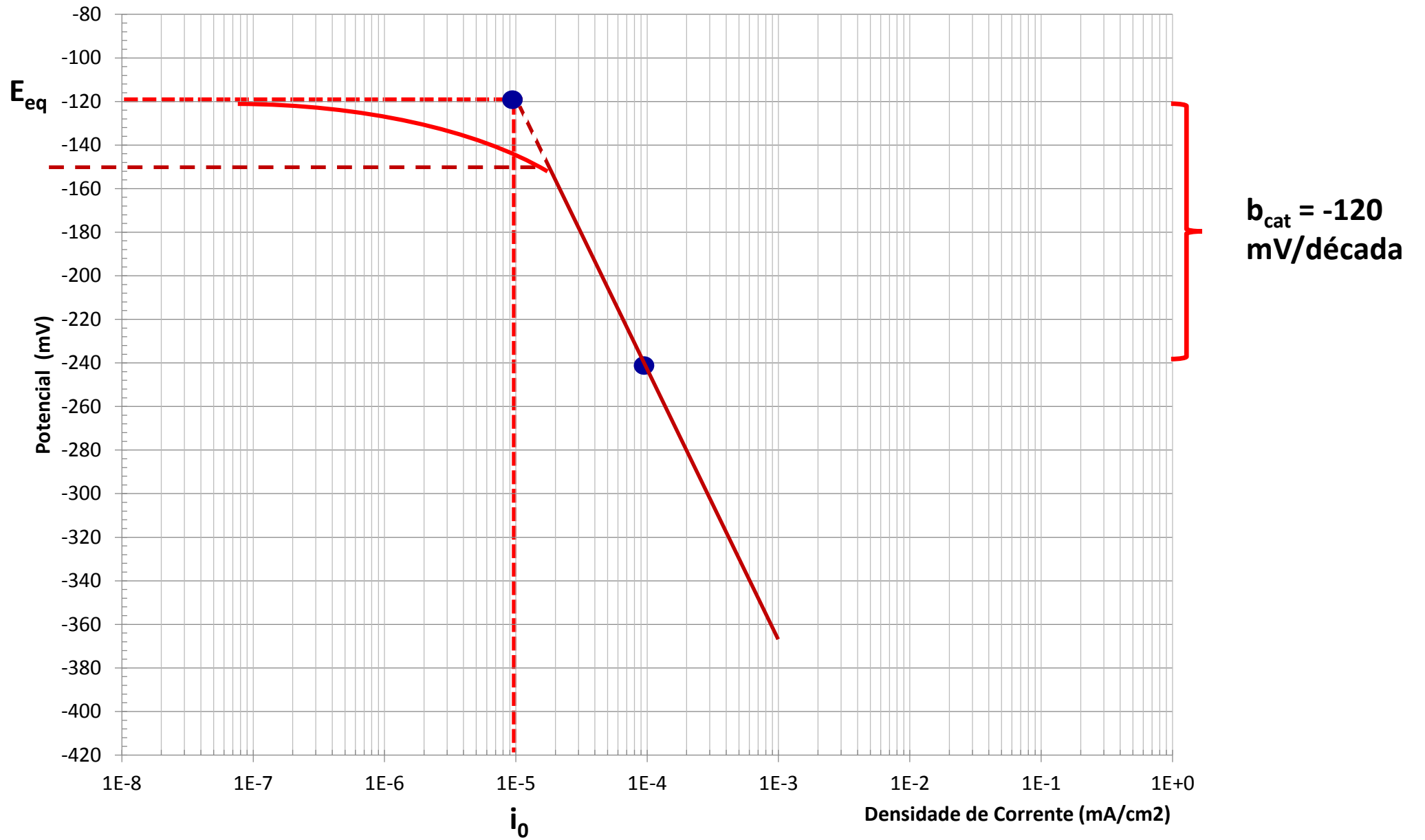
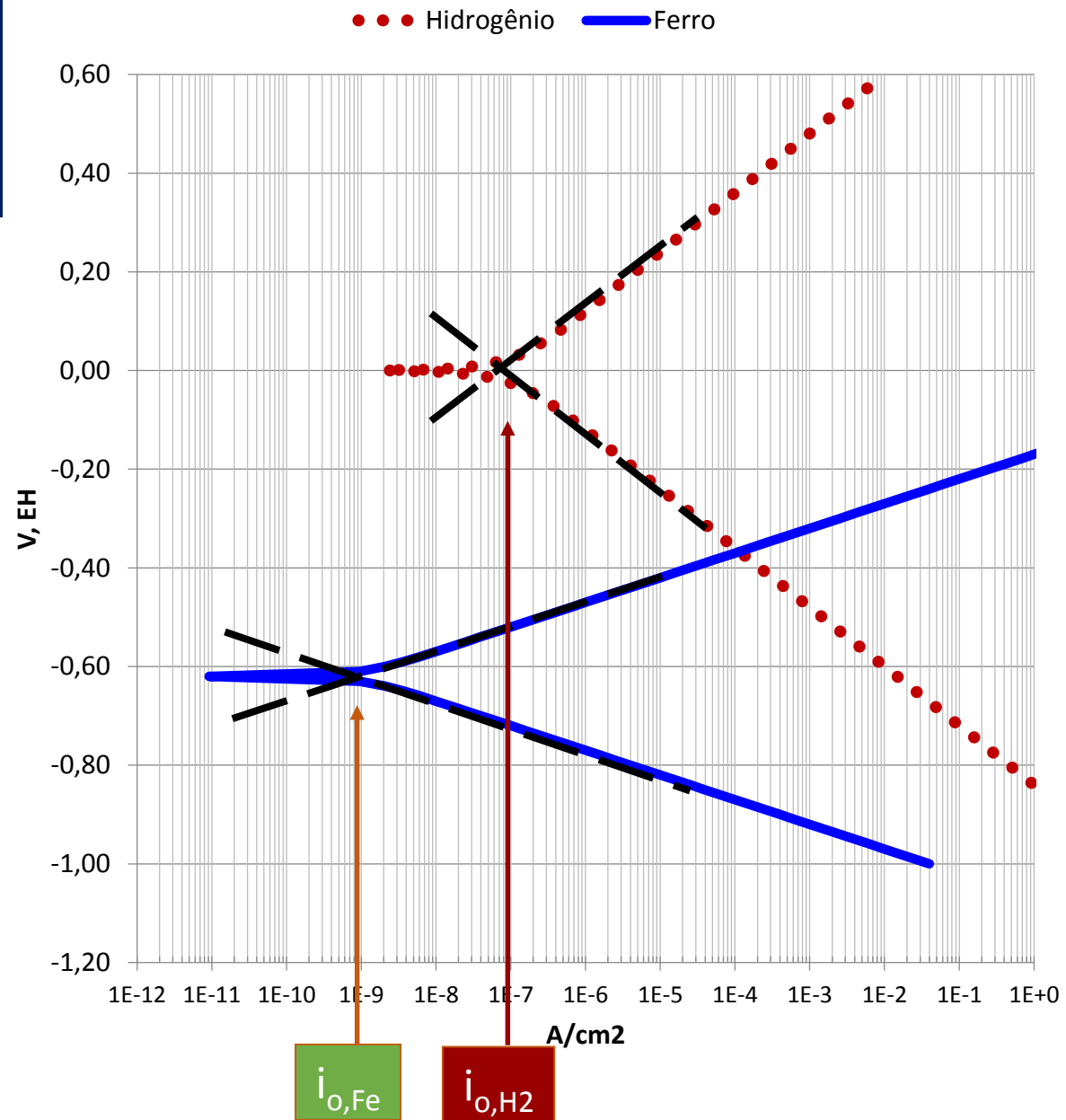


# Traçando uma curva de polarização em escala semilogarítmica

Dados necessários:  $i_0$ ,  $E_{eq}$ ,  $b$  (coeficiente de Tafel)



# Determinação de $i_o$ por extrapolação das retas de Tafel



# $i_0$ para a reação de redução do hidrogênio

- ✓ Uma das reações catódicas mais comuns;
- ✓ A densidade de corrente de troca é extremamente dependente do metal sobre o qual a redução do hidrogênio ocorre – **cinética varia**;
- ✓ Depende também do tipo de eletrólito e da temperatura.

Variação de cerca de **nove ordens de grandeza** entre os diferentes metais

Cinética lenta

Cinética rápida

Reaction	Electrode	Solution	$i_0$ , amp/cm <sup>2</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Al	2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-10</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Au	1 N HCl	10 <sup>-6</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Cu	0.1 N HCl	2 × 10 <sup>-7</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Fe	2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-6</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Hg	1 N HCl	2 × 10 <sup>-12</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Hg	5 N HCl	4 × 10 <sup>-11</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Ni	1 N HCl	4 × 10 <sup>-6</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Pb	1 N HCl	2 × 10 <sup>-12</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Pt	1 N HCl	10 <sup>-3</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Pd	0.6 N HCl	2 × 10 <sup>-4</sup>
$2H^+ + 2e = H_2$	Sn	1 N HCl	10 <sup>-8</sup>
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	Au	0.1 N NaOH	5 × 10 <sup>-13</sup>
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	Pt	0.1 N NaOH	4 × 10 <sup>-13</sup>
$Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$	Pt		2 × 10 <sup>-3</sup>
$Ni = Ni^{+2} + 2e$	Ni	0.5 N NiSO <sub>4</sub>	10 <sup>-6</sup>

Afeta fortemente a velocidade e o potencial de corrosão dos metais oxidados pelo íon H<sup>+</sup>.

# Variação de $i_0$ com o tipo de metal (soluções 1 N HCl)

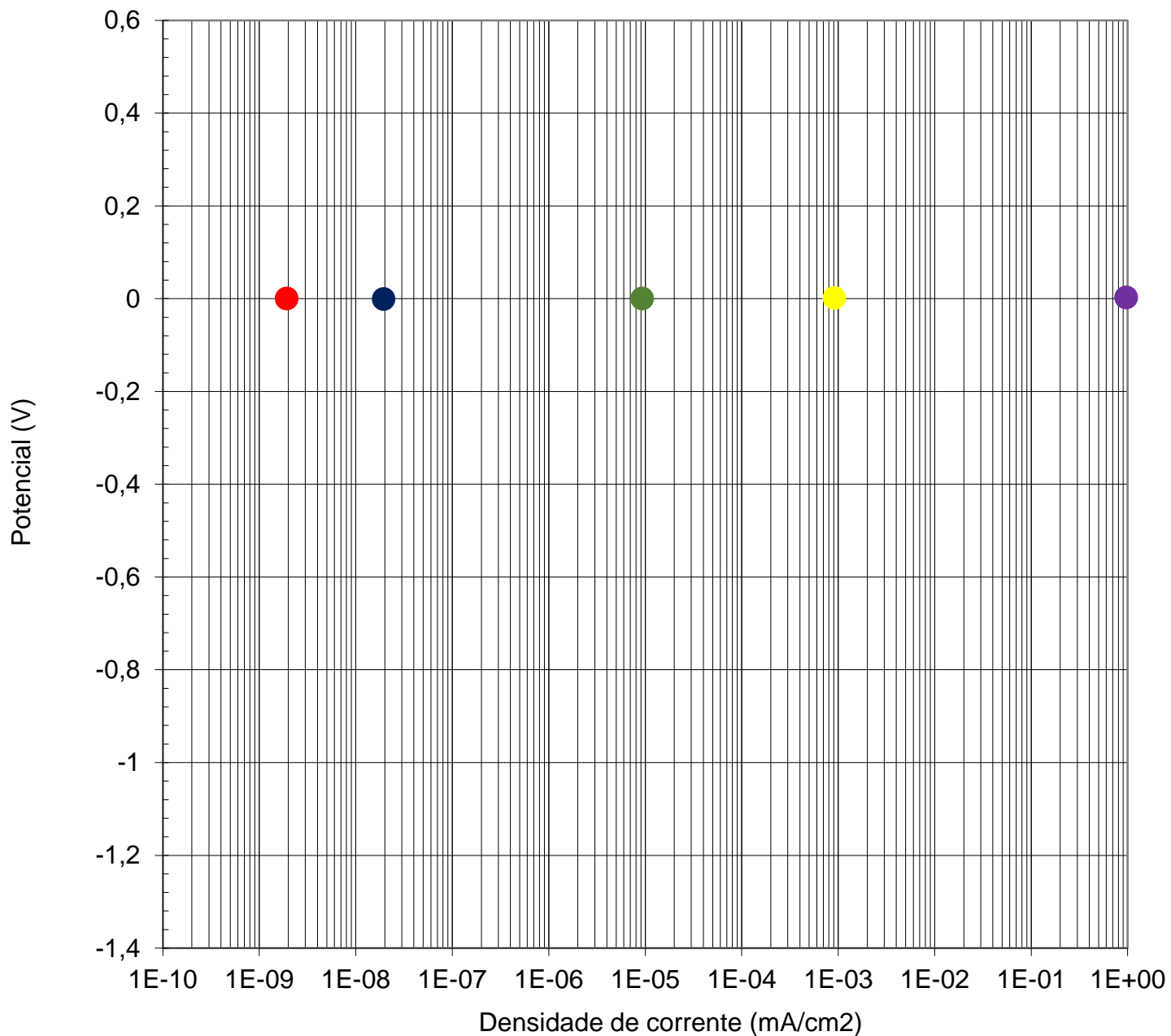
Pb

Hg

Sn

Au

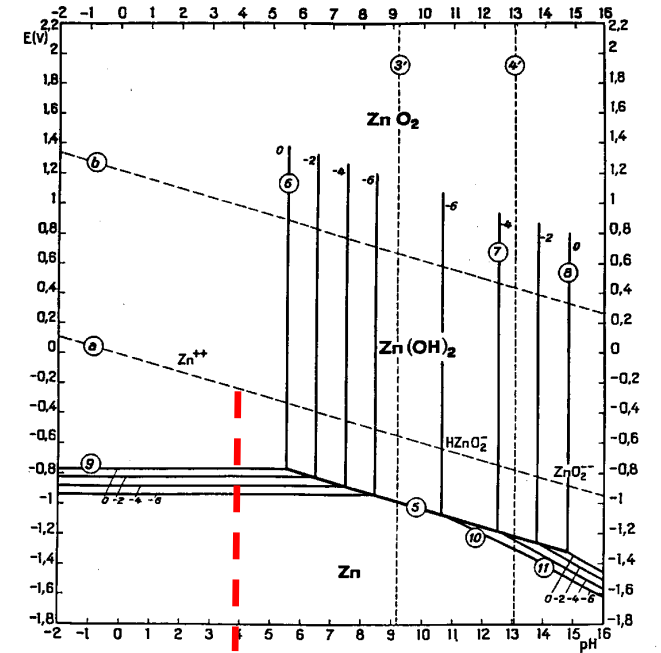
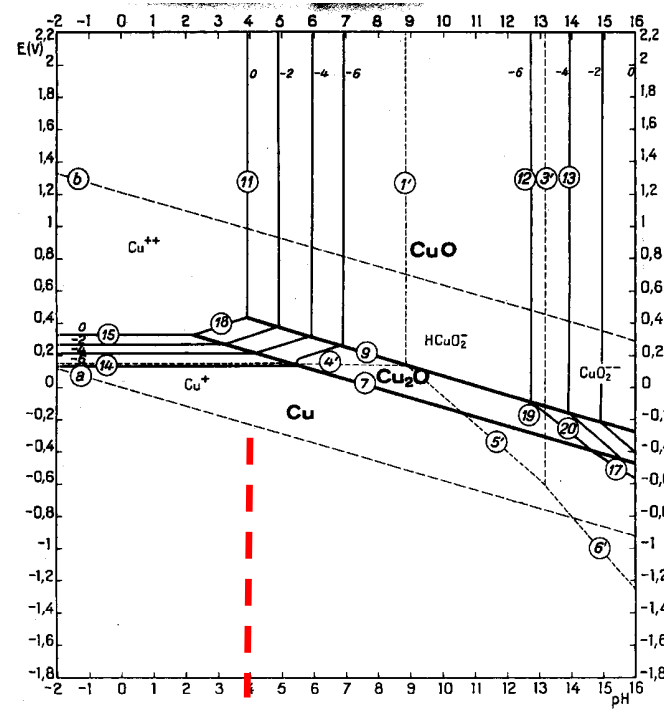
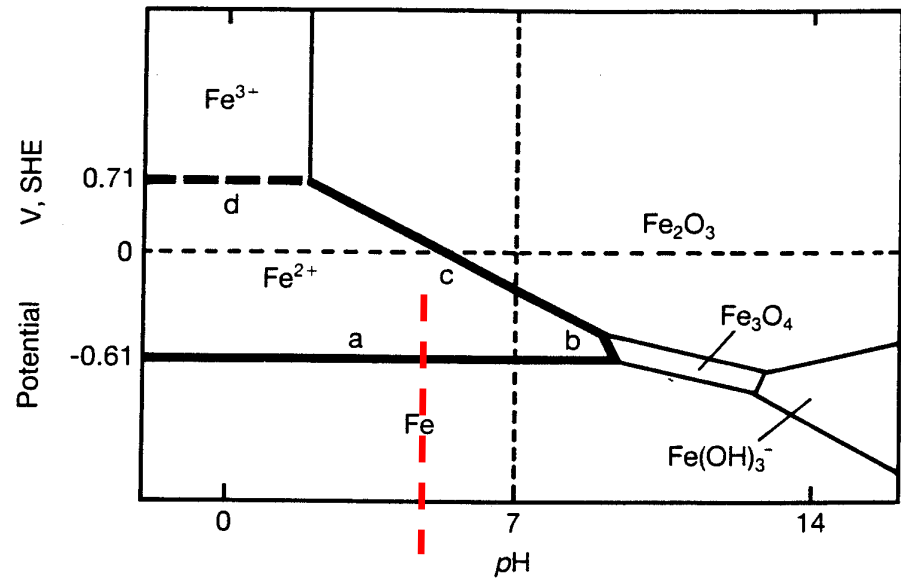
Pt



- 1 - Considere que a reação catódica de  $H_2$  tem densidade de corrente de troca sobre o Fe de  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , declive de Tafel 60 mV/década em eletrólito com  $\text{pH} = 4$ . Utilizando uma folha de papel semilogarítmica pede-se:
- (a) Esquematize a curva catódica do hidrogênio.
  - (b) Quanto vale a densidade de corrente para uma polarização de -10 mV? E para -200mV? (Leia os valores no gráfico.)
  - (c) Calcule os valores de  $i$  utilizando a Equação de Butler-Volmer e compare com as leituras do gráfico, determine os erros associados a cada uma das estimativas;
  - (d) Utilizando os diagramas de Pourbaix, discuta o efeito do potencial do hidrogênio sobre a corrosão de diferentes metais: Fe, Cu, Zn.

**PARA OS CÁLCULOS CONSIDERE  $T = 25^\circ \text{ C}$ ,  $R = 8,3147 \text{ J/mol.K}$  E QUE O FATOR DE SIMETRIA ( $\beta$ ) É IGUAL A 0,5.**

$$i = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)} \right\}$$



# Teoria do Eletrodo misto



# Eletrodo misto

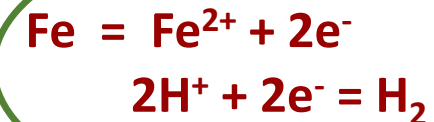
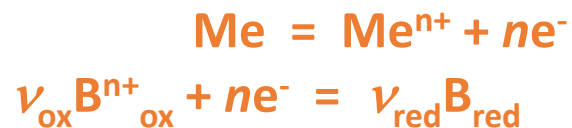
Metal + Eletrólito (com agente oxidante):

Duas ou mais reações podem ocorrer simultaneamente no mesmo potencial.

Tal situação é chamada de **ELETRODO MISTO**.



Reações parciais:  
as reações anódica e catódica são de naturezas distintas



**DEFINIÇÃO** – eletrodo que se encontra em contato com dois ou mais sistemas redox.

## Hipóteses

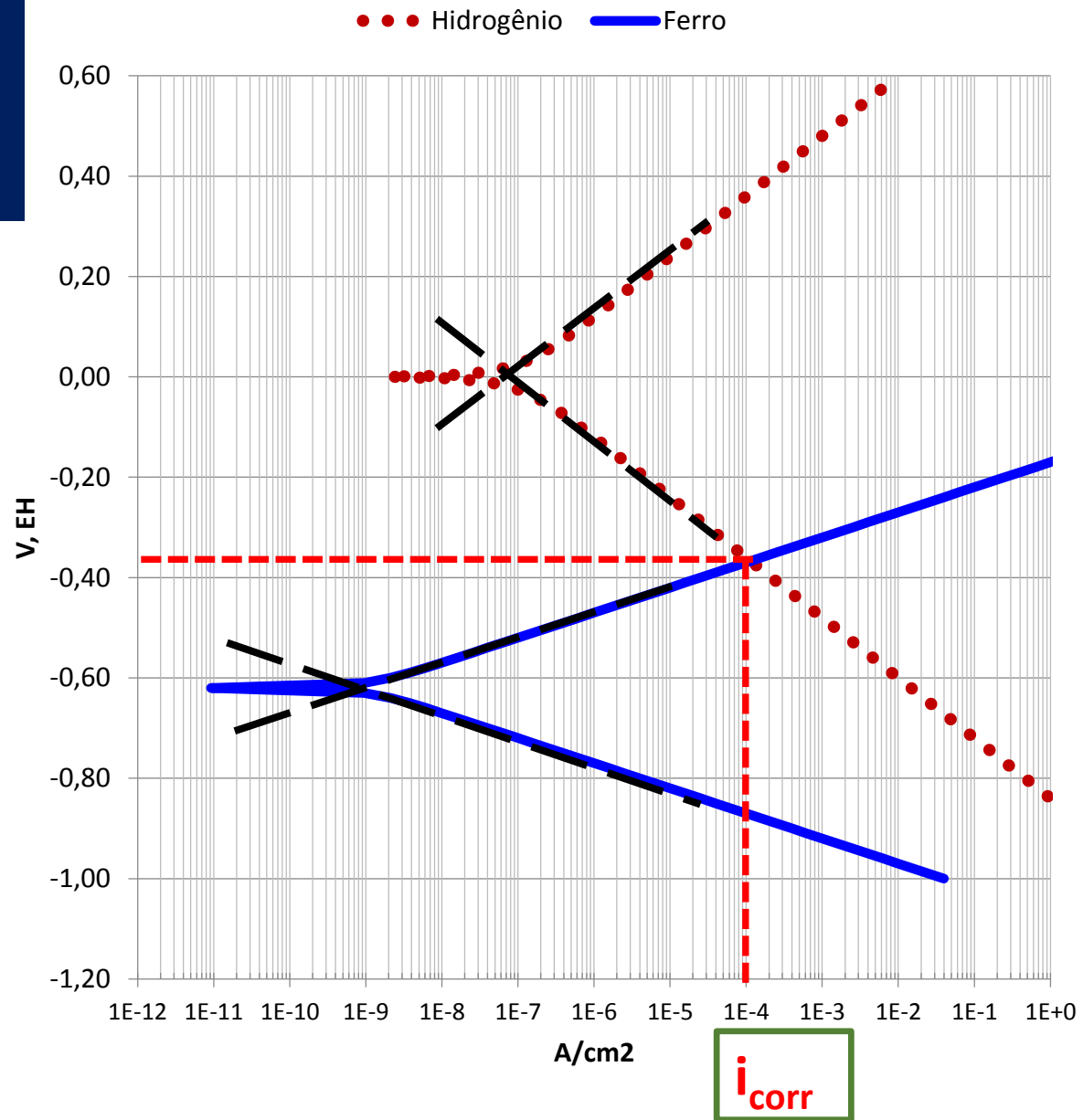
- ✓ Qualquer reação eletroquímica pode ser dividida em duas ou mais reações parciais de oxidação e de redução – **processo(s) anódico(s) e catódico(s) ocorre(m) em local(is) diferente(s)**;
- ✓ Não pode haver acúmulo líquido de cargas elétricas durante uma reação eletroquímica – **lei da conservação das cargas**;

Considerando **as cinéticas** de todas as reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo, o **único ponto onde a lei da conservação das cargas é satisfeita** é no **potencial de corrosão ou no POTENCIAL MISTO**.

**DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE  $E_{\text{corr}}$**  – corresponde ao ponto onde o somatório de todas as reações catódicas e anódicas se encontram

# Determinação de $E_{\text{corr}}$ e de $i_{\text{corr}}$ por extrapolação das retas de Tafel

$E_{\text{corr}}$

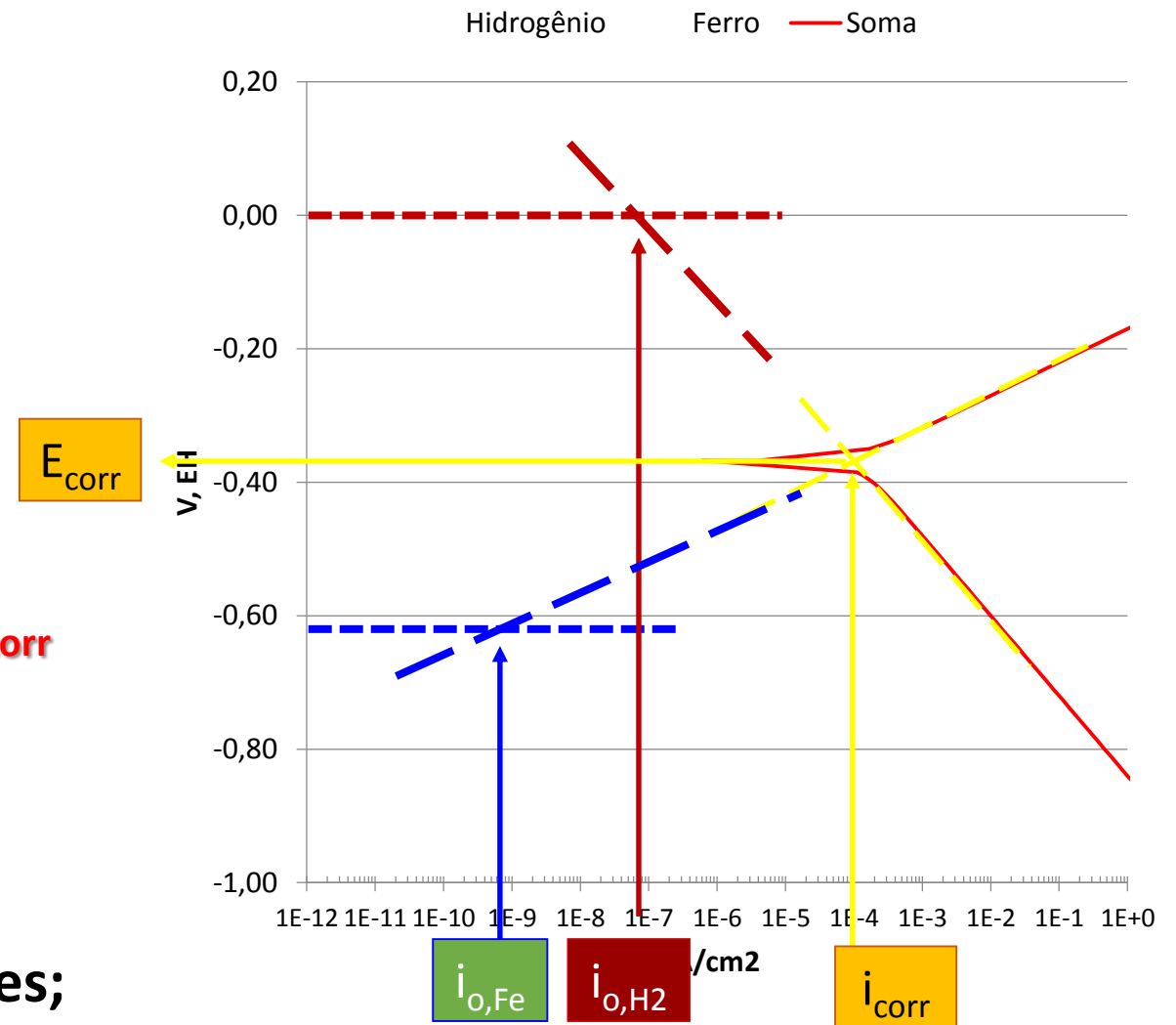


$i_{\text{corr}}$

Necessita conhecer os valores teóricos ( $E_{\text{eq}}$ ,  $i_0$  e coeficientes de Tafel) das reações individuais – **nem sempre disponíveis!**

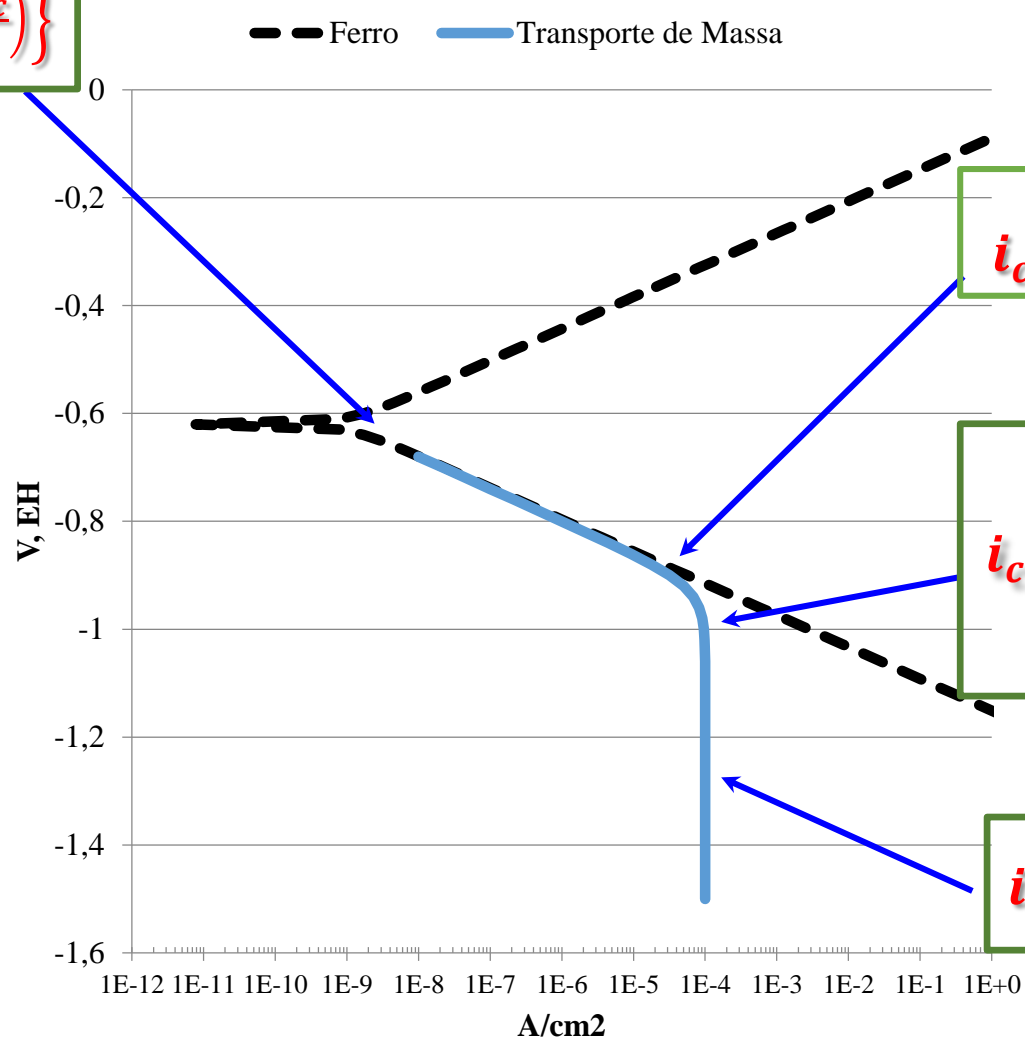
# Método de Extrapolação de Altos Potenciais

- ✓ **Processo controlado por ativação** - extrapolação da região linear das curvas de polarização experimentais:
  - ✓  $\pm 30$  mV acima da mudança de sinal da corrente;
  - ✓ região linear deve se estender por no mínimo uma década logarítmica.
- ✓ Cruzamento entre as duas retas determina  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ ;
- ✓ A extrapolação das retas até o potencial de equilíbrio da reação catódica ( $H^+/H_2$ ) e da anódica ( $Fe^{2+}/Fe$ ) determina o  $i_0$  destas reações;



# Relembrando as diferentes regiões de uma curva de polarização

$$i_{cat} = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta_c}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta zF\eta_c}{RT}\right)} \right\}$$

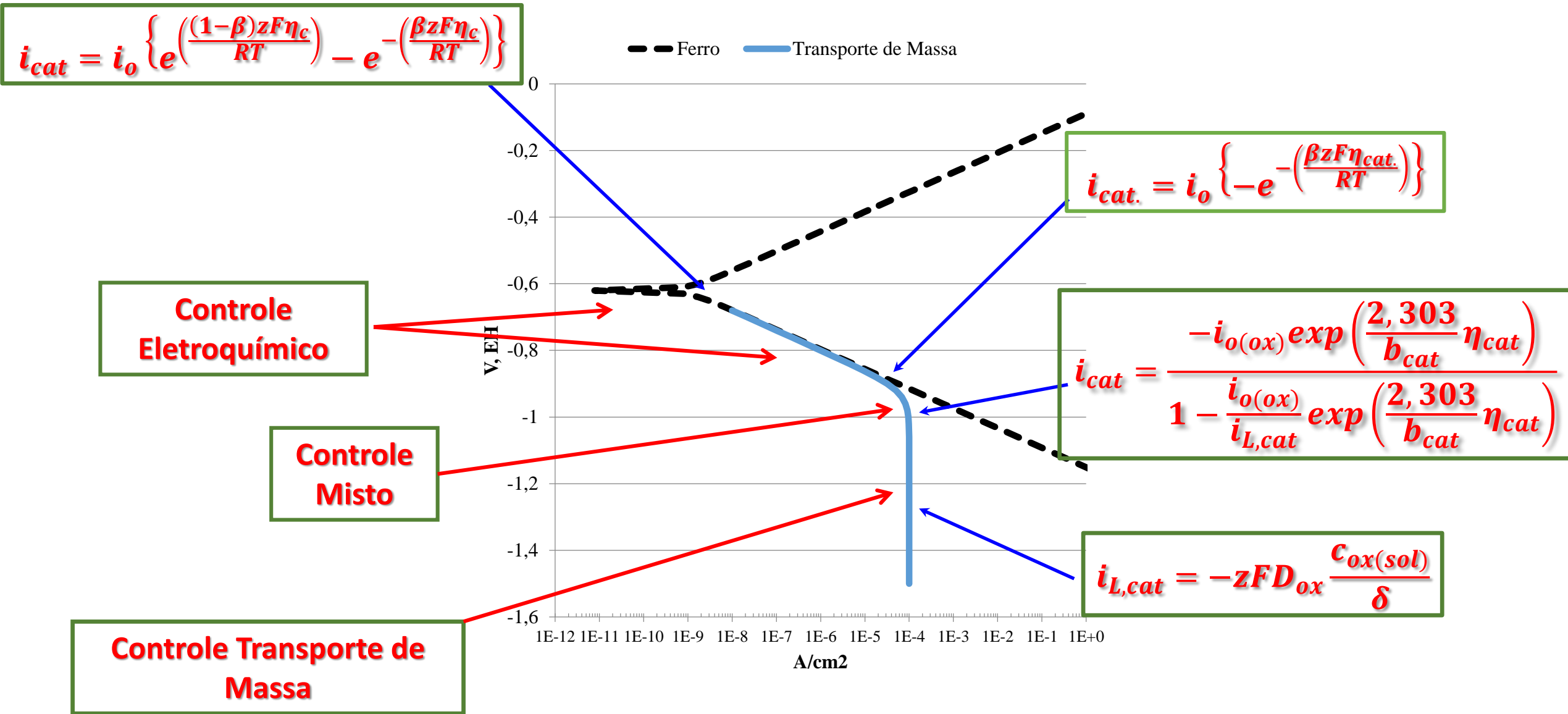


$$i_{cat.} = i_o \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}\right)} \right\}$$

$$i_{cat} = \frac{-i_{o(ox)} \exp\left(\frac{2,303}{b_{cat}} \eta_{cat}\right)}{1 - \frac{i_{o(ox)}}{i_{L,cat}} \exp\left(\frac{2,303}{b_{cat}} \eta_{cat}\right)}$$

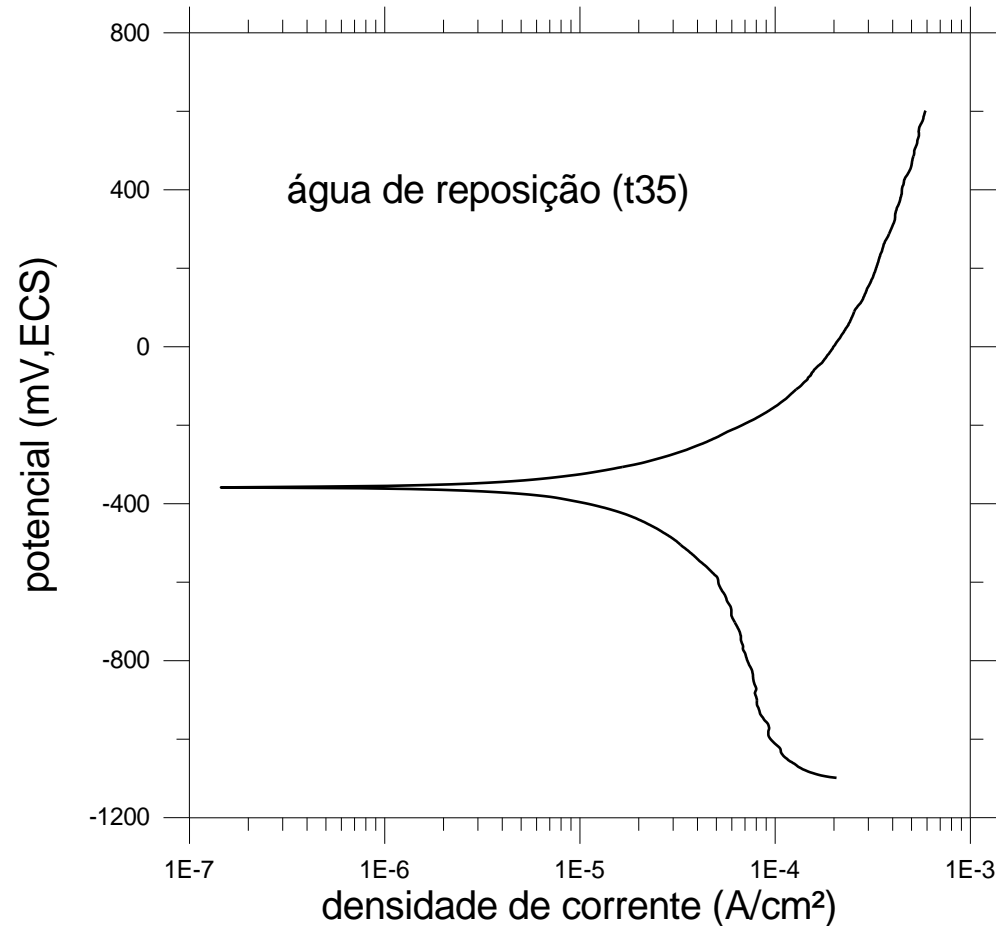
$$i_{L,cat} = -zFD_{ox} \frac{c_{ox(sol)}}{\delta}$$

# Relembrando as diferentes regiões de uma curva de polarização



# Curvas de polarização experimentais: ELETRODO MISTO (!)

- ✓ Controle por transferência de carga
- ✓ Controle por transferência de massa: difusão
  - *densidade de corrente limite:  $i_L$*



*Este resultado foi obtido por Wilson Barreto, em seu trabalho de Mestrado (1997). Trata-se de aço carbono, utilizado em tubos para trocadores de calor de água de refrigeração da Petrobrás, em água de reposição (água proveniente do próprio sistema de refrigeração utilizado pela Petrobrás). Nota-se no trecho catódico a densidade de corrente limite do oxigênio e no trecho anódico a formação de densidade de corrente limite após um trecho de dissolução ativa.*

# Curvas de polarização experimentais: ELETRODO MISTO (!)

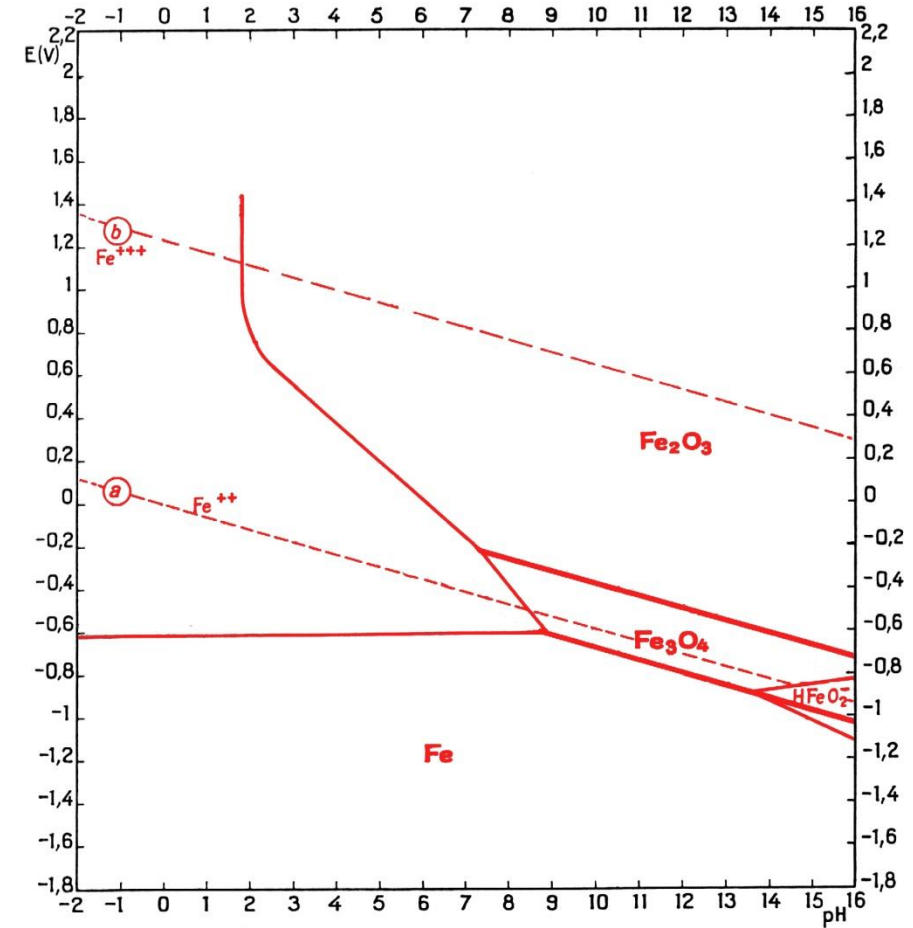
✓ Espécies presentes: Fe (eletrodo), O<sub>2</sub> (solução aerada), H<sup>+</sup> (dissociação da água).

Supondo pH = 7, os valores de  $E_{eq.}$  são aproximadamente:

Fe:  $-0,62_{EH}$  ;  $-0,87_{ECS}$

H<sub>2</sub>:  $-0,41_{EH}$  ;  $-0,66_{ECS}$

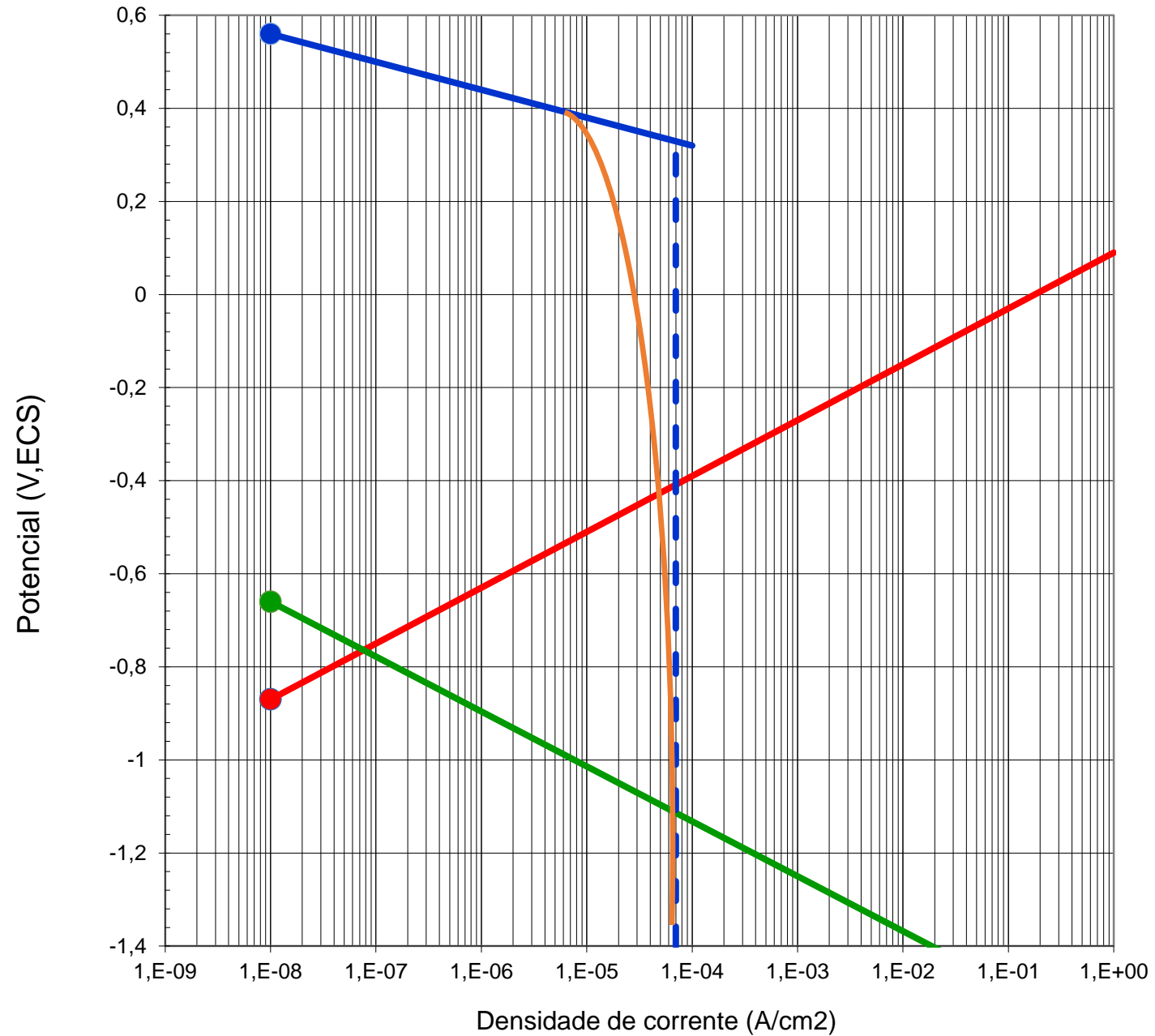
O<sub>2</sub>:  $+0,81_{EH}$  ;  $+0,56_{ECS}$



Colaboração dos Engs. Andreza  
Sommerauer Franchim e Luiz Iama Pereira  
Filho – Formandos 2003



# As curvas de polarização individuais



Fe:  $-0,87_{ECS}$   
H<sub>2</sub>:  $-0,66_{ECS}$   
O<sub>2</sub>:  $+0,56_{ECS}$

# A CURVA CATÓDICA RESULTANTE

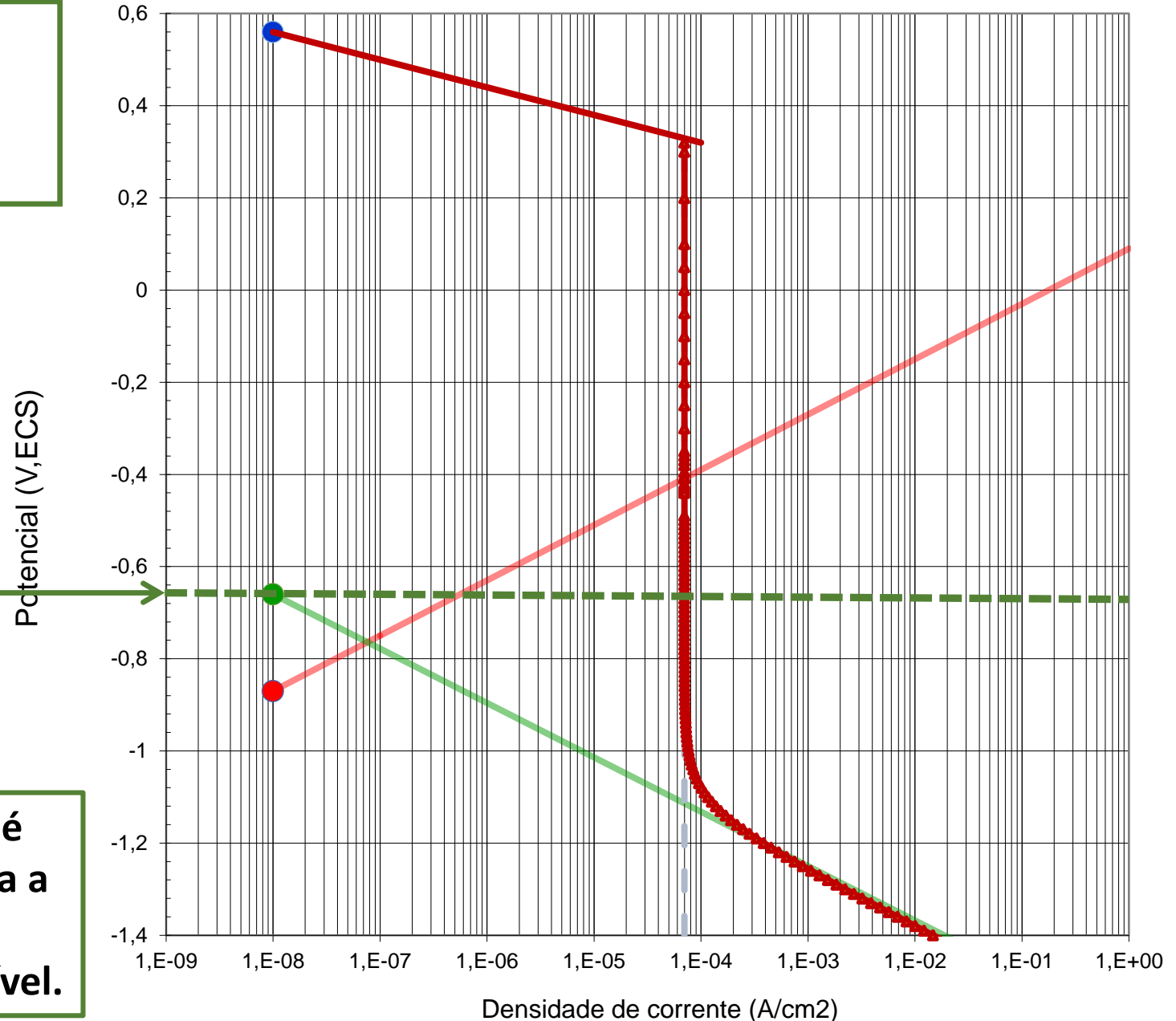
Fe:  $-0,87_{ECS}$

H<sub>2</sub>:  $-0,66_{ECS}$

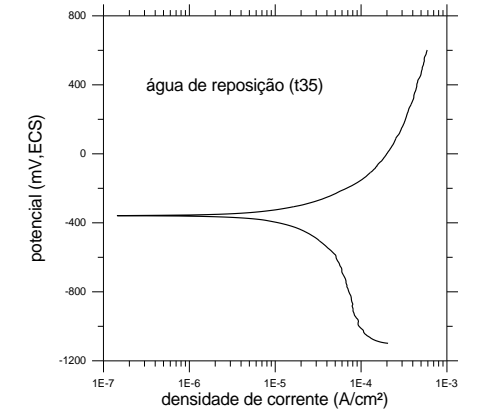
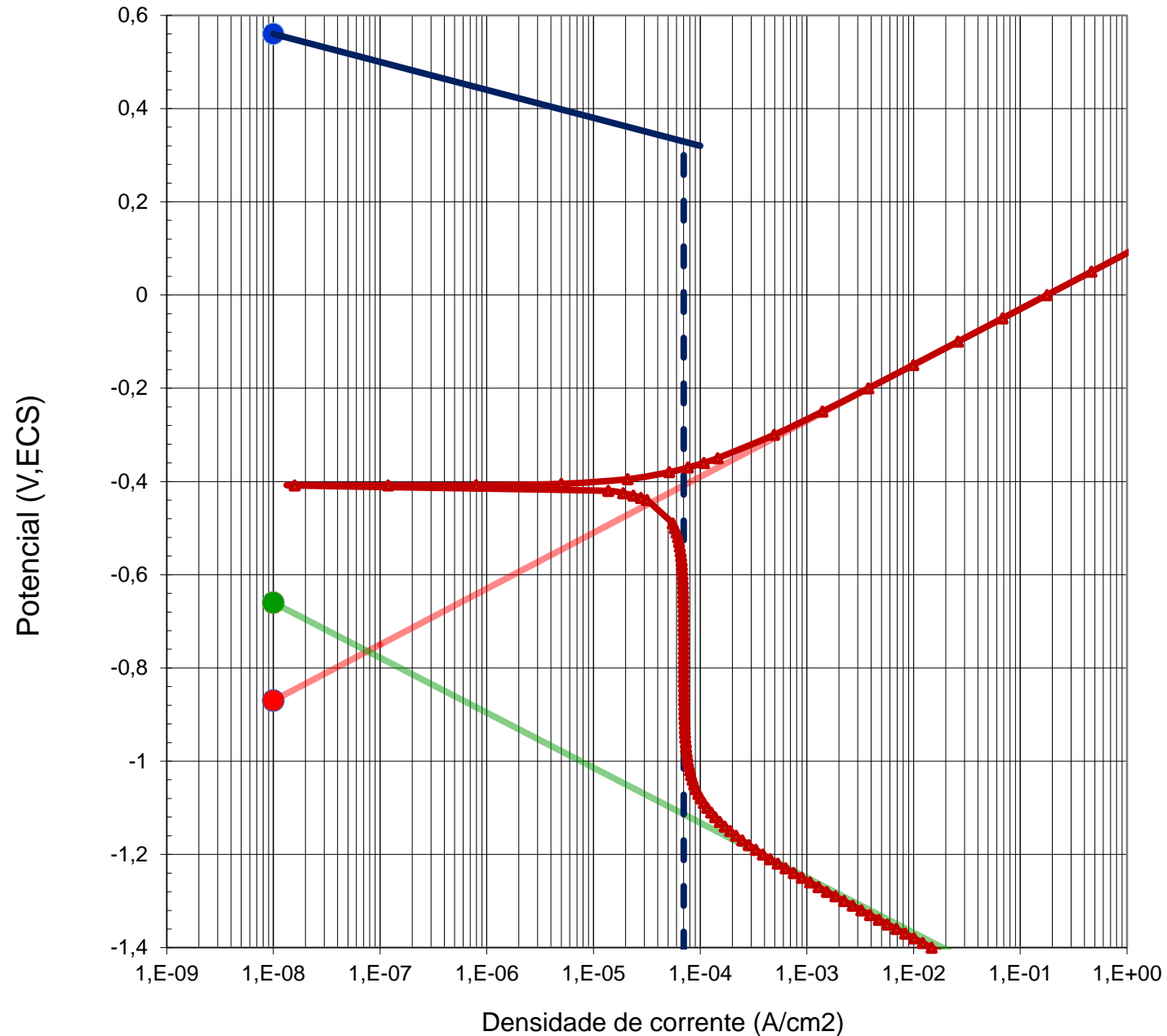
O<sub>2</sub>:  $+0,56_{ECS}$

**IMPORTANTE** – a contribuição da reação de redução do hidrogênio para a corrente total tem início a partir de  $-0,66$  V (ECS) –  $E_{eq}$  do par H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>.

