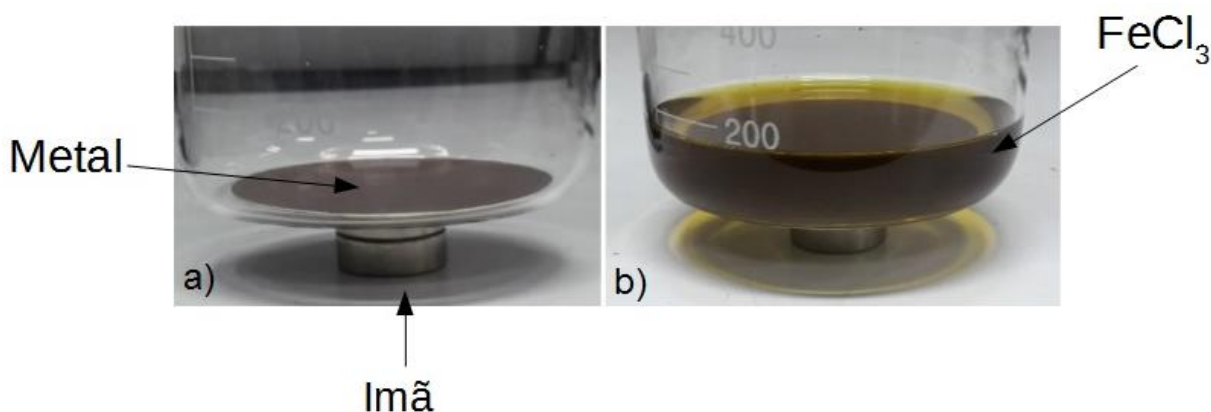
magnético mais homogêneo de 0,2 e 0,4 T (valores simulados e conferidos em alguns pontos com gaussímetro) para o maior e menor, respectivamente. Uma simulação detalhada do perfil do campo magnético de cada um desses ímãs será apresentada em 2.2.1.

O terceiro ímã usado tem configuração Halbach e foi adquirido da empresa Spinlock, Córdoba, Argentina. Esse ímã gera um campo homogêneo de 0,14 T em toda a extensão da célula de corrosão e com uma variação de até 100 ppm.

2.1.2 As células de corrosão

No início dos estudos, os experimentos foram realizados tendo como base os experimentos proposto por M. Sagawa [41]. Para isso usou-se placas metálicas de cobre, latão ou alumínio, de tamanhos diversos que foram colocados no fundo de béqueres tendo, do lado externo, o ímã menor colado com fita dupla-face como na Figura 20a. Os metais foram corroídos com solução de FeCl_3 (Figura 20b).

Figura 20. Arranjo adotado no início do trabalho. a) mostra o béquer contendo a peça metálica e o ímã colado ao fundo. b) Solução FeCl_3 acrescentada ao béquer.



Fonte: Autoria própria.

Como o fundo dos béqueres são abaulados isso dificultava a colagem dos ímãs e também a colagem da peça metálica ao fundo visto que, sem proteção, a solução envolvia a peça toda sem controle da corrosão. Para superar esse problema, foi desenvolvida uma nova

célula feita de teflon, com duas peças rosqueáveis onde os discos de metal ficavam presos entre essas duas partes. Os ímãs eram presos com fita dupla face diretamente na parte do fundo do metal. A descrição completa da montagem será apresentada e discutida em 3.1.

Conforme os estudos progrediam se decidiu pela substituição tanto da célula de teflon quanto dos discos de corpo metálico. As células de corrosão se tornaram mais simples quando substituiu-se a célula de teflon por placas de Petri de plástico e os discos metálicos por filme fino de cobre (PCI) conforme será discutido em 3.1. Foram usados dois tamanhos de placa de Petri. A C1 (maior) tinha 85,5 mm de diâmetro e a C2 (menor) 51,2 mm. Os discos de filme fino de cobre tinham sempre o mesmo tamanho (diâmetro de 51 mm). Os meios corrosivos usados foram solução FeCl_3 ou HCl a depender do estudo. A placa de Petri não foi tampada durante os experimentos para evitar reflexos durante os registros (fotografias ou vídeos).

Todos os experimentos de corrosão foram realizados em temperatura ambiente (26 ± 2 °C), sob condições estáticas e os meios corrosivos não foram desaerados. Em todos os experimentos de corrosão magnética os componentes (disco, células e magnetos) foram dispostos de maneira concêntrica.

Todos os discos de cobre foram desgordurados, polidos com lixa d'água de granulação 2500 e secos imediatamente antes de cada experimento.

Os experimentos foram realizados na ausência ($\mathbf{B} = 0$) e presença ($\mathbf{B} > 0$) de campo magnético. Os experimentos com o ímã maior foram denominados de M1 e com o ímã menor de M2. Tanto os magnetos quando as células de corrosão foram cuidadosamente nivelados por motivos que serão discutidos em 3.2.1.

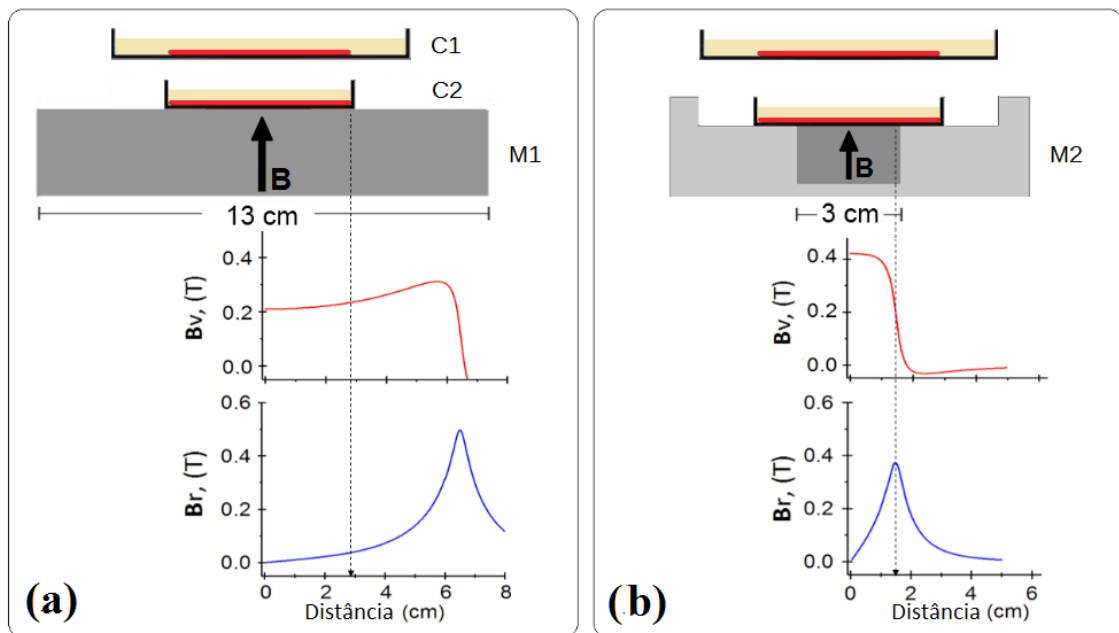
2.2 O arranjo experimental

Na intenção de esclarecer os efeitos de \mathbf{B} na corrosão, muitos parâmetros experimentais foram variados e analisados buscando acumular informações relevantes para o estudo. Além disso, o trabalho busca elucidar qual força magnética é a responsável por cada resultado alterado em relação à corrosão que ocorre na ausência de \mathbf{B} (tomada como padrão) e, para isso, foi preciso isolar as forças elaborando experimentos adequados. Sendo assim, para facilitar a apresentação, vamos dividir primeiramente os experimentos com base em seu meio corrosivo.

2.2.1 Meio corrosivo paramagnético (FeCl_3)

Os experimentos de corrosão usando FeCl_3 estão esquematizados na Figura 21 que mostra os elementos (ímã, célula e eletrodo) e suas disposições para as corrosões na presença de campo magnético. Para cada ímã foram usadas Placa de Petri que diferem entre si apenas pelo tamanho. No caso da célula menor, a borda do eletrodo de cobre coincide com a borda da célula enquanto que, na célula maior, as bordas dos eletrodos estavam desimpedidas.

Figura 21. Arranjos experimentais usados para a corrosão em presença de campo magnético. Em a) está o desenho esquemático dos arranjos usando o magneto maior (M1) com a célula C1 e C2 (M1C1 e M1C2). Em b) desenho esquemático dos arranjos usando o magneto menor (M2) com C1 e C2 (M2C1 e M2C2). Os gráficos mostram as componentes vertical (B_v , linha vermelha) e radial (B_r , linha azul) do campo magnético calculadas pelo programa FEMM. [87]



Fonte: Autoria própria.

A Figura 21a mostra o arranjo experimental para o magneto maior-célula maior - M1C1 (I) e o magneto maior-célula menor M1C2 (II). A Figura 21b mostra o arranjo experimental para as configurações do magneto menor-célula maior - M2C1 (III) e magneto menor-célula menor - M2C2 (IV). Os magnetos (cinza escuro), células de Petri (preto), discos

de cobre (vermelho) e soluções de FeCl_3 (amarelo claro) também estão representados esquematicamente na Figura 21. A parte cinza claro na Figura 22a é uma peça de teflon que segura o ímã menor e as células. Os gráficos com linhas vermelhas e azuis são os componentes vertical (\mathbf{B}_v) e radial (\mathbf{B}_r) dos campos magnéticos, respectivamente. As linhas tracejadas são usadas para guiar os olhos e mostrar que o eletrodo de cobre está na região homogênea de M1 (Figura 21a) enquanto que, na Figura 21b, onde M2 é usado, o eletrodo é atravessado pelas componentes do campo magnético de maior intensidade e que apresentam gradientes de campo magnético (MFG). As linhas vermelhas \mathbf{B}_v e as linhas azuis \mathbf{B}_r foram calculadas a 2 mm acima da superfície do ímã, usando FEMM (Finite Element Method Magnetics, um código-fonte aberto encontrado em <https://www.femm.info/wiki/HomePage>).

Além das duas células apresentadas na Figura 21, também foi usada uma célula com o mesmo diâmetro da célula menor, porém, com maior altura (25 mm). Isso se deve ao fato de que, para verificar o efeito da borda da célula, o volume de solução de FeCl_3 não deveria variar e, dessa forma, a célula de menor diâmetro tinha que ser mais alta para reter o mesmo volume de solução (30 mL) usado na célula maior. No entanto, não era possível visualizar o eletrodo de cobre e acompanhar a corrosão nessa célula devido à camada mais espessa do meio corrosivo, como será apresentado posteriormente. Portanto, para medições em tempo real, os experimentos com a célula C1 foram realizados com 30 mL de solução e a C2 foram realizados adicionando três vezes volumes de 10 mL de solução de FeCl_3 consecutivamente (totalizando 30 mL) após cada vez que o meio corrosivo mudasse sua coloração de amarelo claro para um tom esverdeado opaco (de acordo com a taxa de corrosão) para evitar saturação da solução.

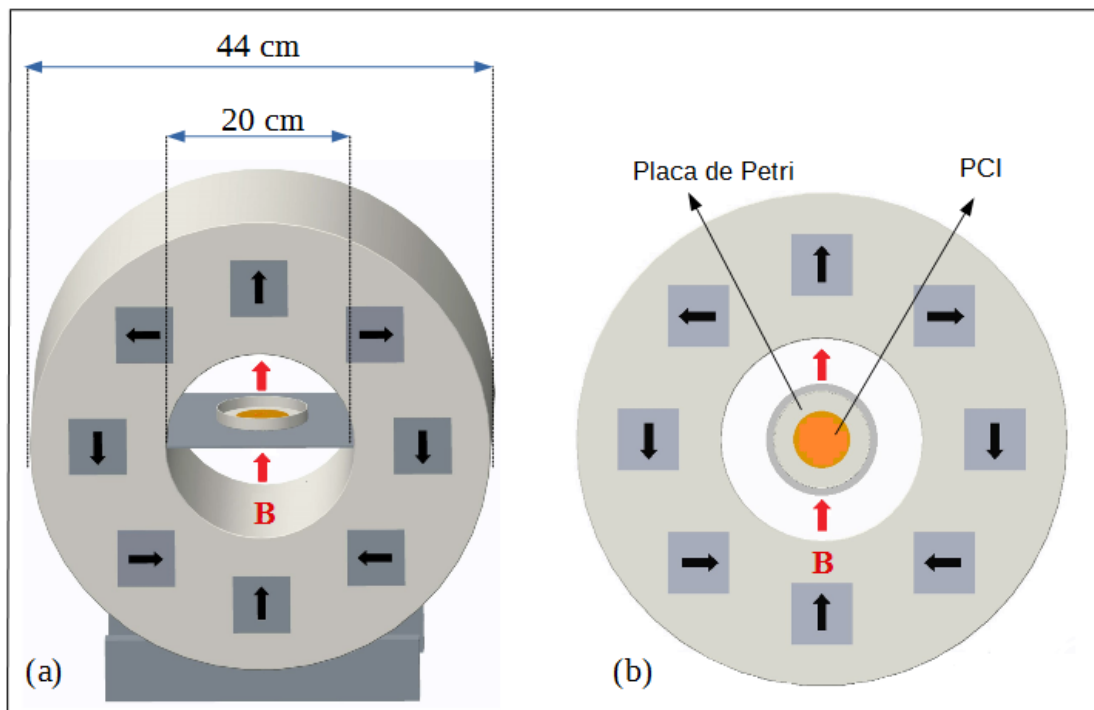
2.2.2 Meio corrosivo diamagnético (HCl) e campo homogêneo

Os experimentos de corrosão usando HCl 1 mol L^{-1} no ímã homogêneo (Halbach) estão esquematizados na Figura 22 que mostra os elementos (ímã Halbach, célula e eletrodo) e suas disposições para as corrosões magnéticas.

O magneto do tipo Halbach gera um campo magnético perpendicular ao eixo longitudinal do cilindro como mostrado em vermelho na Figura 22. O conjunto de oito magnetos dispostos em uma estrutura de fixação não magnética é protegido por uma carapaça em forma de anel com 20 cm de largura e cujo diâmetro externo possui 44 cm e, o interno, 20 cm.

Para nivelar o ímã e as células usou-se uma base triangular (omitida na Figura) com ajuste de altura em cada um dos vértices. Nos experimentos de corrosão usando Halbach se analisou o efeito da orientação de \mathbf{B} em relação à superfície metálica. Com o ímã Halbach “em pé” conforme Figura 22a, a célula de corrosão foi disposta na região central do magneto (e mais homogênea de \mathbf{B}) de maneira que as linhas de campo estivessem perpendiculares à superfície metálica. Em 22b o ímã foi “deitado” de modo que a parte oca central estivesse no centro da base. Com isso foi usado um tubo de teflon de 10 cm de altura e 10 cm de diâmetro sobre o qual a célula de corrosão foi apoiada de modo a que todos os elementos (ímã, célula e eletrodo) estivessem concêntricos. Disposto dessa maneira, a célula eletroquímica ocupa a região mais homogênea de \mathbf{B} e suas linhas estarão paralelas à superfície metálica.

Figura 22. Diagramas com os arranjo experimentais usados na corrosão do disco PCI em campos homogêneos, na célula C1 e em solução HCl 1 mol L⁻¹. As células de corrosão foram colocadas no interior do magneto Halbach de 0,14 T de forma que o disco PCI esteja perpendicular (a) e paralelo (b) em relação a \mathbf{B} . A Figura 22a mostra a visão lateral do experimento enquanto que, em b, o experimento é visto por cima.



Fonte: Autoria própria

2.3 Simulações computacionais e comparação com resultados experimentais

Todas as simulações do estudo da corrosão do PCI de cobre em HCl 1mol L⁻¹ sob campo magnético homogêneo foram obtidas com o software livre FEMM. Um código 3D programado em C++ foi desenvolvido para simular as forças de Lorentz e a força de gradiente magnético e também para prever e explicar os movimentos da solução sob campo magnético, foi desenvolvido pela empresa LMA - Laboratório de magnetismo aplicado (www.appliedmagnetism.com). Os resultados com as simulações magnéticas desse software foram confrontados com os resultados calculados com o FEMM.

2.4 Registros

Todos os experimentos foram registrados em fotos com celular Samsung cujas fotos possuem 13 MP e resolução de 4160 x 3120 pixels. Os eventos dinâmicos observados na corrosão de filme fino de cobre tanto em FeCl₃ quanto HCl foram registrados em vídeos usando a câmera Go-Pro Hero 4. Para facilitar a observação e registros dos fenômenos dinâmicos que surgem na presença de **B**, foram adicionadas partículas inertes sobre o meio reacional. [88,89]

Nas reações com FeCl₃ os vídeos foram gravados em tempo real. Nas reações com HCl os vídeos foram gravados usando a câmera Go-Pro na função time-lapse adquirindo 1 foto a cada 0,5 s, o que equivale a uma aceleração da velocidade do vídeo de 100 vezes. Isso foi necessário, pois as reações com HCl são muito lentas, o que torna muito difícil observar os fenômenos dinâmicos da solução em tempo real. Quando necessário, os vídeos foram editados no software Imovie (Apple).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

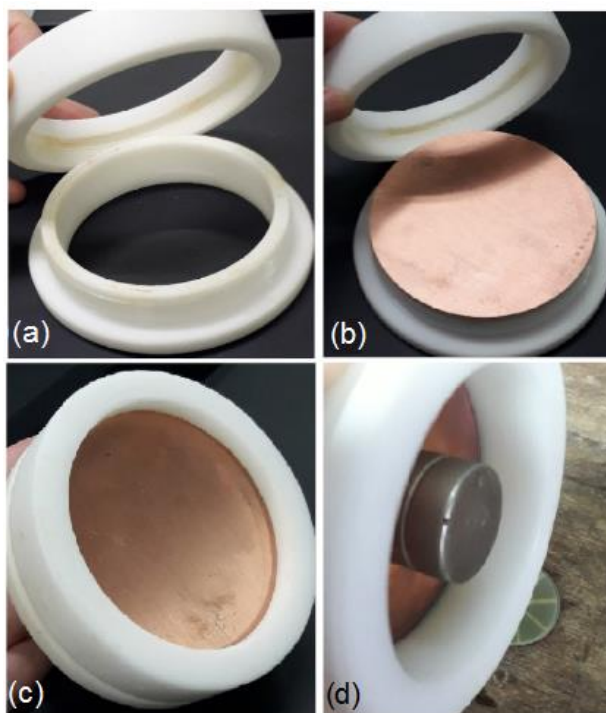
3.1 Experimentos de corrosão

Os primeiros experimentos realizados nesta tese buscaram reproduzir os experimentos de M. Sagawa, (Figura 8) que permitiu observar visualmente os efeitos no campo magnético **B** sobre a corrosão de chapas finas de metais. Nesses experimentos, a presença de **B** (gerado pelo magneto disposto na face oposta da chapa) originou estruturas em alto-relevo (menos corroída) logo acima do campo magnético e regiões mais corroídas na superfície metálica distante do magneto.

Para isso foram usadas chapas de cobre, latão ou alumínio (de cerca de 0,5 mm de espessura), colocadas dentro de um béquer que tinha o ímã na parte de fora e, então, era acrescentada a solução corrosiva. (Figura 20) Como muitos béqueres têm fundo abaulado, essas montagens não eram estáveis. Para que o ímã ficasse diretamente preso à peça metálica sem nenhum material entre eles foi desenvolvido um dispositivo de teflon (Figura 23) onde se prendia as peças metálicas de 85 mm de diâmetro e o ímã poderia ser preso diretamente na face inferior do metal.

A Figura 23a mostra as duas peças de teflon de 100 mm de diâmetro externo e 80 mm de diâmetro interno, que são unidas por rosca interna no dispositivo da parte superior e rosca externa no dispositivo da parte inferior. Na Figura 23b está uma foto do disco metálico sobre o dispositivo inferior e na Figura 23c as duas peças de teflon rosqueadas com o disco metálico entre elas. Dessa forma apenas uma face da chapa era exposta à solução corrosiva enquanto que, na face inferior, um ímã era colado ao metal disposto concentricamente na parte interior do disco metálico (Figura 23d).

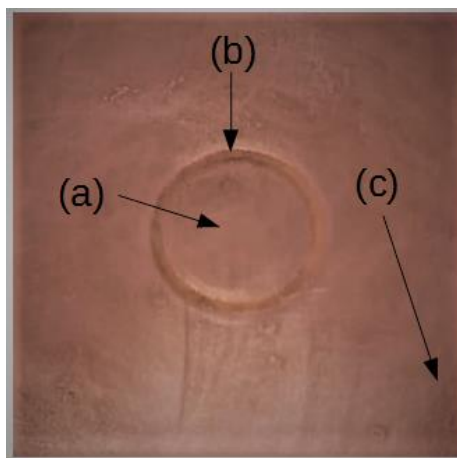
Figura 23. Fotografia da célula usada para a corrosão da placa metálica sobre um ímã. As peças eram feitas de teflon com 100 mm de diâmetro externo e 85 mm de diâmetro interno. Em a) as duas peças que são unidas por rosca interna da parte superior e rosca externa na parte inferior. Em b) foto do disco metálico sobre o dispositivo inferior e , em c) as duas peças de teflon rosqueadas com o disco metálico entre elas. Dessa forma apenas uma face do metal era exposta à solução corrosiva acrescentada à parte superior da célula enquanto que, à face inferior (d), era colado um ímã de forma concêntrica ao disco metálico.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 24 está uma foto de um dos discos de cobre, após 18 minutos de corrosão, usando solução de FeCl_3 como meio corrosivo. De maneira similar as fotos publicadas por M. Sagawa, percebe-se visualmente que o ímã havia protegido a parte acima dele (a). No entanto, no presente experimento só houve uma pequena depressão entre a borda do ímã (b). O restante da placa fora do ímã (c) não pareceu estar mais corroída do que a região logo acima do ímã. No caso de M. Sagawa toda a área fora do ímã parecia ter sido mais corroída que a área acima do ímã.

