

SUMÁRIO

1. ELETROQUÍMICA E CORROSÃO.....	2
1.1 ELETRODOS NO EQUILÍBRIO: O POTENCIAL DE EQUILÍBRIO	2
1.2 ELETRODOS FORA DO EQUILÍBRIO: POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE	7
1.3 MEDIÇÃO E ESCALAS DE POTENCIAIS: ELETRODOS DE REFERÊNCIA	9
1.4 TIPOS DE ELETRODO	10
1.5 PILHAS	11
1.5.1 Tipos de pilha	11
1.5.2 Potência de uma pilha	11
1.5.3 Exemplo de cálculo da fem de uma pilha	12
1.5.4 Exemplo de cálculo da polarização de uma pilha	14
1.6 CORROSÃO ELETROQUÍMICA	15
1.6.1 Princípios	15
1.6.2 Verificação da possibilidade de ocorrência de corrosão.....	17
1.6.3 Passivação	18
1.6.4 Tipos especiais de corrosão	20
1.6.5 Velocidade de Corrosão	23
1.6.6 Proteção contra corrosão	24

1. ELETROQUÍMICA E CORROSÃO

Augusto Camara Neiva

A Eletroquímica está ligada a ao menos quatro áreas de grande importância econômica:

- Corrosão
- Pilhas e acumuladores (por exemplo, em celulares, laptops, veículos elétricos)
- Eletrodeposição (por exemplo, cromação, zincagem, niquelação)
- Eletro-redução e eletro-refino (por exemplo, obtenção de alumínio, refino de cobre)

O presente texto irá abordar os princípios fundamentais da Eletroquímica, como o potencial de equilíbrio, a equação de Nernst e a polarização, aplicando-os a pilhas, corrosão e eletrólise. Para facilitar a contextualização dos princípios fundamentais, eles são aplicados a pilhas antes mesmo da seção especificamente dedicada a elas (que será, por este motivo, muito concisa). Uma atenção especial é dada ao tema da corrosão, em vista de sua importância para a maioria das áreas da Engenharia.

1.1 ELETRODOS NO EQUILÍBRIO: O POTENCIAL DE EQUILÍBRIO

Seja uma pilha com um anodo de cobre e um catodo inerte onde se forma prata ([Figura 1.1](#)). O eletrólito contém inicialmente apenas um sal de prata dissociado (por exemplo, AgSO_4), mas ao longo da utilização passa a ter também íons de cobre. As reações no anodo e no catodo seriam:

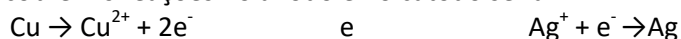
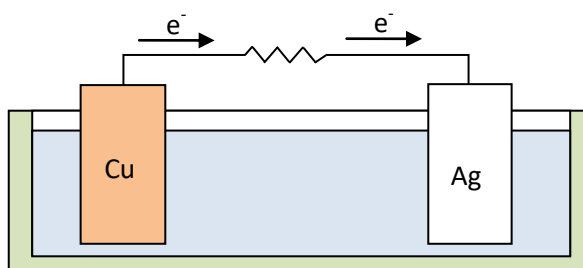


Figura 1.1 – Esquema de uma pilha



Se quiséssemos ter a reação global, ela seria $\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$. Ela parece uma simples reação química de oxidação-redução. Por quê, então, nos preocuparmos com os elétrons? A resposta é: “diferentemente da reação química, na pilha temos duas reações eletroquímicas que ocorrem em locais diferentes”.

Em cada uma destas reações eletroquímicas, ocorre a passagem de carga elétrica por uma fronteira. Uma visão simplificada do anodo, por exemplo, seria dada na [Figura 1.2](#).