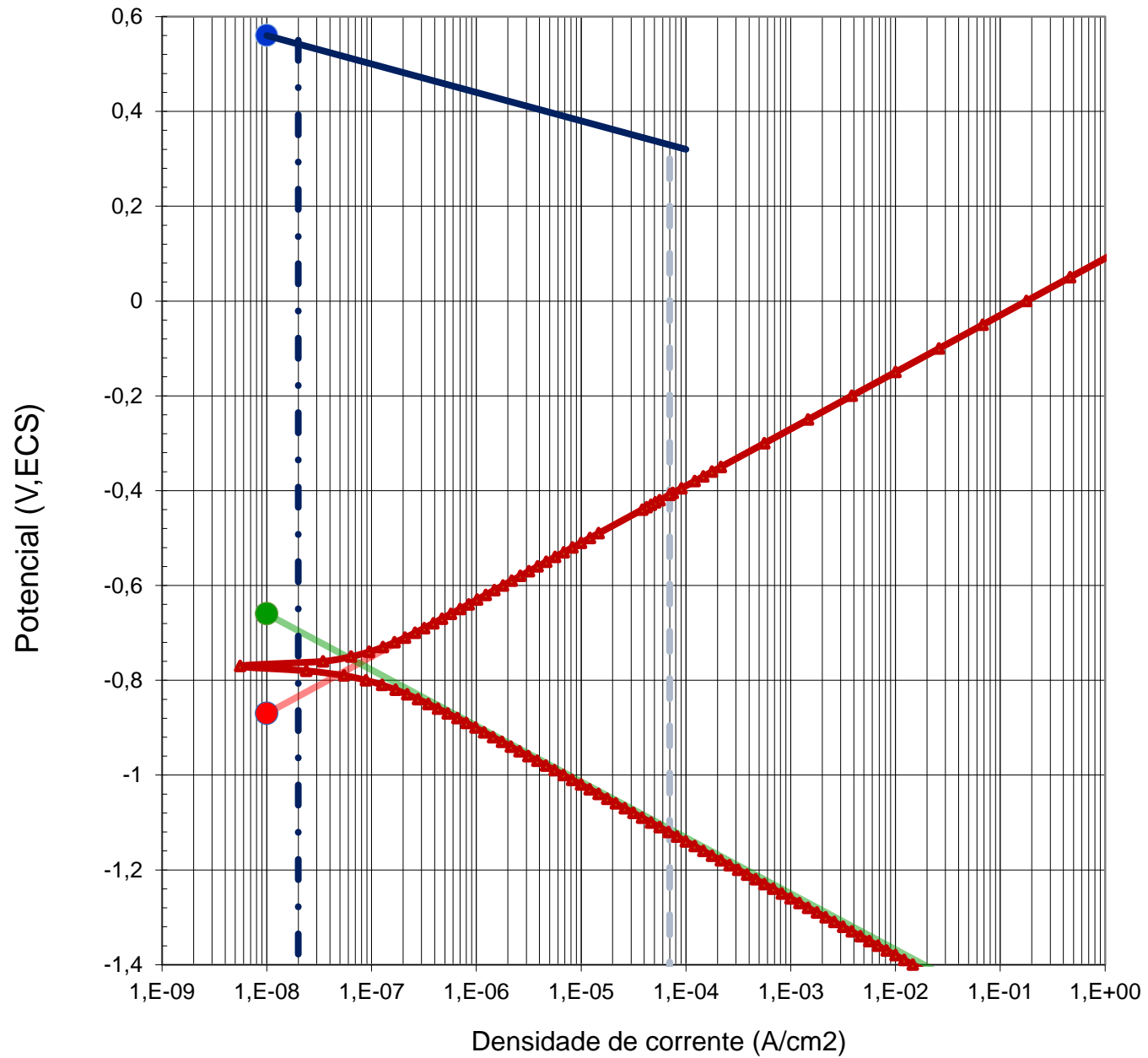
No início do processo a contribuição é muito pequena e, portanto, não afeta a resultante catódica. Apenas um processo anódico é possível.



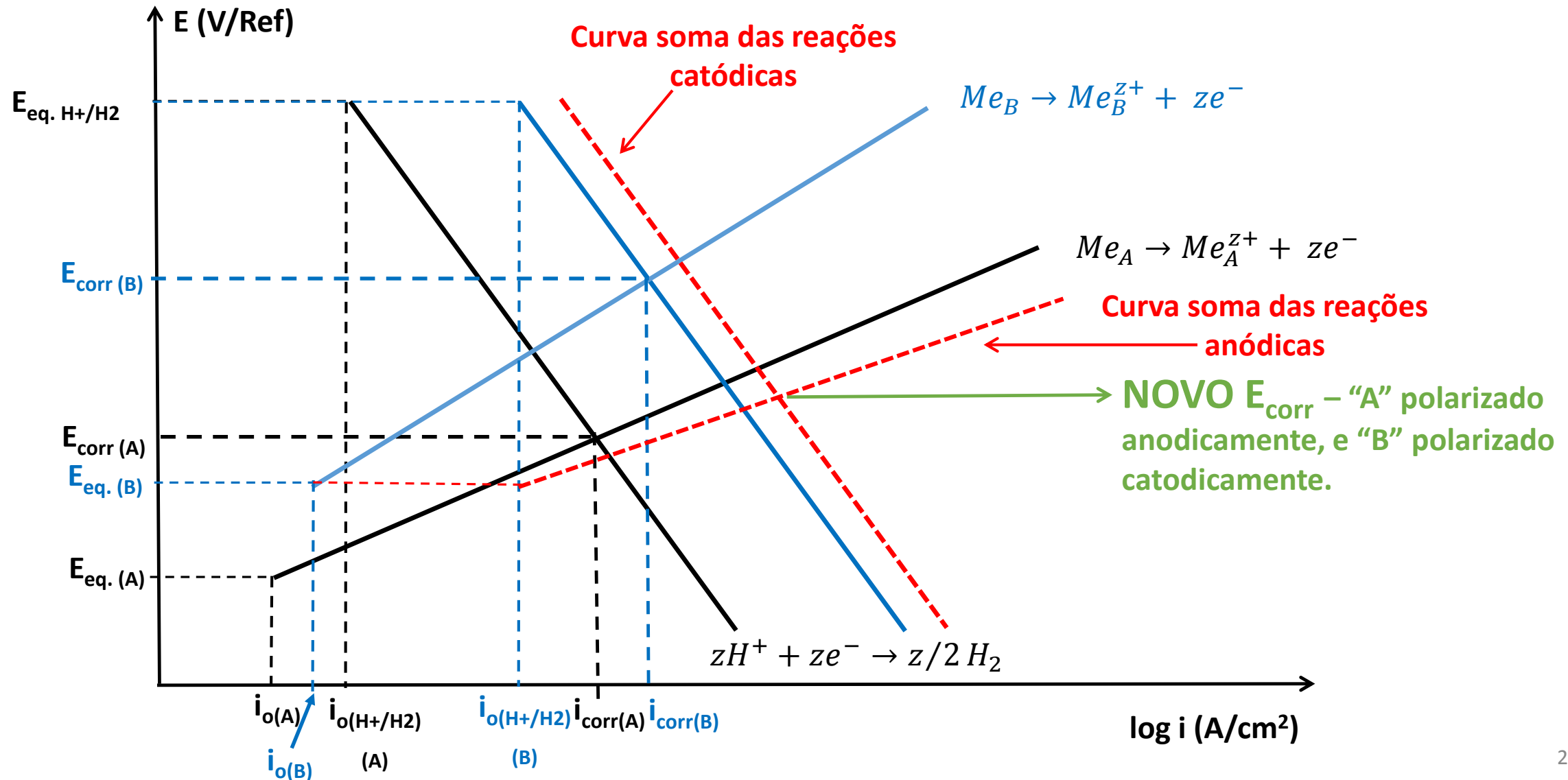
# A CURVA DE POLARIZAÇÃO EXPERIMENTAL



# E SE A SOLUÇÃO FOR DESAERADA?



# Potencial misto quando se tem mais de uma reação anódica e catódica



**ELETRODO MISTO -**

**INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE  
CORRENTE DE TROCA SOBRE A  
VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE  
CORROSÃO**

# Equação de Butler-Volmer

$$i = i_o \left\{ e^{\left( \frac{(1-\beta)zF\eta}{RT} \right)} - e^{-\left( \frac{\beta zF\eta}{RT} \right)} \right\}$$

- ✓ Densidade de corrente é dependente tanto da sobretensão ( $\eta$ ) como da densidade de corrente de troca ( $i_o$ ).

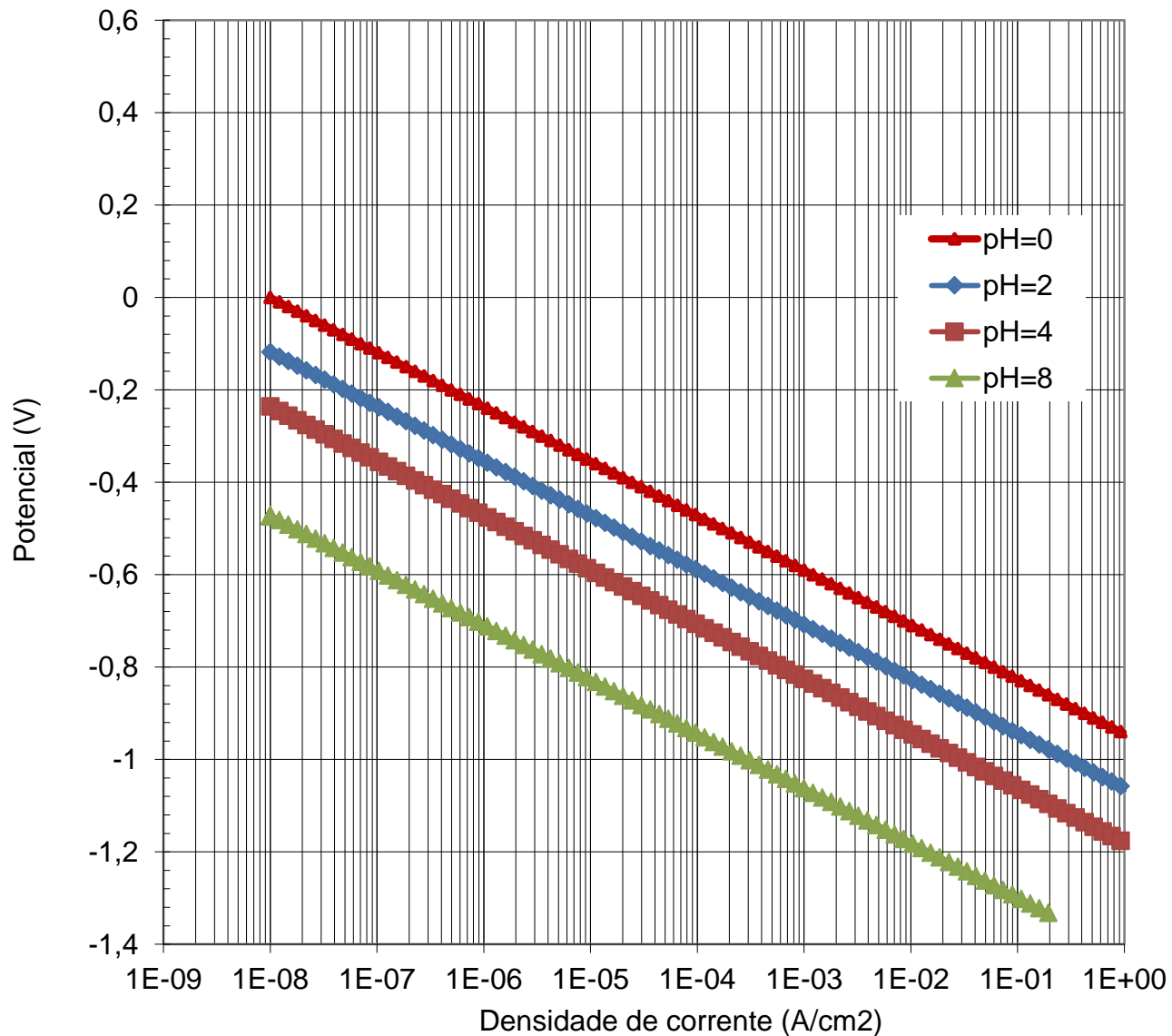
## Densidade de corrente de troca

$$i_{o,an.} = k_a \cdot c_{red(eq.)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{zRT}\right)$$

$$i_{o,cat.} = k_c \cdot c_{ox(eq.)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{zRT}\right)$$

- ✓ Depende da altura da barreira de ativação ( $\Delta G^*$ );
- ✓ Varia com a **concentração** das espécies em solução;
- ✓ Possui dependência com a **temperatura**;
- ✓ Para a **reação de redução do hidrogênio** varia também fortemente de acordo com o **metal sobre o qual a reação ocorre**.

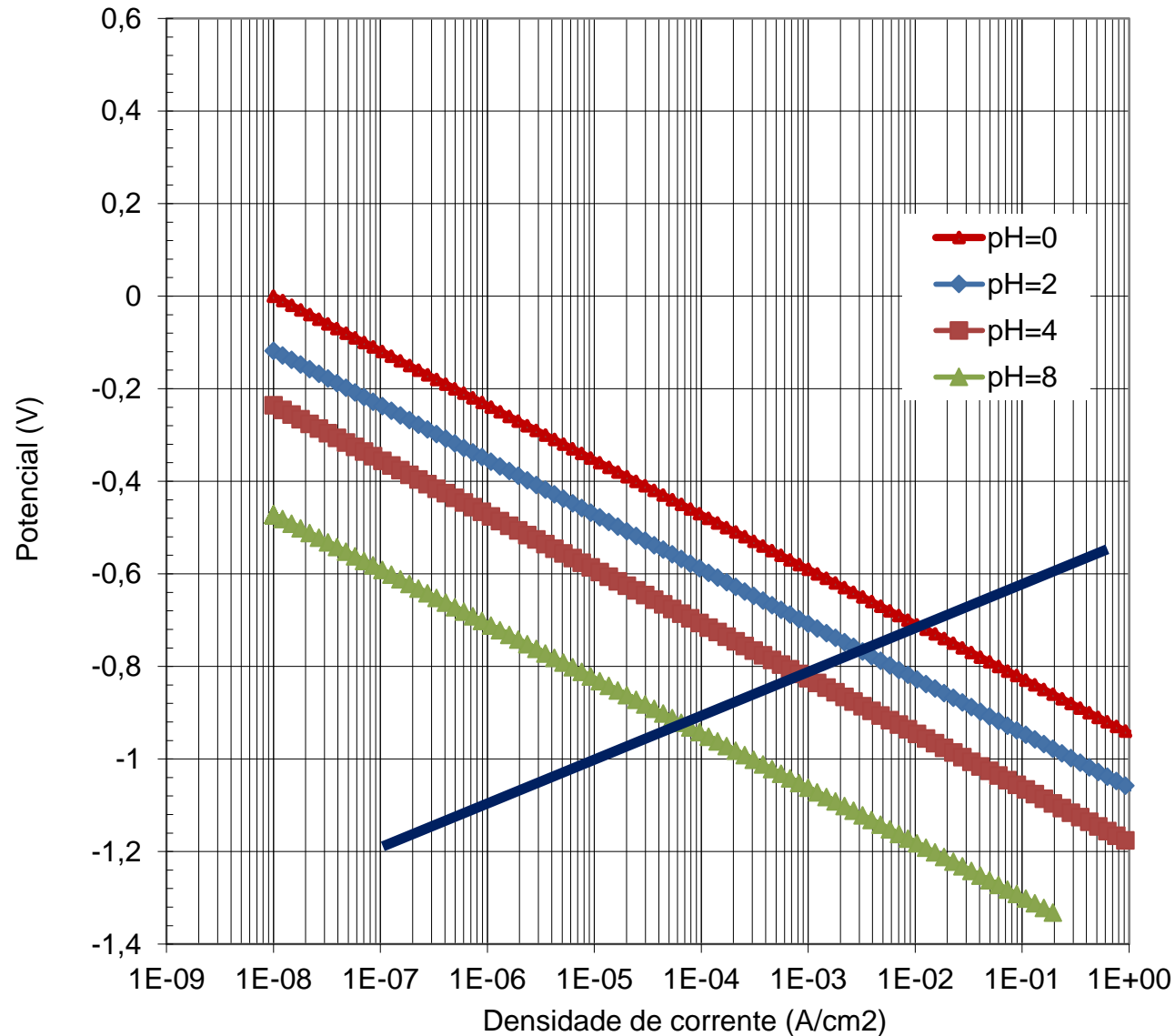
# Efeito do pH sobre o $E_{eq}$ da reação de $H^+$



$$E_{eq.} = -0,059 \text{ pH}$$



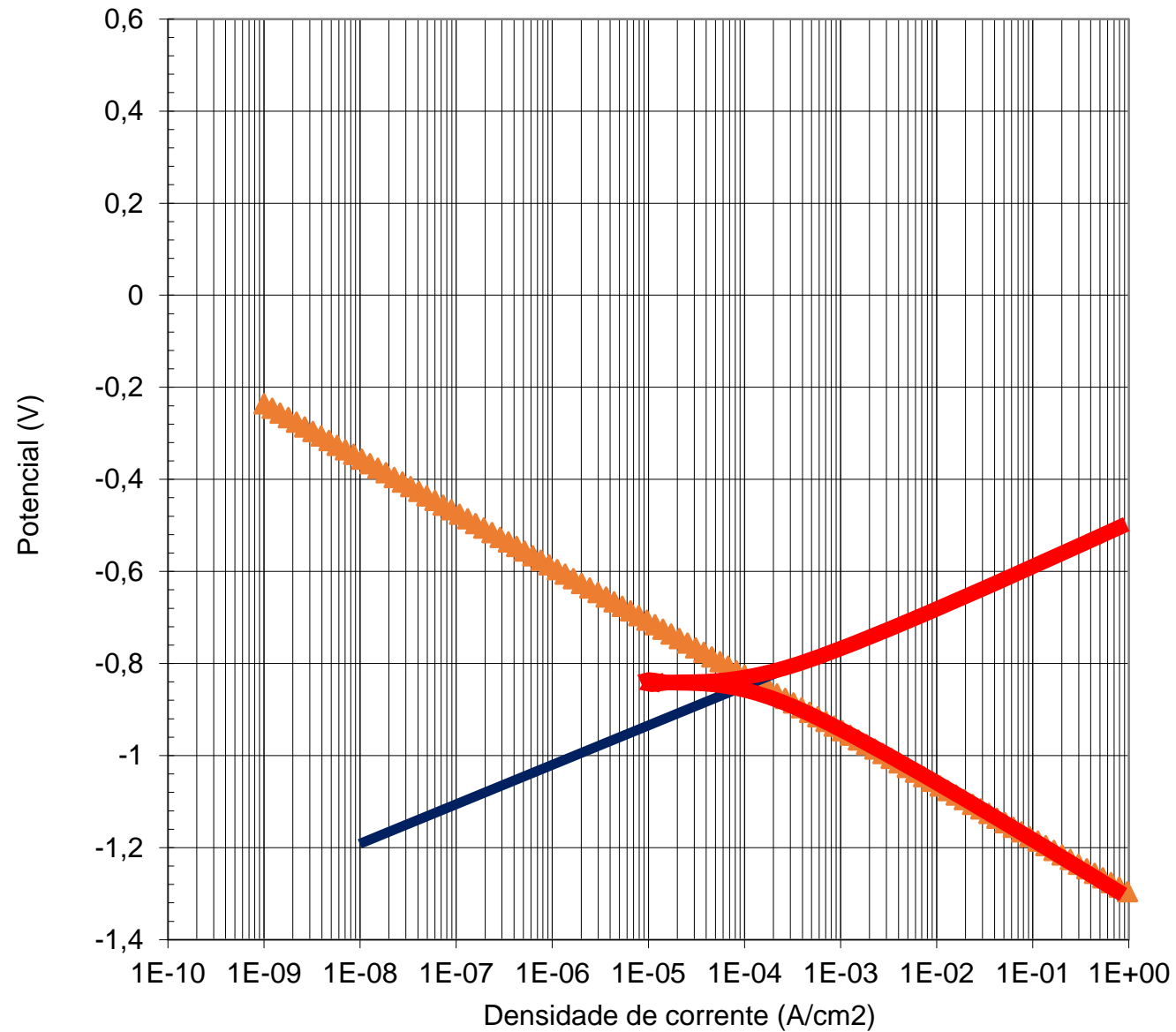
# Efeito do pH sobre o $E_{\text{corr}}$ e $i_{\text{corr}}$ de um Metal



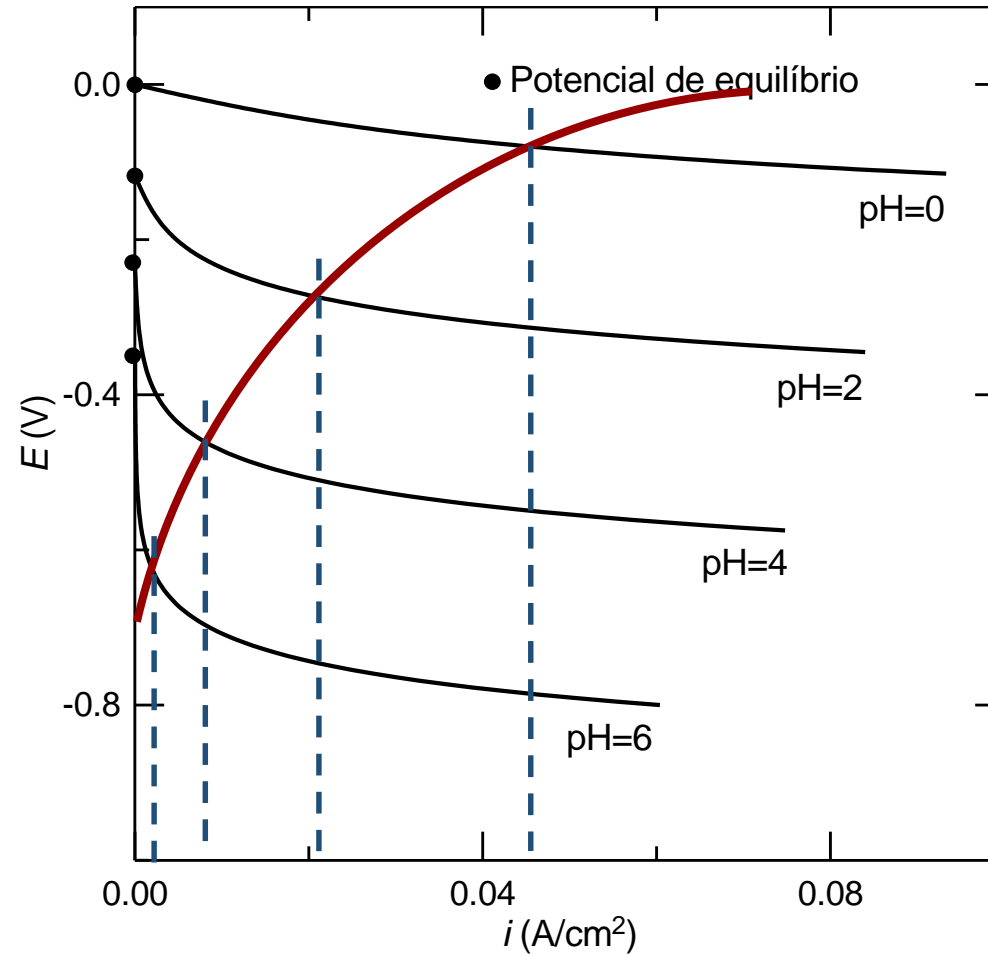
$$E_{\text{eq.}} = -0,059 \text{ pH}$$

$\uparrow$  pH  $\rightarrow$   $\downarrow$   $E_{\text{corr}}$ ,  $\downarrow$   $i_{\text{corr}}$