Figura 24. Fotografia da parte central de um dos discos de cobre que foi corroído por 18 minutos com uma solução de FeCl_3 com um ímã circular de NdFeB na face oposta. a) Região acima do ímã, b) Região coincidente com a borda do ímã e c) Região longe do ímã.



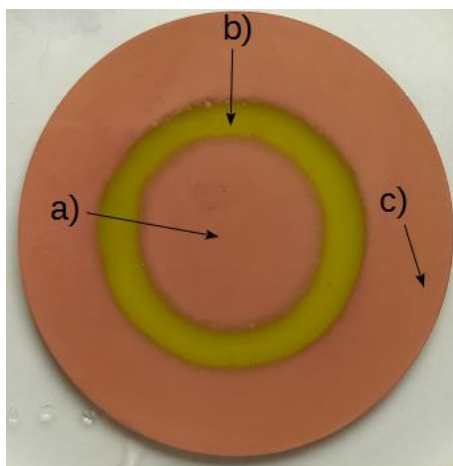
Fonte: Autoria própria

Para determinar a diferença de altura entre as regiões a, b e c do disco metálico foi usado um perfilômetro. Apesar da simplicidade da medição observou-se, após varias análises, que a altura do disco nas regiões a, b e c não eram muito reprodutivas uma vez que o disco com essas dimensões (85 mm de diâmetro por 0,5 mm de espessura) é muito maleável e sujeito a torções, envergaduras e outras imperfeições que dificultavam reprodutibilidade das medições. Com isso surgiu a ideia de substituir o corpo de prova totalmente metálico pelos discos feitos de placas usadas na confecção de circuitos impressos, onde um filme fino de cobre é depositado sobre uma superfície mais grossa de polímeros e fibra de vidro que, aqui, chamaremos de placa de circuito impresso (PCI). A vantagem do PCI é que a parte não metálica da uma estabilidade mecânica muito alta e torna difícil o disco sofrer torções ou envergaduras o que facilitaria as medições com um perfilômetro. No entanto, ao se fazer o mesmo experimento anterior (Figura 23) substituindo o disco de cobre de 0,5 mm pelo disco PCI, observou-se que as regiões corroídas e não corroídas podiam ser facilmente visualizadas (Figura 25).

Como o filme de cobre era fino, as regiões que eram corroídas mais rapidamente expunham o material polimérico da placa que tem um grande contraste com as parte não corroídas, cobertas por cobre. Na Figura 25 está a foto de um desses discos após corrosão com um ímã menor do que o disco PCI colado em sua face oposta. Observa-se que as áreas do

disco sobre o ímã e longe dele estão com o filme de cobre preservado, mas na região da borda do ímã havia sido totalmente corroído. Com isso, a medição poderia ser visual e não seria necessário utilizar um instrumento de medição da corrosão como, por exemplo, um perfilômetro.

Figura 25. Disco de cobre proveniente de placa de circuito impresso corroído em FeCl_3 com um ímã de NdFeB fixado na face oposta à metálica. a) É a região do disco coincidente com o centro do ímã. Em b) substrato exposto pelo consumo preferencial do cobre metálico nessa região que coincide com a da borda do ímã e, em c), região do disco que excede o tamanho do ímã.



Fonte: Autoria própria

Sendo assim, os corpos totalmente metálicos e béquer como os utilizado na Figura 20 e 23 foram substituídos por discos PCI em Placa de Petri de plástico (que tem fundo chato) o que simplificou ainda mais as medições experimentais. Devido a essa simplicidade e efetividade de se observar os efeitos de **B** na corrosão metálica, esse novo arranjo experimental (Figura 21) passou a ser usado nos experimentos de corrosão que serão apresentados a seguir.

3.2.1 Uso de discos PCI (filmes finos de cobre) como sonda da taxa e padrão da corrosão

Os experimentos e resultados a serem apresentados nesse tópico foram publicado no artigo *“In-operando analysis of the corrosion patterns and rates under magnetic field using*

metallic film". [19]

As reações iniciais foram realizadas com solução de HCl 1 mol L⁻¹. No entanto, nesse meio corrosivo as reações de corrosão de cobre foram muito lentas sendo necessário até alguns dias para ver o efeito desejado. Assim, substituiu-se o meio corrosivo por uma solução de FeCl₃, que é bem mais corrosivo que a solução de HCl. A corrosão completa do PCI com solução de FeCl₃ é bem mais rápida uma vez que a corrosão completa leva até algumas horas. A reação de corrosão de cobre com FeCl₃ ocorre com a oxidação de um átomo de Cu⁰, que perde dois elétrons (Cu²⁺) para o Fe³⁺, que é reduzido para Fe²⁺. Os produtos da reação são o CuCl₂ e FeCl₂. [90,91]

Apesar da corrosão do PCI com solução de FeCl₃ ser um procedimento muito conhecido e largamente usado na confecção de circuitos impressos, foi necessário fazer experimentos controle, isto é, sem a presença de ímãs, para avaliar qual seria o feito de **B** sobre a corrosão dos discos PCI.

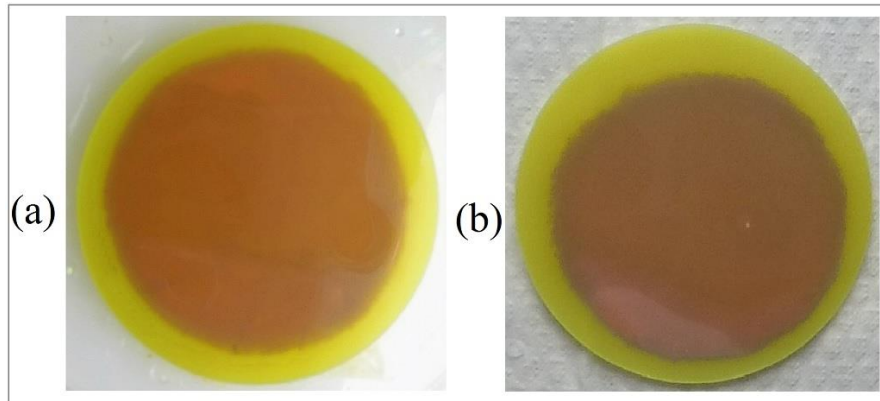
Na Figura 26 estão fotos típicas de como ocorre a corrosão dos discos PCI, em solução de FeCl₃ na ausência de **B**. Nessas fotos pode-se ver que há uma diferença de cores entre a parte que foi corroída, que mostra a parte de fibra de vidro do PCI (substrato), com a área não corroída, que ainda está coberta com filme de cobre. A variação dessas áreas com o tempo foi usada para determinar a taxa de corrosão e com qual padrão a corrosão ocorre. Para registrar tanto a taxa quanto o padrão de corrosão os experimentos foram fotografados ou filmados com câmeras digitais ou com câmeras de celulares. Nessas figuras pode-se ver que a corrosão se inicia nas bordas e, conforme a corrosão do material metálico prossegue, a exposição do substrato se dá da borda para o centro. Em ambos os casos o material metálico vai sendo consumido até que reste apenas o substrato.

Nessas duas figuras também se nota que a corrosão a partir da borda foi bem simétrica, na Figura 26a, ou seja, houve uma corrosão homogênea da borda para o centro. Mas, como mostra a Figura 26b, em alguns experimentos observou-se um padrão de corrosão assimétrico onde a corrosão ocorria preferencialmente de um lado do disco.

Depois de se estudar qual poderia ser o efeito que causava uma corrosão assimétrica do PCI concluiu-se que era devido ao desnível da célula e, conseqüentemente, do PCI e solução. Então experimentos como a Figura 26a foram realizados com a célula nivelada com uso de nível de bolha. Na Figura 26b está a foto de um PCI que foi colocado na célula não nivelada. A corrosão maior ocorreu na área do PCI que estava do lado mais elevado. No então, quando a célula é nivelada, o material é corroído simetricamente formando um círculo

metálico concêntrico. Devido a essas observações, todos os experimentos posteriores foram realizados com o sistema (célula, PCI e solução) perfeitamente nivelado.

Figura 26. Foto dos discos PCI corroídos em solução de FeCl_3 , sem **B**. Em (a) está o PCI cuja corrosão foi feita após nivelamento e, em (b) o PCI corroído sem nivelamento com um desnível de alguns graus.



Fonte: Autoria própria

Para facilitar a discussão que se segue, os resultados serão separados em corrosão natural (sem **B**), corrosão usando o magneto maior do que o disco metálico e, por fim, corrosão usando o magneto menor que o disco de cobre.

Com a variação do tamanho dos ímãs (M1 e M2) e tamanho das células (C1 e C2) além dos experimentos-controle realizados na ausência de **B**, foram realizados seis conjuntos de experimentos de corrosão. Dois experimentos na ausência de **B** (usando C1 e C2). Dois na presença de **B** gerado por M1 (usando C1 e C2) e dois na presença de **B** gerado por M2 (usando C1 e C2)

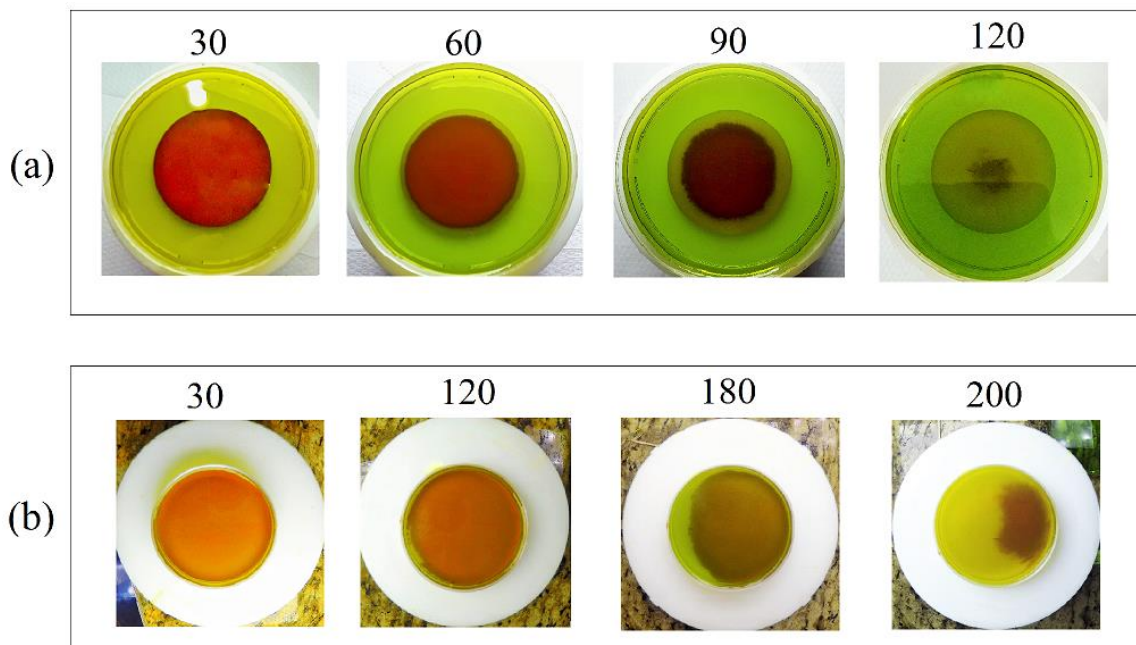
Conforme Figura 21, o ímã maior (M1) tinha 130 mm de diâmetro e 25 mm de altura. O ímã menor (M2) tinha 30 mm de diâmetro e 19 mm de altura. Os experimentos com **B** foram realizados combinando as diferentes células e os diferentes ímãs. Nos arranjos M1C1 e M1C2 a célula e o disco metálico são menores do que o ímã. Com isso o PCI sempre está na região homogênea do **B** gerado por M1 conforme indicado pela linha tracejada na Figura 21a. Nos arranjos M2C1 e M2C2 a célula e o disco metálico são maiores do que o ímã. Com isso a borda do ímã coincide com a parte central do disco PC e o campo magnético gerado por M1, nessa região, possui grande variação de intensidade de **B** (gradiente de campo magnético) conforme a linha tracejada na Figura 21b. Em todos os experimentos o disco PCI possuía 51

mm de diâmetro. A placa de Petri menor que bloqueia a borda do disco PCI tem 51,2 mm de diâmetro interno e a placa de Petri maior, que deixa a borda do disco livre tem 85,5 mm de diâmetro interno. Nas Figuras 21a e 21b estão também os perfis dos campos magnéticos em relação ao diâmetro dos ímãs. As linhas vermelha e azul representam a variação vertical e radial das componentes dos campos magnéticos, respectivamente.

3.2.3 Corrosão do disco PCI na ausência de **B**, em solução de FeCl_3

A Figura 27a mostra fotos do disco PCI corroído em solução de FeCl_3 em 30, 60, 90 e 120 minutos usando a C1 (célula maior que a borda do disco) e sem **B**. A imagem do experimento C1 em 30 minutos é bem parecida com a imagem do disco no início do processo. A corrosão já se iniciou, mas ainda não é observada, pois o material ainda está sendo consumido na altura principalmente na região da borda (coloração mais escura) mas ainda não expôs o substrato. As imagens em 60 e 90 minutos mostram um ataque simétrico do filme de cobre em seu perímetro, indicando que a corrosão, nesse arranjo, ocorre preferencialmente nesta área. O padrão de corrosão simétrico ocorrendo no sentido da borda ao centro do disco também é observado aos 120 minutos e ocorre até o final do processo em aproximadamente 140 minutos.

Figura 27. Fotografias do processo que acontece durante a corrosão do disco PCI em solução FeCl_3 na ausência de campo magnético aplicado. Em a) fotografias do processo aos 30, 60, 90 e 120 minutos usando a C1. b) Fotografias do processo aos 30, 120, 180 e 200 minutos usando a C2.



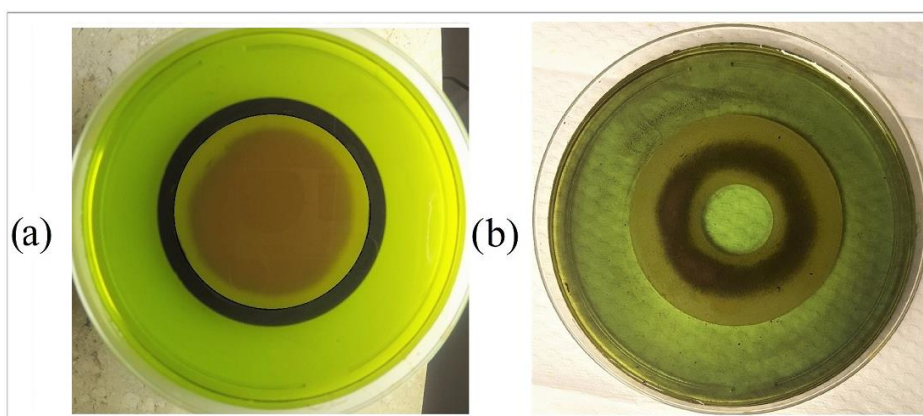
Fonte: Autoria própria

Para comprovar que a corrosão inicial a partir da borda não era devido ao processamento de corte do disco, fez-se um experimento onde a borda foi protegida com tinta. (Figura 28a). Nesse experimento realizado na célula C1, pode-se ver que a corrosão também começou na borda logo após a tinta protetora, confirmando a hipótese de que a corrosão na borda não era causada por problemas na usinagem do disco. Também se fez a corrosão de um disco PCI com um furo de 10 mm no centro (Figura 28b) usando a célula C1. Nota-se, nesta Figura, que tanto a borda do furo central quanto a borda externa foram corroídas ao mesmo tempo e de maneira similar, com a corrosão indo das bordas para a região central do disco. Pode-se ver também que a corrosão na borda central do disco foi menor do que a corrosão na borda externa.

Essa corrosão preferencial na(s) borda(s) é causada pelo conhecido efeito de borda [92,93]. Ele acontece porque a corrosão depende do transporte de massa e é na borda do disco que a superfície de cobre tem acesso tanto aos íons Fe^{3+} acima dele quando aos íons da solução externa ao disco. Além disso, a borda é também o local onde os íons Cu^{2+} gerados pela reação podem sair tanto para solução superior quanto para solução fora do disco. Nas

partes mais internas do disco tanto os íons Fe^{3+} e quanto os íons de Cu^{2+} tem mobilidade e consequentemente transporte de massa mais restrito e menor interação com a solução fora da superfície do disco. Com isso a corrosão do disco sempre ocorre onde há tanto maior disponibilidade dos agentes corrosivos quanto maior saída dos produtos da reação.

Figura 28. O efeito de borda usando a C1. a) Imagem da corrosão do disco com a borda revestida de tinta protetora. b) Imagem da corrosão do disco com um furo de 10 mm no centro.



Fonte: Autoria própria

Outra maneira de mostrar esse efeito foi fazer o experimento onde o a borda do disco era bloqueada pela parede da célula (Figura b). Como a célula C2 tem menor diâmetro e mesma altura da célula C2 elas não comportam o mesmo volume de meio corrosivo. Inicialmente se usou uma placa de Petri com o mesmo diâmetro da C2, mas com o dobro da altura para não variar o volume de solução em relação à C1. No entanto, como será demonstrado no final desse item essa célula com maior altura da solução inviabilizou a observação dos processos corrosivos em tempo real (Figura 32). Assim, foi necessário, trocar a solução do meio corrosivo por duas vezes para se ter o mesmo volume da solução corrosiva usada na célula C1. Também, como será mostrado no final desse item, esse procedimento de troca das soluções durante a corrosão não alterou nem a taxa e nem o padrão de corrosão se comparado com a célula C2 com o dobro da altura.

As fotos da Figura 27b mostram a corrosão do disco de cobre usando a C2 aos 30, 120, 180 e 220 minutos. Neste caso também não se nota visivelmente a corrosão até 30 minutos. A exposição do substrato só começou a ser observada por volta de 100 minutos e se tornou visível nas imagens aos 120, 180 e 220 minutos. O que se pode notar nesses

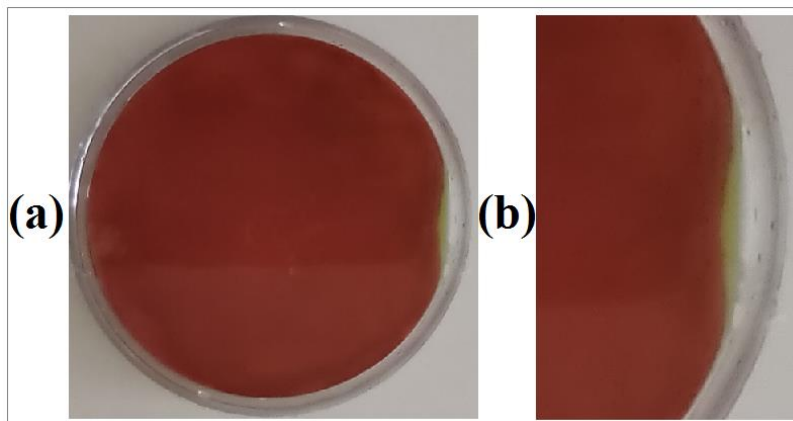
experimentos na célula C2, com a borda bloqueada pela parede da célula, é que o início da corrosão começa em um ponto qualquer e em seguida, o cobre metálico é consumido deste ponto para as demais áreas do disco. Nesse experimento não se observou novo ponto de corrosão da borda, resultando em um padrão de ataque assimétrico (Figura 27b, 180 e 220 minutos).

Esse padrão de corrosão, que se inicia em um ponto do disco, prosseguindo de maneira assimétrica, também pode ser explicado pela dependência da corrosão do transporte de massa dos reagentes e produtos e, conseqüentemente, pelo efeito de borda observado na Figura 28. Como na célula C2 a borda está bloqueada, o transporte de massa é restrito com redução tanto da chegada dos oxidantes quanto da saída do produto de corrosão (efeito de borda). Com a obstrução física da borda do disco na célula C2, alterou o transporte de massa e isso, conseqüentemente, alterou tanto o padrão quanto o tempo de corrosão.

No entanto, uma vez iniciada a corrosão num ponto, com solução extra, devido a algum defeito ou folga entre o disco e a parede da C2, a corrosão do material metálico acontece a partir da região primeiramente exposta. Isso se deve ao fato que, assim que o material metálico é consumido numa determinada região, essa região passa a servir para aumentar o transporte de massa e facilitar a corrosão a partir desse ponto.

Para confirmar essa hipótese fez-se um experimento com um disco que teve uma pequena área da borda desgastada (aproximadamente 0,3 mm) Figura 29. Como se pode ver nas Figuras 29a e em sua ampliação, 29b, a corrosão sempre se inicia na área desgastada, o que confirma a hipótese que uma falha que cause uma região sem cobre, permite a corrosão preferencial a partir desse ponto. Na região desgastada há solução extra que facilita tanto a chegada de mais íons de Fe^{3+} e saída dos íons Cu^{2+} .

Figura 29. Fotografia do experimento usando a C2 em que a borda do disco PCI foi ligeiramente lixada. a) Foto do disco corroído onde uma área de aproximadamente 0,3 mm foi desgastada. b) Destaque da área lixada.



Fonte: Autoria própria

Com esses resultados, Figuras 27, 28 e 29 demonstramos que o uso de filme fino de metal depositado em substrato inerte (PCI) é uma maneira simples e rápida de monitorar a corrosão metálica, em tempo real, quando comparado a outros métodos mais sofisticados que são usados para monitorar processos de corrosão como microscopias, perfilometria, holografia, tomografia e interferometria. Além disso, o uso do filme fino permitiu a observação de detalhes que passariam despercebidos em um corpo metálico maciço (como os efeitos de nivelamento e obstrução da borda).

3.3 Corrosão na presença de **B**

Assim como os experimentos realizados na ausência de **B** (Figura 27), os discos PCI foram corroídos na presença de **B**, usando M1 e M2 e com as células C1 e C2 já que tanto a taxa quanto o padrão de corrosão foram alterados nesses dois tipos de células.