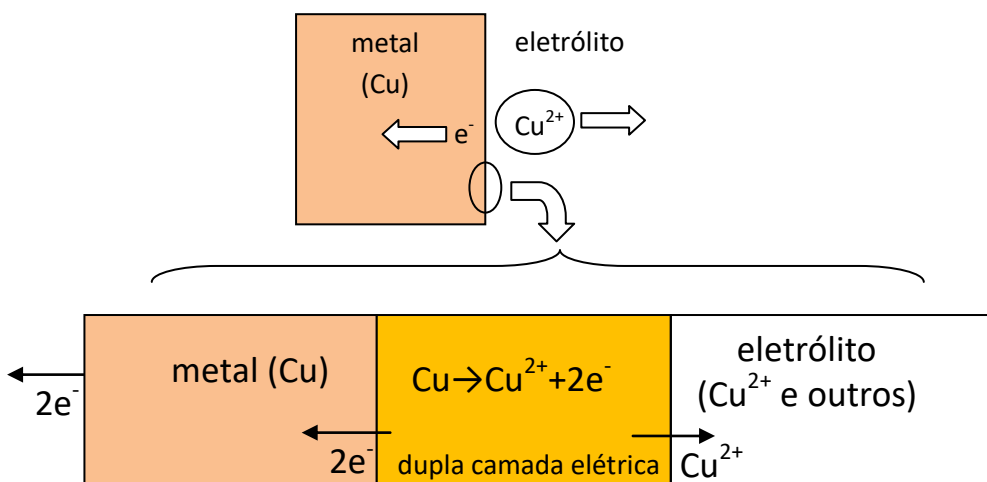


Figura 1.2 – Esquema do anodo

A Figura 1.2 nos sugere a seguinte pergunta: onde ocorre a reação $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$, no metal ou no eletrólito?

A resposta é: em nenhum dos dois, pois o metal não poderia ter Cu^{2+} , e o eletrólito não poderia ter Cu^0 . Esta região intermediária onde ocorre a reação é uma interfase. Nosso desenho é uma representação muito simplificada da chamada “dupla camada elétrica”.

Vamos supor que não houvesse o fluxo de elétrons para fora do cobalto, ou seja, que a pilha não estivesse sendo utilizada (Figura 1.3)¹:

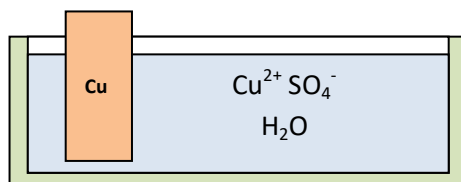
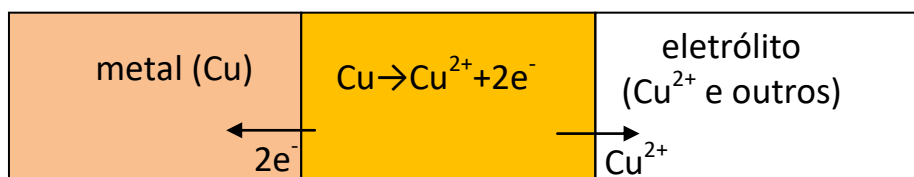


Figura 1.3 – Anodo com a pilha desconectada



No momento em que mergulhássemos a placa de cobre no eletrólito, este não conteria íons de cobre e estaria neutro, e a placa de cobre também estaria eletricamente neutra. A reação se iniciaria e imediatamente o metal passaria a ter uma carga negativa e o eletrólito uma carga positiva (Figura 1.4):

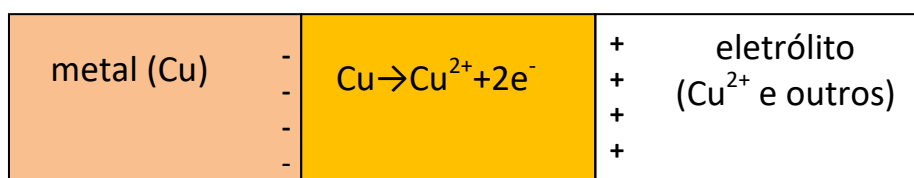
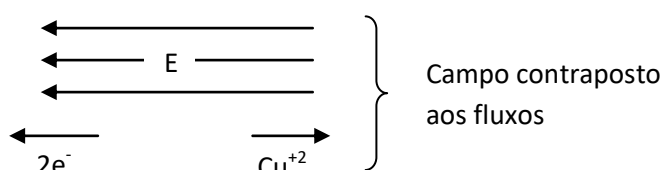