# Efeito do pH sobre o $E_{corr}$ e $i_{corr}$ - Curva de polarização experimental



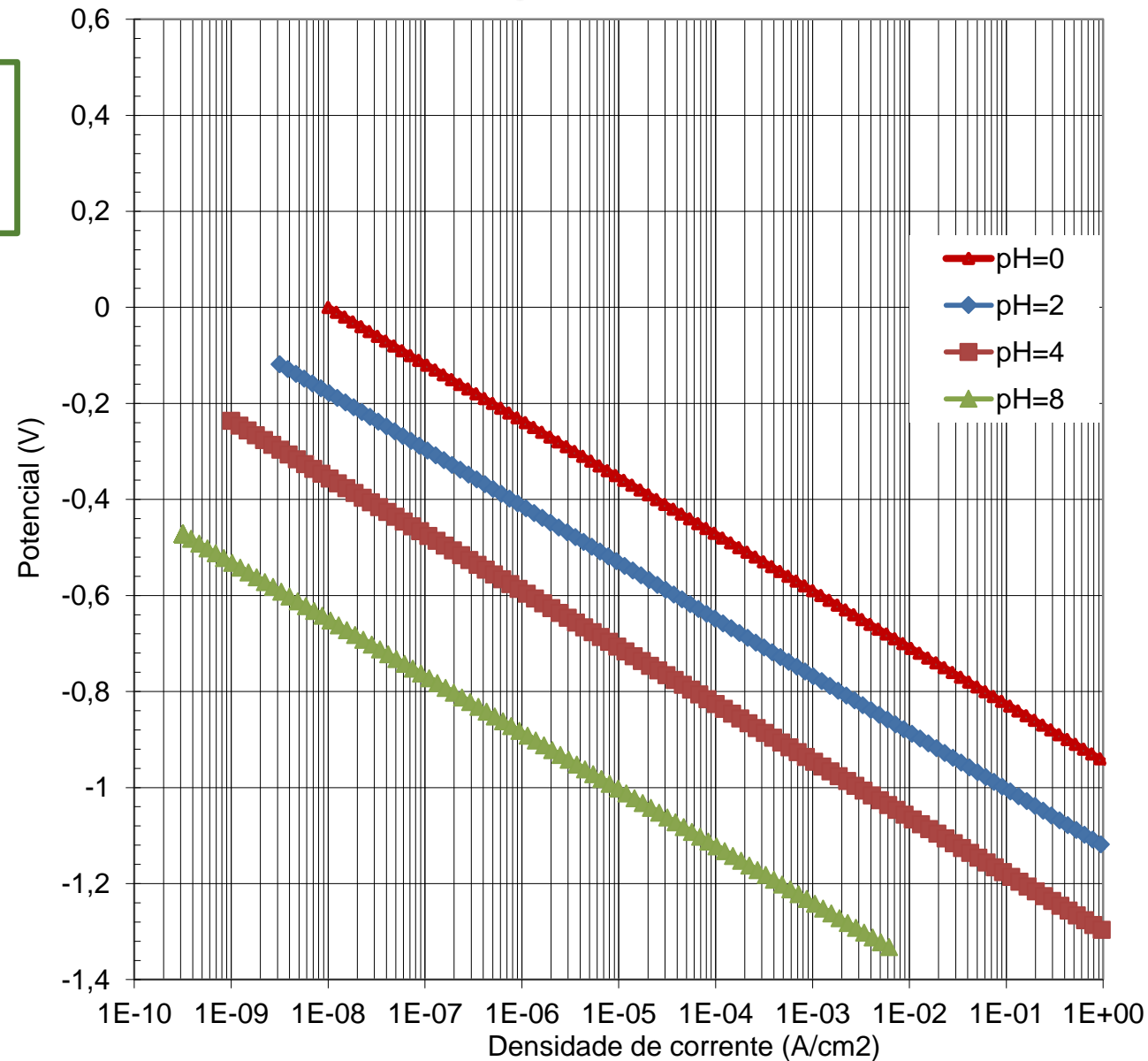
# Efeito do pH sobre o $E_{\text{corr}}$ e $i_{\text{corr}}$ de um Metal – escala decimal



# Efeito do pH sobre o $E_{eq}$ e $i_0$

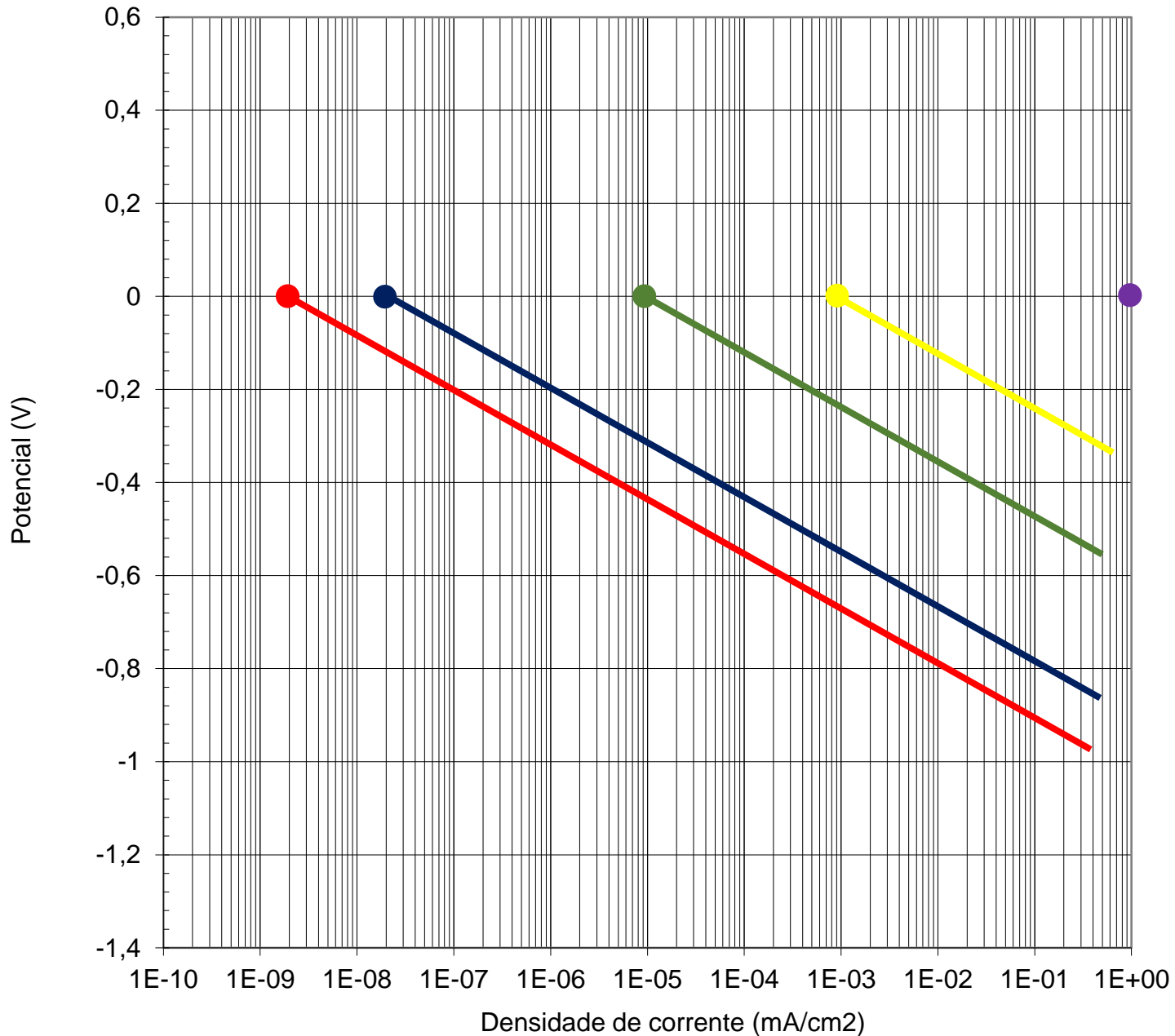
$$i_{o,cat.} = k_c \cdot c_{H^+(eq.)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{zRT}\right)$$

$$\frac{i_o}{i'_o} = \left(\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}}\right)^\beta$$



# Efeito do tipo de metal sobre o $i_0$ da reação de $H^+$

**Pb**  
**Hg**  
**Sn**  
**Au**  
**Pt**



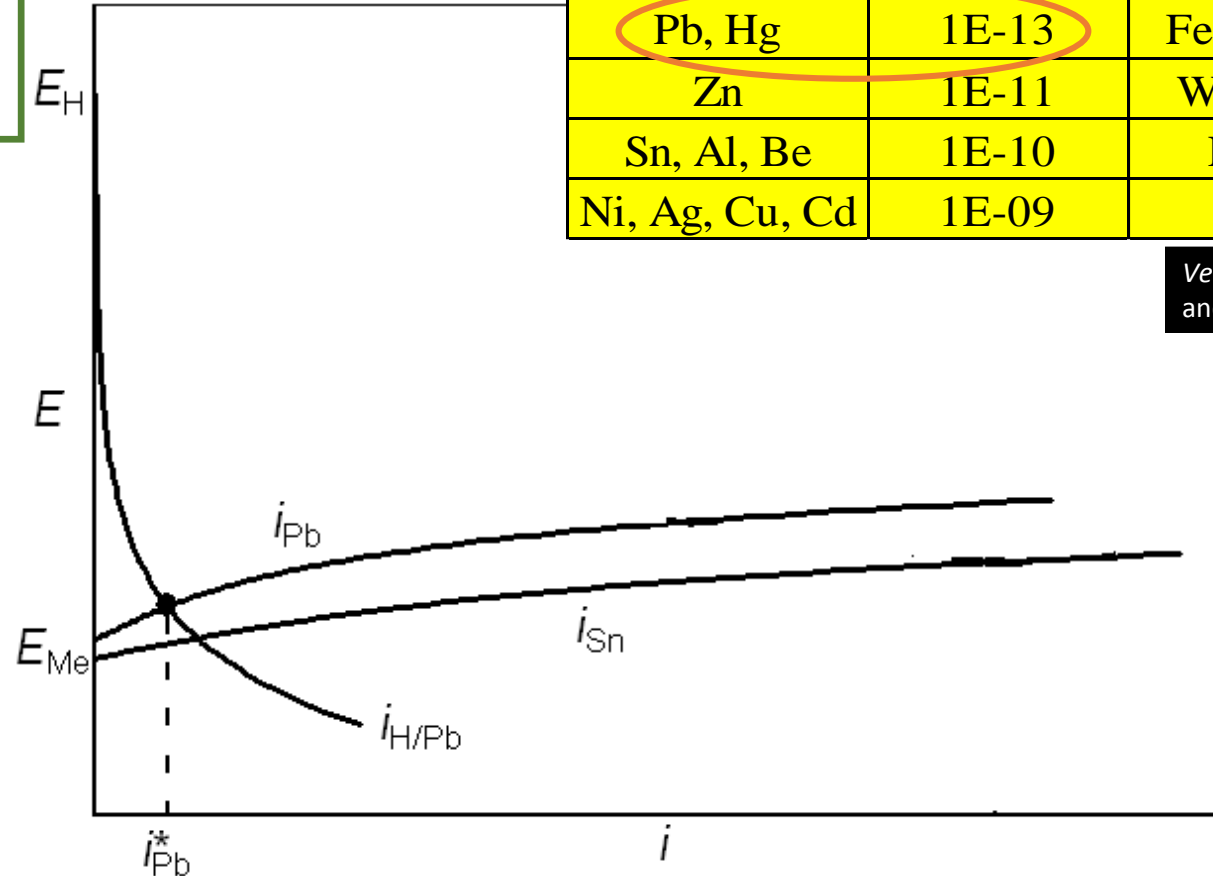
# Efeito do tipo de metal sobre o $i_0$ da reação de $H^+$

**Corrosão do Pb e Sn em solução ácida.**

Os dois metais possuem potencial de equilíbrio e curvas de polarização anódica semelhantes.

Valores da densidade de corrente de troca  $i_0$  da reação de redução de hidrogênio para  $pH = 0$ . Ref. (WEST, J.M. *Electrodeposition and corrosion processes*. 2nd. edition. Van Nostrand Reinhold, London, 1970. p. 56.)

Metal	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	Metal	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
Pb, Hg	1E-13	Fe, Au, Mo	1E-06
Zn	1E-11	W, Co, Ta	1E-05
Sn, Al, Be	1E-10	Pd, Rh	1E-04
Ni, Ag, Cu, Cd	1E-09	Pt	1E-02



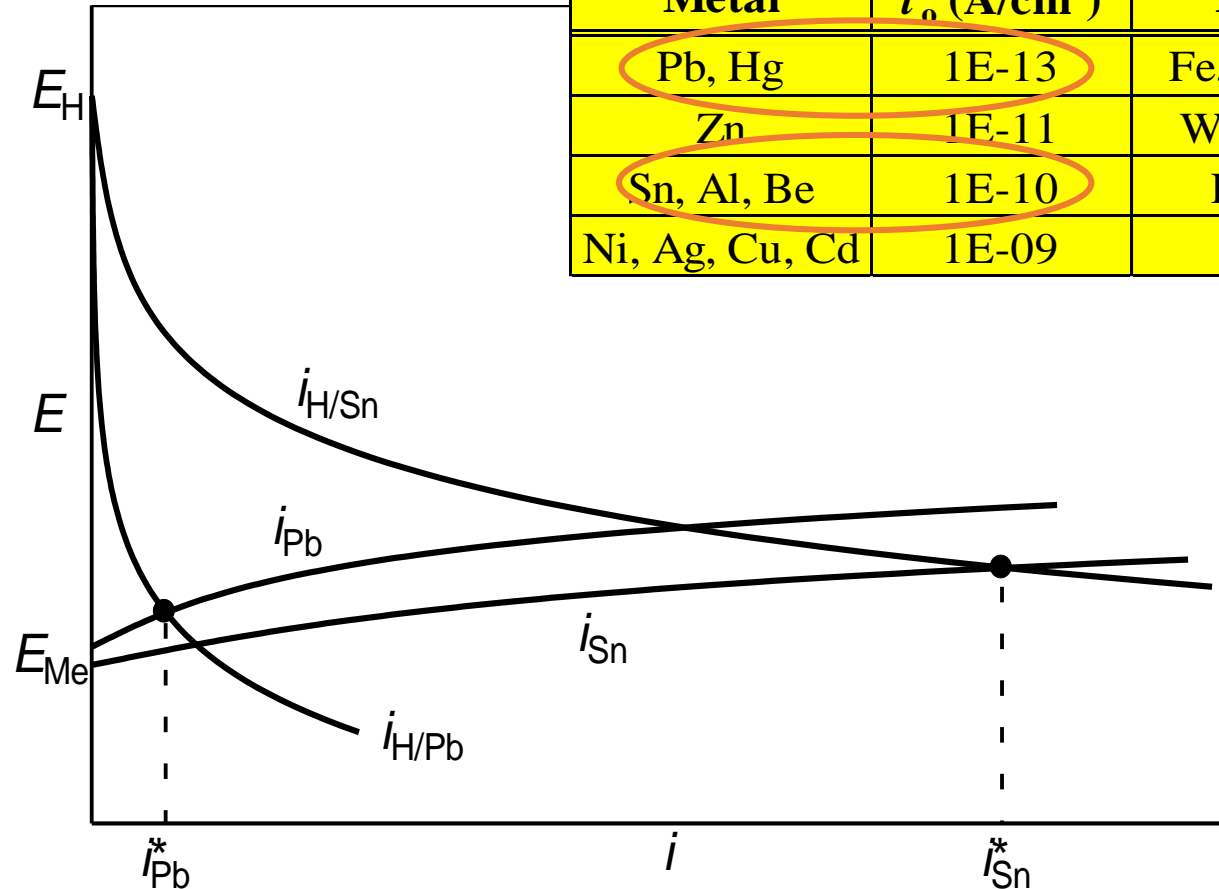
Ver tb em WEST, J.M. *Basic Corrosion and Oxidation*. p. 82 e 91.

# Efeito do tipo de metal sobre o $i_0$ da reação de $H^+$

Valores da densidade de corrente de troca  $i_0$  da reação de redução de hidrogênio para  $pH = 0$ . Ref. (WEST, J.M. *Electrodeposition and corrosion processes*. 2nd. edition. Van Nostrand Reinhold, London, 1970. p. 56.)

Metal	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	Metal	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
Pb, Hg	1E-13	Fe, Au, Mo	1E-06
Zn	1E-11	W, Co, Ta	1E-05
Sn, Al, Be	1E-10	Pd, Rh	1E-04
Ni, Ag, Cu, Cd	1E-09	Pt	1E-02

O menor valor de  $i_0$  da reação de redução do  $H^+$  sobre Pb provoca **uma maior polarização** da curva catódica e, conseqüentemente, **uma menor taxa de corrosão**.



# Efeito do tipo de metal sobre o $i_0$ da reação de $H^+$ (pH=0)

$$E_{eq(Zn^{2+}/Zn)}^0 = -0,76 V(EPH)$$

$$i_{0(Zn^{2+}/Zn)} \cong 10^{-7} A/cm^2$$

$$b_{a(Zn)} = 0,03 V/década$$

$$i_{0(H^+/H_2-sobre\ o\ Zn)} \cong 10^{-10} A/cm^2$$

$$b_c \cong -120 mV/década$$

Apesar de mais nobre o Fe  
corrói mais rápido que o Zn em  
meio ácido

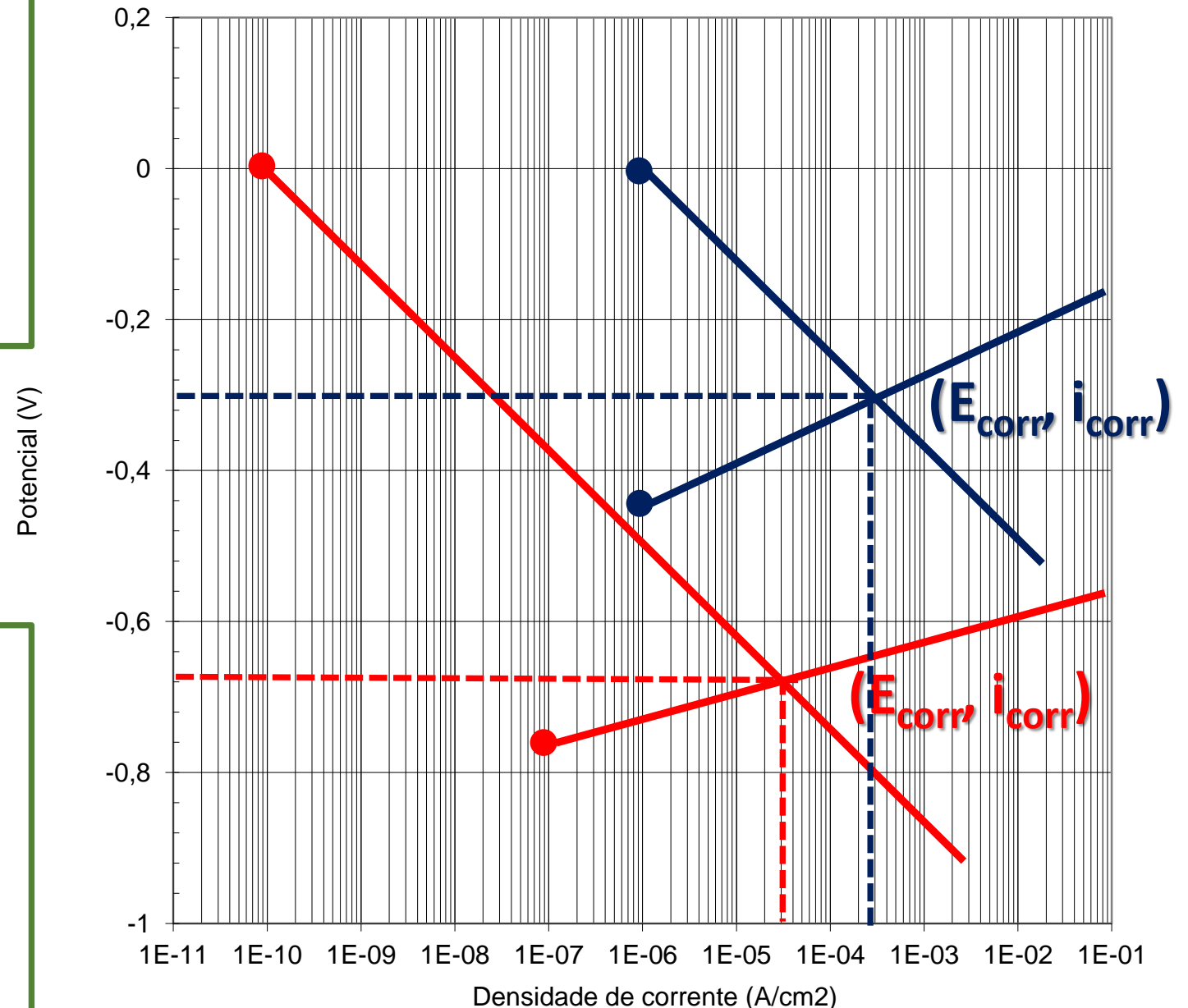
$$E_{eq(Fe^{2+}/Fe)}^0 = -0,44 V(EPH)$$

$$i_{0(Fe^{2+}/Fe)} \cong 10^{-6} A/cm^2$$

$$b_{a(Fe)} = 0,05 V/década$$

$$i_{0(H^+/H_2-sobre\ o\ Fe)} \cong 10^{-6} A/cm^2$$

$$b_c \cong -120 mV/década$$



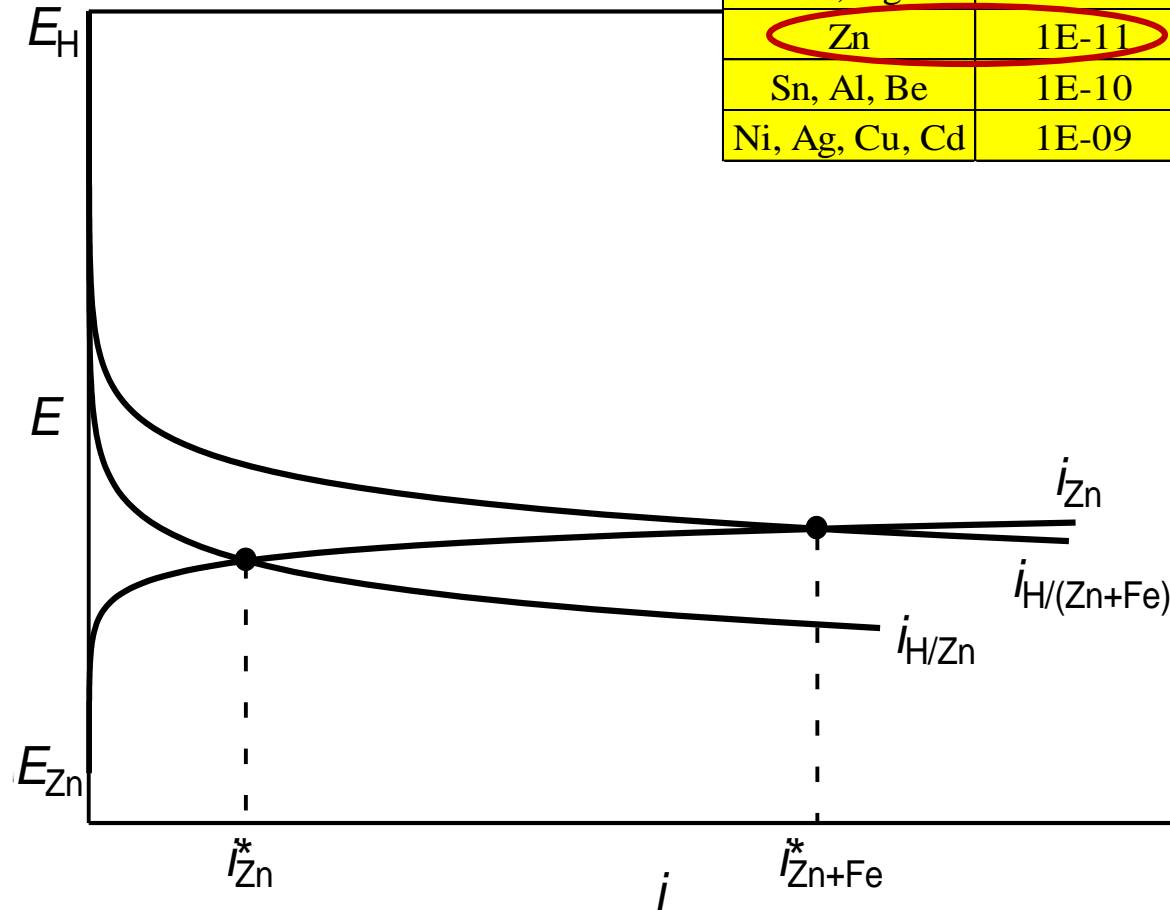


# Efeito da deposição de Fe sobre Zn na corrosão deste último

Corrosão do Zn de alta pureza e do Zn contaminado com Fe numa solução ácida. O Fe, que se deposita como uma esponja sobre o zinco, despolariza a reação de redução do hidrogênio.

Valores da densidade de corrente de troca  $i_0$  da reação de redução de hidrogênio para pH = 0. Ref. (WEST, J.M. *Electrodeposition and corrosion processes*. 2nd. edition. Van Nostrand Reinhold, London, 1970. p. 56.)