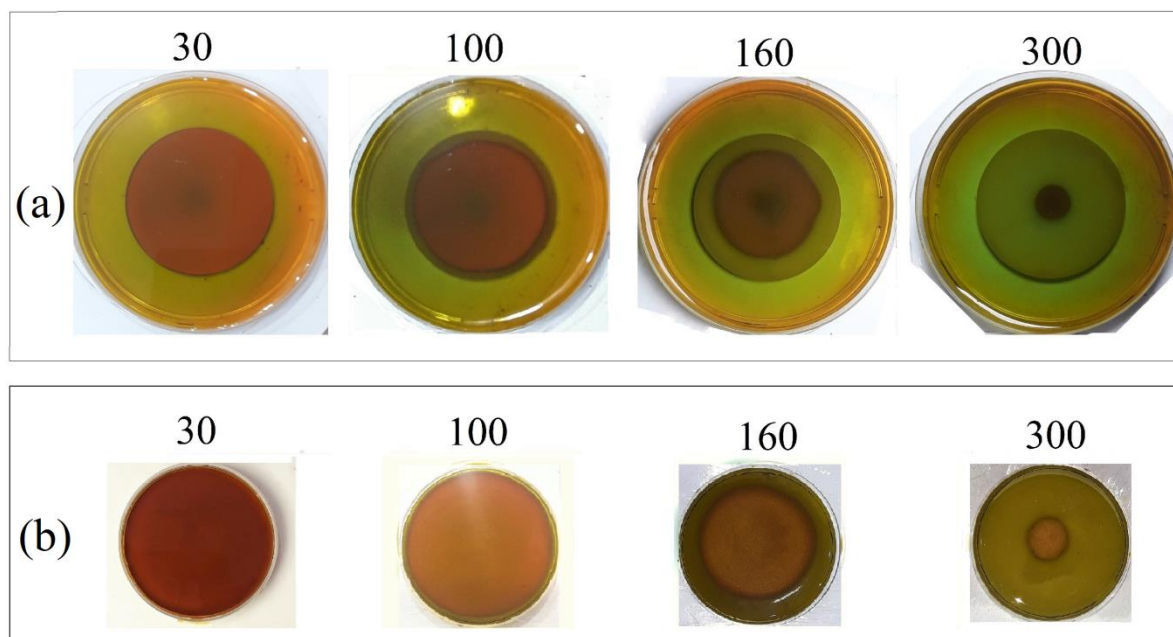
Com isso foram realizados quatro tipos de experimentos de corrosão resultando em 4 configurações: M1C1, M1C2, M2C1 e M2C2. Vale destacar que, quando disposto em M1, tanto C1 quando C2 estarão com o disco de cobre sobre a região coincidente com a região homogênea do magneto M1 enquanto que, usando o M2, o disco de cobre estará sobre a região de maior gradiente de campo do magneto tanto na C1 quando na C2. Como descrito anteriormente todos os experimentos de corrosão na presença de **B** também foram realizados

com as células niveladas.

3.3.1 Corrosão usando o magneto M1 (**B** homogêneo)

A Figura 30 mostra as imagens dos discos PCI corroídos em solução de FeCl_3 nas configurações M1C1 e M1C2, isto é, na configuração de campo homogêneo. Na Figura 30a estão as imagens da corrosão em 30, 100, 160 e 300 minutos usando a configuração M1C1. O padrão de corrosão, que começa a ser observado com a exposição do substrato nos arredores de 100 minutos tem o mesmo padrão simétrico observado na corrosão com $\mathbf{B} = 0$ na célula C1 (Figura 27a). Entretanto, mesmo tendo ocorrido 160 minutos de corrosão, a área exposta do substrato é equivalente ao observado aos 90 minutos para $\mathbf{B} = 0$ (Figura 27a) indicando redução na taxa de corrosão na presença de **B** homogêneo. O efeito protetivo de **B** homogêneo é ainda mais evidente quando se compara a imagem aos 120 minutos de $\mathbf{B} = 0$, que é parecida com a imagem da Figura 30a aos 300 minutos, na presença de **B**. Ou seja, uma taxa quase três vezes menor na presença de **B** homogêneo. Além disso, pode-se ver que, apesar do raio do material metálico nas duas condições ser parecido, a camada de metal em $\mathbf{B} = 0$ (Figura 27a, 120 min) está quase toda corroída enquanto que em $\mathbf{B} > 0$, (Figura 30a, 300 min) o filme de cobre ainda parece íntegro na região central, indicando mais uma vez que a corrosão na presença de **B** é reduzida se comparada com a corrosão sem **B**.

Figura 30. Corrosão na presença de **B** usando o arranjo com M1. a) Fotografias do processo de corrosão no arranjo M1C1 e b) arranjo M1C2 conforme Figura 21.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 30b estão as imagens da corrosão do PCI em FeCl_3 aos 30, 100, 160, e 300 minutos usando o arranjo M1C2. Tal qual nos experimentos na ausência de **B**, não se observou corrosão até os 30 minutos e um padrão de corrosão simétrico é observado em cerca de 100 minutos. Diferentemente dos padrões observados no experimento sem campo na C2 (corrosão assimétrica e em apenas um lado do disco conforme Figura 27b), a corrosão na célula M1C2 em 160 minutos é simétrica e com toda a borda corroída do disco de maneira similar. Essa diferença entre o padrão assimétrico e simétrico entre os experimentos em $\mathbf{B} = 0$ em C2 e M1C2 é ainda maior em 300 minutos. Uma possível explicação para essa simetria na corrosão é que, na presença de **B**, a solução gira no sentido horário ou anti-horário, dependendo se o experimento foi executado sob o polo N ou S do ímã. E, devido a essa rotação do meio corrosivo, o efeito de borda é eliminado levando à uma corrosão simétrica. Esse efeito de rotação do meio corrosivo também foi observado e relatado por Blaha em 1950 e Davemport *et al*, em 2003, nos seus experimentos de corrosão na presença de **B**. Apesar da Força de Lorentz não ter sido o foco de discussão nesses dois casos é ela a responsável pela rotação do meio conforme será discutido em 3.4.

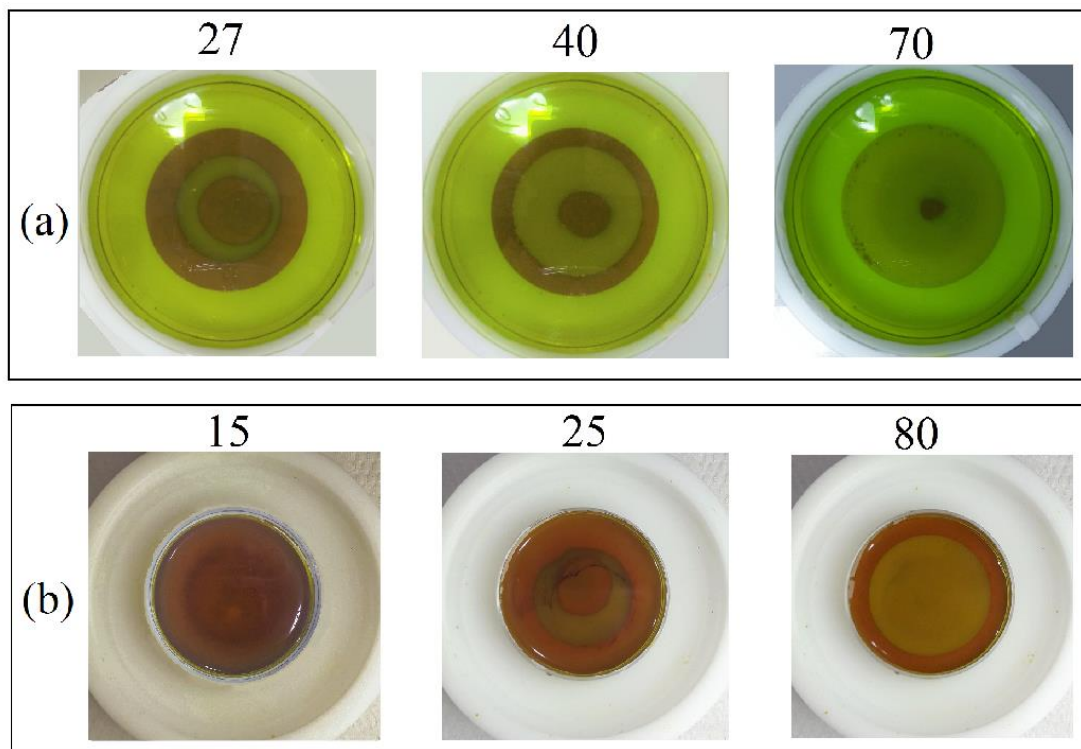
3.3.2 Corrosão usando magneto M2 – Região não-homogênea

Na Figura 31 estão as imagens da corrosão do disco PCI em FeCl_3 usando o ímã (M2) menor do que o PCI, nos arranjos M2C1 (Figura 31a) e M2C2 (Figura 31b). Na Figura 31 estão as fotografias do arranjo M2C1 aos 27, 40 e 70 minutos e, no arranjo M2C2, aos 15, 25 e 80 minutos. Nessas fotos pode-se ver que, nos experimentos com PCI sobre o M2, houve padrões e taxas de corrosão bem diferentes dos observados no experimento com $\mathbf{B} = 0$ (Figura 27) e com \mathbf{B} homogêneo (Figura 30). Nos experimentos com M2 as corrosões não se iniciaram nas bordas dos PCI, mas sim numa área mais central, que é a região do disco que coincide com a borda do magneto. Pode-se ver na Figura 21 que é na borda do ímã M2, que fica no centro do PCI, que se tem a região com maior intensidade de \mathbf{B} ou com maior gradiente de campo magnético (GCM). Assim, essa corrosão mais rápida e sob a borda do ímã foi atribuída ao GCM.

A corrosão do disco PCI, nos experimentos M2C1, na região de maior GCM pode ser observada em cerca de 20 minutos, mas está bem clara aos 27 minutos (Figura 31). Aos 40 e 70 minutos, a reação de corrosão prossegue consumindo o material metálico em duas direções: para o centro e para a borda do PCI. A Figura 31a também mostra que, aos 70 minutos, o filme sobre o centro do PCI permanece íntegro e, nas bordas, quase desapareceu indicando, mesmo no magneto pequeno, o efeito protetor da região homogênea do magneto.

Na Figura 31b também se observa o forte efeito do GCM na taxa e padrão de corrosão na configuração M2C2. O padrão de corrosão inicial do PCI ocorre de maneira similar ao arranjo M2C1, isto é na região de maior GCM. No entanto, na configuração M2C2, o efeito do GCM na taxa de corrosão já é visto em aproximadamente 15 min. Aos 25 min, a corrosão já é mais pronunciada do que aos 27 min do arranjo M2C1. Diferentemente da evolução da corrosão do PCI no arranjo M2C1, no arranjo M2C2 corrói primeiro a área central do PCI e a última parte a ser corroída é a borda do disco que estava bloqueada pela parede da célula (Figura 31b-80 min). Portanto, a borda da célula também exerce um forte efeito na redução da taxa de corrosão e no padrão de corrosão do PCI no arranjo M2C2. Assim, quando o disco está na região de maior GCM, o processo de corrosão não se inicia na borda do disco como observado na ausência ou na presença de \mathbf{B} homogêneo. Essa alteração no padrão de corrosão com M2 se deve ao maior GCM na borda do ímã, na região central do PCI, que é a região em que o GCM atrai preferencialmente o oxidante Fe^{3+} , que possui o maior momento magnético, aumentando, assim, a taxa de corrosão.

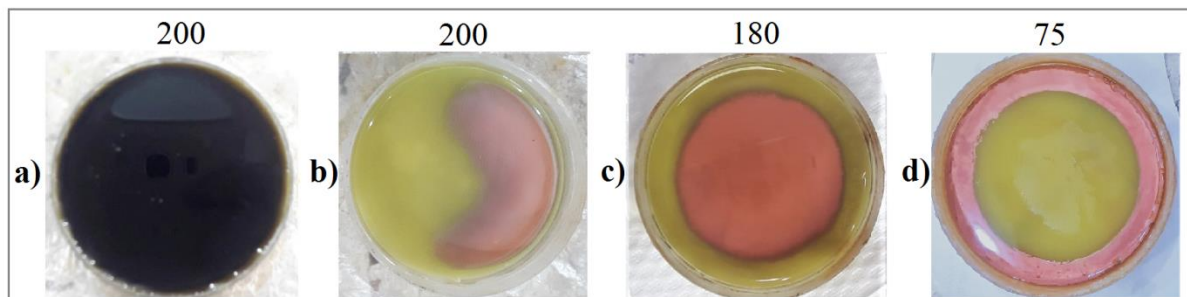
Figura 31. Fotografias da corrosão do disco PCI na presença de **B** usando M2. Em (a) o processo de corrosão no arranjo M2C1 e, em (b) o processo de corrosão usando M2C2.



Fonte: Autoria própria

Conforme mencionado anteriormente, inicialmente se usou uma placa de Petri com o mesmo diâmetro da C2, mas com maior altura para não variar o volume de solução em relação à C1. Devido à espessura da camada de solução, não foi possível acompanhar a corrosão em tempo real, pois não se via o disco com esse volume de solução. No entanto os experimentos foram realizados com o volume total de 30 mL e interrompidos em intervalos relevantes para verificar o padrão de corrosão. Os resultados mantiveram-se similares ao obtidos na C2. A Figura 32a mostra opacidade da célula mais alta com 30 mL de solução FeCl_3 . Em 32b, 32c e 32d é mostrada a corrosão do disco sem a solução corrosiva para a corrosão que aconteceu na ausência de **B**, na presença de **B** usando o M1 e na presença de **B** usando M2, respectivamente.

Figura 32. Fotografias dos experimentos feitos na célula alta. a) A opacidade da célula com 30 mL de solução FeCl_3 . b) Disco de cobre após corrosão na ausência de **B**. c) Disco de cobre após corrosão com a placa acima do magneto maior (M1) e d) disco de cobre após corrosão com a placa acima do magneto menor (M2)



Fonte: Autoria própria

3.4 Registros dinâmicos

Também foram registrados vídeos dos experimentos de corrosão para demonstrar que **B** faz com que o meio reacional gire durante a reação. Na Figura 33 está uma representação das movimentações que se observam no vídeo 1 (Figura 33a) e vídeo 2 (Figura 33b). Para facilitar o registro em vídeo foram espalhadas partículas inertes sobre a solução.

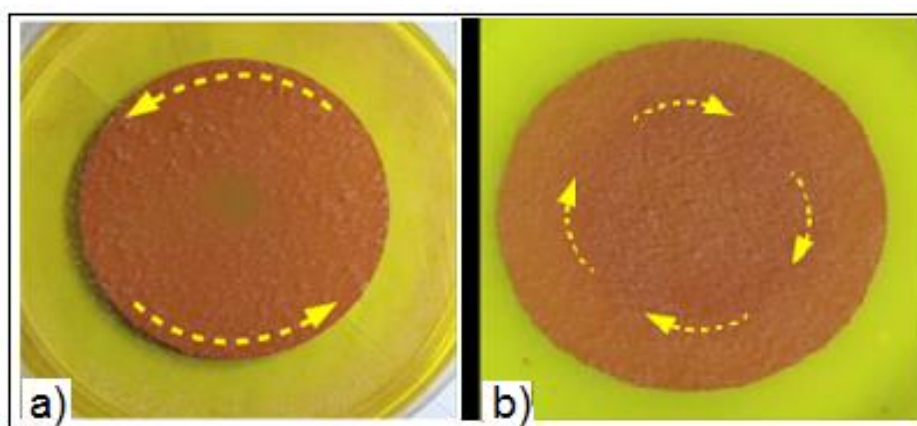
O vídeo 1 (https://static-content.springer.com/esm/art%3A10.1038%2Fs41529-022-00233-5/MediaObjects/41529_2022_233_MOESM1_ESM.mp4) ilustra o efeito de **B** no processo de transporte de massa que ocorre no meio corrosivo, na configuração do M1C1.

Apesar da foto em 30 minutos com $\mathbf{B} = 0$ (Figura 27) e com campo ($\mathbf{B} > 0$) ser idêntica a do início da reação na célula C1, a corrosão acontece desde que a solução é adicionada. Isso pode ser confirmado no vídeo 1, pois a solução corrosiva, na presença de **B**, começa a girar logo após o contato entre a solução e o metal. Este fenômeno de movimentação da solução, conhecida como efeito magneto-hidrodinâmico (MHD) é frequentemente observado quando reações eletroquímicas, como a corrosão, são realizadas na presença de **B** [46, 51, 52, 79]. Ou seja, na presença de campo elétrico e magnético ocorre a força de Lorentz, que causa a movimentação do meio reacional. No entanto, a observação do fenômeno MHD na corrosão, sem a aplicação de um campo elétrico, é rara e relatada apenas duas vezes. Blaha [86] em 1950 e Davenport *et al* em 2003 [49] observaram uma rotação semelhante, do meio corrosivo, quando a corrosão foi realizada na presença de **B**. Blaha

sugeriu relacionar a velocidade da rotação do meio, na presença de **B**, ao fluxo de corrente elétrica que ocorre durante a corrosão sem considerar o efeito de **B** no processo. Davenport *et al* atribuíram essa rotação à ação da força de Lorentz, mas não entraram em detalhes. O vídeo 1 mostra uma rotação anti-horária da solução corrosiva no polo S de **B** no experimento M1C1 que também é observada na configuração do M1C2. A solução gira no sentido horário quando a reação de corrosão é realizada usando o polo norte de **B** sugerindo a ação da força de Lorentz.

O vídeo 2 (https://static-content.springer.com/esm/art%3A10.1038%2Fs41529-022-00233-5/MediaObjects/41529_2022_233_MOESM2_ESM.mp4) ilustra o efeito MHD de **B** na rotação do meio corrosivo na configuração M2C1. Nesta configuração, os discos de cobre são atravessados pelo gradiente de campo magnético, resultando em processos de corrosão rápidos e peculiares como vistos anteriormente. No vídeo a célula de corrosão está acima do polo N do M2 apresentando uma rotação no sentido horário. Se o ímã for invertido, a rotação também se inverte indicando efeito da força de Lorentz. Essas mesmas observações acontecem no arranjo M2C2.

Figura 33. a) Rotação anti-horária do meio corrosivo durante a corrosão do disco de cobre no topo do polo S do magneto maior (M1). b) Rotação anti-horária do meio corrosivo durante corrosão do disco de cobre sobre o polo N no arranjo M2C1. As partículas brancas são de material inerte espalhado sobre a solução para possibilitar a visualização.



Fonte: Autoria própria

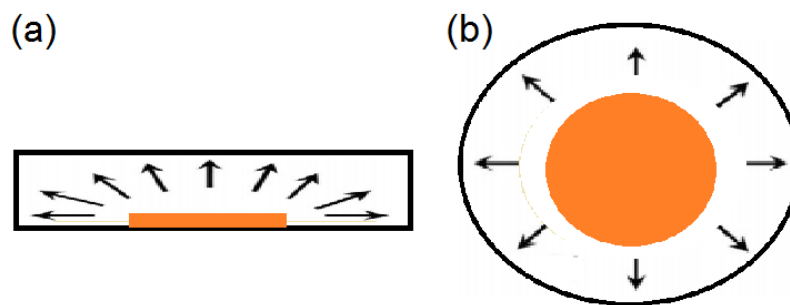
Para explicar como ocorre a ação da força de Lorentz, mesmo sem potencial elétrico aplicado, deve-se considerar o que ocorre durante a reação, principalmente relativo ao transporte de massa de partículas carregadas eletricamente como cátions e ânions. Na corrosão do PCI de cobre pelo FeCl_3 , os íons presentes em solução e cuja concentração varia durante o processo, são os íons de Fe^{3+} e os íons de Cu^{2+} e Fe^{2+} (sendo que os íons Fe^{3+} são consumidos enquanto Cu^{2+} e Fe^{2+} são gerados durante a reação). Os outros íons (como o Cl^-) não sofrem variação de sua concentração e/ou estão homogeneamente distribuídos no meio reacional, portanto, não serão considerados para a rotação do meio pela força de Lorentz [94].

Assim, para que ocorra a corrosão, os íons de Fe^{3+} têm que migrar do bulk da solução corrosiva para a superfície do PCI e os íons de Cu^{2+} e Fe^{2+} , que são gerados durante a reação, tem que sair da superfície do PCI para que a reação continue. Ou seja, a corrosão do PCI é um processo controlado por difusão onde os íons migram da região de maior concentração para as regiões de menor concentração. [90,95]

Como a rotação do meio no polo S de \mathbf{B} ocorre no sentido anti-horário e, sob o polo N, no sentido horário, indica que a difusão das cargas positivas (Cu^{2+} e Fe^{2+}) saindo radialmente do disco é maior do que as cargas positivas (Fe^{3+}) se movimentando no sentido contrário.

A Figura 34 ilustra as direções de saída dos íons de Cu^{2+} e Fe^{2+} na corrosão $\mathbf{B} = 0$ demonstrando que há uma difusão vertical dos íons para parte superior do disco, mas principalmente, uma difusão radial com os íons saindo da superfície do PCI em direção à parede da placa de Petri. A difusão do Fe^{3+} ocorre na direção contrária dos íons formados.

Figura 34. Representação da direção de difusão dos íons Cu^{2+} formados na corrosão $\mathbf{B} = 0$.



Fonte: Autoria própria

Como há muitos íons de Fe^{3+} disponíveis no meio, a difusão deve ocorrer principalmente da solução acima do PCI em direção à sua superfície. Como esse movimento é paralelo ao campo magnético a força de Lorentz é mínima. O mesmo pode-se dizer dos íons de Cu^{2+} e Fe^{2+} que saem verticalmente (Figura 34a). Dessa forma, é a difusão radial dos íons de Cu^{2+} e Fe^{2+} que geram uma movimentação circular do meio visto que são transversais a \mathbf{B} e sujeitos à ação da força de Lorentz.

Essa explicação pode ser mais bem visualizada na Figura 35a. Nela pode-se ver que o Cu^{2+} e o Fe^{2+} são as partículas carregadas, formadas durante a reação, que podem se mover radialmente impulsionadas pelo gradiente de concentração (setas azuis claras).