Figura 1.4 – Formação das cargas no metal e no eletrólito



Estas cargas formariam um campo E que se iria se contrapor tanto ao fluxo de elétrons para o metal como ao fluxo de íons para a solução. Este campo cresceria até um valor de equilíbrio, $E_{\text{equilíbrio}}$, no qual a reação deixaria de ocorrer, ou seja, o eletrodo entraria em equilíbrio. Se considerarmos que o equilíbrio corresponde ao estado em que uma reação direta ocorre na mesma velocidade que a sua reação inversa, a progressão até o equilíbrio seria dada por:

grau de avanço		campo (em módulo)
início (imersão)	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	zero
antes do equilíbrio	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$E < E_{\text{equilíbrio}}$
equilíbrio	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$E = E_{\text{equilíbrio}}$

Como já mencionado, este campo corresponde a um potencial elétrico E. No equilíbrio, este potencial é denominado potencial de equilíbrio ($E_{\text{equilíbrio}}$ ou E_{eq}).

¹ Reparem que a Figura 1.3 não é igual à Figura 1.1. Na Figura 1.3, não há fluxo de elétrons para fora do metal.

O valor do potencial de equilíbrio

O valor do potencial de equilíbrio está associado a uma propriedade de estado denominada **energia livre de Gibbs**, que recebe o símbolo **G**. Por definição, $G = H - TS$, onde H é a entalpia, S é a entropia e T é a temperatura absoluta. Quando desejamos prever se um dado processo é possível ou não, do ponto de vista termodinâmico, usualmente comparamos o valor de uma propriedade de estado em duas situações: antes do processo (reagentes, por exemplo), e após o processo (produtos, por exemplo). Por exemplo, $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}}$. Para processos sob pressão e temperatura constantes, e na ausência de trabalhos não-volumétricos, um processo pode ocorrer se $\Delta G \leq 0$. No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Estes conceitos são apresentados na apostila de Termodinâmica.

O potencial de equilíbrio, como o próprio nome diz, corresponde a uma situação de equilíbrio. Como mencionamos, no equilíbrio, para p e T constantes, $\Delta G = 0$, se o processo sob estudo não envolver trabalhos não-volumétricos. Se tivermos trabalho elétrico, como é o caso dos equilíbrios eletroquímicos, chegaremos a um resultado diferente. Em um equilíbrio eletroquímico, se só tivermos trabalho elétrico e volumétrico, a Primeira Lei da Termodinâmica será dada por:

$$\Delta U = q + w_{\text{volumétrico}} + w_{\text{elétrico}} \quad [1]$$

Para p constante: $w_{\text{volumétrico}} = -p \Delta V$ [2]

Para μ_e constante: $w_{\text{elétrico}} = \mu_e \Delta e$ [3]

onde μ_e é o campo elétrico (propriedade intensiva), ou seja $\mu_e = -E_{\text{eq}}$ [4]

e Δe é a carga elétrica (propriedade extensiva).

Para um equilíbrio $\text{Me}^{+z} + z e^- = \text{Me}$, tem-se, para um mol: $\Delta e = z F$ [5]

onde F é a constante de Faraday: $F = 36900 \text{ C/mol}$

Assim, de [1], [2], [3], [4] e [5] $\Delta U = q - p \Delta V - z F E_{\text{eq}}$ [6]

Mas $\Delta S = q_{\text{reversível}} / T$. Assim, no equilíbrio: $q = T \Delta S$ [7]

Substituindo [7] em [6]: $\Delta U = T \Delta S - p \Delta V - z F E_{\text{eq}}$

ou $\Delta U + p \Delta V - T \Delta S = -z F E_{\text{eq}}$ [8]

Mas, para p constante: $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ [9]

e para T constante: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ [10]

Assim, de [7], [8] e [9], no equilíbrio, e para p e T constantes: $\Delta G = -z F E_{\text{eq}}$

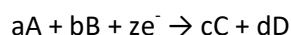
ou $E_{\text{eq}} = -\Delta G / z F$ [11]

Assim, como a energia G é uma propriedade termodinâmica que pode ser obtida por meio de medidas calorimétricas (C_p e C_v), o potencial de equilíbrio E_{eq} pode ser obtido a partir destas medidas.