Metal	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	Metal	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
Pb, Hg	1E-13	Fe, Au, Mo	1E-06
Zn	1E-11	W, Co, Ta	1E-05
Sn, Al, Be	1E-10	Pd, Rh	1E-04
Ni, Ag, Cu, Cd	1E-09	Pt	1E-02



**ELETRODO MISTO – A  
EQUAÇÃO DE WAGNER E  
TRAUD – determinação de  $i_{corr}$**

# Método de Extrapolação de Altos Potenciais

✓ **Processo controlado por ativação** - extrapolação da região linear das curvas de polarização experimentais:

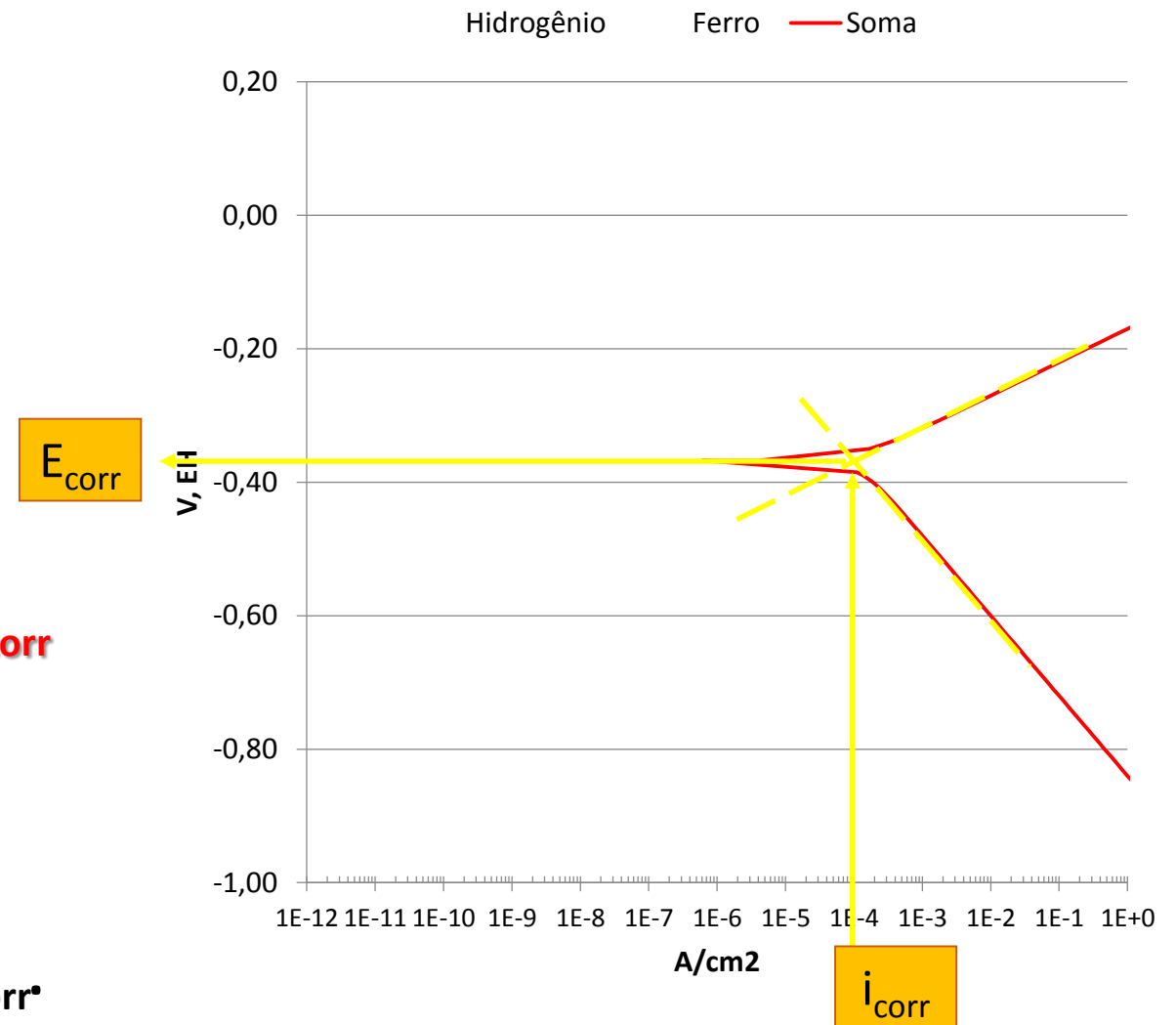
✓  $\pm 30$  mV acima da mudança de sinal da corrente;

✓ região linear deve se estender por no mínimo uma década logarítmica;

✓ Cruzamento entre as duas retas determina  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ ;

✓ Determinação qualitativa destes parâmetros;

✓ Pode extrapolar apenas um dos ramos até  $E_{corr}$ .



# A EQUAÇÃO DE WAGNER E TRAUD

Butler - Volmer - Eletrodo Simples

$$i_A = i_{o,A} \left\{ \exp \left[ \frac{2,303}{b_{a,A}} \left( E_{apl} - E_{A+z/A} \right) \right] - \exp \left[ \frac{2,303}{b_{c,A}} \left( E_{apl} - E_{A+z/A} \right) \right] \right\}$$

WAGNER - TRAUD - Eletrodo Misto

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[ \frac{2,303}{b_{a,Me}} \left( E_{apl} - E_{corr} \right) \right] - \exp \left[ \frac{2,303}{b_{c,B}} \left( E_{apl} - E_{corr} \right) \right] \right\}$$

Nota-se a **semelhança** desta equação com **Butler-Volmer**;

Consequentemente um tratamento análogo pode ser realizado:

- ✓ a **extrapolação para sobretensão nula** fornece o valor de  $i_{corr}$  (já visto).
- ✓ quando  **$E_{apl}$  é suficientemente elevado**, uma das exponenciais torna-se nula e, através de Wagner-Traud, pode-se determinar  $i_{corr}$ .

$$i_{Me,a} = i_{corr} \exp \left[ \frac{2,303}{b_{a,Me}} \left( E_{apl} - E_{corr} \right) \right]$$

$$i_{B,c} = -i_{corr} \exp \left[ \frac{2,303}{b_{c,B}} \left( E_{apl} - E_{corr} \right) \right]$$

Necessário conhecer o valor de  $b_a$  ou  $b_c$ . **Nem sempre disponíveis!**

**DETERMINAÇÃO DE  $i_{corr}$  POR  
MEDIDA DE RESISTÊNCIA DE  
POLARIZAÇÃO ( $R_p$ )**

# EQUAÇÃO DE STERN-GEARY

$$\Delta i = i_{corr} \left[ \exp\left(\frac{2,303 \Delta E_{apl}}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303 \Delta E_{apl}}{b_c}\right) \right]$$

$$\Delta E_{apl} = \eta = E - E_{corr}$$

$$\frac{d(\Delta i)}{d(\Delta E)} = i_{corr} \left[ \frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303 \Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \exp\left(\frac{2,303 \Delta E}{b_c}\right) \right]$$

- Se  $\Delta E$  é pequeno as exponenciais tendem para 1, logo:

$$\left(\frac{d(\Delta i)}{d(\Delta E)}\right)_{\Delta E=0} = i_{corr} \left( \frac{2,303}{b_a} - \frac{2,303}{b_c} \right)$$

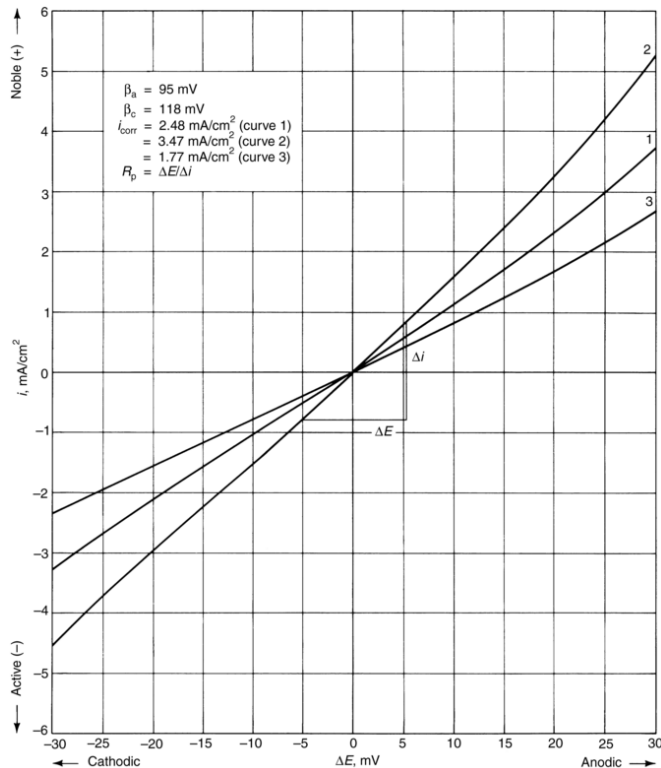
$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{\left(\frac{d(\Delta E)}{d(\Delta i)}\right)_{\Delta i=0}} = i_{corr} \cdot \frac{2,303(b_a + |b_c|)}{b_a \cdot |b_c|}$$

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

Equação de Stern-Geary

# RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR

- ✓  $R_p$  → Declive da tangente da curva de polarização no potencial de corrosão;
- ✓ Obtida traçando uma **curva de polarização em torno do potencial de corrosão**;
- ✓ Os valores de  $\Delta E$  empregados normalmente estão **em torno de  $\pm 10$  mV**;
- ✓ Para **minimizar a distorção** da curva de polarização utiliza-se uma **baixa velocidade de varredura**;



Como frequentemente  $b_a$  e  $b_c$  não estão disponíveis, associa-se  $R_p$  diretamente à resistência à corrosão →  
↑  $R_p$  significa **maior resistência à corrosão**.

Como a perturbação é de pequena amplitude, o **eletrodo praticamente não é retirado da condição estacionária** – ideal para determinar resistência a corrosão instantânea.

# Arranjos experimentais para obtenção de curvas de polarização

As fotos e esquemas apresentados a seguir ilustram o arranjo experimental para o levantamento de curvas de polarização experimentais.

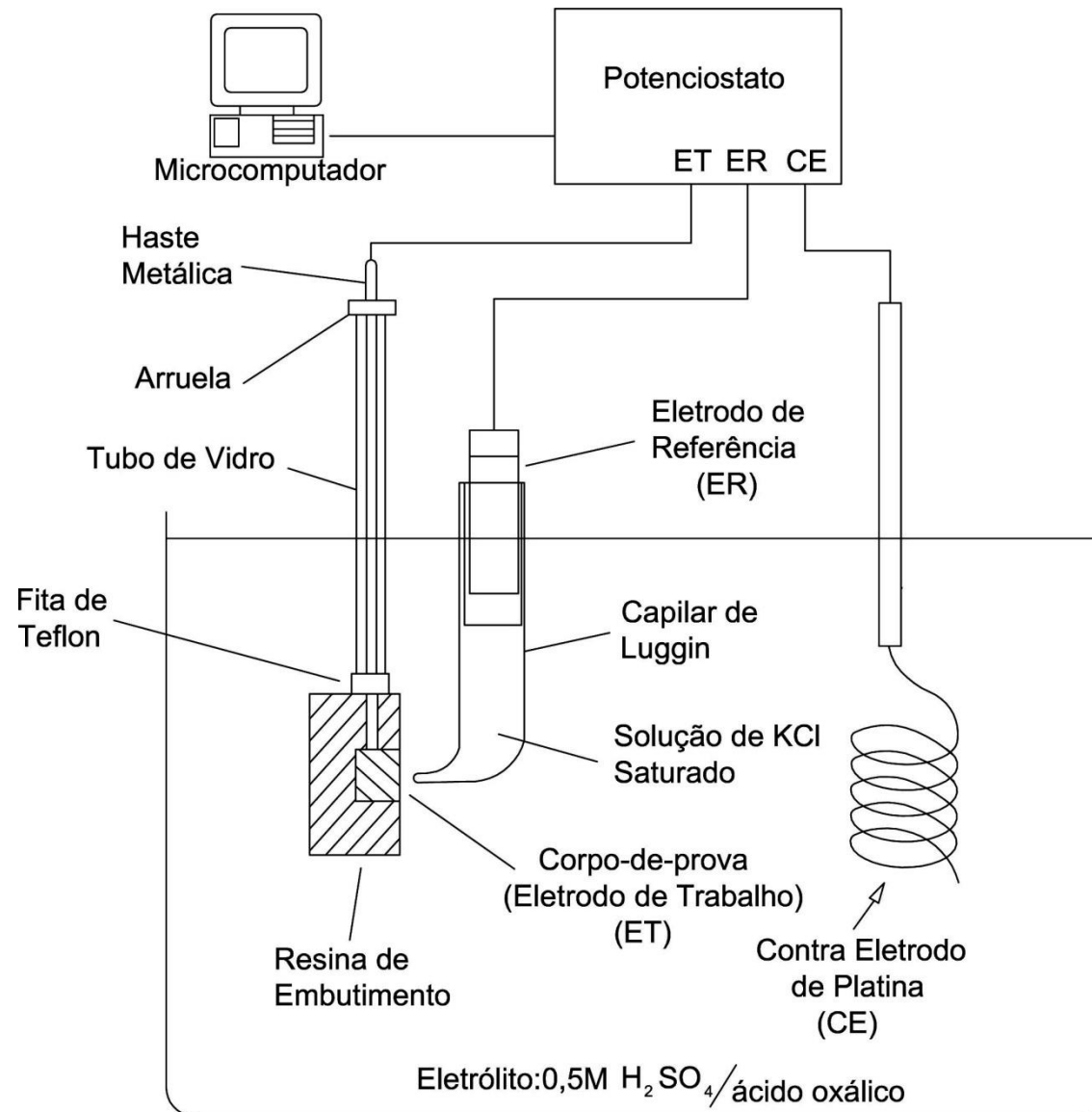
1. WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo. EDUSP, 2003, p.79-85.
2. SHREIR, L. L.; JARMAN, R.A. and BURSTEIN, J. T. **Corrosion**. Butterworths – Heinemann Ltd, Oxford; Thrid Edition 1994 – Reprinted: 1995. *(Na 2a. ed, reprinted 1979, as páginas são: cap. 20.2 (p. 20:123-20:143).*



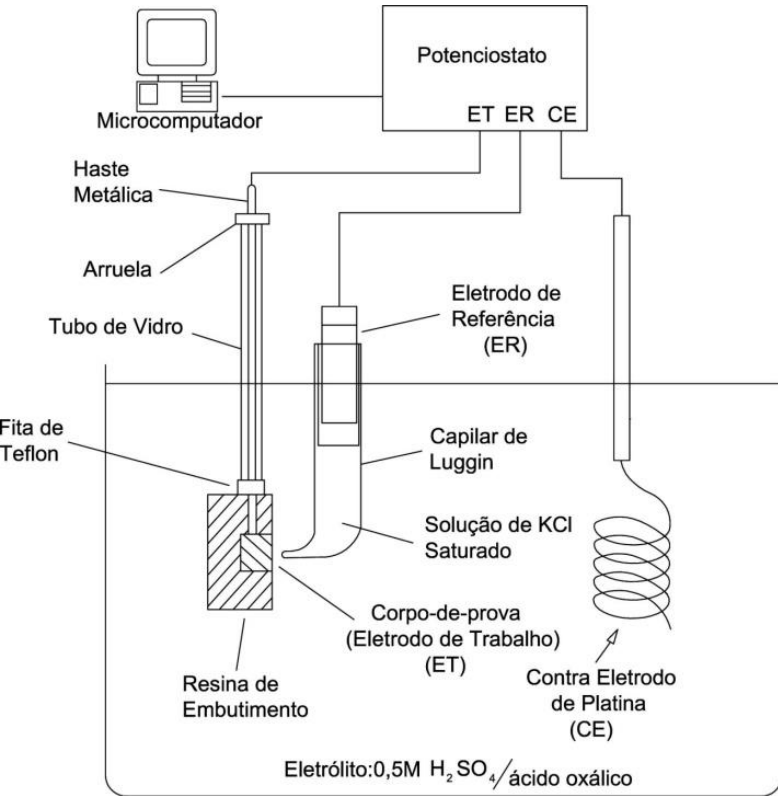
# ESQUEMA DE MONTANTE DA CÉLULA EXPERIMENTAL

Marcelo Magri, Mestrado, 1995.

**Potenciostato acoplado a um microcomputador e com a célula eletroquímica já conectada.**



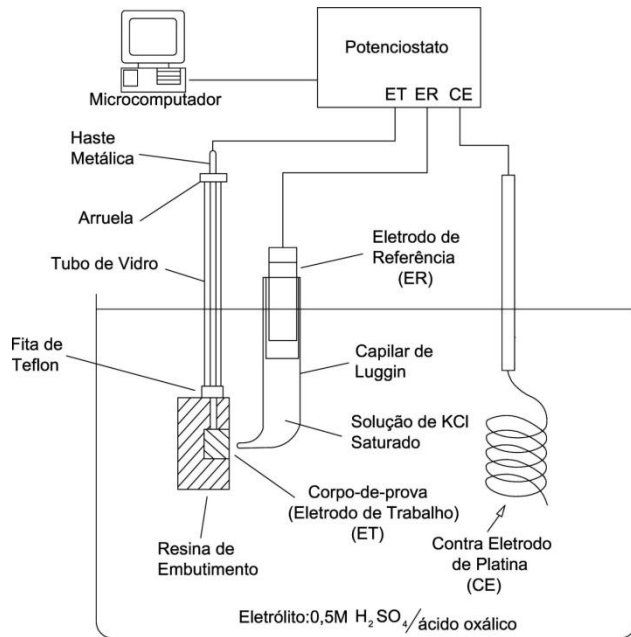
# PRINCÍPIOS PARA A OBTENÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO



Marcelo Magri, Mestrado, 1995.

- ✓ O eletrodo de referência (**ER**) possui **potencial invariante**;
- ✓ O **potenciostato** registra a **ddp entre** o eletrodo de trabalho (**ET**) e o **ER**;
- ✓ Por meio de um programa de computador, o **potenciostato aplica a ddp** desejada **entre o ET e o ER** e a registra - **pode ser em rampa (varredura) ou pulso**;
- ✓ Para cada potencial aplicado a **corrente entre o ET** e o contra-eletrodo (**CE**) é registrada pelo potenciostato – esta corrente **compensa a corrente resultante dos processos interfaciais** devida às reações eletroquímicas no novo potencial;
- ✓ A **curva de polarização** é a representação da **variação da corrente em função do potencial aplicado** - sua análise permite avaliar a intensidade e obter informações sobre os processos na interface em corrosão.

# CUIDADOS PARA A OBTENÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO



Marcelo Magri, Mestrado, 1995.

## Potencial aplicado – $E_{apl}$ :

- ✓ a ddp necessária para originar um dado  $E_{apl}$  depende da natureza do eletrólito (queda ôhmica), geometria da célula e posicionamento dos eletrodos;
- ✓ os potenciostatos são instrumentos de grande precisão e com eletrônica sensível, por isto possuem uma faixa de registro de corrente e de potencial bastante limitados.

## Fonte de tensão:

- ✓ são mais versáteis quanto aos valores de potenciais (ddp em relação à referência) que podem ser aplicados aos sistemas.
- ✓ não permite o controle simultâneo de potencial e registro da corrente, o que impede sua utilização na construção de curvas de polarização

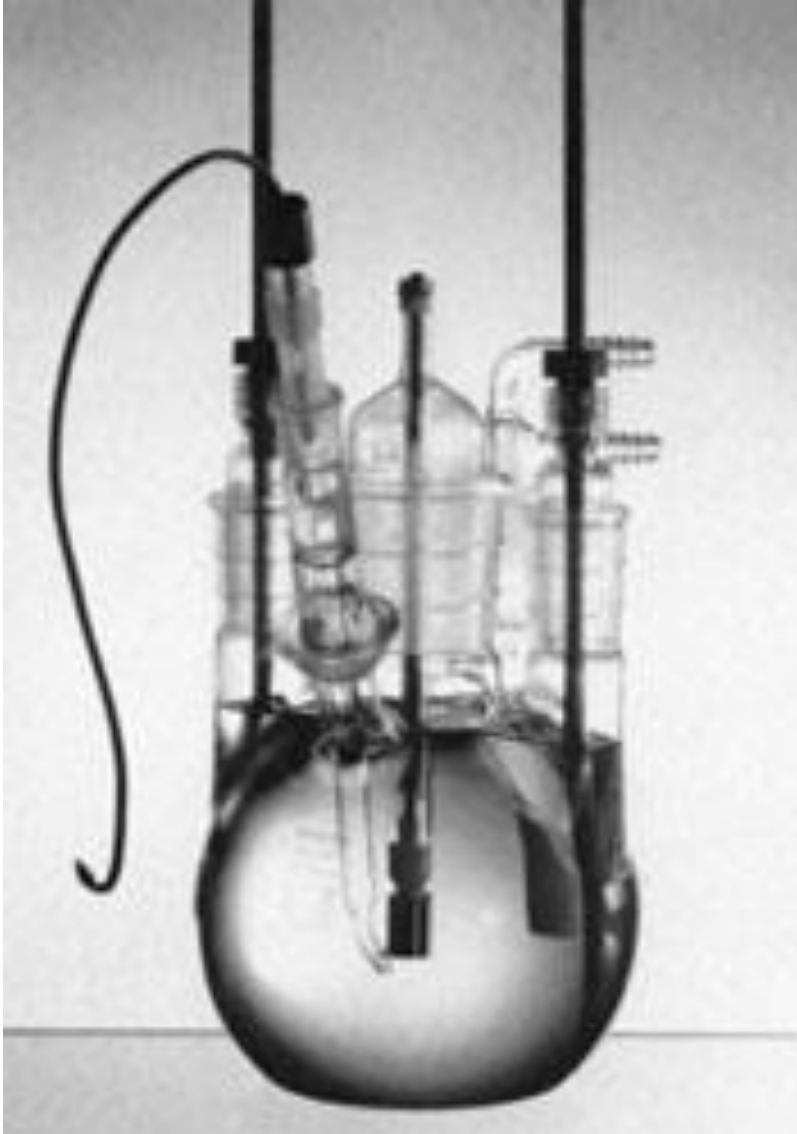
# MONTAGEM EXPERIMENTAL



**Potenciostato acoplado a um microcomputador e com a célula eletroquímica já conectada.**

LIBERTO, Rodrigo César Nascimento.  
*Mestrado EPUSP/PMT, 2004.*

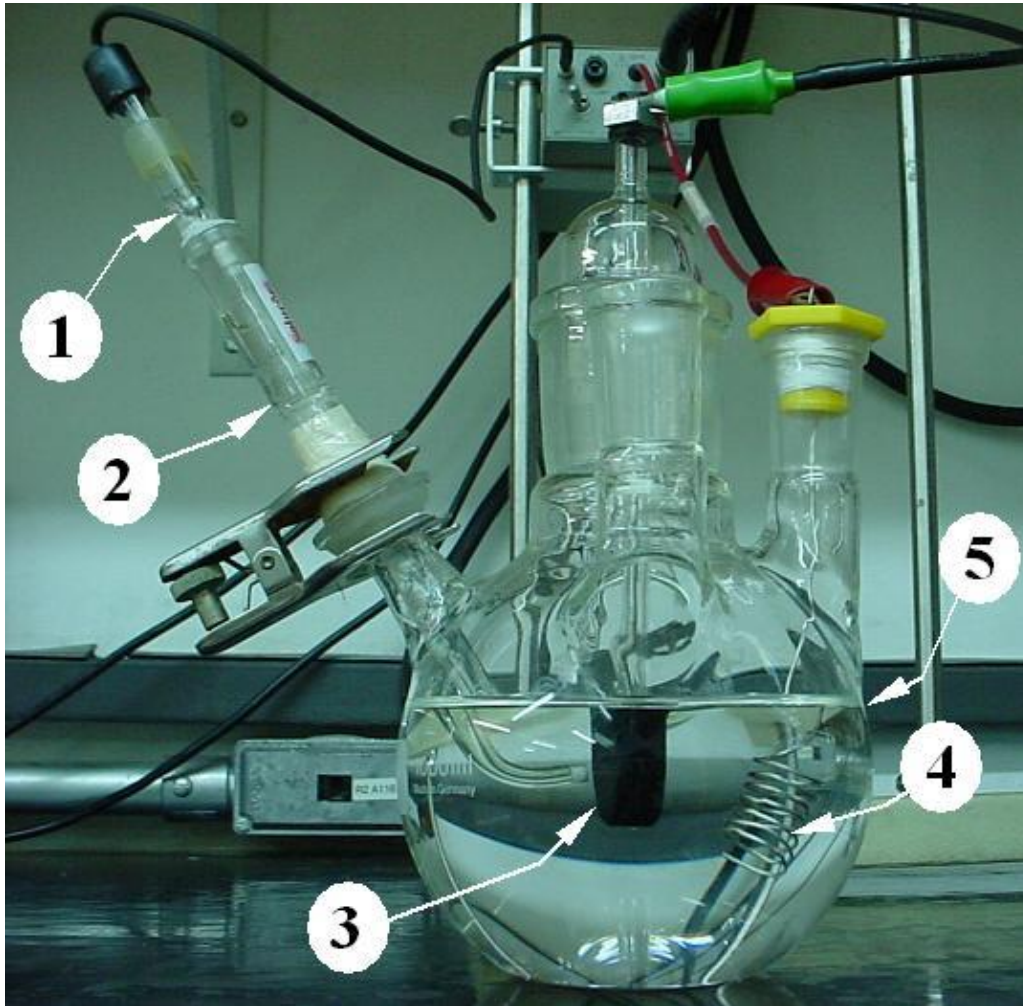
# DETALHES DA CÉLULA ELETROQUÍMICA



## Célula Eletroquímica:

- capacidade: 500mL
- amostra não embutida
- **contra-eletrodos de grafita**
- eletrodo de referência:  
Calomelano Saturado.
- dispositivo para entrada de gás (aeração forçada ou desaeração).