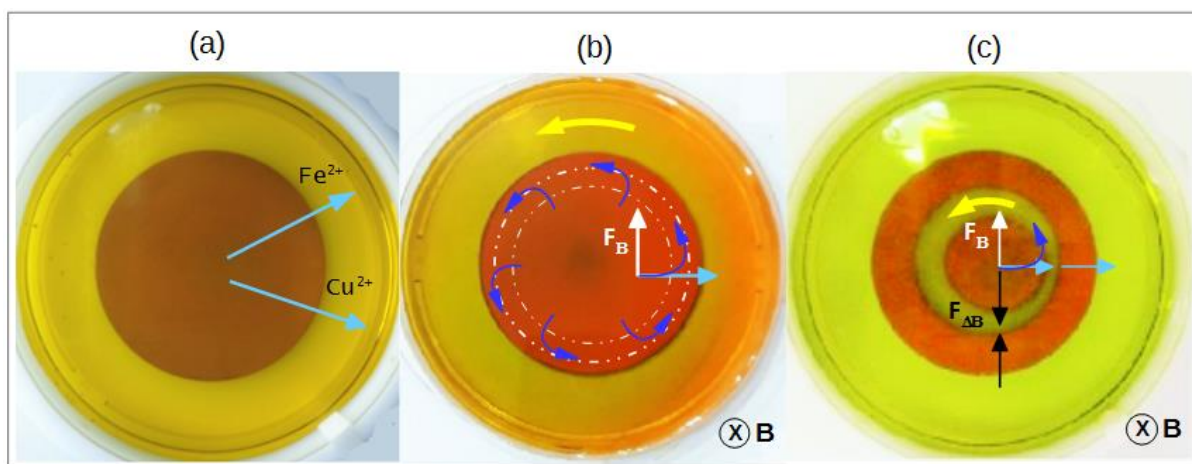
Na presença de campo magnético homogêneo \mathbf{B} (Figura 28), os íons Cu^{2+} e Fe^{2+} resultantes da reação saem preferencialmente do disco PCI devido à difusão radial causada pelo gradiente de concentração. Ambos surgem na interface metal/solução e se movem para a solução (Figura 35b, seta azul clara). Como \mathbf{B} é perpendicular à difusão radial dos íons positivos (Figura 35b, seta azul claro), o efeito da parte magnética da força de Lorentz (\mathbf{F}_B), equação 5, deve ser considerado. [96]

A seta branca representa a parte magnética da força de Lorentz (\mathbf{F}_B), ortogonal a \mathbf{v} e \mathbf{B} que causa trajetória circular para Cu^{2+} e Fe^{2+} (Figura 35b, setas azuis escuras) e conseqüentemente a rotação do fluido (seta amarela) observado no Vídeo 1. Portanto, a deflexão do Cu^{2+} e Fe^{2+} de suas trajetórias radiais causa um atraso na difusão destes íons da superfície metálica para a região fora do disco, diminuindo a taxa de reação. As setas amarelas em 35b e 35c mostram a direção da rotação dos íons e, conseqüentemente, da solução. Lembrando que no vídeo 2 o polo está invertido em relação ao esquema da figura 35c.

Por outro lado, quando a corrosão é realizada na presença de \mathbf{B} não-homogêneo, observa-se um aumento na taxa de corrosão (Figura 31). Nossa hipótese considera que, como se trata de \mathbf{B} não-homogêneo, deve-se também considerar a força do gradiente de campo magnético ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) [97], além da ação da força de Lorentz que causa a rotação observada do vídeo 2 conforme Figura 35c. Na presença de $\mathbf{F}_{\nabla B}$ os íons paramagnéticos experimentam uma força de atração (flechas pretas) que é proporcional à força do gradiente de campo e aos momentos magnéticos dos íons. Como Fe^{3+} tem o maior momento magnético entre os íons do meio reacional, ele é atraído mais fortemente pela força de gradiente de campo magnético. Portanto $\mathbf{F}_{\nabla B}$ aumenta a concentração de Fe^{3+} na região da superfície metálica que coincide com a região de maior gradiente de campo, aumentando assim a taxa de corrosão local.

Os efeitos do campo magnético \mathbf{B} descritos para C1 (Figura 35) também podem ser usados para explicar o padrão e a taxa de corrosão observada nos experimentos com C2 (Figuras 31b e 32b). A diferença maior é que, no início da reação, não há solução do meio corrosivo fora da superfície do disco, o que reduz ainda mais a reação de corrosão no seu início. Nenhuma rotação é observada no meio corrosivo quando a corrosão do PCI é feita na ausência de \mathbf{B} .

Figura 35. Esquema do efeito \mathbf{B} sobre o transporte de massa dos íons paramagnéticos modificando o padrão e taxa de corrosão. a) Corrosão na ausência de \mathbf{B} mostrando o movimento preferencial dos íons. b) Corrosão na presença de \mathbf{B} homogêneo onde a seta azul clara indica a difusão radial de Cu^{2+} e Fe^{2+} , a seta branca indica a direção de \mathbf{F}_B e as setas curvas azuis escuras a deflexão dos cátions por \mathbf{F}_B , e as setas amarelas indicam o sentido da rotação do meio corrosivo e c) as setas pretas indicam $\mathbf{F}_{\nabla B}$ que faz com que a corrosão se inicie na região do disco coincidente com a borda do ímã na face oposta.



Fonte: Autoria própria

Também foram feitos outros experimentos com diferentes formatos dos PCI (quadrados, retângulos, triângulos entre outras formas geométricas) e os resultados são compatíveis com os observados com os discos PCI. Além disso, foram feitos outros experimentos com tubos de cobre e outros materiais cujos resultados parciais serão brevemente apresentados na parte de trabalhos futuros. Além disso, foram feitos trabalhos com os outros metais, em destaque, experimentos com placas de alumínio. Quando se corroeu alumínio com HCl sob o campo magnético observou-se que a solução girava em uma direção e depois de certo tempo a solução girava no sentido contrário. Isso é um indicativo de que o movimento preferencial das cargas mudava de direção com o avanço da reação. Experimentos

mais detalhados desses materiais para demonstrar esses resultados também estarão nas propostas de estudos futuros.

Como demonstrado acima, os experimentos de corrosão usando filmes finos de cobre (PCI) com FeCl_3 possibilitaram obter-se informações relevantes sobre o processo como, por exemplo, a sensibilidade ao nivelamento da superfície e a grande influência na taxa e padrão de corrosão quando a borda do disco estava ou não bloqueada pela parede da célula (placa de Petri). Além disso, permitiu acompanhar, sem uso de equipamentos sofisticados, de maneira rápida e em tempo real, as grandes diferenças que ocorrem nos PCI quando estão sujeitos a um campo magnético homogêneo ou não-homogêneo. Já o uso de solução de FeCl_3 como oxidante forte permitiu que a reação de corrosão fosse monitorada visualmente ou registrada por fotos ou vídeos em apenas algumas horas. Além disso, essa rápida corrosão do PCI pelo FeCl_3 também permitiu observar a forte rotação do meio corrosivo (que não seria percebida num meio mais brando) que conseqüentemente propiciou uma explicação fenomenológica da força motriz como a força de Lorentz. (No caso do ímã pequeno (M2) também foi possível observar que há uma força de gradiente de campo magnético.)

No entanto, para fazer simulações computacional das forças e movimentos do meio reacional foi necessário escolher um sistema de corrosão mais simples visto que a corrosão de cobre em FeCl_3 forma um sistema complexo pois, do começo ao fim do processo de corrosão muitas são as espécies em solução com propriedades magnéticas propícias à ação tanto da força de Lorentz quando da força de gradiente de campo magnético já que três íons paramagnéticos são formados ou consumidos durante a reação. Assim, depois de alguns experimentos, decidiu-se usar para a simulação computacional a reação de corrosão de cobre em HCl . Essa reação de corrosão foi a escolhida para fazer as simulações computacionais e confirmações experimentais, pois o Cu^{2+} é o único íon paramagnético presente no meio reacional e que é gerado durante a corrosão. Para simplificar ainda mais as simulações podendo assumir um campo homogêneo, os experimentos foram realizados com um ímã tipo Halbach, que é muito mais homogêneo e possibilita orientar as linhas de campo em paralelo ou perpendicular à superfície do PCI de forma mais criteriosa do que o ímã cilíndrico usados nos experimentos de corrosão com FeCl_3 (que não permitiria outra orientação das linhas de campo no arranjo experimental). Além disso, os experimentos foram realizados apenas com a célula C1, que não tem o bloqueio da borda do PCI pela parede da placa de Petri.

3.5 Corrosão em meio HCl em campo homogêneo. Simulação Computacional e Investigações Experimentais

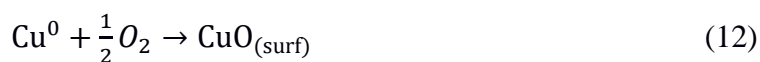
As simulações computacionais foram realizadas usando-se as equações da Lei de difusão de Fick e das leis clássicas do magnetismo uma vez que o spin, momento magnético dos elétrons desemparelhados e carga dos íons de cobre (Cu^{2+}) estão diretamente envolvidos no processo de corrosão e movimentação do meio reacional. Essas simulações foram feitas usando um código desenvolvido pela empresa LMA- Laboratório de Magnetismo Aplicado (www.appliedmagnetism.com) e os resultados serão apresentados em gráficos de cores em duas dimensões (2D).

A seguir serão descritos os principais passos da reação do processo de corrosão de cobre por HCl, dos conceitos de difusão e magnetismo que serão usados nas simulações.

3.5.1 Reações químicas envolvidas na corrosão de Cobre em solução de HCl

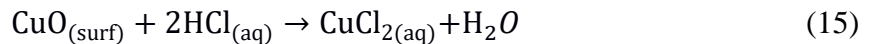
Vários grupos têm estudado a corrosão do cobre em solução aquosa de HCl [98-104]. As principais conclusões são que: essa corrosão só é observada na presença de oxigênio dissolvido no meio corrosivo [98]; o cobre não pode ser oxidado por H^+ pois o potencial de oxidação do cobre é menor nas séries eletroquímicas; o H_2 só é formado quando corrosão é realizada com potencial elétrico aplicado; o principal produto de corrosão do cobre nesta condição experimental é o CuCl_2^- [102-104].

As equações 12 a 18 resumem as reações químicas intermediárias envolvidas na corrosão do cobre em meio HCl sem potencial aplicado. A primeira reação que ocorre no cobre metálico na presença de oxigênio (seja da atmosfera durante a preparação da amostra ou dissolvido na solução) é a formação dos óxidos de cobre CuO e Cu_2O (equações 12 e 13). O cobre assim como muitos metais formam óxidos na superfície na presença de O_2 e a presença de CuO em cobre recém polido pode ser visto na análise por difração de raios X [35]. Isso indica que o CuO é mais abundante na superfície do cobre recém polido do que o Cu_2O .



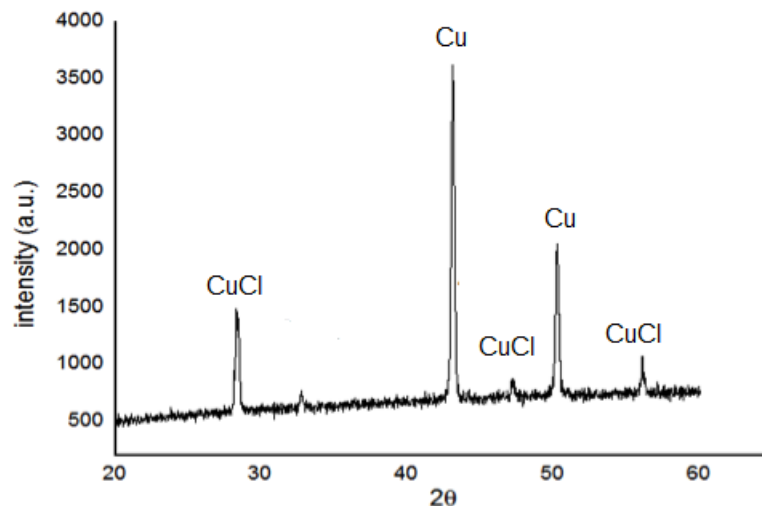


Tanto o Cu_2O e o CuO reagem com o HCl (equações 14 e 15), resultando, respectivamente, em CuCl que é insolúvel em água e forma a fase passiva e o CuCl_2 , que é solúvel em água, na forma iônica (Cu^{2+}). [103]



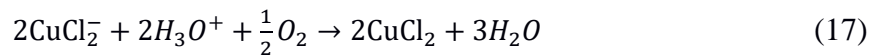
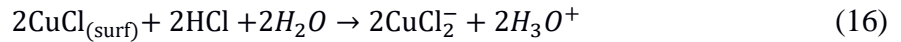
Os íons de Cu^{2+} na solução também podem oxidar o cobre metálico, formando mais CuCl . [100] Quando a corrosão do cobre ocorre em solução de HCl com quantidade limitada de oxigênio, em relação ao cobre metálico, pode-se observar a formação de um material insolúvel e branco tanto na superfície do metal quanto em suspensão. Na Figura 36 está um difratograma de raios-X de um PCI corroído em HCl onde a célula foi vedada limitando o O_2 . Nesse difratograma, além dos picos do cobre metálico, constam os picos relativos ao CuCl em $2\theta = 32,70^\circ$; $47,14^\circ$ e $56,02^\circ$ conforme cartão JCPDS 82-2114.

Figura 36. Difratograma de raios X de um disco PCI corroído com solução de HCl com O_2 limitado.

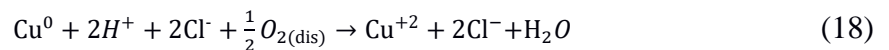


Fonte: Autoria própria

O CuCl formado na superfície metálica (equações 14 e 15) reage com Cl⁻ da solução HCl formando o complexo solúvel em água CuCl₂⁻ (equação 16). Em solução de HCl contendo oxigênio dissolvido, o CuCl₂⁻ é oxidado a CuCl_{2(aq)} formando os ions Cu²⁺ que deixam a solução azulada. (equação 17). [101-104]



A reação global da corrosão de cobre em solução ácida aerada contendo cloreto é dada pela equação 18. [21]



Dessa forma, os materiais presentes no início do processo (mas ainda antes da corrosão ocorrer) são: o cobre metálico, óxido de cobre depositado em baixa concentração no metal, HCl em H₂O e O₂ dissolvido. Com a reação, são formados o CuCl (insolúvel em água), CuCl₂⁻ (solúvel em água) e CuCl₂ (Cu²⁺ e 2Cl⁻ em solução). Como apresentado nas equações 16 e 17, os compostos químicos CuCl e CuCl₂⁻ só existem, respectivamente, como intermediários de reação na superfície metálica ou brevemente em solução. O cobre metálico, a solução formada por H₂O e HCl são diamagnéticos e, além de O₂, somente o Cu²⁺, produto da corrosão, é material paramagnético. Esses fatos, como se verá em 3.7, sustentam a discussão da ação de **B** sobre a corrosão de cobre em HCl em termos da difusão de Cu²⁺.

3.6 Difusão

Como mencionado anteriormente, corrosão é uma reação de interface que depende do transporte de massa do metal para o meio corrosivo e vice-versa. Os fenômenos de transporte de massa que podem ser observados numa reação eletroquímica são: difusão, migração e convecção. Como neste trabalho não foi aplicado potencial elétrico e a reação se deu sem gradiente de temperatura e em condições estáticas, os fenômenos de migração e convecção foram desconsiderados nas simulações computacionais. Dessa forma, a difusão foi o único

fenômeno de transporte considerado na reação de corrosão do cobre em HCl.

Difusão é um fenômeno físico em que partículas (como íons) são transportadas de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração, seguindo um gradiente de concentração (∇C) de forma randômica e espontânea. A descrição macroscópica do processo de transporte por difusão é dado pela 1ª Lei de Fick que descreve o fluxo de partículas J_d ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) dado pela equação 19.

$$J_d = -D \frac{\partial C(r)}{\partial r} = -D \nabla C \quad (19)$$

onde D é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), C é a concentração molar (mol m^{-3}) e r a coordenada espacial (m). A velocidade v surge diretamente da equação 19 substituindo J_d pelo produto Cv .

Para simular a ação de forças magnéticas no sistema foi necessário propor uma distribuição plausível da concentração de Cu^{2+} na célula de corrosão e, a partir dessa distribuição, determinar as velocidades envolvidas na difusão dos íons.

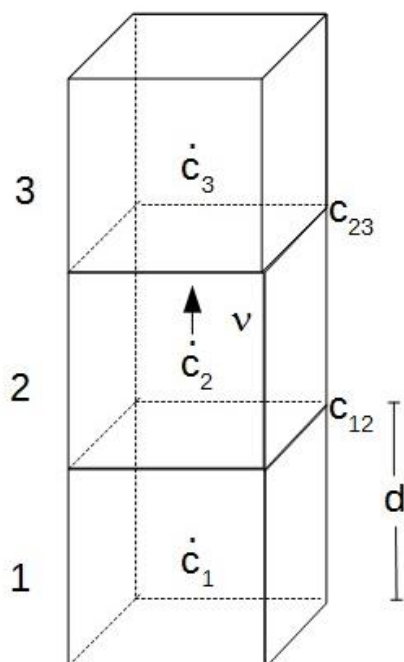
Para isso propôs-se um modelo composto por três células cúbicas, c_1 , c_2 e c_3 (Figura 37) onde c_{12} e c_{23} são as concentrações no fundo e no topo da superfície da c_2 . Considerando que a concentração no centro da célula c_n é igual à C_n , a velocidade v das partículas em uma direção arbitrária h pode ser calculada usando uma aproximação como a descrita pela equação 20.

$$\frac{dC}{dh} = \frac{(C_{23} - C_{12})}{d} = \frac{(C_3 - C_1)}{2d} \quad (20)$$

Com isso a velocidade v das partículas no plano central da célula 2 será dado pela equação 21:

$$v = \frac{-D}{C_2} + \frac{(C_3 + C_1)}{2d} \quad (21)$$

Figure 37. Modelo de três caixas cúbicas usado para a velocidade v de difusão das partículas em um gradiente de concentrações (c_1 , c_2 e c_3). c_{12} e c_{23} são as concentrações no fundo e no topo da superfície da célula 2 e d é o tamanho de uma célula cúbica.



Fonte: Autoria própria

Para interpretar a movimentação de Cu^{2+} na solução e, conseqüentemente, a ação do \mathbf{B} nesse íon, um perfil intuitivo da concentração 3D foi proposto. Essa proposta se baseia na lei de difusão de Fick considerando as geometrias do disco de cobre e da célula que contém a solução corrosiva. As condições de contorno usadas foram:

1) Um valor constante para a concentração na superfície do eletrodo (C_{eletrodo}) de $5,7 \text{ mol L}^{-1}$ que corresponde à solubilidade para CuCl_2 .

2) Uma função do tipo $\arctan[a(r-b)]$ onde a e b são constantes e r é a posição radial do íon em relação ao centro do eletrodo (0,0) cuja concentração é tomada como C_{eletrodo} para a superfície superior da solução.

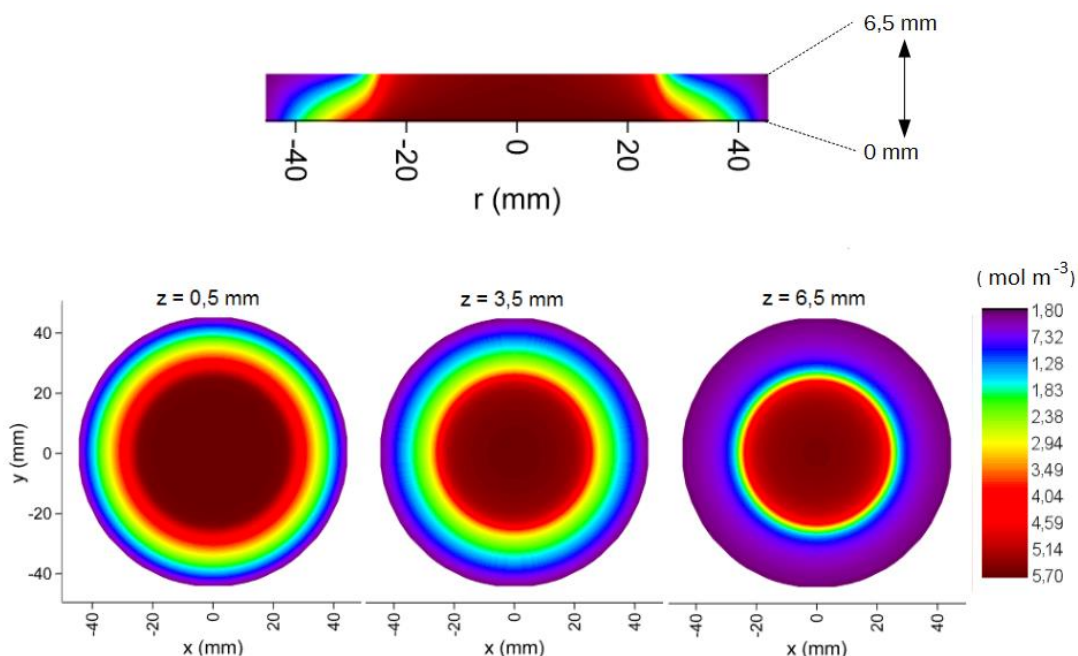
3) Na parede da placa de Petri a concentração de Cu^{2+} tende a zero, o que é factível para os minutos iniciais do processo de corrosão. As concentrações intermediárias são calculadas por aproximação linear a partir dessas três condições de contorno.

Conforme a corrosão ocorre, a concentração local vai sendo modificada, mas não é esperado que a direção do gradiente de concentração mude significativamente o que manteria o fluxo de íons na mesma direção. O coeficiente de difusão D do Cu^{2+} em solução aquosa de HCl é uma função da concentração e, numa simplificação, será usado em todos os cálculos, o valor de D da literatura que é $7,14 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. [105]. Obviamente, a escolha do perfil de concentração, mantendo aproximadamente a mesma tendência, impacta na amplitude da distribuição das velocidades, mas impacta muito pouco suas direções.