Atividades e Estado-Padrão

A energia livre G de um dados sistema não é um valor absoluto, e é definido a partir de um estado adotado como padrão, que corresponde a $T = 298 \text{ K}$ e atividades químicas² unitárias de todos os componentes envolvidos. O estado-padrão é expresso com o índice “^o”. Assim, a variação de energia de Gibbs de uma dada reação eletroquímica

² O conceito de “atividade química”, tal como o de energia livre, é discutido na apostila de Termodinâmica. Podemos adiantar que o conceito corresponde, resumidamente, a uma “concentração efetiva” de um componente em um sistema. Em casos-limite, a atividade poder ser substituída pela concentração ou pela pressão parcial, ambas expressas como adimensionais.



é dada por

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) \quad [12]$$

De [11] e [12], obtém-se

$$E_{eq} = E_{eq}^\circ - (RT/zF) \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) \quad \text{(equação de Nernst)} \quad [13]$$

$$\text{onde } E_{eq}^\circ = - \Delta G^\circ / z F$$

Os valores de E_{eq}° são tabelados para inúmeros equilíbrios eletroquímicos. Exemplos são dados na **Tabela 2.1**.

Assim, o valor de $E_{equilíbrio}$ para uma dada reação (por exemplo, $Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$) depende de quatro variáveis:

- atividade dos íons Co^{2+} na solução ($a_{Co^{2+}}$)
- atividade do Co metálico (a_{Co})
- temperatura
- $E_{equilíbrio}^\circ$ da reação em questão (Tabela 2.1)

$$E_{equilíbrio} = E_{equilíbrio}^\circ - (RT/zF) \ln (a_{Co} / a_{Co^{2+}}) \quad \text{(equação de Nernst)}$$

onde “z” é o número de elétrons envolvidos na reação (no caso, $z = 2$), “F” é a constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C/mol}$) e “ $E_{equilíbrio}^\circ$ ” é o potencial de equilíbrio padrão para esta reação, que é um valor tabelado (Tabela 2.1).

Para soluções razoavelmente diluídas, a atividade dos íons pode ser considerada igual à sua concentração. Para metais puros, a atividade pode ser considerada igual a 1.

Assim:
$$E_{equilíbrio} = E_{equilíbrio}^\circ - (RT/2F) \ln (1/C_{Co^{2+}})$$

Tabela 2.1 - Potenciais de Eletrodo Padrão (E°) na escala do eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH) *

MEIA REAÇÃO	E° (V)	MEIA REAÇÃO	E° (V)
$Li^+ + e^- = Li$	-3,045	$HgCl_2 + 2e^- = 2Hg + Cl^-$	0,268
$Ca^{++} + 2e^- = Ca$	-2,866	$Cu^{++} + 2e^- = Cu$	0,337
$Na^+ + e^- = Na$	-2,714	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$La^{+3} + 3e^- = La$	-2,52	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,521
$Mg^{++} + 2e^- = Mg$	-2,36	$I_2(s) + 2e^- = 2I^-$	0,535
$AlF_6^{3-} + 3e^- = Al + 6F^-$	-2,07	$I_3^- + 2e^- + 3I^-$	0,536
$Al^{+3} + 3e^- = Al$	-1,66	$PtCl_4 + 2e^- = Pt + 4Cl^-$	0,73
$SiF_6^{2-} + 4e^- = Si + 6F^-$	-1,24	$Fe^{+3} + e^- = Fe^{+2}$	0,77
$V^{++} + 2e^- = V$	-1,19	$Hg_2^{++} + 2e^- = 2Hg$	0,788
$Mn^{++} + 2e^- = Mn$	-1,18	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,799
$Zn^{++} + 2e^- = Zn$	-0,763	$2Hg^{++} + 2e^- = Hg_2^{++}$	0,920
$Cr^{+3} + 3e^- = Cr$	-0,744	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	1,087
$Fe^{+2} + 2e^- = Fe$	-0,44	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 1/2I_2 + 3H_2O$	1,19
$Cr^{+3} + e^- = Cr^{+2}$	-0,41	$O_2 + 2H^+ + 4e^- = 2H_2O(l)$	1,23
$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	-0,359	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{+3} + 7H_2O$	1,33
$Co^{++} + 2e^- = Co$	-0,277	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
$Ni^{++} + 2e^- = Ni$	-0,250	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{+2} + 2H_2O$	1,45
$Pb^{+2} + 2e^- = Pb$	-0,126	$Au^{+3} + 3e^- = Au$	1,50
$D^+ + e^- + 1/2D_2$	-0,0034	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{+2} + 4H_2O$	1,51
$H^+ + 1e^- = 1/2H_2$	0	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,07
$Cu^{++} + e^- = Cu^+$	0,153	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,87