# DETALHES DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

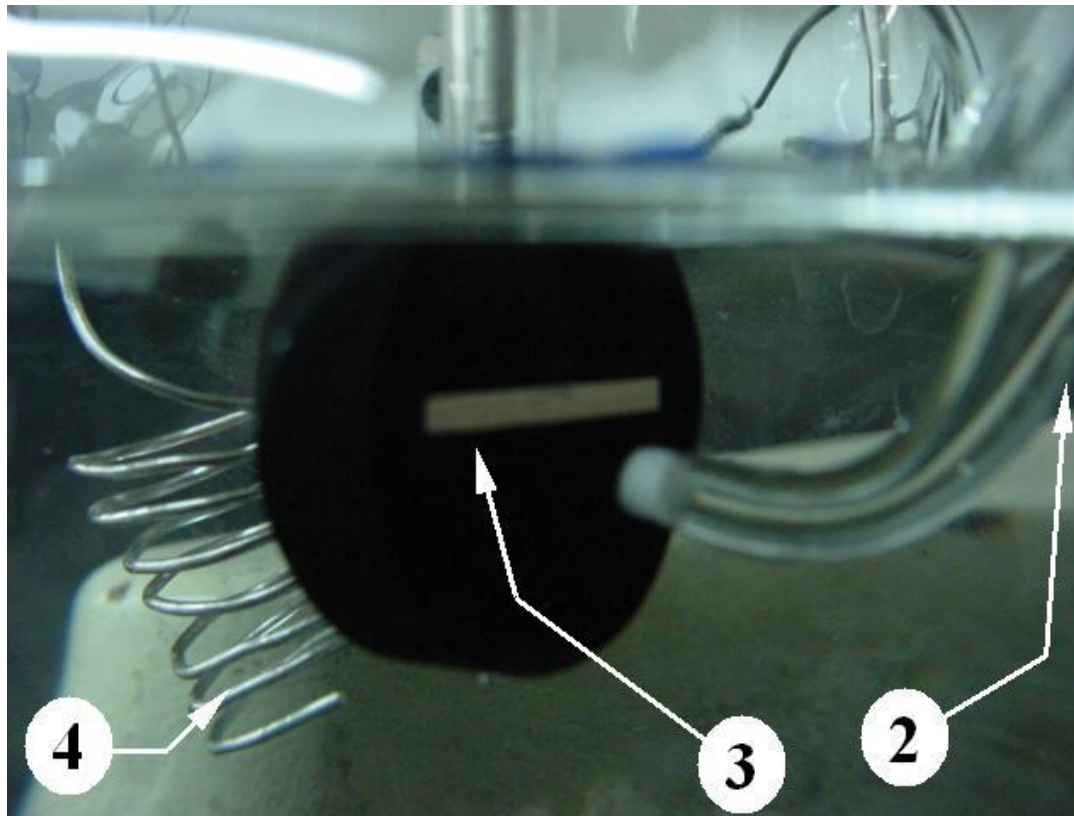


**Célula eletroquímica tipo balão volumétrico.**

- 1. Eletrodo de referência: calomelano.**
- 2. Capilar de Luggin: extensão para o eletrodo de referência.**
- 3. Eletrodo de trabalho: corpo-de-prova.**
- 4. Contra-eletrodo: fio de platina em forma de espiral ou mola.**
- 5. Nível do eletrólito.**

LIBERTO, Rodrigo César Nascimento.  
*Mestrado EPUSP/PMT, 2004.*

# DETALHES DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

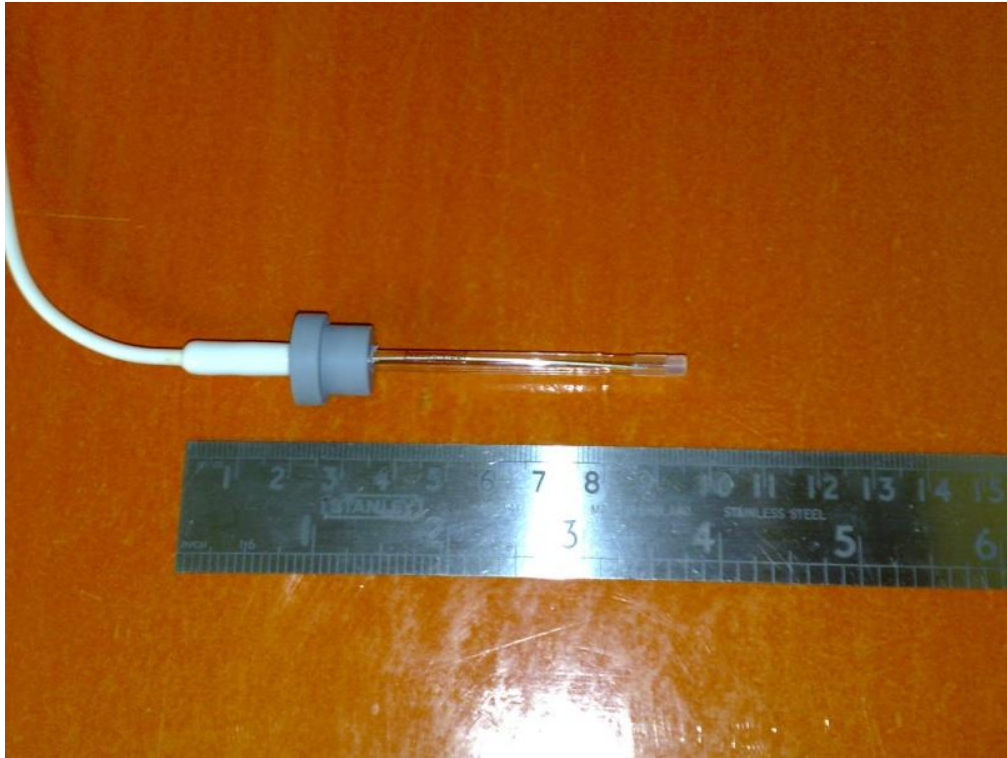


- 2 - ponta do capilar de Luggin – minimiza a queda ôhmica entre o ET e o ER;
- 3 - corpo-de-prova (ET) – deve ter área bem definida;
- 4 – CE de Pt – **cinética rápida para a contra-reação.**

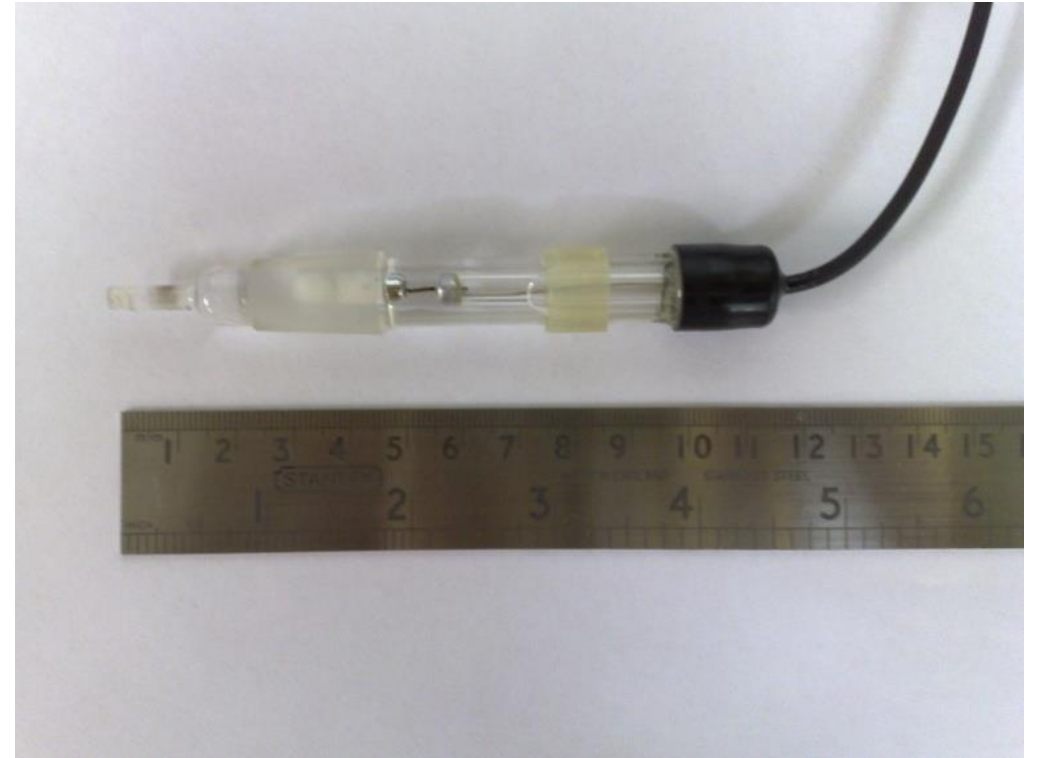
LIBERTO, Rodrigo César Nascimento. *Mestrado EPUSP/PMT, 2004.*

# ELETRODOS DE REFERÊNCIA

## Eletrodo de Ag/AgCl

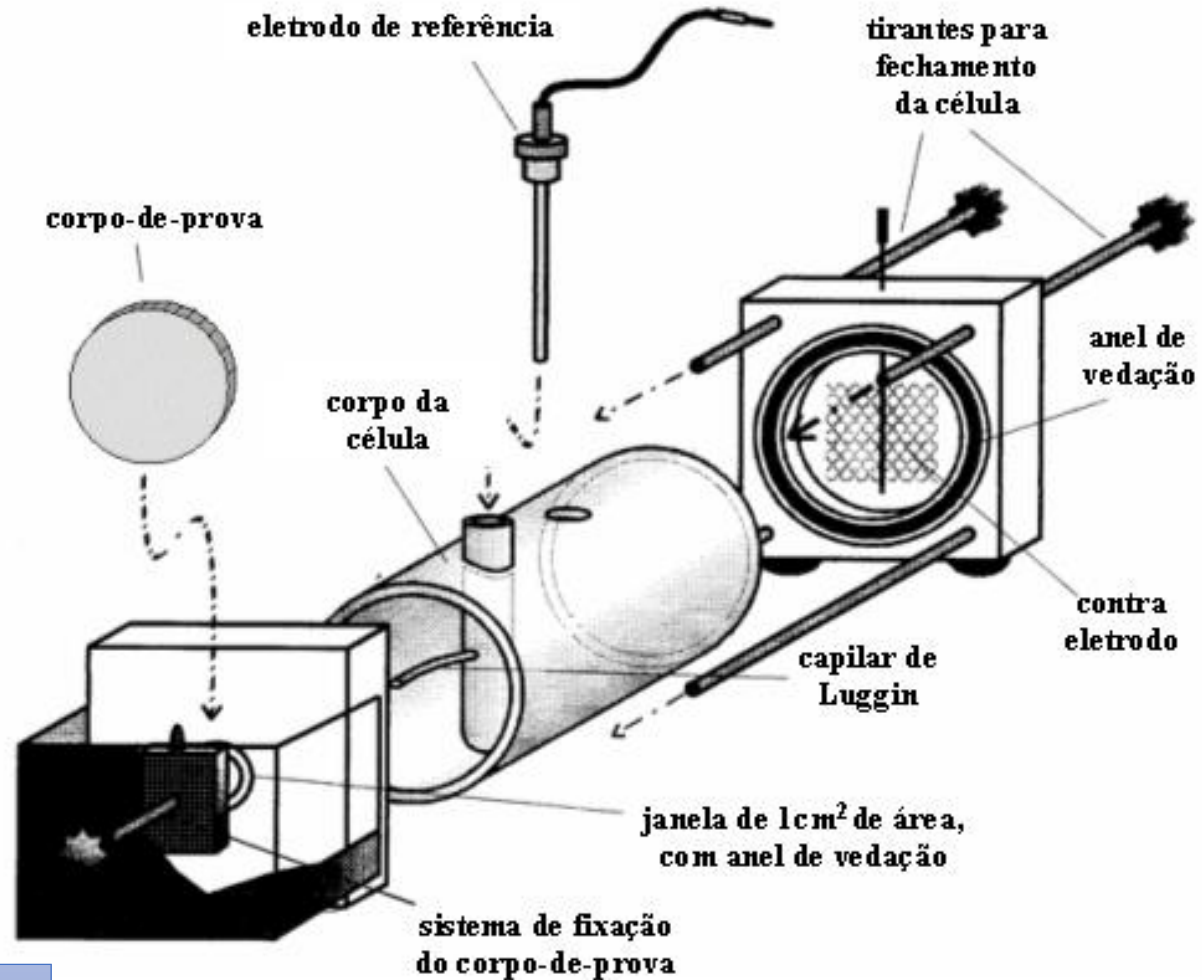


## Eletrodo de Calomelano





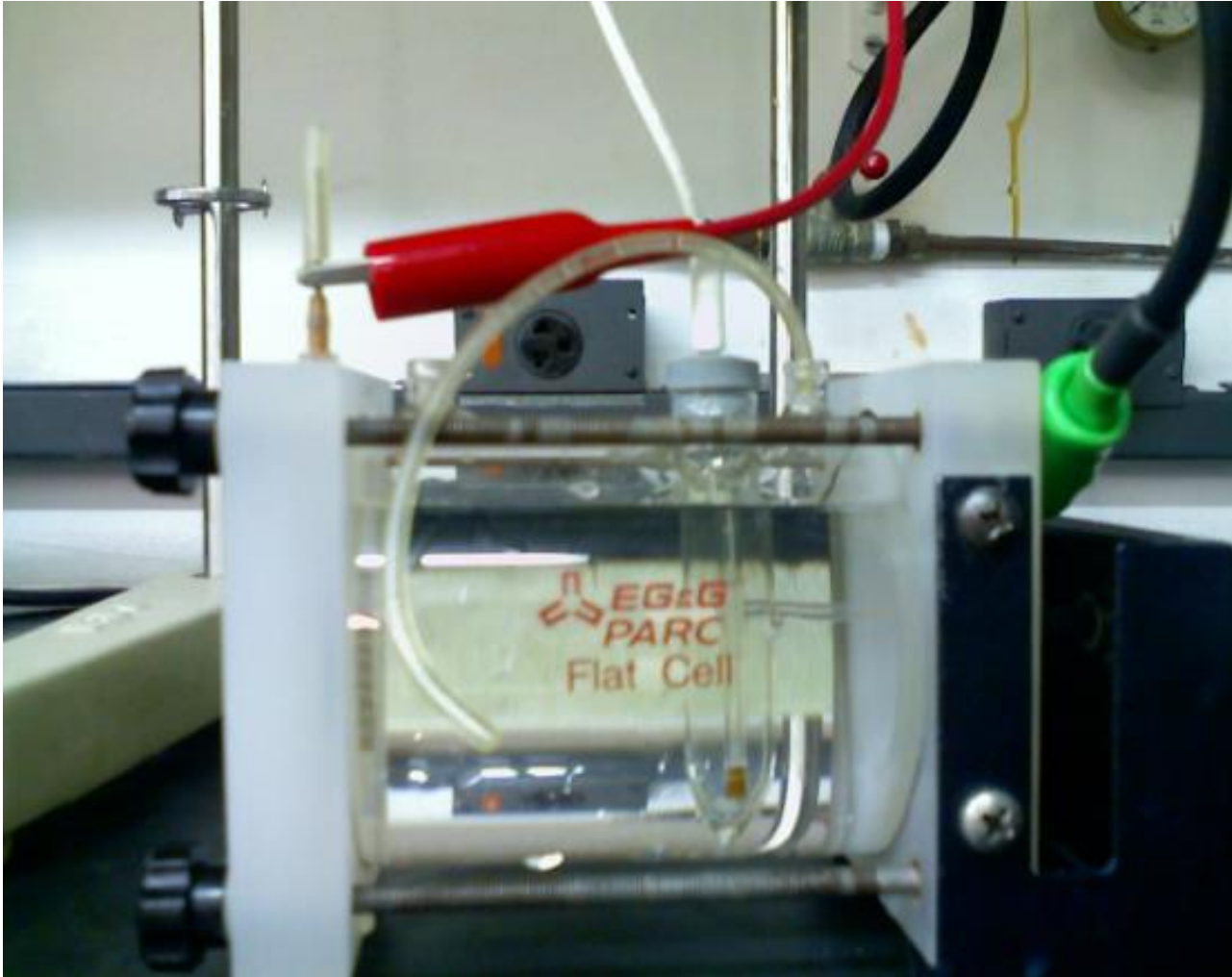
# OUTROS TIPOS DE CÉLULAS



**Célula Eletroquímica (*célula plana*) com eletrodo de referência Ag/AgCl e como contra-eletrodo uma rede quadrada de platina com 1,5cm de lado.**

CORDEIRO, Dirceu Braglia. *Mestrado EPUSP/PMT, 2001. (Influência de tratamentos superficiais de nitretação e nitrocarbonetação, obtidos por plasma pulsado, sobre a resistência à corrosão do aço UNS G 10350.)*

# OUTROS TIPOS DE CÉLULAS



**Célula Eletroquímica (*célula plana*) com eletrodo de referência Ag/AgCl e como contra-eletrodo uma rede quadrada de platina com 1,5cm de lado.**

Bruna Del Monaco, novembro/2008 - TF

# ENSAIOS DE PERDA DE MASSA



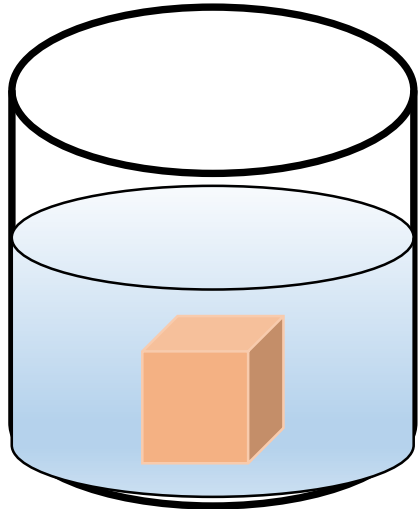
## Procedimento:

1. Tratamento superficial do ET;
2. Desengraxamento e secagem;
3. Pesagem em balança de precisão;
4. Imersão no eletrólito teste pelo período de tempo desejado;
5. Retirada, lavagem;
6. Decapagem eventual para remoção de produtos de corrosão aderidos;
7. Lavagem e secagem;
8. Pesagem;

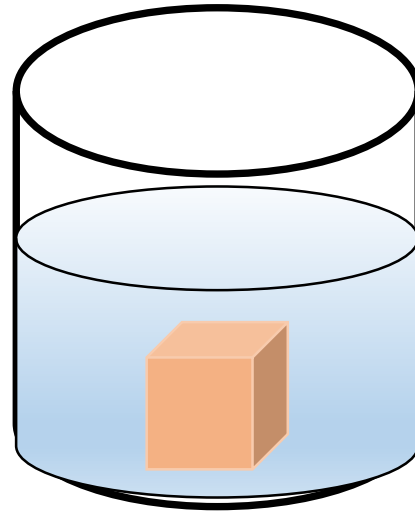
Ensaio geralmente realizado em triplicata: quantidade de eletrólito, profundidade de imersão e tamanho dos CPs devem ser semelhantes.

# Passivação

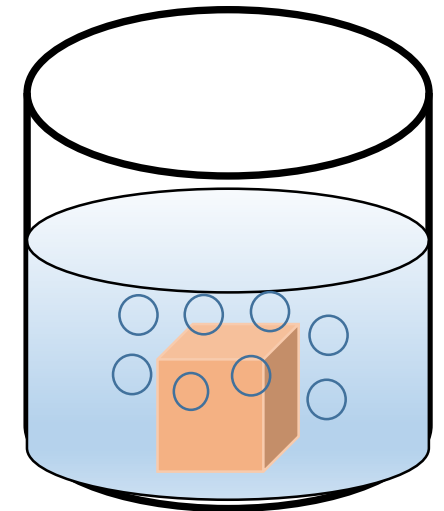
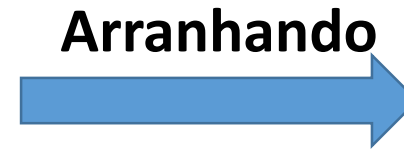
# EXPERIMENTO DE FARADAY - 1840



**Aço em HNO<sub>3</sub> (70%)  
Não corrói**

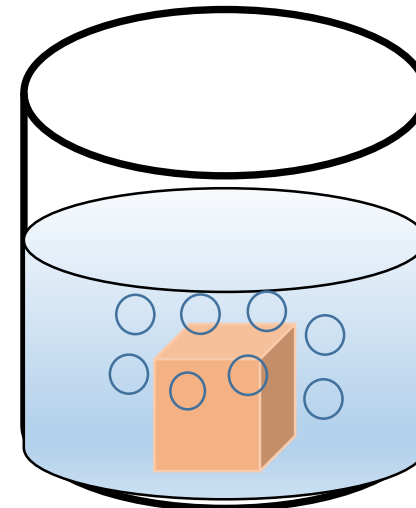


**Aço em HNO<sub>3</sub> (35%)  
Não corrói**

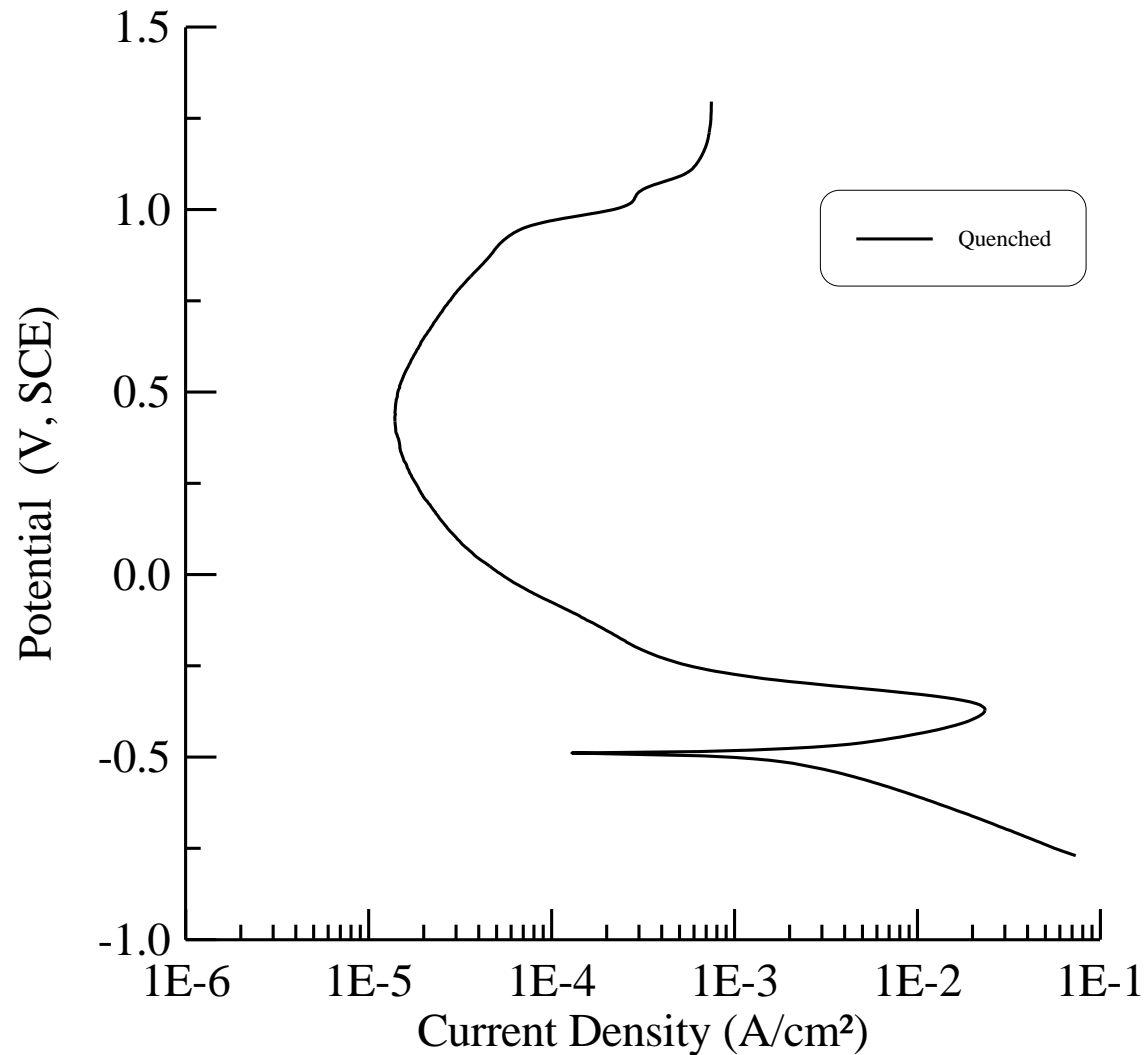


**Aço em HNO<sub>3</sub> (35%)  
Forte evolução de NO<sub>2</sub>**

**Imersão direta do aço  
em HNO<sub>3</sub> (35%) -  
Forte evolução de  
NO<sub>2</sub>**

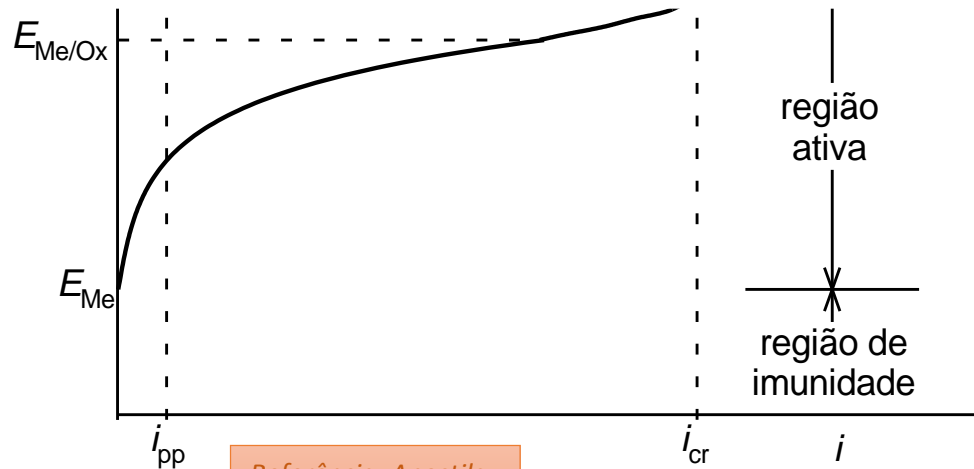


# Curva de Polarização Experimental



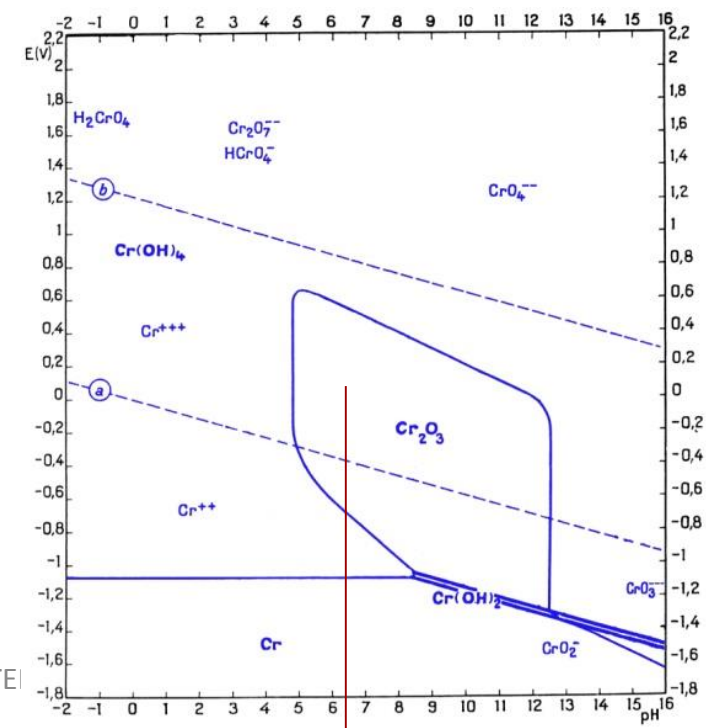
**Curva de polarização  
potenciodinâmica para o aço UNS  
S41000 no estado temperado, obtida  
por Marcelo Magri (1995, Mestrado),  
em ácido sulfúrico. Nota-se o trecho  
catódico linear (trecho de Tafel  
catódico para a reação de hidrogênio).  
No trecho anódico observa-se:  
dissolução ativa, seguida de forte  
diminuição da corrente!**