A Figura 38a mostra o perfil de concentração proposto para a distribuição da concentração de Cu^{2+} dentro da célula de corrosão formada pela placa de Petri, disco de cobre (eletrodo) e 35 mL de solução HCl 1 mol L^{-1} que, ao ser adicionada, atinge a altura de 6,5 mm dentro da Placa de Petri. A Figura 38b apresenta o perfil da distribuição dessas concentrações em 3 alturas (0,5 mm que é região próxima ao PCI; 3,5 mm que é uma região intermediária da solução e 6,5 mm que é região superior da solução. A barra de cores ao lado indica a concentração observada em cada cor.

Nessas figuras pode-se ver que a maior concentração de Cu^{2+} está sobre o PCI. A concentração fora do PCI decresce com a distância e com a altura, sendo que a menor concentração de Cu^{2+} está na borda superior da célula (equivalente a borda da placa de Petri usada nos experimentos).

Figura 38. Simulação do perfil da concentração Cu^{2+} no interior da célula de corrosão. a) Perfil da distribuição de concentração de Cu^{2+} no interior da célula de corrosão. b) Distribuição da concentração de Cu^{2+} em cortes de 0,5, 3,5 e 6,5 mm. Concentração em mol m^{-3} .



Fonte: Autoria própria

3.7 O ambiente magnético da célula de corrosão

Para entender o efeito do \mathbf{B} foi necessário entender como ele interage com os materiais da célula de corrosão. A magnetização \mathbf{M} é a densidade de momento magnético e contém informações das propriedades magnéticas do material. Isso se relaciona com o campo aplicado \mathbf{B} pela equação 22.

$$\mathbf{M} = \chi \mu_0 \mathbf{B}_0 = (\mu_r - 1) \mu_0 \mathbf{B}_0, \quad (22)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, μ_r é a permeabilidade magnética relativa e χ é a susceptibilidade magnética (escalar adimensional). Como descrito na introdução, os materiais paramagnéticos e diamagnéticos como os presentes na célula de corrosão, tem susceptibilidade magnética positiva e negativa, respectivamente.

A χ de soluções são usualmente descritas por sua susceptibilidade molar χ_m , que é

igual a $\chi \rho / W$, onde ρ é a densidade de massa e W massa molecular.

Os materiais usados na corrosão do PCI com HCl não se magnetizam espontaneamente. Todas as magnetizações são induzidas pela aplicação de \mathbf{B} e, em segunda ordem, pelos campos produzidos por esses materiais magnetizados. Os materiais da célula de corrosão como o eletrodo de cobre e solução aquosa de HCl são diamagnéticos. A χ^{cobre} e $\chi^{\text{água}}$ são -1×10^{-5} e $-0,9 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$ respectivamente. Durante a corrosão, os íons paramagnéticos Cu^{2+} são formados e tem $\chi^{\text{Cu}^{2+}} = 1,57 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. [106]

Outros componentes estão presentes no experimento: H^+ tem $\chi_m = -1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, os íons Cl^- tem $\chi_m = -3,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ e o O_2 dissolvido na água tem $\chi_m = 1,91 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Os outros materiais como os óxidos de cobre e CuCl estão em concentração muito baixa na superfície e foram desconsiderados nas simulações. Dessa forma, a simulação irá focar na espécie paramagnética de Cu^{2+} , cuja quantidade é substancialmente modificada durante o processo de corrosão produzindo modificações no estado magnético do sistema.

Como o interesse foi compreender o efeito de \mathbf{B} na dinâmica iônica durante o processo de corrosão, o foco recai na solução aquosa. O campo magnético na solução é resultado de algumas contribuições:

1. Campo magnético aplicado (\mathbf{B}_0): O \mathbf{B}_0 de 0,14 T foi gerado por um íma Halbach cuja homogeneidade na região de corrosão é melhor que 100 ppm. Como a homogeneidade não é perfeita (em nenhum ímã é) há alguns gradientes de campo cuja intensidade e orientação não são facilmente determinadas. Ainda assim, fez-se uma estimativa considerando homogeneidade de 100 ppm espalhada na região esférica com raio de 25 mm. O íma Halbach cria, pela construção, campos com variações suaves. Por esta razão, uma magnitude de gradiente deve ser calculada tomando a amplitude de campo de 0,14 T variando 100 ppm em 0,05 m, o que resulta em um gradiente máximo de $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ T m}^{-1}$. Na simulação computacional foi considerado um campo com os mesmos parâmetros do íma Halbach porém numa configuração cilíndrica simétrica.

2. Campo da solução: No começo do processo de corrosão não há íons Cu^{2+} na solução. Há apenas concentração O_2 (paramagnético) distribuída uniformemente na solução, íon e moléculas diamagnéticas como o H^+ , Cl^- e H_2O . Conforme o tempo passa a corrosão libera na interface do metal/solução íons de Cu^{2+} que é espécie paramagnética e com carga positiva. Os íons de Cu^{2+} difundem-se para o bulk da solução de acordo com o gradiente de concentração e têm seus momentos magnéticos alinhados ao \mathbf{B}_0 . Isso resulta numa magnetização líquida que age especialmente em si mesma, dependendo de suas posições e

concentrações modificando o campo local [107]. Assim, este é um campo mutável no tempo, resultante da dinâmica iônica na solução e da concentração de íons.

3. Campo do eletrodo: O eletrodo (disco PCI) é diamagnético e isso significa que, sob a ação **B**, ele é magnetizado de tal forma a repelir as linhas de força (Figura 4). Quando o campo **B** é aplicado perpendicularmente à superfície do eletrodo, a magnetização diamagnética diminui o campo magnético próximo à esta superfície. Quando aplicado paralelamente, o disco PCI aumenta o campo magnético próximo a sua superfície. Além disso, quanto maior a espessura (massa) do eletrodo maior será a perturbação do campo magnético próximo a sua superfície. Isso é uma propriedade que justifica ainda mais o uso de uma camada muito fina de cobre metálico como no caso do disco PCI que diminui sua contribuição do campo magnético sobre a solução. Como a corrosão é uma reação interfacial, o uso do PCI também não altera o processo corrosivo em termos de reações químicas ou eletroquímicas.

Analisando minuciosamente todas as influências magnéticas do processo nota-se que é uma simulação muito complexa. Assim, para simulações, algumas interações magnéticas serão negligenciadas, pois tem campos magnéticos desprezíveis, se comparada ao campo aplicado. Essas interações são: a ação dos íons magnéticos sobre o eletrodo, a ação das moléculas de água sobre os íons paramagnéticos, no eletrodo e neles mesmos. Também não serão consideradas as interações de elementos magnéticos cujas concentrações não foram substancialmente modificadas durante a reação uma vez que não alteram o estado magnético do sistema. Supõe-se também que os momentos iônicos magnéticos estão basicamente alinhados com o campo externo, e os campos gerados por eles não são capazes de alterar significativamente a orientação de sua vizinhança magnética.

No início do processo de corrosão há uma grande concentração homogênea de íons H^+ na superfície do cobre metálico, que é capaz de suprir as reações sem a necessidade de um fluxo distante da região de reação. O Cl^- não é consumido nas reações, mantendo sua concentração inalterada nas imediações e, o O_2 , é constantemente fornecido pela atmosfera e sua concentração se mantém constante. Portanto o Cu^{+2} é o único elemento magnético cuja concentração está aumentando e precisa se difundir para o bulk e sua difusão na presença de **B** é o principal fator que leva ao efeito magneto-hidrodinâmico observado na solução.

Portanto, nas simulações, apenas as interações do Cu^{2+} paramagnético com o campo **B** e com o campo criado por ele mesmo, serão consideradas.

3.8 Forças magnéticas na célula de corrosão

Como descrito anteriormente, as interações dos materiais envolvidos na corrosão na presença de **B** é complexa. Para isso foi preciso analisar minuciosamente a ação de cada força possível de agir no sistema (conforme descrito no item 1.4).

No caso da força de Lorentz, que surge no sistema em resposta às espécies carregadas movendo sob ação de **B**, nos interessa as partículas carregadas que são os íons Cu^{2+} , Cl^- e H^+ . O conhecimento de suas velocidades individuais, para estimar a forças de Lorentz, é uma das maiores dificuldades nesta análise, pois os íons na solução estão solvatados (envolvidos por moléculas de água) e circundados por outras partículas carregadas, com ambas as polaridades, visando a neutralidade elétrica, e tendo, em geral, um comportamento aleatório pela agitação térmica. Além disso, os íons também podem ter suas velocidades impulsionadas pelas concentrações de partículas. Em geral, a mobilidade iônica é um assunto complexo e é estudado pela aplicação de um campo elétrico para conduzir os íons em uma direção preferencial, o que não é o caso estudado.

No caso das forças que surgem em resposta a um gradiente magnético, nos interessam as espécies dia e paramagnéticas. No arranjo estudado os elementos diamagnéticos no meio corrosivo são água, H^+ e Cl^- e, os paramagnéticos, são Cu^{2+} (produto da corrosão metálica) e O_2 adsorvidos na solução. A magnetização aparece quando um campo magnético externo é aplicado, polarizando tais elementos. Como já descrito, apenas a concentração de íons Cu^{2+} na reação de corrosão estudada gera um gradiente de concentração que leva às forças de difusão.

Para metais de transição de primeira linha da tabela periódica, como o caso do Cu^{2+} , o efeito do momento magnético orbital é desprezível e suas propriedades magnéticas são basicamente determinadas pelo momento magnético intrínseco μ_s dos elétrons desemparelhados [108]. Desta forma, a magnetização dos íons Cu^{2+} na solução está basicamente associada ao momento magnético μ_s .

3. 9 Programa de simulação

Um programa de simulação 3D foi desenvolvido em C++ para comparar as forças de Lorentz e as forças de gradiente magnético (item 1.4) que podem estar presentes na célula de corrosão. Com esse programa foi possível prever e explicar os movimentos da solução de corrosão do cobre em HCl, sob ação de \mathbf{B} . Conseqüentemente, as elucidações para entender como \mathbf{B} afeta a taxa de corrosão podem ser obtidas fenomenologicamente a partir dos resultados das simulações.

Nesse programa, os cálculos são suportados por uma modelagem utilizando células cúbicas descritas por uma concentração média de Cu^{2+} e, a cada uma, é atribuída uma velocidade iônica média e um momento magnético médio (Figura 37). As velocidades vêm da equação 21, originada da distribuição de íons de Cu^{2+} na célula de corrosão como sugerido na seção 3.6. A magnetização de cada célula é calculada pela equação 23:

$$\mathbf{M} = \frac{C(\mathbf{r})\chi_m\mathbf{B}_0}{\mu_0} \quad (23)$$

sendo $C(\mathbf{r})$ a concentração molar na posição \mathbf{r} e \mathbf{B}_0 o campo magnético externo aplicado. O \mathbf{B} gerado por esta célula é calculado pelas equações analíticas para estruturas cúbicas uniformemente magnetizadas conforme descritos no apêndice. A concentração do perfil de Cu^{2+} em cada célula é tomada como condições iniciais, onde se espera que permaneça quantitativamente a mesma em um período considerável durante a ação da corrosão. Naturalmente, espera-se que os gradientes de concentração diminuam ao longo do processo de corrosão, enfraquecendo-os. Mas, a tendência da distribuição de Cu^{2+} , mesmo na presença de movimento rotacional, em uma primeira abordagem, continua sendo maior no meio e menor nas bordas das placas de Petri, o que permite explicar o comportamento fenomenológico da solução.

A equação 5 em conjunto com a equação 21 serão usadas para calcular a força de Lorentz e a equação 8 para a força de gradiente magnético gerado por um gradiente de concentração paramagnética substituindo μ por \mathbf{M} , que surge da concentração do íon paramagnético Cu^{+2} (equação 23). Essas forças correspondem às forças exercidas em células cúbicas de $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$. Assim, sobre cada célula é calculado o campo magnético criado

para todas as outras células presentes no volume da solução e pela ação do campo externo sobre si mesma.

Como já mencionado na seção 3.6, os valores das concentrações de Cu^{2+} na solução são desconhecidos. Por esta razão, foi tomado $5,7 \text{ mol L}^{-1}$ para a concentração máxima de Cu^{2+} , pois corresponde à solubilidade máxima permitida para CuCl_2 . Isso foi considerado porque no centro do disco de cobre, a concentração deve ser muito alta devido às dificuldades impostas às mobilidades iônicas pela geometria quase plana do meio corrosivo de apenas 6,5 mm. A confiabilidade deste código foi verificada em relação ao código FEMM [87], um programa comercial consagrado para problemas magnéticos, onde fez-se as simulações de geometrias em ambos os códigos.

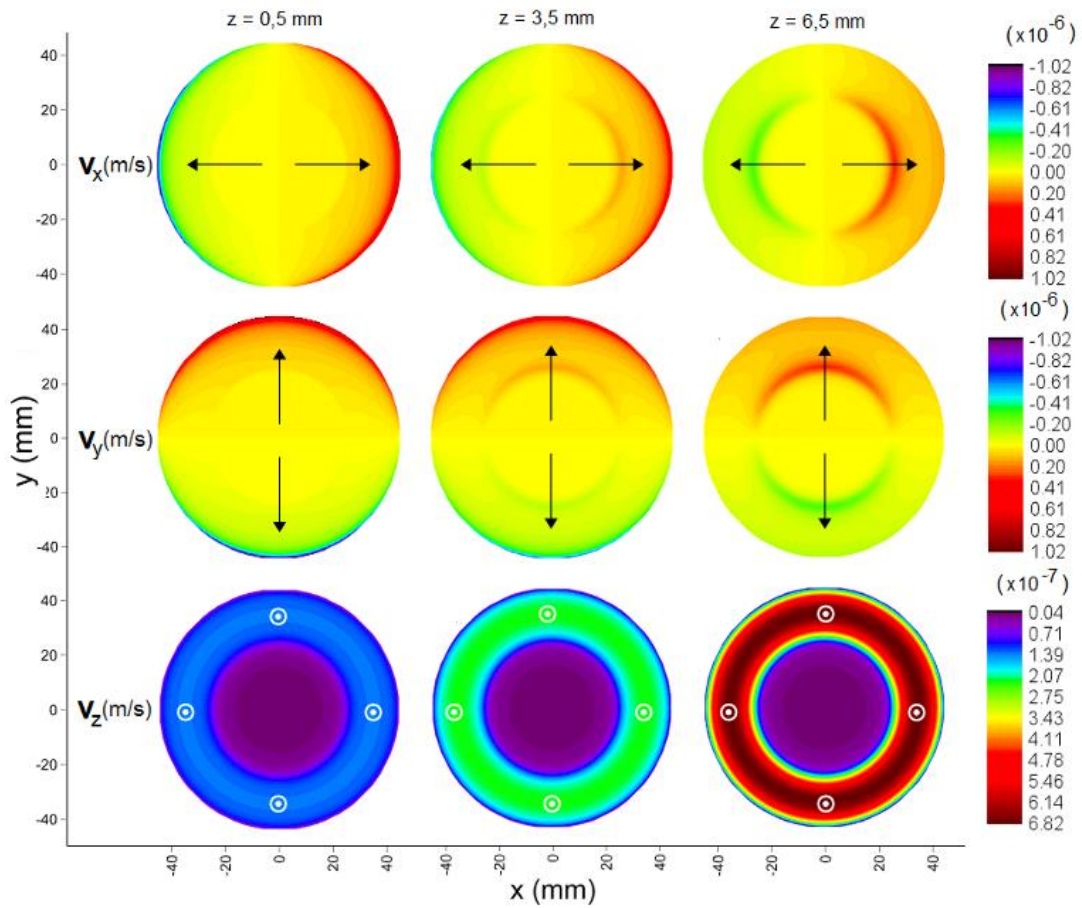
Resumindo, embora as simulações tenham sido feitas sem valores reais, elas são capazes de prever os movimentos observados na solução e afirmar qual é a principal força magnética que influencia o processo de corrosão, considerando diferentes orientações de campo externo em relação à superfície do filme de cobre.

3.10 Simulação computacional

Na sequência serão apresentados os resultados das simulações computacionais para o sistema de corrosão de disco PCI em solução aquosa de HCl 1 mol L^{-1} sob ação de um \mathbf{B} homogêneo de 0,14 T. Foram simuladas os sistemas de corrosão tanto com o \mathbf{B} perpendicular quanto paralelo à célula de corrosão. Todas as simulações a seguir apresentarão os resultados nas alturas dos três cortes da Figura 38. Como as velocidades de difusão (\mathbf{v}) e as forças magnéticas se assemelham a vetores, serão usados os termos x, y e z como representantes dos eixos de um sistema tridimensional para as componentes de \mathbf{v} , \mathbf{F}_B e \mathbf{F}_m .

A Figura 39 mostra os mapas de cores em duas dimensões (2D), do vetor \mathbf{v} para a difusão dos íons Cu^{2+} usando o modelo proposto para a distribuição de concentração (Fig 38) usando a equação de difusão de Fick. Os mapas de cores foram plotados a partir da superfície do disco de cobre e as componentes v_x e v_y mostram a difusão dos íons de Cu^{2+} para a borda da célula em x e y, respectivamente, enquanto que, v_z , mostra como os íons de Cu^{2+} se deslocam da superfície do PCI no sentido de z.

Figura 39. Gráficos de velocidade obtidos a partir do modelo de distribuição de concentração na Figura 38. Da esquerda para direita: cortes em 0,5; 3,5 and 6,5 mm. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-6} em v_x e v_y e, por 10^{-7} , em v_z . As setas indicam a direção da velocidade.



Fonte: Autoria própria

O resultado global indica que Cu^{2+} difunde-se radialmente e para fora em todas as direções a partir do eletrodo conforme representado em vistas (a) lateral e (b) superior na Figura 34.

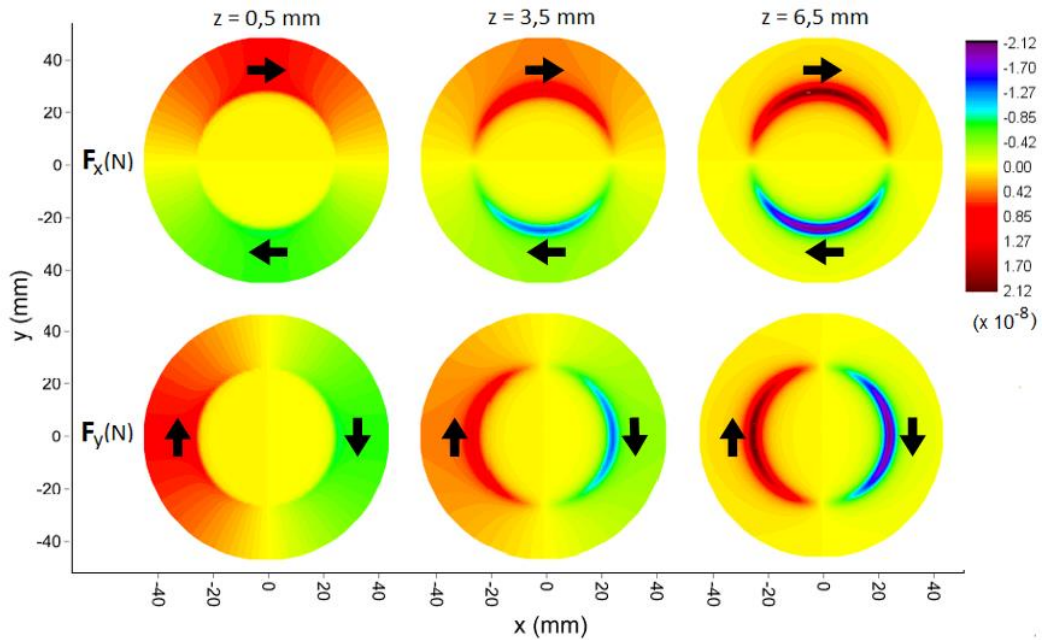
3.10.1 Simulação da força de Lorentz com **B** perpendicular à superfície do PCI

Primeiramente é preciso entender a direção das resultantes com base no discutido nas descrições anteriores. A \mathbf{F}_B é máxima quando o campo está normal com a velocidade da partícula e é nula quando está paralela. Entre esses valores máximos e nulos, a força atua com intensidade intermediária. Além disso a direção da força é sempre perpendicular à de \mathbf{v} .

Como a difusão dos íons ocorrem nas direções de \mathbf{v} , haverá componentes \mathbf{F}_x e \mathbf{F}_y quando o **B** é perpendicular à superfície do PCI (\mathbf{F}_x e \mathbf{F}_y são as resultantes dos íons se deslocando em \mathbf{v}_y e \mathbf{v}_x respectivamente). Não há uma resultante magnética para o deslocamento de íons em \mathbf{v}_z visto que está paralela a **B** e, portanto, $\mathbf{F}_z = 0$.

A Figura 40 mostra os 3 cortes das componentes \mathbf{F}_x e \mathbf{F}_y de \mathbf{F}_B na corrosão ocorrida na presença de **B** perpendicular ao PCI . Nessa disposição, surgirão componentes resultantes da \mathbf{F}_B sobre os íons se movimentando perpendicularmente ao campo **B**, ou seja, aos íons Cu^{2+} que se difundem na direção \mathbf{v}_x e \mathbf{v}_y no plano xy. \mathbf{F}_x e \mathbf{F}_y são as resultantes das componentes de velocidade dos íons que se movem no sentido y e x, respetivamente. A \mathbf{F}_x é máxima no eixo $|0,y|$ (onde \mathbf{F}_y é nula) enquanto \mathbf{F}_y é máxima no eixo $|x,0|$ (onde \mathbf{F}_x é nula). A componente \mathbf{F}_z é nula visto orientar-se ao longo do **B** aplicado.

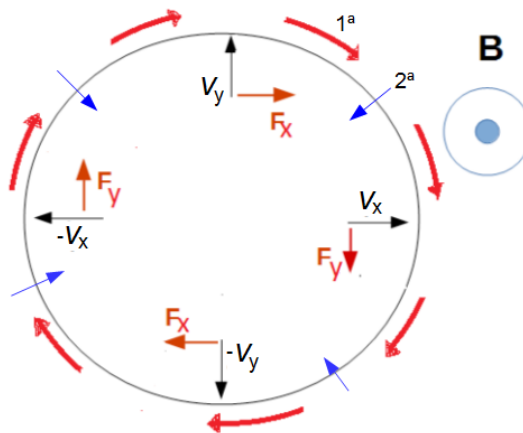
Figura 40. Perfis das componentes F_x e F_y da força de Lorentz em três alturas, para \mathbf{B} aplicado perpendicular à superfície do eletrodo. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-8} (N). As setas apontam na direção das forças. (F_z é nula por ser paralela a \mathbf{B} .)