* **Observação:** Na escala do eletrodo-padrão de hidrogênio, tudo se passa como se os potenciais tivessem sido medidos com um eletrodo deste tipo. Assim, o equilíbrio $H^+ + 1e^- = 1/2H_2$ fica, por definição, com potencial zero. Na vida real, contudo, freqüentemente medimos os potenciais com outros eletrodos de referência. Para converter as escalas, basta saber o potencial daquele eletrodo na escala EPH. No presente texto, indicamos todos os potenciais na escala EPH, a menos que se mencione o contrário.

Na [Figura 1.5](#), apresentamos os valores de $E_{\text{equilíbrio}}$ para o níquel e para o cobalto em função da concentração de seus íons. Se ambos tiverem a mesma concentração, o níquel é mais nobre que o cobalto em qualquer concentração. Entretanto, se a concentração dos íons de cobalto for muito alta e a concentração dos íons de níquel for muito baixa, a situação pode se inverter. Na figura, indicamos as concentrações dos dois íons para um dado potencial (-0,28V). Assim, se $C_{\text{Ni}^{2+}} < 0,1$ e $C_{\text{Co}^{2+}} > 0,8$, o cobalto se torna mais nobre que o níquel. Ou seja, não devemos tomar a Tabela 2.1 como um critério absoluto para a comparação das nobrezas, e sim aplicar sempre a equação de Nernst.³

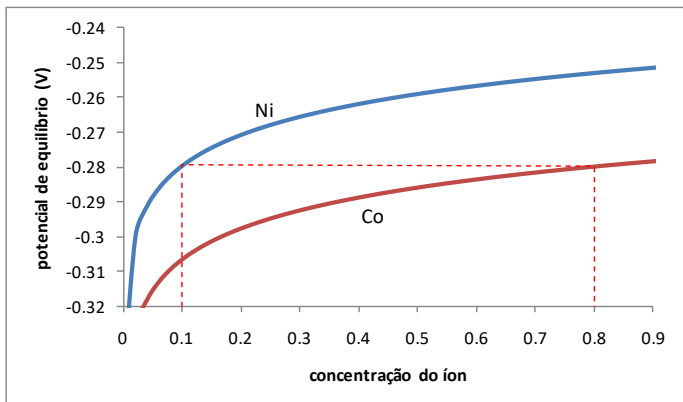


Figura 1.5 – Potencial de equilíbrio em função da concentração dos íons (equação de Nernst)

Exemplo 1: pilha em equilíbrio

O potencial E se estabelece entre a solução e o metal. No catodo, ocorre a mesma situação. Assim, se ambos estiverem no equilíbrio (ou seja, se a pilha não estiver em uso, como na [Figura 1.6](#)), temos que a diferença de potencial (ddp) entre os dois pólos da pilha será dada pela diferença entre os dois potenciais de equilíbrio. No equilíbrio, a ddp é denominada “força eletromotriz” (fem):

$$fem = E_{\text{equilíbrio catodo}} - E_{\text{equilíbrio anodo}}$$

Podemos calcular este valor para a pilha cobre/prata a 298 K, supondo, por exemplo, que a concentração de íons de cobre é 10^{-3} e a de íons de prata é de 10^{-1} :

	equilíbrio	$E^{\circ}_{\text{equilíbrio}}$ (tabelado)	z	$a_{\text{íon}}$	$E_{\text{equilíbrio}}$
catodo	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799 V	1	0,1	0,740 V
anodo	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337 V	2	0,001	0,248 V