# As diferentes regiões de uma curva passiva

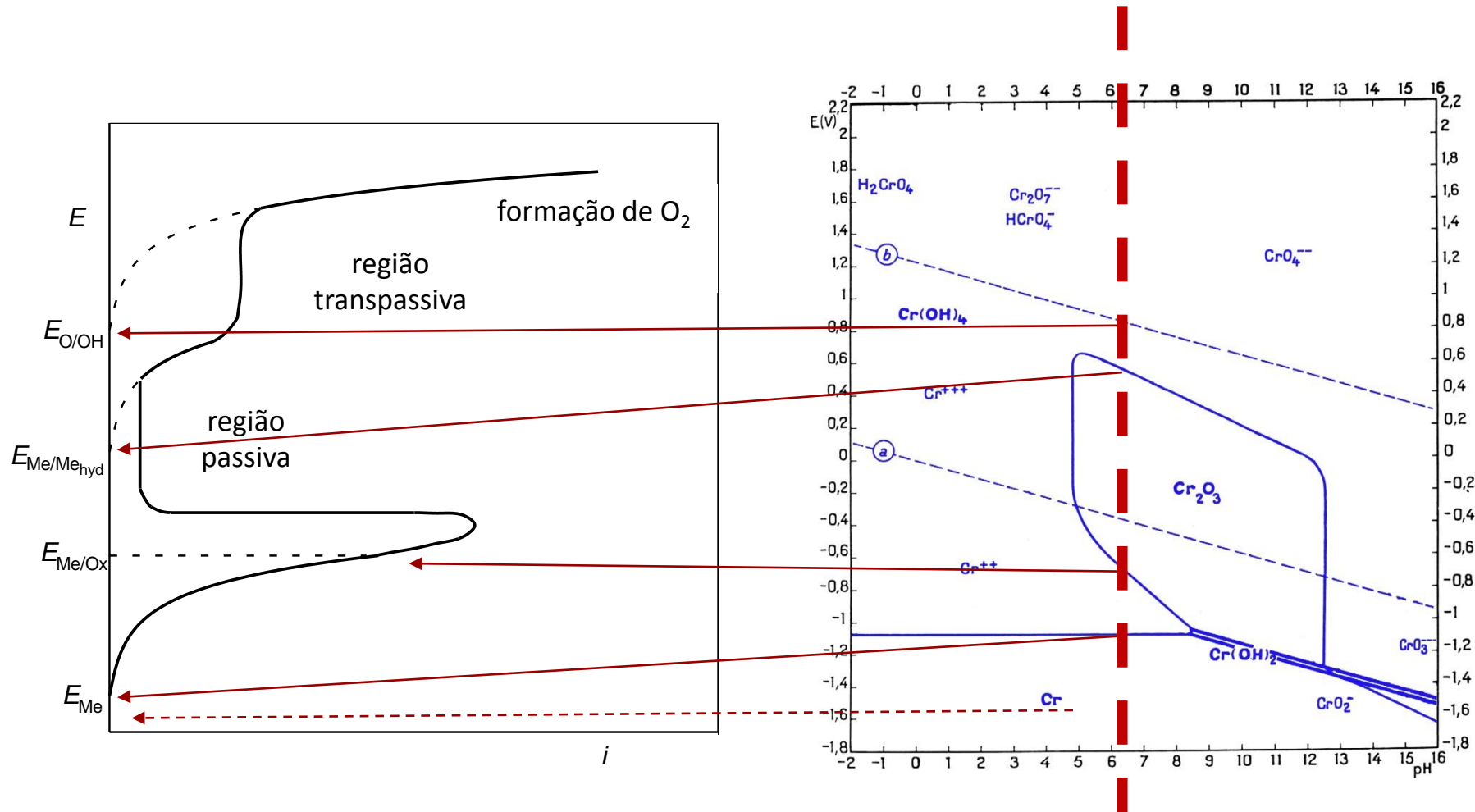


Referência: Apostila WOLYNEC, S.

PMT 2507- CORROSÃO E PROTEÇÃO DOS MATE  
Alonso-Falleiros



# As diferentes regiões de uma curva passiva





# Curva de polarização para um metal passivo

Passivação pode ocorrer **naturalmente** ou por **imposição de um potencial anódico** ao material.

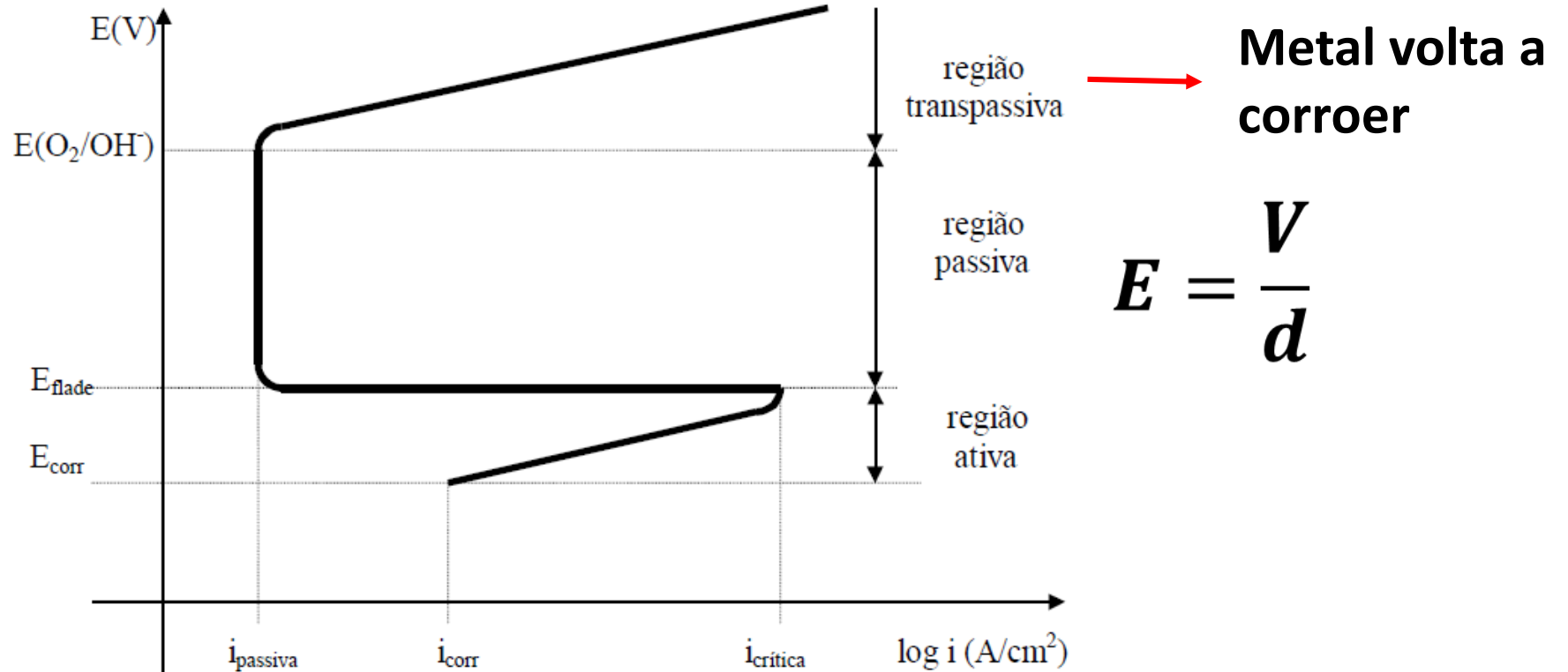
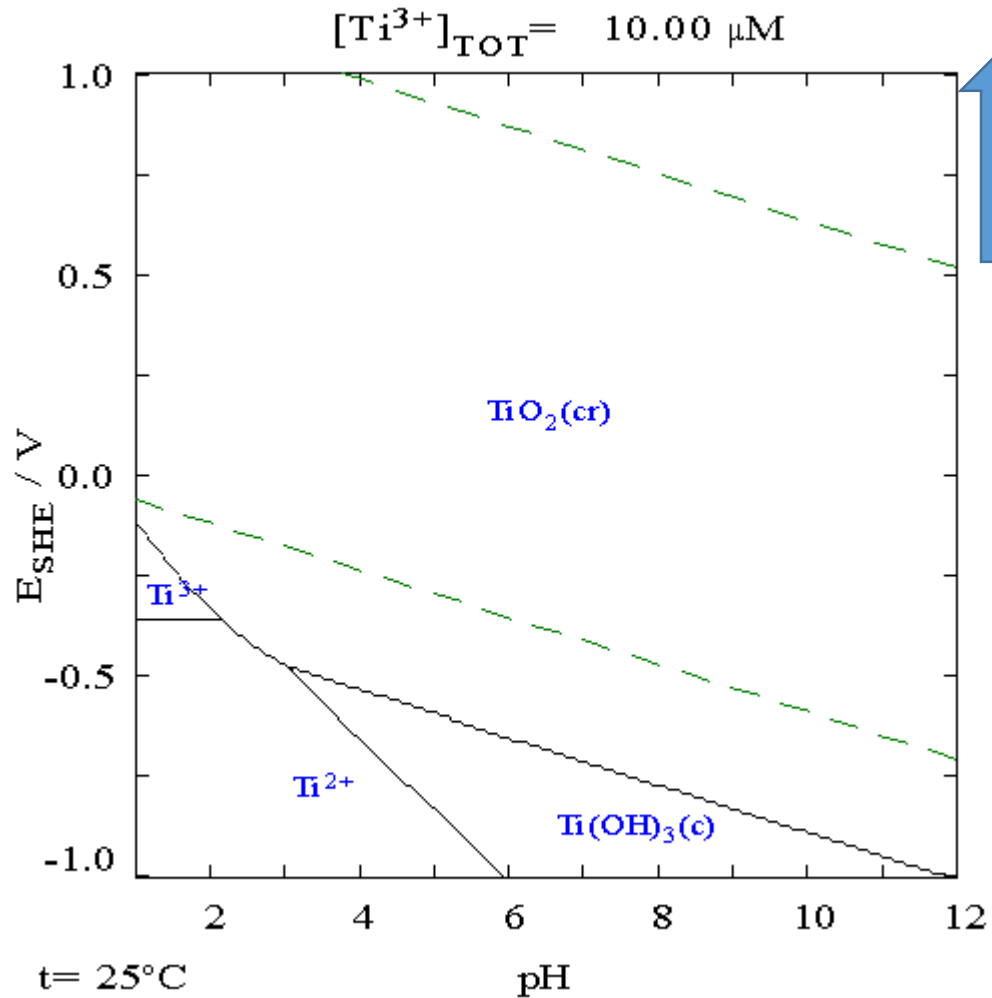


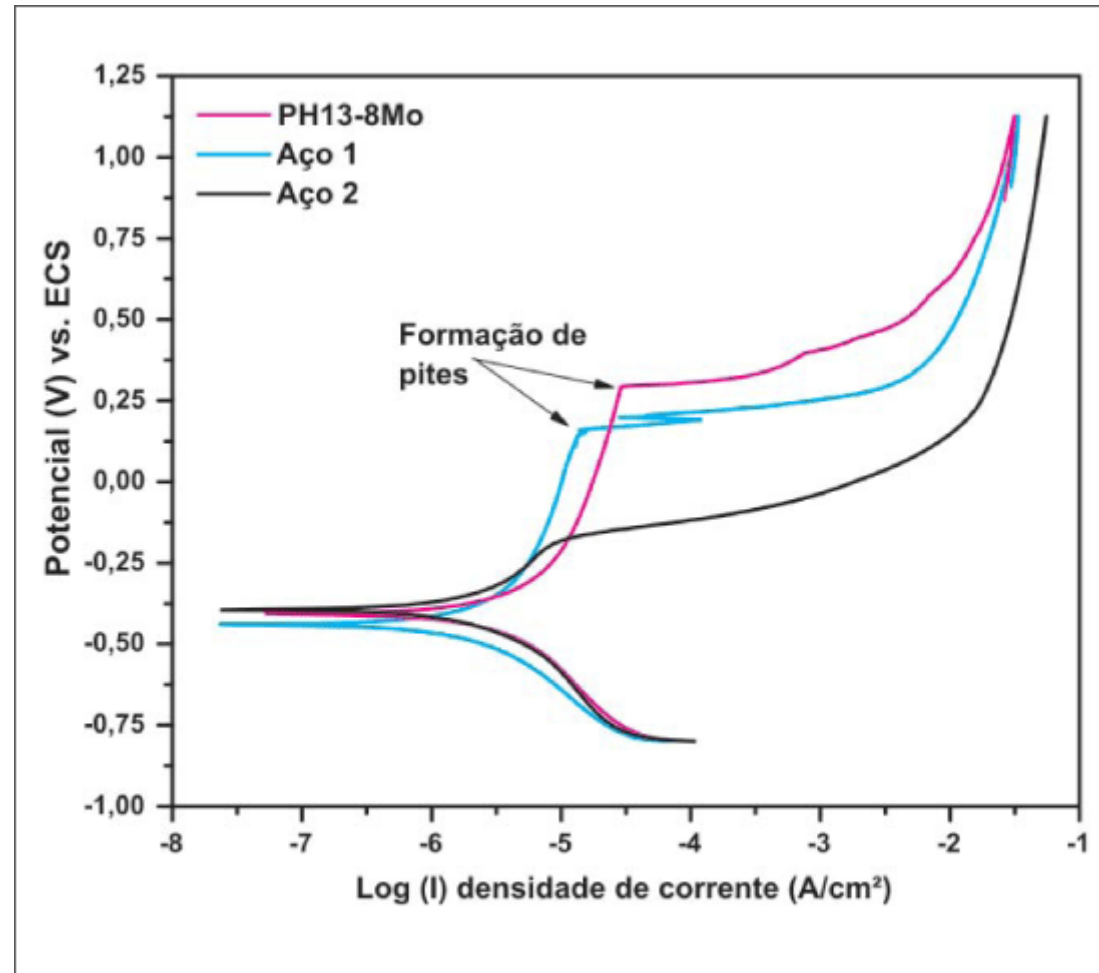
Figura 4 - Curva de Polarização Anódica

# Diagrama de Pourbaix para o Titânio em água



A película passiva ainda é termodinamicamente estável em potenciais acima da evolução do oxigênio;  
A produção deste gás ocorre antes que a película se rompa;  
O material age como eletrodo inerte.

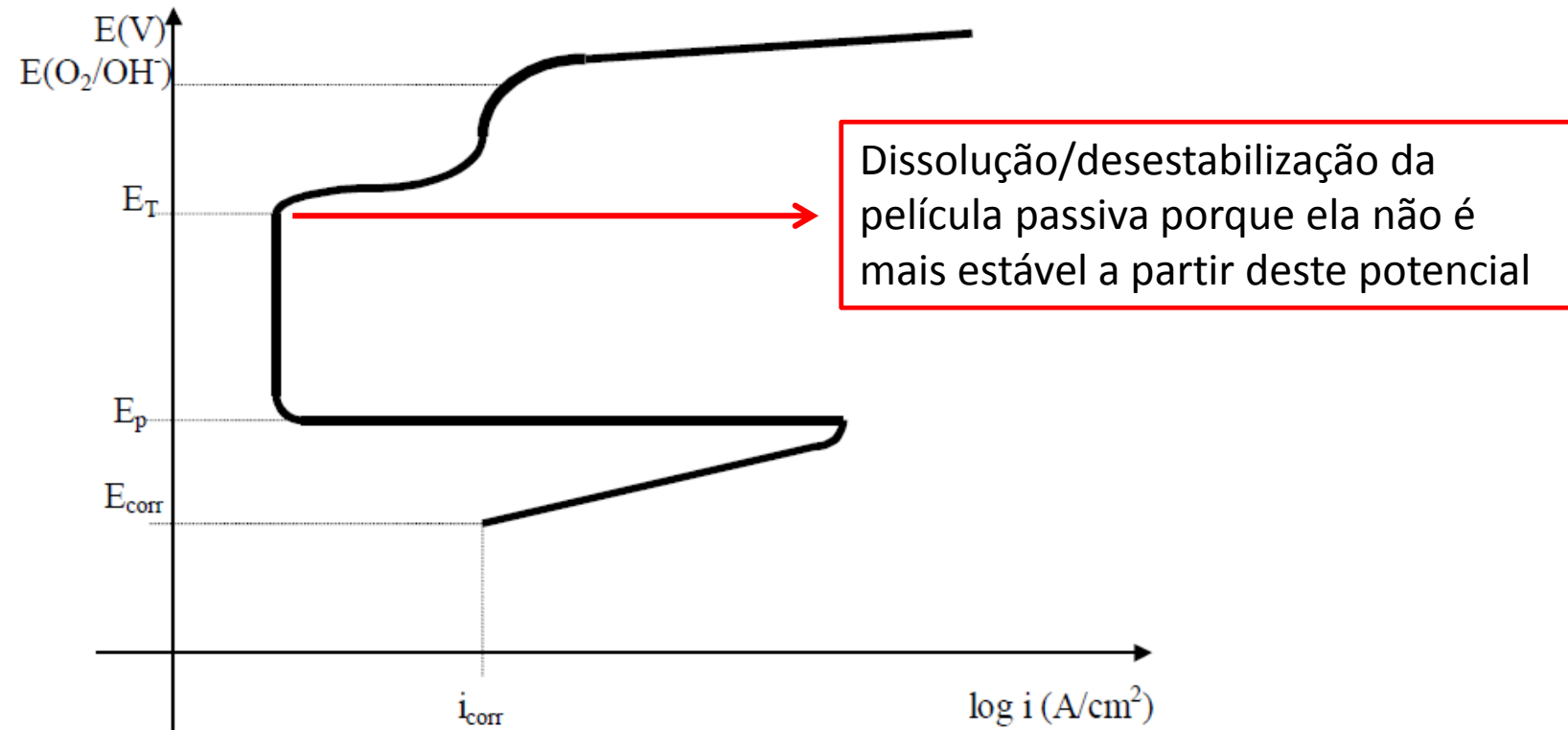
# Em diversos meios o metal já se encontra passivo no potencial de corrosão



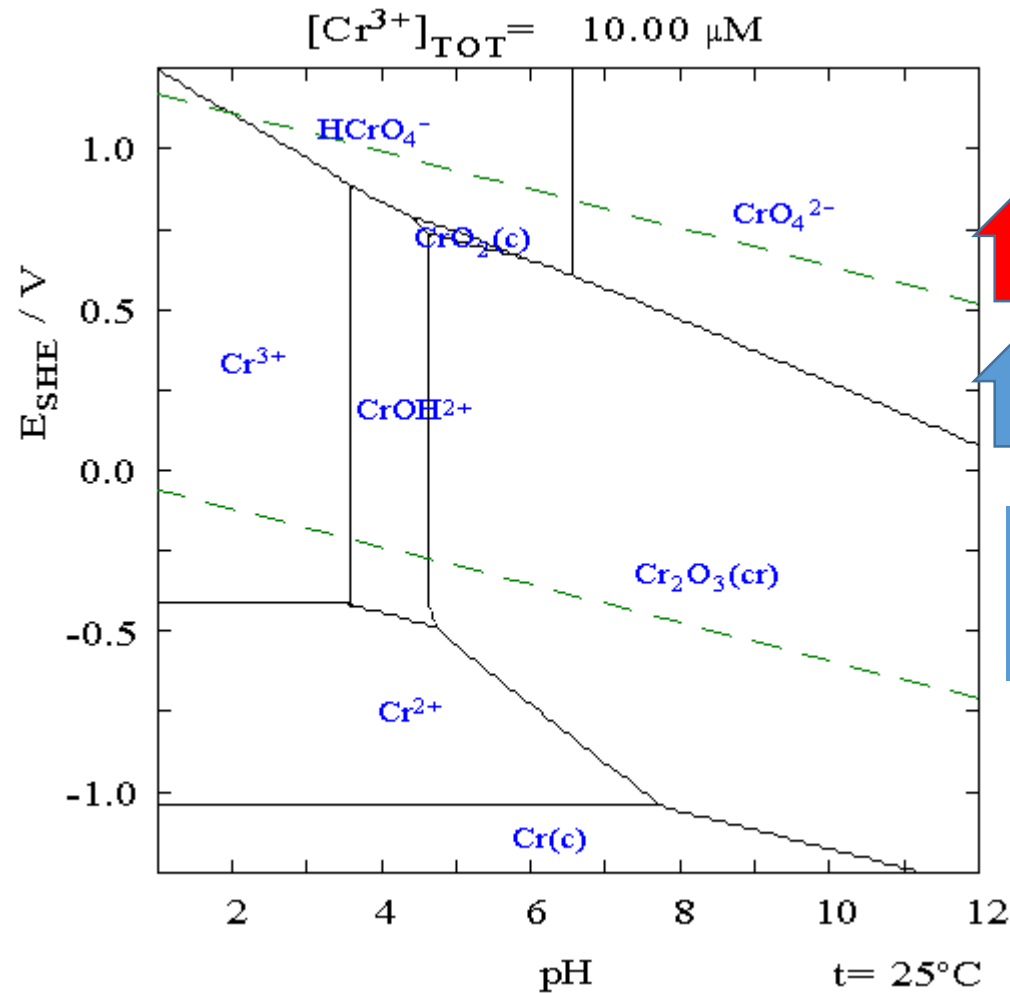
Quebra local da película passiva

Figura 2 - Curvas de polarização potenciodinâmicas dos aços estudados.

# Curva de polarização para um metal passivo com destruição da película passiva



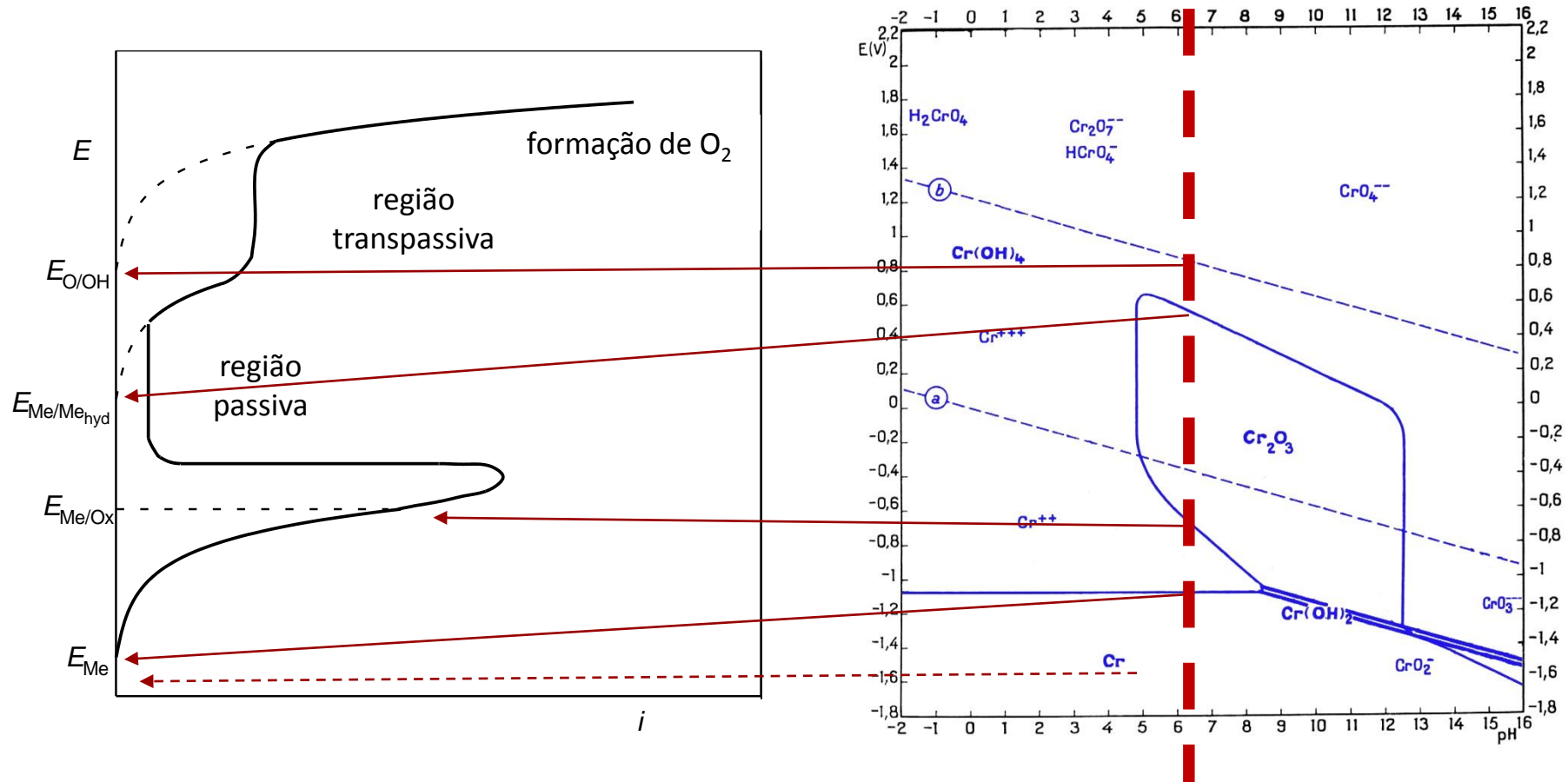
# Diagrama de Pourbaix para o Cromo em água



A evolução do oxigênio começa a partir de um potencial mais elevado;

A película passiva se desestabiliza em potenciais abaixo da evolução do oxigênio;

# Curva de polarização anódica com região transpassiva e evolução de oxigênio



# Influência da passivação no comportamento de corrosão dos metais

Tabela 2 - Classificação de metais e não-metais por ordem de nobreza termodinâmica

Metais nobres		Metais não-nobres	
1	Ouro	1	Ródio
2	Irídio	2	Níbio
3	Platina	3	Tântalo
4	Ródio	4	Ouro
5	Rutênio	5	Irídio
6	Paládio	6	Platina
7	Mercurio	7	Titânio
8	Prata	8	Paládio
9	Ósmio	9	Rutênio
10	Selênio	10	Ósmio
11	Telúrio	11	Mercurio
12	Políbio	12	Gálio
13	Cobre	13	Zinco
14	Tecnécio	14	Prata
15	Bismuto	15	Estanho
16	Antimônio	16	Cobre
17	Arsênio	17	Háfnio
18	Carbono	18	Berílio
19	Chumbo	19	Alumínio
20	Rênio	20	Índio
21	Níquel	21	Cromo
22	Cobalto	22	Selênio
23	Tiú	23	Tecnécio
24	Cádmio	24	Telúrio
25	Ferro	25	Bismuto
26	Estanho	26	Políbio
27	Molibdênio	27	Tungstênio
28	Tungstênio	28	Ferro
29	Germano	29	Níquel
30	Índio	30	Cobalto
31	Gálio	31	Antimônio
32	Zinco	32	Arsênio
33	Níbio	33	Carbono
34	Tântalo	34	Chumbo
35	Cromo	35	Rênio
36	Vanádio	36	Cádmio
37	Manganês	37	Zinco
38	Zircônio	38	Molibdênio
39	Alumínio	39	Germano
40	Háfnio	40	Vanádio
41	Titânio	41	Magnésio
42	Berílio	42	Tiú
43	Magnésio	43	Manganês

**A**  
 Nobreza Termodinâmica  
 Imunidade

**B**  
 Nobreza Prática  
 Imunidade e Passivação

# Características da Película Passiva

- ✓ **Estabilidade termodinâmica em uma ampla faixa de potencial** - garante uma maior região de passividade;
- ✓ **Baixa solubilidade** – melhor ação de barreira física;
- ✓ **Espessura** – pode variar entre uma monocamada a algumas dezenas de ângstrons (raramente são espessas);
- ✓ **Aderência ao metal base;**
- ✓ **Compacta.**

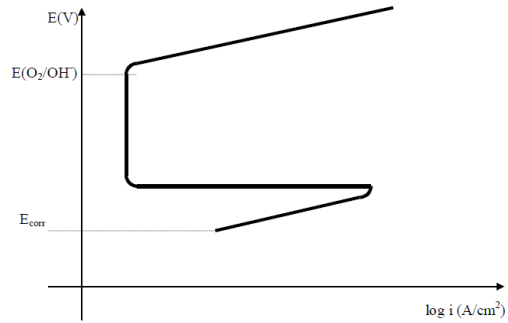
## Como obter passivação

- ✓ **Colocando um metal passivável em um meio fortemente oxidante** – a experiência de Faraday, adição de inibidores de corrosão;
- ✓ **Espessando artificialmente a película passiva** – processos de anodização;
- ✓ **Adicionando um metal nobre como elemento de liga** – por exemplo adição de pequenas quantidades de Pt ao Ti;
- ✓ **Adição de um elemento de liga que forme camada passiva** – Cr nos aços inoxidáveis



# Influência do poder oxidante do meio sobre a passivação

- Lembrando que o **potencial de corrosão** é determinado pelo cruzamento da curva anódica do metal com a curva catódica do oxidante.
- O **potencial de corrosão** do metal em um determinado meio **pode ser modificado pela adição de uma espécie oxidante** (com potencial de equilíbrio mais elevado que o do metal e que pode polarizá-lo anodicamente).