Fonte: Autoria própria

De acordo com o resultado da simulação, quando a força de uma das componentes, F_x ou F_y , começa a perder intensidade a outra começa a ganhar. É esperado que, em conjunto, F_x e F_y produzam um movimento circular perpendicular a \mathbf{B} (setas em vermelho na Figura 41) desviando-os de sua trajetória radial e passando para uma trajetória circular como um efeito primário. Além disso, esses íons desviados de sua trajetória continuam sujeito à ação de F_B fazendo com que haja um efeito secundário que “empurra” os íons para o centro do disco (setas em azul) tal qual esquematizado na Figura 41. A Figura apresenta a movimentação esperada para o deslocamento de uma carga positiva. Se negativa, a direção das componentes F_x e F_y se invertem conforme Figura 5.

Figura 41. Diagrama com a movimentação esperada pelo resultado obtido pela simulação quando **B** é aplicado perpendicularmente ao PCI.



Fonte: Autoria própria

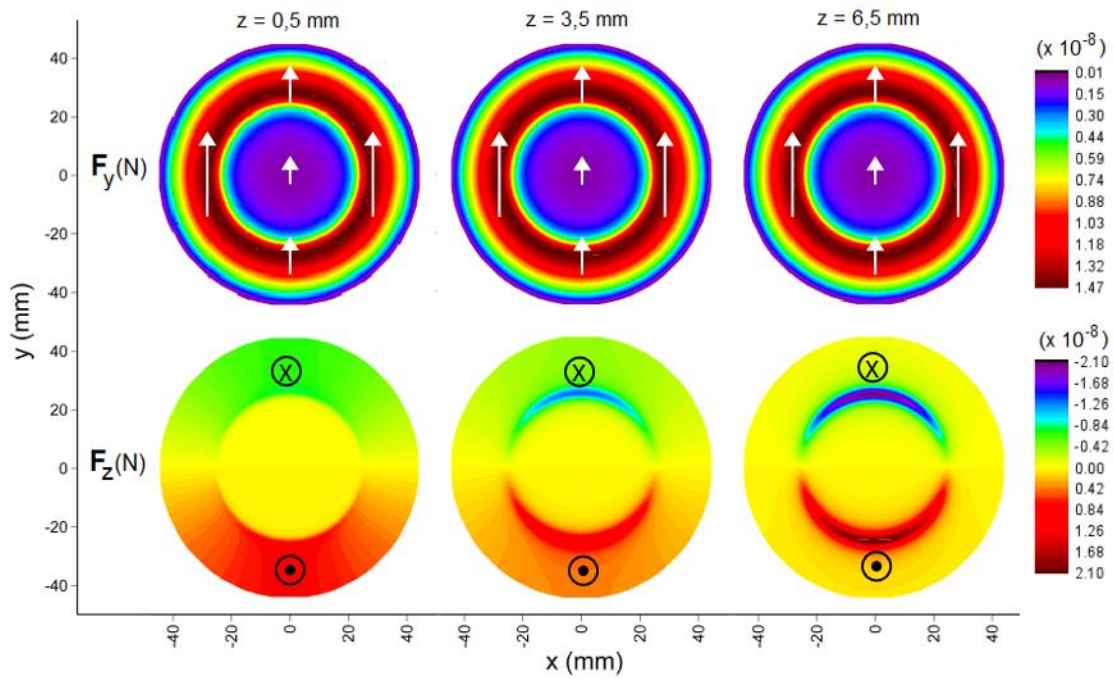
3.10.2 Simulação da força de Lorentz para **B** paralelo à superfície da PCI

A Figura 42 mostra os 3 perfis das componentes **F_y** e **F_z** de **F_L** na corrosão ocorrida na presença de **B** paralelo ao disco PCI. Nessa nova disposição (deslocada em 90 graus da simulação anterior) a ação de **B** gerará resultantes da **F_B** sobre os íons que se deslocam em **v_y** e **v_z** (que são as direções que fazem ângulo diferentes de 0 e 180 graus com **B**) enquanto que, a componente magnética resultante da ação de **B** sobre os íons que se deslocam em **v_x** (**F_x**) será nula visto que está ao longo de **B**.

A ação do campo **B** sobre os íons deslocando-se com velocidade vertical **v_z** e velocidade horizontal **v_y** conforme Figura 39, possuem resultantes **F_y** e **F_z** respectivamente.

A força **F_y** age em todos os **Cu²⁺** formados na superfície metálica empurrando-os no sentido positivo de **y** tendo maior intensidade na região da borda do disco metálico e, menor intensidade, na região do centro do disco. **F_z** empurra os íons contra o eletrodo metálico no semi-plano com **y** positivo (semi-plano superior) e favorece a sua saída para a solução no semi-plano com **y** negativo (semi plano inferior). Esses resultados sugerem, então, que as regiões do semi-plano superior tenham maior dificuldade para serem corroídas quando comparado com o semi-plano inferior visto que **F_z** dificulta a saída dos íons enquanto **F_y** faz com que eles se acumulem na região.

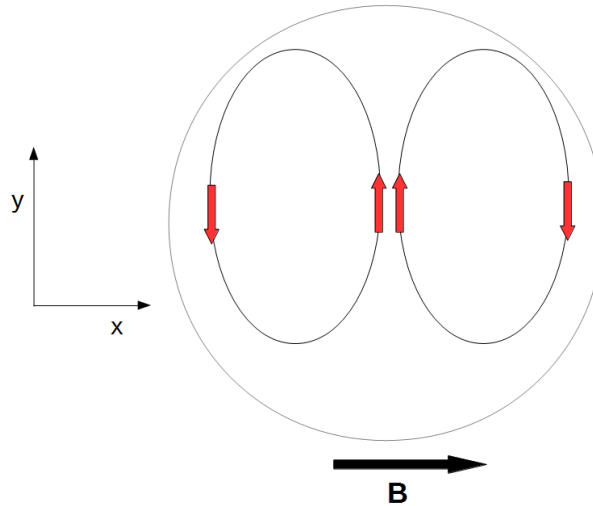
Figura 42. Perfis das simulações em três alturas da solução. No topo estão os 3 cortes da F_y e, embaixo, de F_z as componentes de F_B quando B está na posição paralela em relação à superfície do PCI. As setas apontam a direção da força. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-8} (N).



Fonte: Autoria própria

Para interpretar a ação conjunta das duas componentes, analisou-se o semiplano inferior e superior separadamente. No semiplano inferior, F_y empurra os íons para o centro ($y = 0$) enquanto F_z afasta os íons da superfície do eletrodo para a solução. Ao centro, F_z perde intensidade fazendo com que, F_y seja a força principal. No semiplano superior, F_y continua a empurrar os íons no sentido de y positivo enquanto F_z os empurra de encontro ao eletrodo metálico. É esperado, nessa região, um movimento em que os íons são arrastados continuamente no sentido positivo de y . Como não podem se acumular na solução no semiplano superior, esses íons tendem a retornar ao semiplano inferior na região em que F_y é menos intensa. Devido a essa distribuição de força, o retorno dos íons deve ocorrer contra as bordas da célula de Petri, conforme esquema mostrado na Figura 43. Além disso, o semiplano superior de y , quando comparado com o inferior, terá Cu^{2+} “passando” pela superfície por mais tempo. Um indicativo de que a região obstruída deve ser a última a ser corroída.

Figura 43. Esquema da ação de F_z e F_y na célula eletroquímica quando \mathbf{B} está paralelo à superfície do PCI. As setas indicam o sentido em que os íons se moveriam em sujeição às componentes magnéticas.



Fonte: Autoria própria

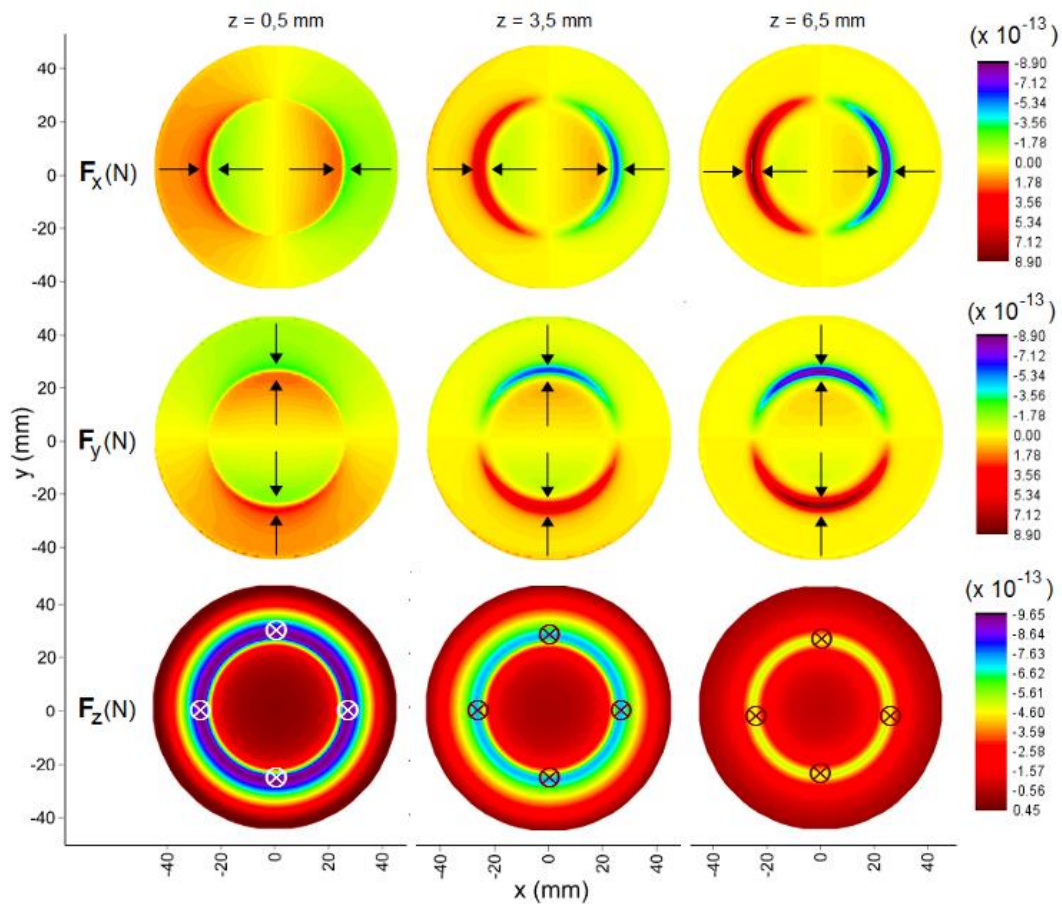
3.10.3 Simulação da força de gradiente magnético para \mathbf{B} perpendicular e paralelo à superfície do PCI

O íon de Cu^{2+} além de ser uma partícula eletricamente carregada também é uma espécie paramagnética e, portanto, estará sujeito à ação tanto de \mathbf{F}_B quanto \mathbf{F}_m . Qualquer partícula carregada se movimentando sob ação de \mathbf{B} resulta em \mathbf{F}_B . \mathbf{F}_m só ocorre quando há uma concentração não uniforme de íons paramagnéticos em um campo uniforme, como é o caso do que acontece durante a corrosão de cobre. Como descrito anteriormente, os íons se formam na interface metal-solução (maior concentração) e difundem para a solução (menor concentração). A \mathbf{F}_m aponta na direção de maior gradiente de concentração formado pela espécie paramagnética.

A Figura 44 mostra as resultantes das componentes da \mathbf{F}_m quando as linhas de \mathbf{B} estão perpendiculares à superfície corroída. São mostradas as simulações para as três componentes nos 3 cortes indicado na Figura 38. As componentes F_x , F_y e F_z de \mathbf{F}_m surgem do gradiente de concentração conforme a distribuição de concentração proposta que mostra que o maior gradiente é formado na região da borda do eletrodo. Em F_x e F_y , esse gradiente se forma em dois sentidos: a partir do centro do disco em direção a sua borda e da borda da placa de Petri

também em direção à borda do disco. Em F_z o gradiente é também maior na borda do disco de cobre no sentido negativo de z . O resultado conjunto esperado seria um aprisionamento dos íons na região da borda do disco.

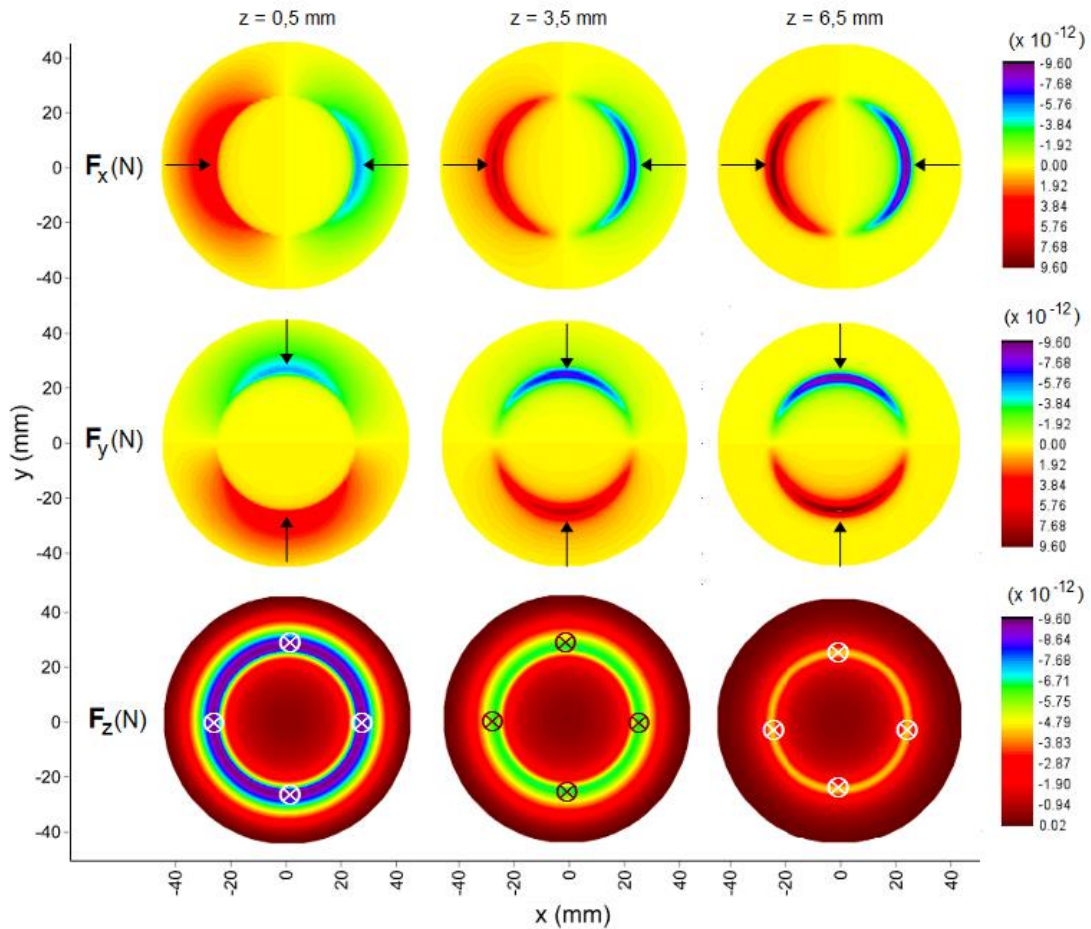
Figura 44. Perfis das simulações em três alturas da solução para as componentes da força de gradiente para \mathbf{B} aplicado perpendicularmente em relação à superfície do PCI. As setas apontam a direção das forças. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-13} (N).



Fonte: Autoria própria

A Figura 45 mostra as resultantes das componentes da F_m quando as linhas de \mathbf{B} estão paralelas à superfície corroída. O resultado é parecido com o anterior exceto pela região acima do eletrodo no caso F_x e F_y . Nesse último caso, o gradiente de campo formado pela espécie paramagnética Cu^{2+} age sobre os íons na borda da célula conduzindo-os para a região de borda do eletrodo para F_x e F_y . Em F_z o resultado se repete.

Figura 45. Perfis das simulações em três alturas da solução das componentes F_x , F_y e F_z da força de gradiente para \mathbf{B} aplicado paralelamente em relação à superfície corroída. As setas apontam a direção das resultantes. Os valores na barra de cor foram multiplicados por 10^{-12} (N).



Fonte: Autoria própria

Vale destacar aqui a intensidade de cada uma das forças magnéticas que atuam na célula de corrosão em estudo são bem diferentes. As componentes da força de Lorentz são da ordem de 10^{-8} chegando a 10^{-6} (N) enquanto que, para F_m , nenhuma das componentes ultrapassou 10^{-12} (N). Isso está de acordo com trabalhos de Coey and Hinds publicados em 2007 que afirma ser F_m desprezível quando comparada com outras forças magnéticas. [109]

3.11 Experimentos de corrosão realizados nas mesmas condições das simulações

Como descrito anteriormente não se fez os testes de corrosão do PCI em HCl com ímã não-homogêneo devido ao longo tempo que a reação ocorre quando comparada a corrosão realizada com solução de FeCl₃. Essa diferença na duração pode ser observada comparando-se as corrosões na ausência de **B** com solução de FeCl₃ (Figura 27), em que a corrosão completa ocorreu em pouco mais de 2 horas, com a corrosão com solução de HCl (Figura 46), em que a corrosão completa ocorreu em pouco mais de 35 horas.

No entanto, as simulações da corrosão com solução de HCl é bem mais simples que a uma simulação da corrosão usando solução de FeCl₃, já que, com esse último, o número de espécies carregadas paramagnéticas envolvidas no processo é bem maior. Assim, fez-se também estudos da corrosão do PCI em solução de HCl para corroborar o modelo teórico proposto e usado nas simulações.

Assim, como no caso da corrosão com solução de FeCl₃ também fez-se experimentos controle, onde o PCI foi corroída na ausência de **B** (**B** = 0). Algumas fotos da corrosão do PCI em HCl a partir de 29 horas e também no tempos de 32, 33 e 35 horas de reação estão na Figura 46a. Nessa Figura pode-se ver que apesar da taxa de corrosão ser muito menor do que a realizada com FeCl₃, o padrão da corrosão, da borda para o centro, foi idêntico. Nessas fotos também se pode ver que a solução na placa transparente é azul, que é a cor característica de solução aquosa de Cu²⁺.

Como descrito anteriormente também se usou um ímã muito mais homogêneo que no caso da corrosão com FeCl₃ para reduzir o efeito da força de gradiente magnético. Para isso foi usado um magneto do tipo Halbach de 0,14 T, com *bore* de 200 mm e que produz um campo homogêneo em toda a extensão do disco PCI e da placa de Petri (C1). Outra vantagem desse ímã Halbach com *bore* grande é que os experimentos com orientação paralelas e perpendiculares entre **B** homogêneo e o disco PCI podem ser realizados facilmente só deslocando o ímã em 90 graus. No entanto, com ímãs cilíndricos (Figura 21) os experimentos com **B** homogêneo e paralelo ao PCI, não são factíveis.

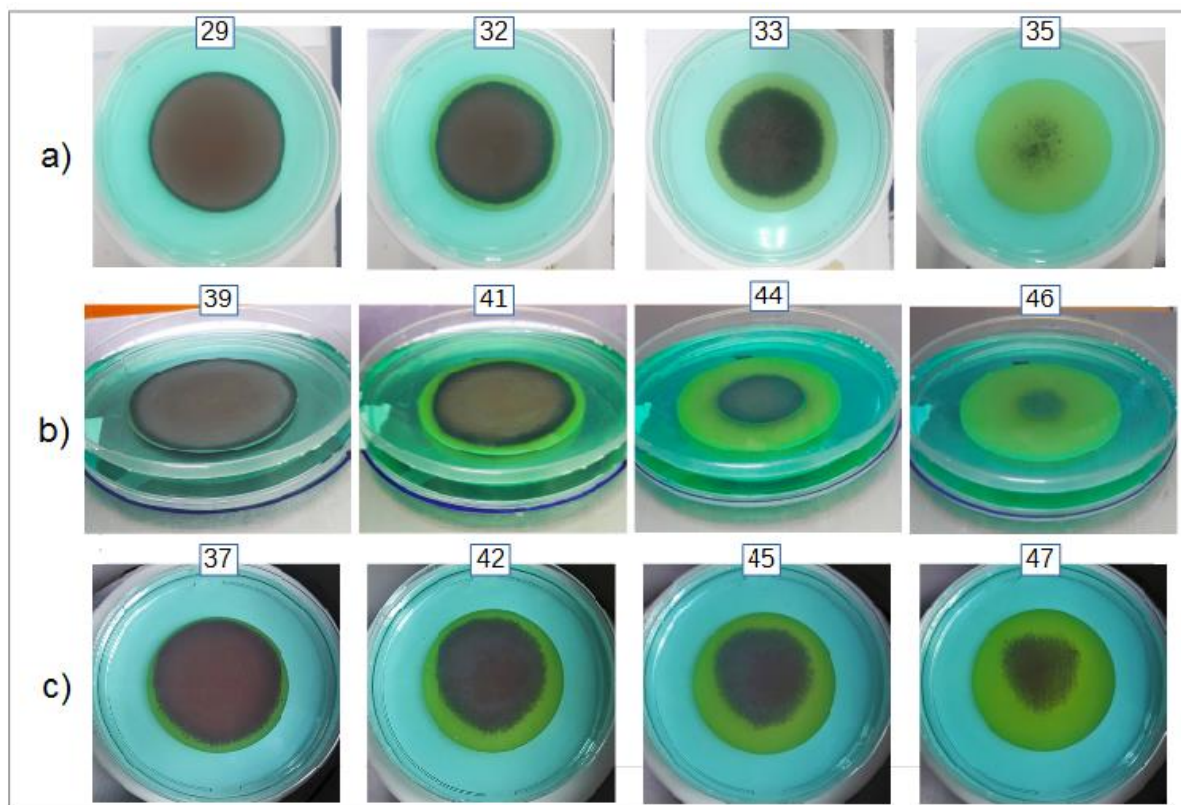
Nas Figuras 46b e 46c estão as fotos das corrosões em solução de HCl com **B** perpendicular e paralelo ao disco PCI, respectivamente, usando a célula C1. Assim, como no caso das corrosões com FeCl₃, as corrosões do PCI em solução de HCl foram mais lentas (quase 50 horas) do que na ausência de **B** (menos de 40 horas). Na Figura 46b estão as imagens em 39, 41, 44 e 46 horas em relação ao início da reação da corrosão do PCI em HCl

com **B** perpendicular ao disco e, na Figura 46c, as fotos em 37, 42, 45 e 47 horas, do início da reação, com **B** paralelo ao PCI.