$$fem = (0,740) - 0,248 = +0,496 \text{ V}$$

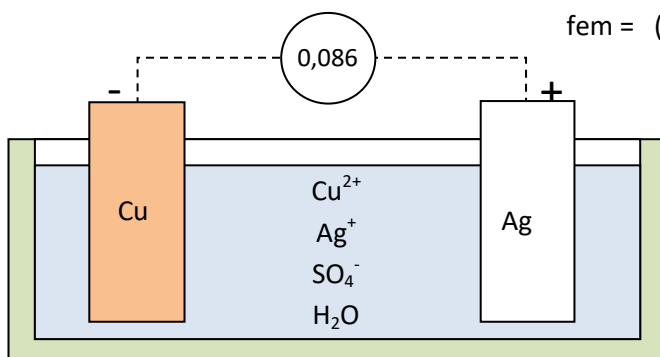


Figura 1.6 - Pilha em equilíbrio

Se o cálculo da fem levasse a um resultado negativo, a pilha funcionaria ao contrário: a prata seria o anodo e se oxidaria, e o cobre se reduziria. Em outras palavras, o componente menos nobre será consumida no anodo, e o mais nobre se formará no catodo.

³ Mesmo tomando-se este cuidado, devemos lembrar que estamos até agora discutindo equilíbrios. Na estimativa e interpretação de fenômenos reais, devemos levar em conta também as questões cinéticas. O alumínio, por exemplo, tem potenciais de equilíbrio muito negativos, mas não sofre corrosão intensa porque é protegido naturalmente por uma camada passivadora.

1.2 ELETRODOS FORA DO EQUILÍBRIO: POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE

Se, por exemplo, fecharmos o circuito da pilha – voltando à situação da Figura 1.1 –, os potenciais do anodo e do catodo não irão se manter no valor de equilíbrio, pois a reação eletroquímica é mais lenta que o fluxo de elétrons. Para uma pequena densidade de corrente, no catodo, a carga de elétrons diante da dupla camada será um pouco menor que a do equilíbrio. No anodo, ocorrerá o contrário. Assim, o potencial do catodo ficará um pouco menor que o de equilíbrio, e o do anodo ficará um pouco maior. Este efeito se chama polarização. Quanto maior a densidade de corrente, maior a polarização. Para uma dada corrente (por exemplo I_1), teremos um dado valor de polarização catódica ($\eta_{\text{catódica}}$) e um dado valor de polarização anódica ($\eta_{\text{anódica}}$), resultando uma diferença de potencial (ddp) menor que a *fem*, como mostrado na Figura 1.7⁴.

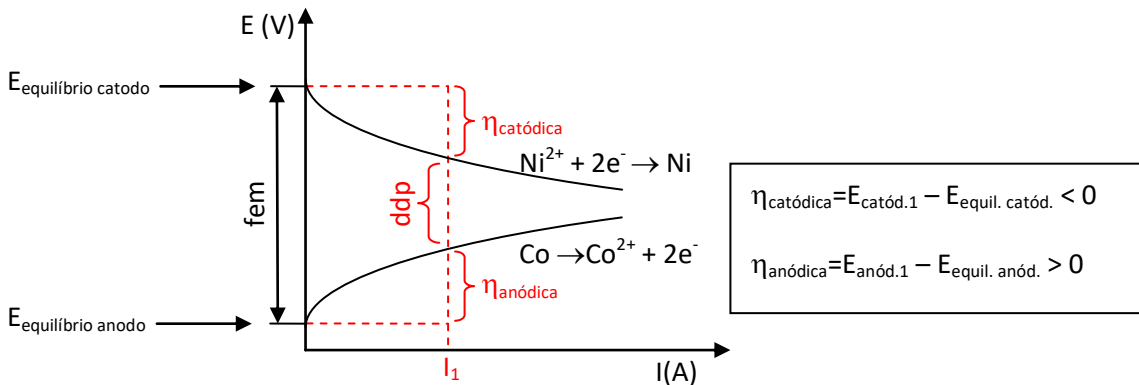


Figura 1.7 – Polarizações em uma pilha

Como varia a sobretensão η com a densidade de corrente

A posição em que representamos os eixos de corrente e potencial na Figura 1.7 induziria a entender que consideramos a corrente como uma causa da variação de potencial. Este é um raciocínio possível, desde que partamos da reação eletroquímica como causa de tudo (foi o que fizemos).