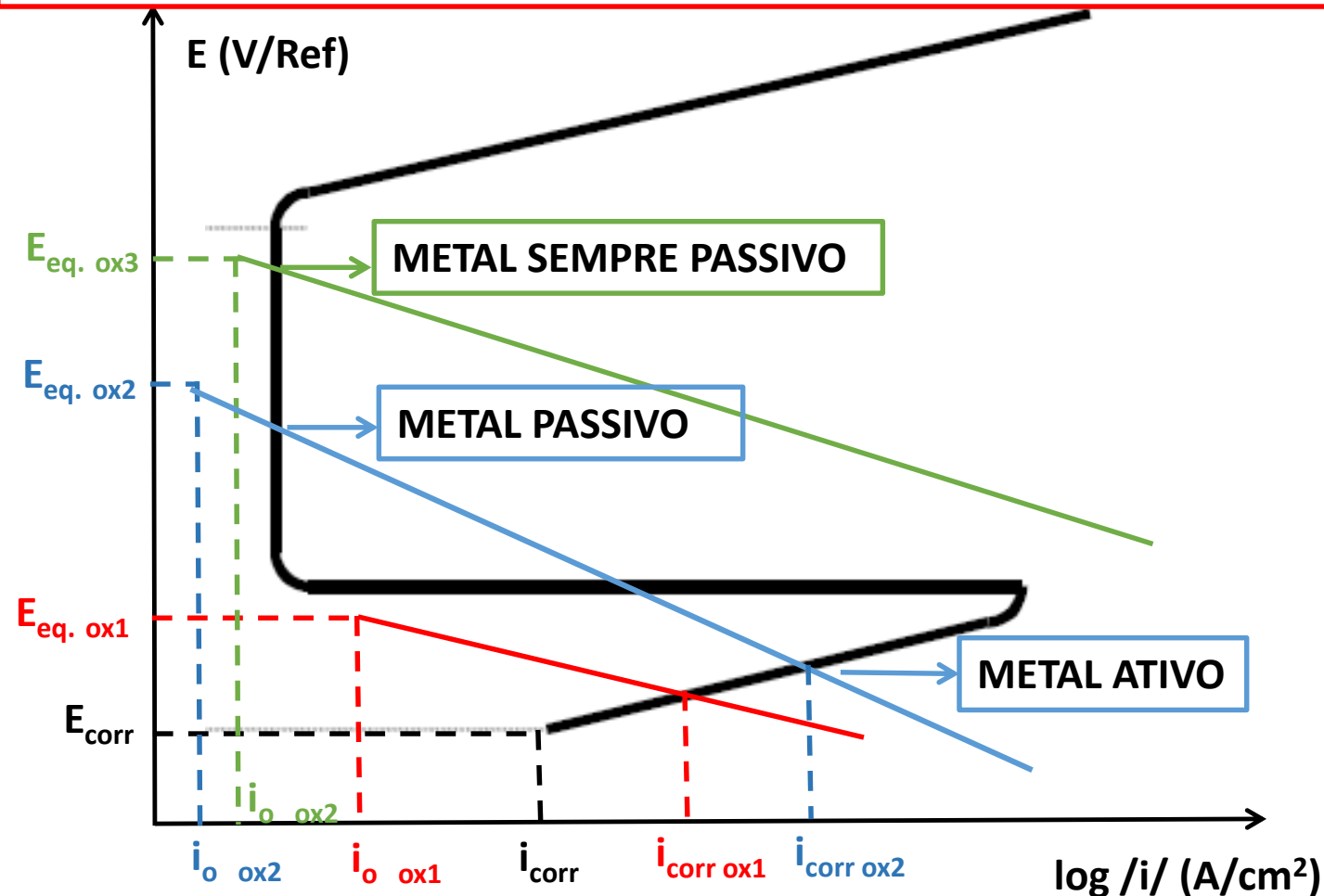


Curva passiva do metal

1 – Adição de um oxidante fraco – aumento da velocidade de corrosão;

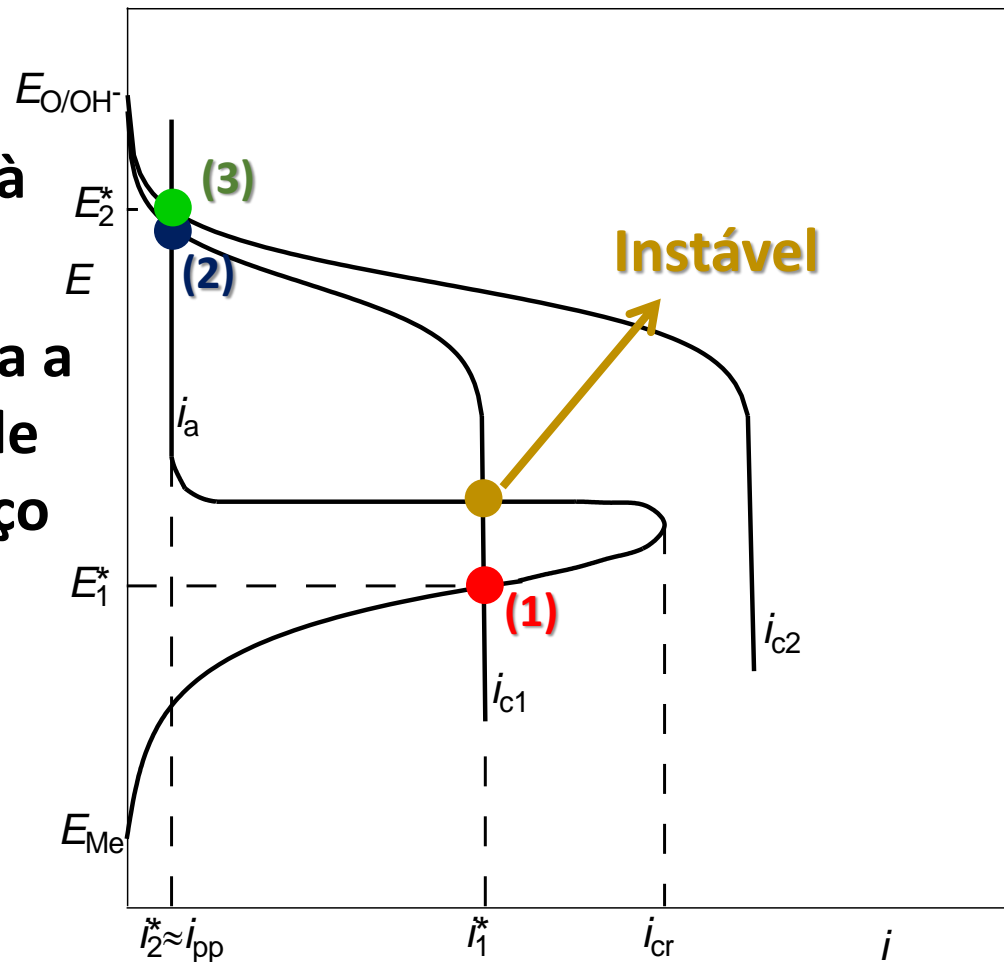
2 – Adição de um oxidante intermediário – situação de instabilidade;

3 – Adição de um oxidante mais forte – situação metal passivo;



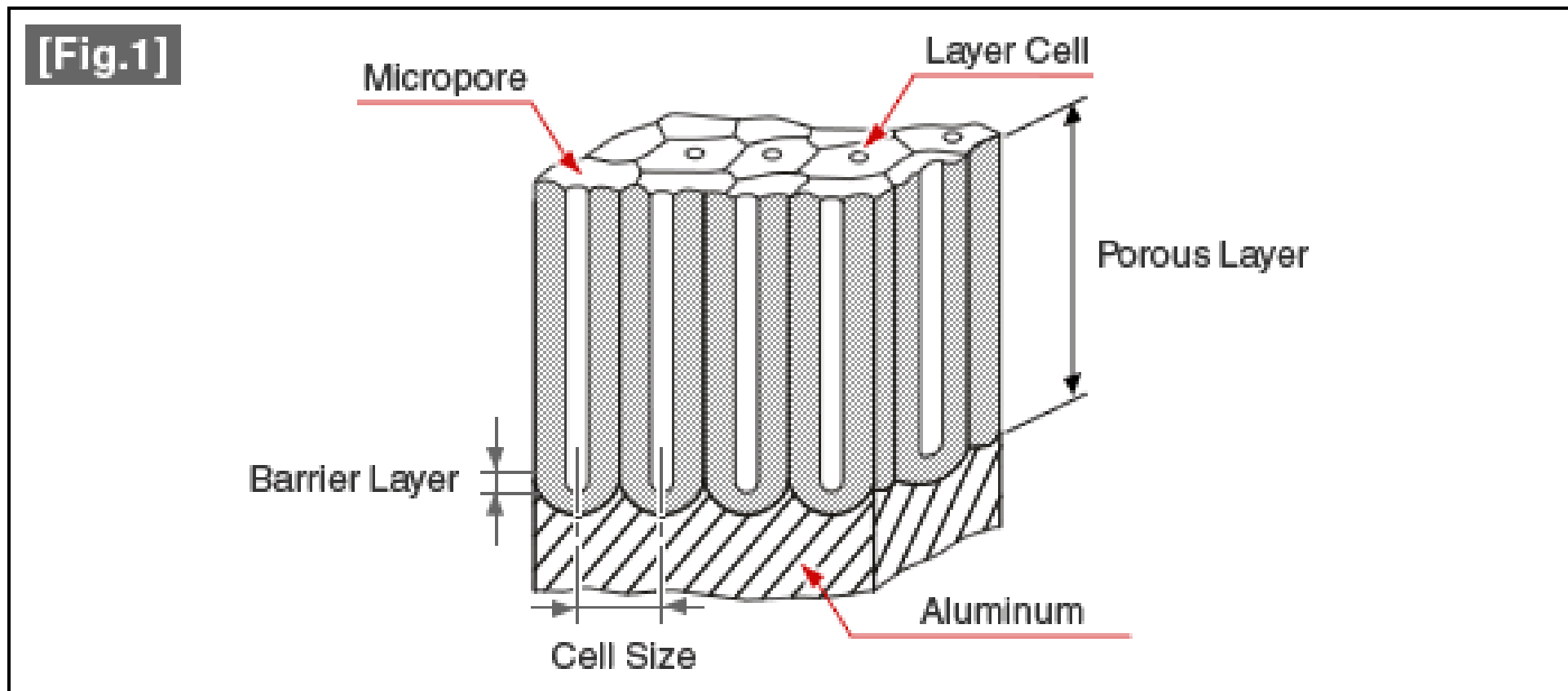
# Passivação pelo Oxigênio

- ✓ **Curva  $i_{c1}$**  (densidade de corrente limite inferior ao  $i_{cr}$ ) – o metal permanece na **região ativa (1)** e pode corroer com a velocidade de corrosão  $i_1^*$ , que é igual à **densidade de corrente limite**;
- ✓ **Curva  $i_{c1}$**  – o metal pode ser levado para a **região passiva (2)**, nesta a velocidade de corrosão é baixa e corresponde a  $i_{pp}$  (aço pré-passivado e imerso em  $\text{HNO}_3$  diluído).
- ✓ **Curva  $i_{c2}$**  (densidade de corrente limite superior ao  $i_{cr}$ ) – o metal permanece na **região passiva (3)**, sendo a condição passiva estável. **Densidade de corrente  $i_{pp}$** ;



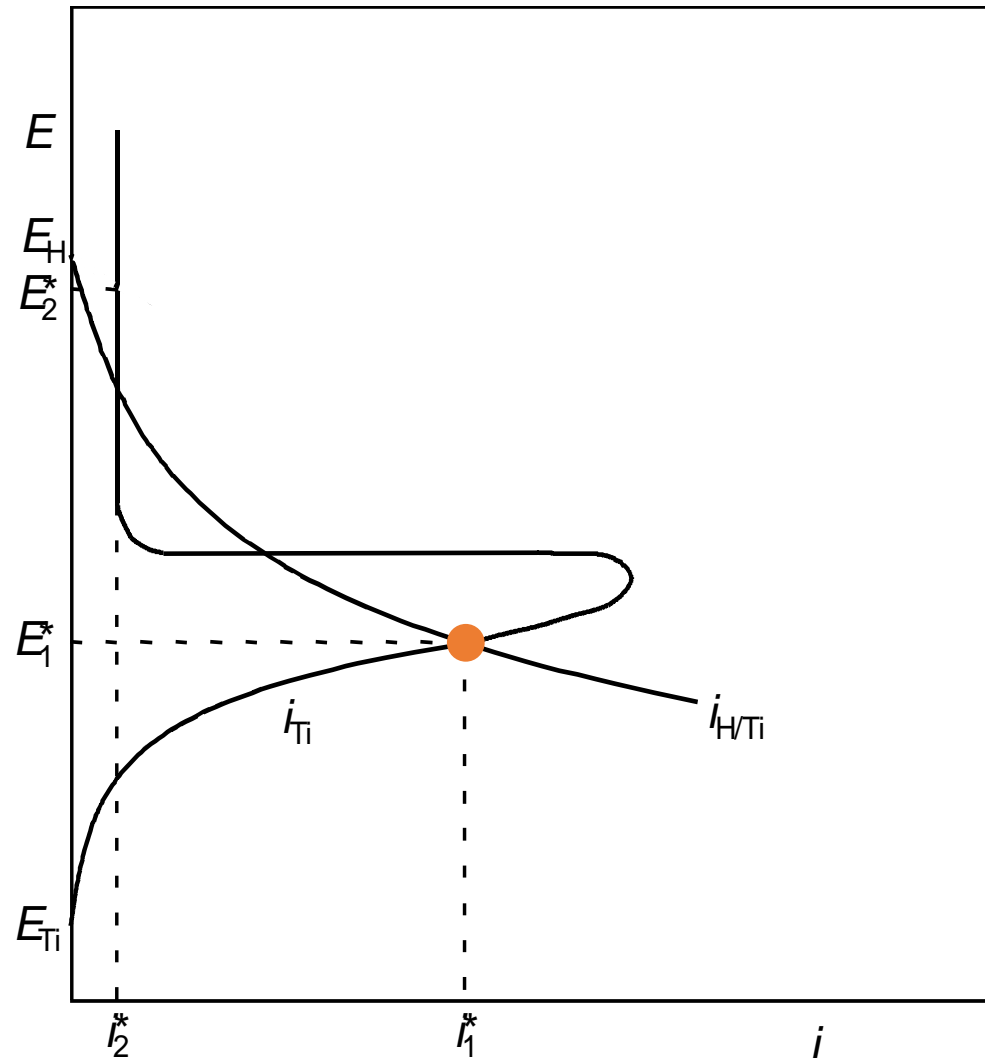
# Anodização do Alumínio

- ✓ O alumínio é um metal passivo;
- ✓ Na anodização impõe-se um potencial fortemente anódico para aumentar a espessura da camada de óxido, melhorando a resistência à corrosão.



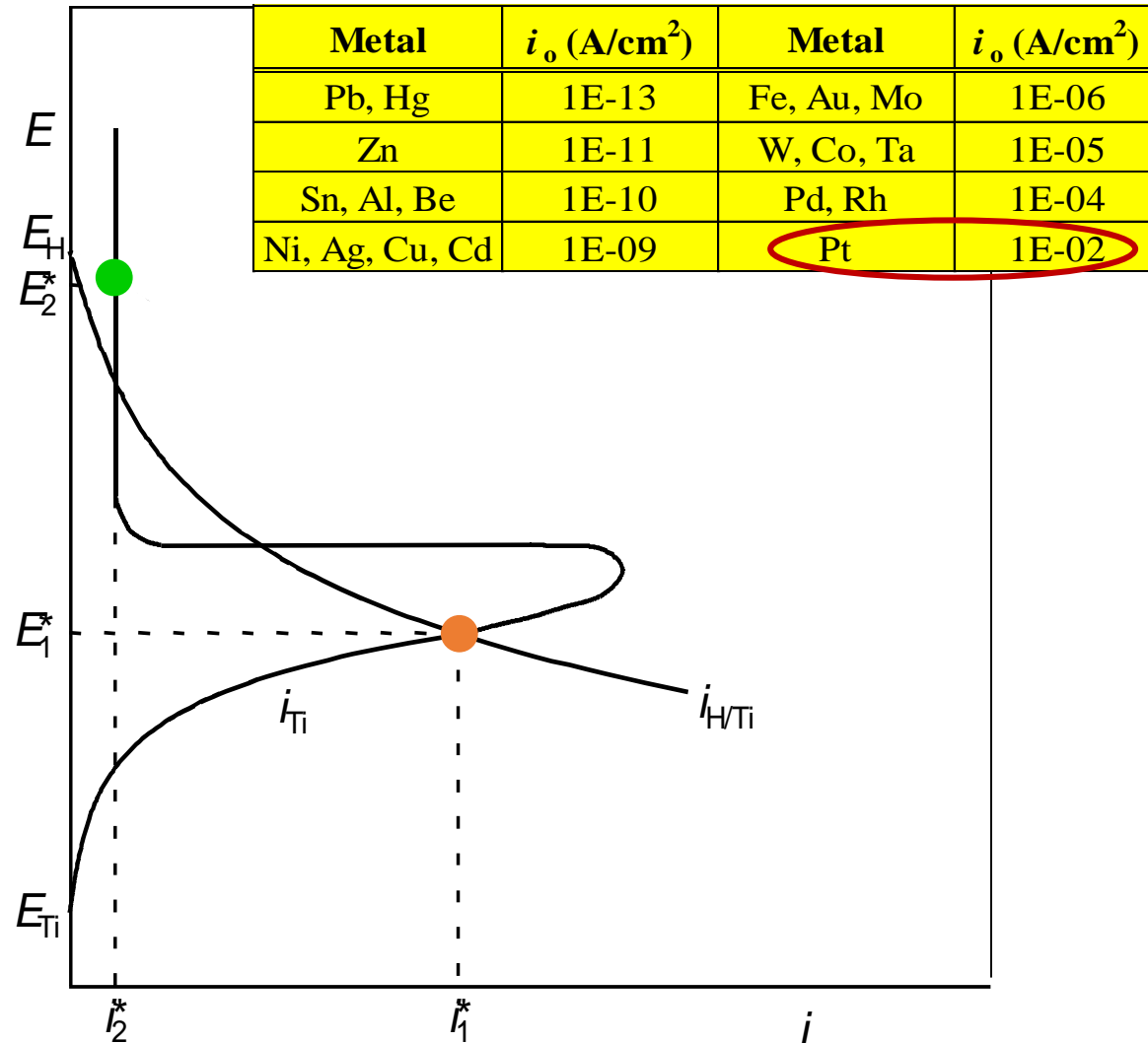
# Adição de um Elemento de liga Mais Nobre

Corrosão do titânio em solução ácida diluída (não oxidante) **sem adição de platina** - fica na região ativa e sofre corrosão com taxa  $i_1^*$ .



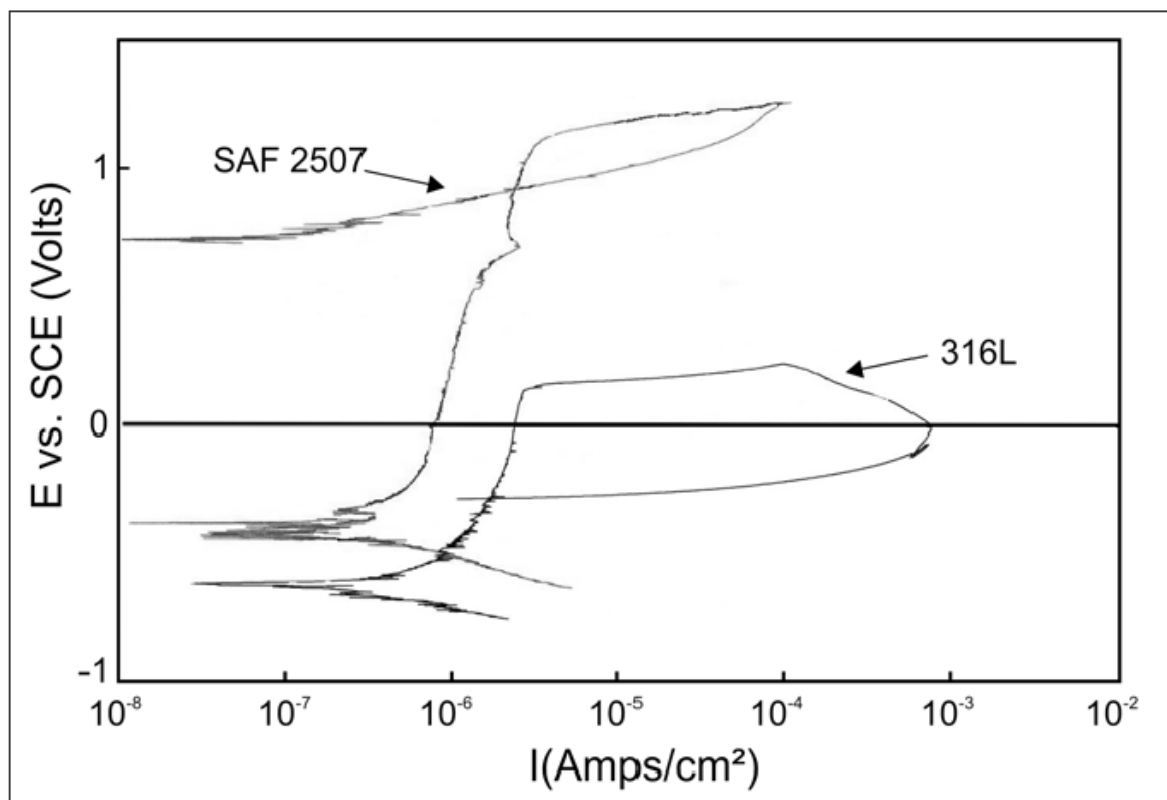
# Adição de um Elemento de liga Mais Nobre

Corrosão do titânio **com adição de platina** em solução ácida diluída (não oxidante) – ocorre **despolarização da reação de redução de hidrogênio**, deslocando o potencial da liga para **a região passiva**.



# Adição de Elemento Formador de Camada Passiva

AISI/UNS	%C máx	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Cu	Microestrutura
316 L	0,03	0,4	1,7	17,5	13	2,6	-	-	Austenita
S 32750	0,03	0,8	1,2	25	7	4	0,3	-	Dúplex



**Figura 4** - Curvas de polarização cíclica típicas para o super dúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min.

# Influência do teor de Cr na passivação do aço inoxidável

<b>Composição % peso Cr</b>	<b><math>i_{crít.}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>E_{flade}</math> (V, ENH)</b>
0	1000	+0,58
2,8	360	+0,58
6,7	340	+0,35
14	19	-0,03
16	12	-0,02
18 Cr-8 Ni	2	-0,10