Como já descrito a corrosão de cobre em HCl, sem potencial elétrico aplicado, ocorre de acordo com as reações descritas no item 3.5.2. Assim, como nas corrosões em geral, a velocidade da reação depende do transporte de massa da solução para a interface metálica e dela para a solução. Os mecanismos das reações químicas não serão alterados pelo **B**, mas a cinética de reação sim, como amplamente reportada na literatura. [45-53,110-111]

Os valores médios de reações do PCI em HCl, em triplicata, para o término das reações de Corrosão foram de 36 ± 2 horas, 48 ± 2 horas e $49 \pm 0,5$ horas, para os experimentos de **B** = 0, **B** paralelo e **B** perpendicular em relação ao PCI, respectivamente.

Figura 46. Fotografias das células de corrosão dos discos PCI em solução HCl 1 mol L^{-1} usando C1. O tempo (em horas após o início da reação) aparece acima de cada imagem. Em a) **B** = 0, b) **B** perpendicular e c) **B** paralelo à superfície metálica.

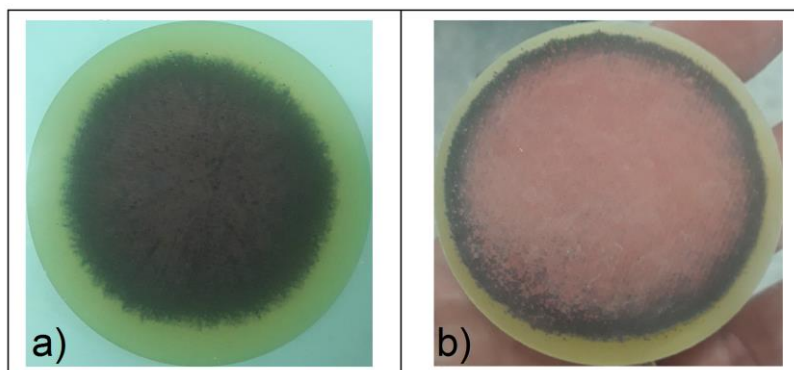


Fonte: Autoria própria.

Além disso, ao compararmos as imagens dos PCI durante a corrosão, considerando filmes de cobre com raios similares (33 horas na Figura 46a em $\mathbf{B} = 0$, 41 horas na Figura 46b em \mathbf{B} paralelo e 42 horas na Figura 46c para \mathbf{B} perpendicular) nota-se que, em $\mathbf{B} = 0$, o filme em está bem mais fino do que o filme na presença de \mathbf{B} . Ou seja, a corrosões realizadas na presença de \mathbf{B} , paralela ou perpendicular, não só inibiu a taxa de corrosão como um todo mas, também, apresentou um padrão de corrosão diferente, em relação a espessura da parte mais central do filme de cobre. A corrosão com $\mathbf{B} = 0$ ou $\mathbf{B} > 0$ também ocorrem preferencialmente da borda para o centro mas, na presença de \mathbf{B} , a região central se mantém mais protegida quando comparada com $\mathbf{B} = 0$. Portanto, a ação de \mathbf{B} retardando a reação também está ligada a essa diferença na corrosão da região central da PCI.

Esse efeito pode ser mais bem observado pela Figura 47 que mostra as fotografias dos PCI sem o meio corrosivo sobre ele. Na Figura 47a está o filme corroído na ausência de \mathbf{B} e, em 47b, o filme corroído com \mathbf{B} perpendicular. Na região central, o filme corroído em $\mathbf{B} = 0$ é bem mais fino do que o corroído em $\mathbf{B} > 0$. As “ranhuras” na superfície metálica pra $\mathbf{B} = 0$ indicam a reação de corrosão ocorrendo de maneira desimpedida (Figura 34) enquanto que, em 47b, a região central do disco é mais protegida. Essa diferença de padrão de corrosão também pode ser explicada pela ação da força de Lorentz que movimenta a solução aprisionando os íons de Cu^{2+} sobre o filme de metal do disco PCI e consequentemente diminui a corrosão na área mais central. Essa é outra vantagem de se usar filmes finos de metais depositados em substratos inertes se comparado com os estudos que usam peças maciças de metal. Essas diferenças nas áreas de corrosão e formação de “estrias” não são facilmente observadas quando a corrosão ocorre em peças maciças de metal.

Figura 47. Fotografias dos PCI após corrosão em solução HCl, a) Superfície corroída com $\mathbf{B} = 0$. b) com \mathbf{B} perpendicular ao PCI.

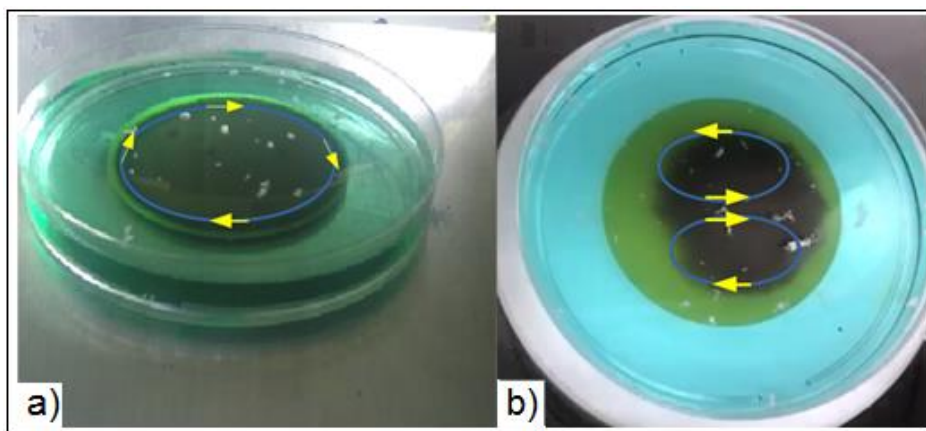


Fonte: Autoria própria

Além das fotografias, os processos dinâmicos, como a movimentações do meio corrosivo, na presença de \mathbf{B} , foram registrados em vídeos com uma câmera Go-Pro usando a função time-lapse nos experimentos usando HCl 1 mol L⁻¹ como meio corrosivo. A função time-lapse foi necessária para registrar a movimentação do meio uma vez que as rotações são bem mais lentas (levaram até 50 horas) do que as realizadas na corrosão com solução de FeCl₃ (até 5 horas), que foram vídeos registados em tempo real.

Na Figura 48a está uma representação das movimentações que se observam no vídeo 3 https://drive.google.com/file/d/1p8YXwWGk_r7EC4Gn4cSbNcw4E1Fjdmuz/view?usp=sharing que mostra a corrosão \mathbf{B} perpendicular ao PCI e que apresenta uma rotação do meio corrosivo, no sentido horário, tal qual previsto pela simulação discutida em 3.10.1, onde os íons de Cu²⁺ que se difundem para fora do PCI devido ao gradiente de concentração são defletidos por ação da \mathbf{F}_B gerando um movimento circular na solução. Na Figura 48b está uma representação das movimentações que se observam no vídeo 4 <https://drive.google.com/file/d/16dpQZ1-ZcqGXqZ2Da6pLgvPwoK2Yc1VH/view?usp=sharing> que mostra a corrosão com \mathbf{B} paralelo ao PCI e que apresenta duas rotações em direções opostas do meio corrosivo. O encontro das duas rotações ocorre no centro do disco tal qual previsto pela simulação discutida em 3.10.2. Neste caso os íons são defletidos pelo \mathbf{B} paralelo ao PCI em dois movimentos circulares e de direção opostas. Esses resultados também corroboram as simulações computacionais propostas nesse trabalho.

Figura 48. Esquema representando a movimentação macroscópica observada na corrosão na presença de **B**. Em (a) **B** perpendicular ao disco PCI (vídeo 3) e, em (b), **B** paralelo ao PCI (vídeo 4).



Fonte: Autoria própria

Motivo de discussão em diversos artigos, a força responsável pelos resultados no processo de corrosão é claramente a força de Lorentz. A força magnética gerada pelo gradiente de concentração paramagnética, em todos os cenários simulados confinaria os íons de cobre na região de borda do eletrodo e, no entanto, conforme visto em fotos e vídeos, essa é a região que primeiramente é dissolvida durante o experimento.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Em conclusão, demonstramos que uso de filmes finos depositados em substratos inertes, como o encontrado nos PCI, é uma maneira simples, de baixo custo e eficaz para monitorar e registrar visualmente a taxa e padrões de corrosão, operando sob várias condições experimentais como diferentes meios corrosivos, corrosão na ausência e presença de **B** homogêneo e não-homogêneo, e **B** homogêneo paralelo ou perpendicular ao filme. Os experimentos mostraram um padrão de corrosão assimétrico quando os discos não foram nivelados ou quando as bordas dos discos foram bloqueadas pela parede da célula. Os experimentos de corrosão do PCI com solução de FeCl_3 , mostraram uma diminuição ou aumento na taxa de corrosão quando as reações foram realizadas na presença de **B** homogêneo ou não-homogêneo, respectivamente. A corrosão na presença de **B** mostra rotações no sentido horário ou anti-horário, dependendo da orientação do campo magnético, indicando a presença da força de Lorentz. Os experimentos de corrosão propostos neste trabalho também podem ser realizados com outros metais e outras geometrias dos eletrodos e com diversos meios corrosivos. O uso de filmes finos possibilitou perceber detalhes que não seriam notados usando corpo metálico maciço.

Portanto, os resultados desta tese demonstram claramente quando um campo magnético pode retardar ou acelerar a corrosão metálica, que são informações valiosas para outros estudos do processo de corrosão de metais em diversos ambientes naturais, que são importantes informações tanto de interesse acadêmico quanto tecnológico.

O programa de simulação desenvolvido para este trabalho foi qualitativamente preciso na previsão dos efeitos de campo magnético sobre a corrosão de cobre. O modelamento matemático usando equação básica da difusão em conjunto com as equações do magnetismo podem ser adaptados a outros estudos de corrosão sob imposição de campo magnético. A abordagem experimental sugerida neste trabalho se mostrou eficiente em esclarecer a ação das forças magnéticas que atuam numa célula de corrosão além de inovar a pesquisa com o uso de filmes finos como sonda do processo de corrosão e usando câmeras e celulares como registradores dos resultados.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] RADIVOJEVIĆ, M.; ROBERTS, B.W.; PERNICKA, E.; PERNICKA, E.; STOS-GALE, Z.; MARTINÓN-TORRES M.; REHREN T., BRAY P.; BRANDHERM D.; LING J.; MEI J.; VANDKILDE H.; KRISTIANSEN K.; SHENNAN S. J.; BROODBANK, C. The provenance, use, and circulation of metals in the European Bronze Age: The state of debate. **J. Archaeol. Res.**, New York, v. 27, p. 131–185. DOI: 10.1007/s10814-018-9123-9
- [2] STUCKEY, J. L. Man and minerals. **Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society**, v. 57, n. 2, p. 218–225, 1941. Disponível em:<www.jstor.org/stable/24332904>. Acesso em: 20 Set. 2022.
- [3] Bíblia Sagrada, Mateus, capítulo 6, versículo 19
- [4] SEGNEANU, A. : BALCU, I.: VLATANESCU, N.; URMOSI, Z.; MACARIE, C. A. Comparative study of porphyrin systems used as corrosion inhibitors. In: Shih, H. (Ed.). **Corrosion Resistance**. London: IntechOpen, 2012, v. 1, p. 175-190
- [5] GIBBONS-NEFF, T.; HORTON, A. Here are the names and photos of the 15 Marines and sailor who died in Mississippi plane crash. **The Washington Post**. Florida, 2017. Disponível em:<<http://www.washingtonpost.com/news/checkpoint/wp/2017/07/14/here-are-the-names-and-photos-of-the-15-marines-and-sailor-who-died-in-mississippi-plane-crash/>>. Acesso em 20 set. 2022.
- [6] SLADKY, L. Florida condo collapse: Investigators focus on structural failure. **Aljazeera**. Doha. 2021. Disponível em:<<https://www.aljazeera.com/news/2021/6/29/florida-condo-collapse-investigators-focus-structural-failure>>. Acesso em 20 set. 2022.
- [7] BUSSEWITZ, C.; IRVINE, M. Forgotten oil and gas wells linger, leaking toxic chemicals. **ABC News**. Nova York, 2021. Disponível em:<<https://abcnews.go.com/US/wireStory/forgotten-oil-gas-wells-linger-leaking-toxic-chemicals-79188255>>. Acesso em 20 set 2022.
- [8] SASTRI, V. S. Corrosion Costs. In: **CHALLENGES in corrosion: costs, causes, consequences, and control**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015. v. 1, p. 95-126.
- [9] SUNDÉN, B. Electrochemistry and thermodynamics. In: SUNDÉN, B. (Ed.). **Hydrogen, batteries and fuel cells**. Londres: Academic Press, 2019, v. 1, p. 15-36.
- [10] POURSAEE, A. Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, Zurique, v. 40, n. 9, p. 1451-1458. Doi:10.1016/j.cemconres.2010.04.006.
- [11] AHMAD, Z. Introduction to corrosion. In: AHMAD, Z. (Ed.). **Principles of corrosion engineering and corrosion control**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006, v. 1, p. 1-8.
- [12] EVANS, U.R. **An Introduction to Metallic Corrosion**. London: Edward Arnold, 1963.

253 p.

[13] UHLIG, H.H.; WINSTON, R.R. **Corrosion and Corrosion Control**. New York: John Wiley and Sons, 2008. 512 p.

[14] FONTANA, M.G.; Greene, N.D. **Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1986. 576 p.

[15] BARDAL, E.; DRUGLI, Corrosion Detection and Dignosis. In: Rawlings, R.D. (Ed.). **Materials Science And Engineering**. Oxford: Encyclopedia of Life Support Systems, 2009. v. 3, p. 144-164.

[16] KHAYATAZAD, M.; DE PUE, L.; DE WAELE, W. Detection of corrosion on steel structures using automated image processing. **Developments in the Built Environment**, London, v. 3, 100022.

Doi: 10.1016/j.dibe.2020.100022

[17] ARRIBA-RODRÍGUEZ, L.; RODRÍGUEZ-MONTEQUÍN, V.; VABALSER, J. V.; ORTEGA-FERNÁNDEZ, F. Design of Predictive Models to Estimate Corrosion in Buried Steel Structures **Sustainability**, Basel, v.12, n. 23, 9879.

Doi:10.3390/su12239879

[18] REDDY, M. S. B.; PONNAMMA, D.; SADASIVUNI, K. K.; AICH, S.; KAILASA, S.; PARANGUSAN, H.; IBRAHIM, M.; ELDEIB, S.; SHEHATA, O.; ISMAIL, M.; ZARANDAH, R.

Sensors in advancing the capabilities of corrosion detection: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, London, v. 332, 113086.

Doi:10.1016/j.sna.2021.113086.

[19] MITRE, C.I.N.; TOSIN, G.; COLNAGO, L.A. In-operando analysis of the corrosion patterns and rates under magnetic fields using metallic film. **npj Mater. Degrad.**, Amsterdam, v. 6, n. 24.

Doi:10.1038/s41529-022-00233-5

[20] NASH, W.; ZHENG, L.; BIRBILIS, N. Deep learning corrosion detection with confidence. **npj Mater, Degrad.**, Amsterdam, v. 6, n. 26

Doi:10.1038/s41529-022-00232-6

[21] FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A.R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. **Arabian Journal of Chemistry**. Riade, v. 13, n. 1, p. 481-544.

Doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.021.

[22] GROYSMAN, A. Corrosion Monitoring. In: GROYSMAN, A. (Ed.). **Corrosion for Everybody**. Dordrecht: Springer, 2010. v.1, p. 189-230.

- [23] YUAN, B.Y.; WANG, C.; LI, L.; CHEN, S.H. Investigation of the effects of the magnetic field on the anodic dissolution of copper in NaCl solutions with holography. **Corros. Sci.**, London, v. 58, p. 69–78.
Doi:10.1016/j.corsci.2012.01.005
- [24] YASAKAU K. Application of AFM-based techniques in studies of corrosion and corrosion inhibition of metallic alloys. **Corros. Mater. Degrad.** Basel, v.1, p. 345–372.
Doi: 10.3390/cmd1030017.
- [25] GRACHEV, V. A.; ROZEN, A.E.; PERELYGIN, Y. P.; KIREEV, S.Y.; LOS, I. S.; ROZEN, A. A. Measuring corrosion rate and protector effectiveness of advanced multilayer metallic materials by newly developed methods. **Heliyon**, Hubei, v. 4, e00731.
Doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00731
- [26] SHRESTHA, B. R.; HU, Q.; BAIMPOS, T.; KRISTIANSEN, K.; ISRAELACHVILI, J. N.; VALTINER, M. Real-time monitoring of aluminum crevice corrosion and its inhibition by vanadates with multiple beam interferometry in a surface forces apparatus. **J. Electrochem. Soc.**, Bristol, v. 162, n. 7, C327-C332.
Doi:10.1149/2.0501507jes
- [27] USMAN, A. D.; ADAMS, F. V.; Okoro, L. Weight loss corrosion study of some metals in acid medium. **Journal Of Advances In Chemistry**, Punjak, v. 11, n. 2, p. 3434-3440.
Doi:10.24297/jac.v11i2.2211.
- [28] OPARAODU, K.; OKPOKWASILI, G. Comparison of percentage weight loss and corrosion rate trends in different metal coupons from two soil environments. **International Journal Of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, Lisle, v. 2, p. 243-249.
Doi:10.12691/ijebb-2-5-5.
- [29] FYTIANOS,G.; UCAR, S.; GRIMSTVEDT, A.; SVENDSEN, H. F.; KNUUTILA, H. Corrosion evaluation of MEA solutions by SEM-EDS, ICP-MS and XRD. **Energy Procedia**, Amsterdam, v. 86, p. 197-204.
Doi:10.1016/j.egypro.2016.01.020
- [30] LIU, S.; HALL, D.J.; MCCARTHY, S. M.; JACOBS, J. J.; URBAN, R. M.; POURZAL, R. Fourier transform infrared spectroscopic imaging of wear and corrosion products within joint capsule tissue from total hip replacements patients. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, Cambridge, v. 108, n. 2, p. 513-526.
Doi:10.1002/jbm.b.34408.
- [31] BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 41, n. 7, p. 1073-1082.
Doi:10.1016/0013-4686(95)00440-8
- [32] EL-HAWARY, M.; KHACHANI, M.; BENHIBA, F.; KAICHOUH, G.; WARAD, I.; GUENBOUR, A.; ZARROUK, A.; BELLAOUCHOU, A. Investigation of the corrosion of stainless steel, copper and aluminium in sunflower biodiesel solution: Experimental and theoretical approaches. **Chemical Data Collections**, Amsterdam, v. 40, 100870.

Doi:10.1016/j.cdc.2022.100870.

[33] YINGJIE Y.; YING L.; New insight into the negative difference effect in aluminium corrosion using *in-situ* electrochemical ICP-OES. **Corrosion Science**, Boston, v. 168, 108568.

Doi:10.1016/j.corsci.2020.108568.

[34] MALEL, E.; SHALEV, D. E. Determining the effect of environmental conditions on iron corrosion by atomic absorption. **Journal of Chemical Education**, Tucson, v. 90, n. 4, p. 490-494.

Doi:10.1021/ed3001107

[35] MITRE, C. I. N.; GOMES, B. F.; PARIS, E.; LOBO, C.M.S.; ROTH, C.; COLNAGO, L.A. Use of time domain nuclear magnetic resonance relaxometry to monitor the effect of magnetic field on the copper corrosion rate in real time. **Magnetochemistry**, Basel, v. 8, n. 40.

Doi:10.3390/magnetochemistry8040040

[36] MANSFELD, F. Electrochemical methods of corrosion testing. In: STEPHEN D. CRAMER, S. D.; BERNARD, S.; COVINO, JR. (Eds.). **Corrosion: fundamentals, testing, and protection**. v. 13A, a0003644.

Doi:10.31399/asm.hb.v13a.a0003644

[37] SONG, G.; ATRENS, A.; STJOHN, D. An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys. In: MATHAUDHU, S. N. (Ed.). **Essential Readings In Magnesium Technology**. New York: Springer, 2014. v.1, p. 565–572. Doi:10.1002/9781118859803.ch90

[38] HAMIDAH, I.; SOLEHUDIN, A.; HAMDANI, A.; HASANAH, L.; KHAIRURRIJAL, K.; KURNIAWAN, T.; MAMAT, R.; MARYANTI, R.; NANDIYANTO, A. B. D.; HAMMOUTI, B. Corrosion of copper alloys in KOH, NaOH, NaCl, and HCl electrolyte solutions and its impact to the mechanical properties. **Alexandria Engineering Journal**, Alexandria, v. 60, n. 2, p. 2235-2243.

Doi:10.1016/j.aej.2020.12.027

[39] SATO, N. Basic of corrosion chemistry. In: SHARMA, S. K.; EDDY, N. O. (Eds.). **Green corrosion chemistry and engineering: opportunities and challenges**. New York: Wiley, 2011, v. 1, p. 1-32.

[40] GUO, D.; LI, M.; JOSEPH, J. M.; WREN, J.C. A new method for corrosion current measurement: the dualelectrochemical cell (DEC). **J. Electrochem. Soc**, Bristol, v. 167, n. 11, 111505.

Doi: 10.1149/1945-7111/aba6c8

[41] **ELECTROCHEMICAL Techniques in Corrosion Science and Engineering**. Flórida: CRC Press, 2002, v.1.

- [42] PAPA VINASAM, S. Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring. In: YANG, L. (Ed.). **Techniques for Corrosion Monitoring**, Canadá: Woodhead Publishing, 2021, v. 2, p. 45-77.
- [43] LANDOLT D. **Corrosion et Chimie de surface des métaux**. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, v. 12, 552 p.
- [44] PEREZ, N. Kinetics of Concentration Polarization. In: PEREZ, N. (Ed.). **Electrochemistry and Corrosion Science**. Boston: Springer, 2004, v. 1, p. 121–154.
- [45] SAGAWA, M. Effect of a local magnetic-field on the dissolution of copper and iron in nitric-acid solution. **Trans. Jpn. Inst. Met**, Sendai, 1982, v. 23, n. 1, p. 38-40.
Doi:10.2320/matertrans1960.23.38
- [46] SHINOHARA, K., AOGAKI, R., Magnetic field effect on copper corrosion in nitric acid. **Electrochemistry**, Sendai, v. 67, n. 2, p. 126-131.
Doi:10.5796/electrochemistry.67.126
- [47] KOUNTOURAS, D. T., VOGIATZIS, C. A., TOUKNIDAS, S. S. Preventing or accelerating galvanic corrosion through the application of a proper external magnetic field. **Corros. Eng. Sci. Technol.**, Leeds, v. 49, n. 7, p. 603-607 .
Doi:10.1179/1743278214Y.0000000160
- [48] SUEPTITZ, R., TSCHULIK, K. U. M., GEBERT, A., SCHULTZ, L. Impact of magnetic field gradients on the free corrosion of iron. **Electrochim. Acta**, Amsterdam, v. 55, n. 18, p. 5200-5203.
Doi:10.1016/j.electacta.2010.04.039
- [49] TANG, Y. C., GONZALEZ-TORREIRA, M., YANG, S., DAVENPORT, A. J. Effects of magnetic fields on corrosion. **J. Corros. Sci. Eng.**, Manchester, v. 6, n. 46, 2003.
- [50] ANG, L. Y., OTHMAN, N. K., JALAR, A. The effect of magnetic field on copper in various corrosive medium. **AIP Conf. Proc.**, Selangor, v. 164, p. 26-29.
Doi:10.1063/1.4895164
- [51] LU, Z., HUANG, D., YANG, W., CONGLETON, J. Effects of an applied magnetic field on the dissolution and passivation of iron in sulphuric acid. **Corros. Sci.**, Boston, v. 45, n.10, p. 2233-2249.
Doi: 10.1016/S0010-938X(03)00045-3
- [52] NASHER, L. S. H., SHALASH, L. A. B. T. Study the effect of magnetic field on the corrosion of steel in sodium chloride solution (NaCl). **Misan J. Acad. Studies**, Maysan, v. 9, p. 30-38, 2010.
- [53] GHABASHY, M. E., SEDA HMED, G. H., MANSOUR, I. A. S. Effect of a magnetic field on the rate of diffusion-controlled corrosion of metals. **Br. Corros. J.**, Oxfordshire, v. 17, p. 36-37.
Doi:10.1179/000705982798274543

- [54] JONNES, J. **Empires of light**: Edison, Tesla, Westinghouse, and the race to electrify the world of light. Manhattan: Random House Trade, 2004, 464 p.
- [55] BLUNDELL, S. J. **Magnetism**: a very short introduction. Oxford: Oxford Academic, 2012, 142 p.
- [56] GARVIN, K. S. Coil Magnet/Electromagnet. In: WELCH, R.; LAMPHIER, P. A. (Eds.). **Technical innovation in american history**. Denver: ABC-Clio, 2019. v. 1, p. 199-200.
- [57] TURNER, G. **North Pole, South Pole**: the epic quest to solve the great mystery of earth's magnetism. New York: The Experiment, 2011. 288 p.
- [58] FREEBERG, E. **The Age of Edison**: electric light and the invention of modern america. New York: Penguin Books, 2013. 368 p.
- [59] BALL, D. W. Maxwell's Equations, part I: history. **Spectroscopy**, Cleveland, v. 26, n. 4: p. 16-23, 2011.
- [60] JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Boca Raton: CRC Press, 2015. 626 p.
- [61] KIRCHMAYR, H. R. Permanent magnets and hard magnetic materials. **Journal of Physics D: applied physics**, Bristol, v. 29, n. 11, p. 2763-2778.
Doi:10.1088/0022-3727/29/11/007
- [62] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Definitions and units. In: INTRODUCTION to magnetic materials. New York: Wiley-IEEE Press, 2011. v. 2, p. 1-22.
- [63] MOEBS, W.; LING, S. J.; SANNY, J. Magnetic forces and fields. In: UNIVERSITY Physics: Volume 2. Suwanee: 12th Media Services, 2016. v. 2, p. 497-532.
- [64] SCIENCEFACTS.NET. Technology Guide. **Magnetic field lines**. Arizona, 2003.
Disponível em: <<https://www.sciencefacts.net/magnetic-field-lines.html>>. Acesso em 20 set. 2022.
- [65] BLACK, N. H.; DAVIS, H. N. **Practical physics**. Massachusetts: The MacMillan Co., 1913. v. 1, p. 242.
- [66] FAGAN-ENDRES, M. A. **Fundamental studies of heap leaching hydrology using magnetic resonance imaging**. Andrew, S; Johns, M. 2013. 191 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - Department of Chemical Engineering and Biotechnology, University of Cambridge, Cambridge, 2013.
- [67] JACKSON, R. John tyndall and the early history of diamagnetism. **Ann. Sci**, Oxfordshire, v. 72, n. 4, p. 435-489.
Doi: 10.1080/00033790.2014.929743
- [68] FAHIDY, T. Z. Magneto-electrolysis. **J. Appl. Electrochem.**, Heidelberg, v. 13 p. 553-563.

Doi: 10.1007/BF00617811.

[69] ULRICH, T.; STEINER, E. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena. **Chem. Rev.**, Washington, v. 89, n. 1, p. 51–147.

Doi: 10.1021/cr00091a003.

[70] Magneto-convection for fluid manipulation. Entrevistada: Melissa C. Weston; Entrevistadora: Jennifer Griffiths. Arkansas: Electrochemistry Manager. 05 01 2010. Podcast disponível em:

<<http://pubsapp.acs.org/subscribe/journals/ancham/audio/ancham050110.mp3>>. Acesso em 20 set 2022.

[71] OLIVIER, A.; CHOPART, J. P.; DOUGLADE, J.; GABRIELLI, C. Investigation of magnetic effects on mass transport at the electrode/electrolyte interface by impedance techniques, **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.**, Amsterdam, v. 217, n. 2, p. 443-452.

Doi: 10.1016/0022-0728(87)80236-X.

[72] ALEMANY, A.; CHOPART, J.-P. An outline of magnetochemistry. In: MOLOKOV, S. S.; MOREAU, R.; MOFFATT, H. K. (Eds.) **Magnetochemistry: historical evolution and trends**. Amsterdam: Springer, 2007. v. 80, p. 391-407.

Doi: 10.1007/978-1-4020-4833-3_24

[73] AOGAKI, R.; FUEKI, K.; MUKAIBO, T. Diffusion process in viscous-flow of electrolyte solution in magnetohydrodynamic pump electrodes. **Denki Kagaku**, Tokio, v. 44, n. 2, p. 89-94, 1976.

[74] CHOPART, J. P.; DEVOS, O.; ABOUBI, O.; MERIENNE, E.; OLIVIER, A. Analysis of mhd effects on electrochemical processes. Experimental and theoretical approach of the interfacial phenomena. In: ALEMANY, A.; MARTY, P.; THIBAUT, J. P. (Eds.). **Transfer Phenomena in Magnetochemical and Electroconducting Flows**. Dordrecht: Springer, 1999. v. 51, p. 181-198.

[75] LEVENTIS, N.; GAO, X. Magnetochemical electrochemistry in the field of nd-fe-b magnets. Theory, experiment and application in self-powered flow delivery systems. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 73, n. 16, p. 3981–3992, 2001.

[76] WESTON, M. C.; GERNER, M. D.; FRITSCH, I. Magnetic fields for fluid motion. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 82, n. 9, p. 3411-3418, 2010.

[77] BITTENCOURT, J. A. Charged particle motion in constant and uniform electromagnetic fields. In: **FUNDAMENTALS of plasma physics**. Nova Iorque: Springer, 2004. v. 3, p. 33-60.

[78] STØVNENG, J. A., **Aula 12 do curso de física**. Departamento de Física da NTNU (Universidade Norueguesa de Ciencia e Tecnologia). Disponível em <http://web.phys.ntnu.no/~stovneng/TFY4215_2020/lecturenotes/lecturenotes12.pdf> Acesso em 20 Set de 2022.

- [79] HINDS, G.; COEY, J.M.D. ; LYONS, M.E.G. Influence of magnetic forces on electrochemical mass transport. **Electrochemistry Communications**, Amsterdam, v. 3, n. 1, p. 215-218.
Doi:10.1016/S1388-2481(01)00136-9.
- [80] LEVENTIS, N.; DASS, A. Demonstration of the elusive concentration-gradient paramagnetic force. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 127, n. 14, p. 4988-4989.
Doi:10.1021/ja043169b.
- [81] WEIER, T.; ECKERT, K.; MUHLENHOFF, S.; CIERPKA, C.; BUND, A.; UHLEMANN, M. Confinement of paramagnetic ions under magnetic field influence: Lorentz *versus* concentration gradient force based explanations. **Electrochem. Commun.**, Amsterdam, v. 9, n.10, p. 2479-2483.
Doi:10.1016/j.elecom.2007.07.026
- [82] BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. Nuclear induction. **Physical Review Letters**, College Park, v. 69, n 3, p. 127, 1946.
- [83] BLOENBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review Letters**, College Park, v. 73, n. 7, p. 679, 1948.
- [84] TANG, Y.C.; DAVENPORT, A. Magnetic field effects on the corrosion of artificial pit electrodes and pits in thin films. **J. Electrochem. Soc.**, Bristol, v. 154, n. 7, C362-C370
DOI: 10.1149/1.2736662
- [85] ANG, L.Y.; OTHMAN, N.K.; JALAR, A. The effect of magnetic field on corrosion inhibitor of copper in 0.5 M HCl solution. **Procedia Chemistry**, London, v. 19, n. 22, p. 222-227.
Doi: 10.1016/j.proche.2016.03.097.
- [86] BLAHA, F. Use of a magnetic field in detecting corrosion currents. **Nature**, London, v. 166, n. 4223, p. 607.
Doi: 10.1038/166607a0
- [87] NEWBUILD Project for Visual Studio 2017, Version 4.2: Finite Element Method Magnetics. [S.I.]: Newbuild Developer, 2022. Download em <femm.info/wiki/Download> Acesso em 28 nov de 2022.
- [88] VOGEL, G. Creeping corrosion of copper on printed circuit board assemblies. **Microelectronics Reliability**, Amsterdam, v. 64, p. 650-655.
Doi: 10.1016/j.microrel.2016.07.043.
- [89] IGOE, D.; PARISI, A.V. Characterization of the corrosion of iron using a smartphone camera. **Instrumentation Science & Technology**, Oxfordshire, v. 44, n. 2, p. 139-147.
<https://doi.org/10.1080/10739149.2015.1082484>
- [90] HABU, S.; YOSHIHIRO, Y. Studies of copper etching in ferric chloride solutions. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** Tokio, v. 27, n. 1, p. 511-514 (1982).

- [91] SISSO, O.; DOR, S.; ELIYAHU, D., Corrosion inhibition of copper in ferric chloride solutions with organic inhibitors. **npj Mater Degrad**, Amsterdam v. 4, n. 38.
Doi: 10.1038/s41529-020-00139-0
- [92] WANG, B.; PETROSSIANS, A.; WEILAND, J. Reduction of edge effect on disk electrodes by optimized current waveform. **Trans. Biomed. Eng.** London, v. 61, n. 24, p. 2254-2263, 2014.
- [93] SIMILLION, H., STEEN N. V., TERRY, H., DECONINCK, J. Geometry influence on corrosion in dynamic thin film electrolytes. **Electrochim. Acta**, v. 209, 149-158, 2016.
- [94] ABDOLI, I., SHARMA, A. Stochastic resetting of active Brownian particles with Lorentz force. **Soft Matter**, Washington, v. 17, p. 1307-1316, 2021.
- [95] HELAL, M. S.; FARAG, H. A.; YASMINE, S. M.; FOUAD, O. Experimental study of the diffusion-controlled corrosion of copper in the bottom of a jet stirred reactor. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 237-242.
Doi:10.1590/0104-6632.20180351s20160333.
- [96] MONZON, L.M.A.; COEY, J.M.D. Magnetic fields in electrochemistry: the Lorentz force, A mini-review. **Electrochem. Commun.**, Amsterdam, v. 42, p. 38-41.
Doi:10.1016/j.elecom.2014.02.006.
- [97] MONZON, L.M.A.; COEY, J.M.D. Magnetic fields in electrochemistry: the Kelvin force, A mini-review. **Electrochem. Commun.**, Amsterdam, v. 42, p. 42-45.
Doi:10.1016/j.elecom.2014.02.005.
- [98] MAGAINO, S. Corrosion rate of copper rotating-disk-electrode in simulated acid rain. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 42, n. 3, p. 377-382.
Doi:10.1016/S0013-4686(96)00225-3
- [99] HABBACHE, N.; ALANE, N.; DJERAD, S.; TIFOUTI, L. Leaching of copper oxide with different acid solutions. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 152, n. 2-3, p. 503-508.
Doi:10.1016/j.cej.2009.05.020
- [100] ABRANTES, L. M.; ARAÚJO, L. V.; LEVI, M. D. Voltammetric studies on copper deposition/dissolution reactions in aqueous chloride solutions. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 8, n. 12, p. 1467-1475.
Doi:10.1016/0892-6875(95)00111-5
- [101] RIGG, T.; MARFLITT, W. Dissolution of copper scrap in hydrochloric acid. **Can. J. Chem. Eng.**, Hoboken, v. 49, n. 4, p. 501-505.
Doi:10.1002/cjce.5450490412

- [102] KEAR, G.; BARKER, B. D.; WALSH, F. C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media - a critical review. **Corrosion Science**, Boston, v. 46, n. 1, p. 109-135, 2004.
- [103] SHERIF, E.-S.M. Corrosion behavior of copper in 0.50 M hydrochloric acid pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole and 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. **Int. J. Electrochem. Sci.**, Belgrado, v. 7, n. 3, p. 1884–1897.
Doi:10.1016/j.jcis.2006.10.029.
- [104] BARCIA, O.; MATTOS, O.; PEBERE, N.; TRIBOLLET, B. Mass transport study for the electrodisolution of copper in 1 M hydrochloric acid solution by impedance. **J. Electrochem. Soc.**, Bristol, v. 140, n. 10, p. 2825–2832.
Doi:10.1149/1.2220917.
- [105] RIBEIRO, A.C.F.; ESTESO, M.A.; LOBO, V.M.M.; VALENTE, A.J.M.; SIMÕES, S.M.N.; SOBRAL, A.J.F.N.; BURROWS, H.D. Interactions of copper (II) chloride with sucrose, glucose, and fructose in aqueous solutions. **Journal of Molecular Structure**, Bristol, v. 826, n. 2-3, p. 113-119.
Doi: 10.1016/j.molstruc.2006.04.035.
- [106] DRZYMALA, J. **Mineral Processing** Foundations of theory and practice of minerallurgy. Tradução de SWATEK, A. 1. ed. Wroclaw: : Wroclaw University of Technology, 2007. 508 p.
- [107] APLESNIN, S.S.; SITNIKOV, M.N.; ZHIVUL'KO, A.M. Change in the Magnetocapacity in the paramagnetic region in a cation-substituted manganese selenide. **Phys. Solid State**, New York, v. 60, n. 4, p. 673–680
Doi: 10.1134/S1063783418040029.
- [108] CARLIN, R.L. Diamagnetism and paramagnetism. In: **MAGNETOCHEMISTRY**. Berlin: Springer, 1986. v. 1, p. 1-18.
Doi:10.1007/978-3-642-70733-9_1.
- [109] COEY, J. M. D.; RHEN, F. M. F.; DUNNE, P.; MCMURRY, S. The magnetic concentration gradient force - Is it real? **Journal of Solid State Electrochemistry**, Berlin, v. 11, n. 6, p. 711-717, 2007.
- [110] PEROV, N. S.; SHEVERDYAEVA, P. M.; INOUE, M. Effect of magnetic field on the electrode potential of metals. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 91, n. 10, p. 8557-8559, 2002.
- [111] RHEN, F. M. F.; HINDS, G.; COEY, J. M. D. Magnetic field effect on the rest potential of zinc. **Electrochemistry Communications**, Amsterdam, v. 6, n. 4, p. 413-416, 2004.

6. APENDICE

Campo gerado por uma célula cúbica uniformemente magnetizada.

O simulador desenvolvido é essencialmente baseado em pequenas células cúbicas uniformemente magnetizadas. Para calcular o campo magnético \mathbf{B} gerado por tais células na posição \mathbf{r}_2 , a equação Biot-Savart foi usada. A célula responde por circuitos espacialmente descritos por r_1 , onde as correntes dI_1 estão circulando nas faces.

$$B(r_2) = \frac{\mu_0}{4\pi} dI_1 \oint_1 \frac{dl_1 \times (r_2 - r_1)}{|r_2 - r_1|^3}$$

Para peças uniformemente magnetizadas, a magnetização total \mathbf{M} pode ser substituída por uma densidade de corrente superficial $\mathbf{J}_M = \mathbf{M} \times \mathbf{n}$, onde \mathbf{n} é o vetor unitário normal à superfície da célula. Assim a corrente dI_1 pode ser substituída na face de cada célula por

$$dI_1 = \frac{J_M}{d} da$$

Onde d é o comprimento da borda da célula cúbica e da uma coordenada diferencial arbitrária na direção do produto vetorial $\mathbf{M} \times \mathbf{n}$.

Para um sistema de coordenado arbitrário e para obter soluções gerais, o plano atual é descrito espacialmente pelas variáveis a_1 e b_1 e os limites de integração por A_i , A_f , B_i e B_f . O ponto (a_2, b_2, c_2) corresponde ao local onde está sendo calculado o campo gerado pelo plano de corrente AB – Figura 1.

Se a corrente J_a apontar para a direção \hat{a} somente as componentes de campo \mathbf{B}_b e \mathbf{B}_c sairão. O mesmo acontece com J_b e J_c .

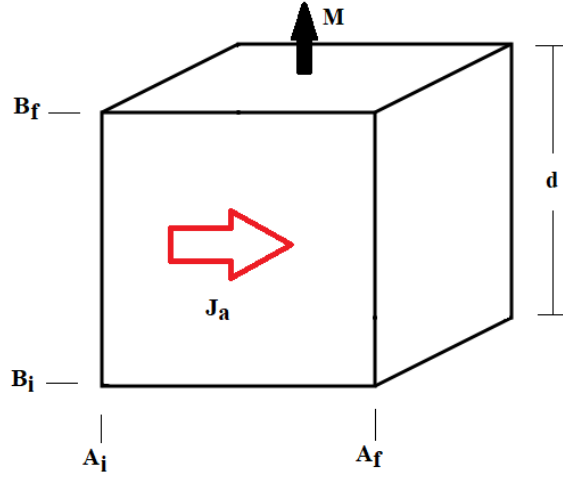


Figura 1. Célula cúbica uniformemente magnetizada e suas definições.

Para a corrente de cada face, a solução geral se torna:

$$B_b = \frac{-\mu_0}{4\pi} J_a \int_{C_i}^{C_f} d_{c1} \int_{A_i}^{A_f} d_{a1} \frac{(c_2 - c_1)}{[(a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - c_1)^2]^{3/2}}$$

$$B_c = \frac{\mu_0}{4\pi} J_a \int_{C_i}^{C_f} d_{c1} \int_{A_i}^{A_f} d_{a1} \frac{(b_2 - b_1)}{[(a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - c_1)^2]^{3/2}}$$

$$\{(C_i - c_2) + [(a_2 - A_i)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - C_i)^2]^{1/2}\} + B_b = \frac{-\mu_0}{4\pi} J_a \ln$$

$$\left\{ (C_f - c_2) + [(a_2 - A_i)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - C_f)^2]^{1/2} \right\} + \frac{+\mu_0}{4\pi} J_a \ln$$

$$\left\{ (C_i - c_2) + [(a_2 - A_f)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - C_i)^2]^{1/2} \right\} + \frac{+\mu_0}{4\pi} J_a \ln$$

$$\frac{-\mu_0}{4\pi} J_a \ln \left\{ (C_f - c_2) + [(a_2 - A_f)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - C_f)^2]^{1/2} \right\}$$

$$\left\{ \frac{(c_2 - C_f)(a_2 - A_f)}{(b_2 - b_1) [(a_2 - A_f)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - C_f)^2]^{1/2}} \right\} + B_c = \frac{\mu_0}{4\pi} J_a \arctan$$

$$\left\{ \frac{(c_2 - C_f)(a_2 - A_i)}{(b_2 - b_1) [(a_2 - A_i)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - C_f)^2]^{1/2}} \right\} + \frac{-\mu_0}{4\pi} J_a \arctan$$

$$\left\{ \frac{(c_2 - C_i)(a_2 - A_f)}{(b_2 - b_1) [(a_2 - A_f)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - C_i)^2]^{1/2}} \right\} + \frac{-\mu_0}{4\pi} J_a \arctan$$

$$\frac{+\mu_0}{4\pi} J_a \arctan \left\{ \frac{(c_2 - C_i)(a_2 - A_i)}{(b_2 - b_1) [(a_2 - A_i)^2 + (b_2 - b_1)^2 + (c_2 - C_i)^2]^{1/2}} \right\}$$