Um outro raciocínio possível seguiria pelo caminho oposto: ao fecharmos o circuito da pilha, o anodo tenta impor seu potencial ao catodo, e o catodo tenta impor seu potencial ao anodo⁵. Assim, cada um deles estaria submetido a um potencial diferente do potencial de equilíbrio, resultando uma dada densidade de corrente.

Sob este enfoque, estaríamos em uma típica questão de cinética: qual a velocidade de um dado processo como resposta a uma diferença de potencial⁶? Em nosso caso, a densidade de corrente representaria a velocidade, e a sobretensão representaria o potencial.

A velocidade de um processo depende de seus mecanismos. Para o processo catódico $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$, por exemplo, temos, simplificada, os seguintes fenômenos encadeados:

- transporte dos íons Ni^{2+} na solução até a interface do eletrodo
- transporte dos elétrons no metal até a interface
- incorporação dos elétrons aos íons (reação propriamente dita)
- incorporação do Ni^0 formado ao reticulado cristalino do Ni

⁴ Nas figuras em que tivermos a representação das duas reações de uma pilha, usaremos corrente (A) na abscissa, e não densidades de corrente (A/cm^2), pois, se as áreas dos eletrodos forem diferentes, cada um deles irá operar em uma diferente densidade de corrente.

⁵ Fica simples pensar sobre este efeito no caso de imaginarmos um curto-circuito entre os pólos da pilha. Neste caso, os dois potenciais ficariam iguais, em algum valor intermediário entre os valores de equilíbrio de um e do outro. No anodo teríamos um potencial acima do de equilíbrio, e no catodo ocorreria o oposto.

⁶ Como “potencial”, nesta frase, estamos nos referindo a qualquer tipo de potencial, e não especificamente a potencial elétrico.

Para o processo anódico $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$, temos os seguintes fenômenos encadeados:

- desvinculação de átomos de Co do reticulado cristalino do Co
- desvinculação dos elétrons destes átomos Co^0 (reação propriamente dita)
- solvatação dos íons Co^{2+} na solução
- transporte dos íons Co^{2+} na solução para longe da interface
- transporte dos elétrons no metal para longe da interface

Para fenômenos encadeados, a velocidade do processo será determinada pela etapa mais lenta, a denominada “etapa de controle”.

Vamos considerar um caso no qual a etapa de controle até uma densidade de corrente⁷ i_{limite} é a reação propriamente dita (a chamada “polarização de cristalização”). Ao se alcançar a densidade de corrente limite, a etapa de transporte de íons passa a controlar a reação. O gráfico para esta situação em uma reação anódica, por exemplo, seria o seguinte (Figura 1.8):

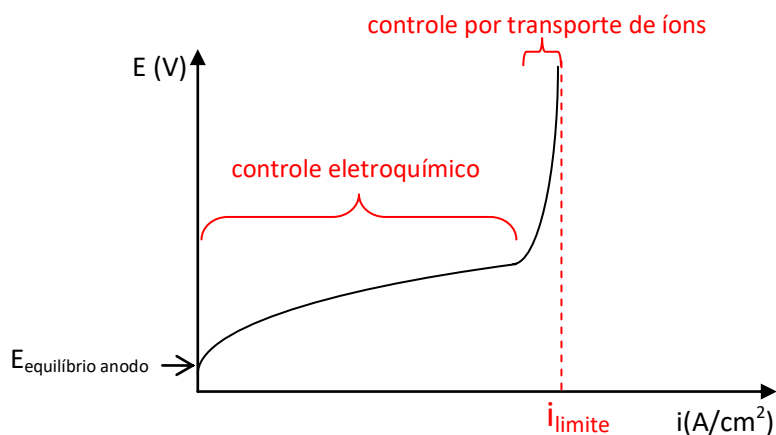


Figura 1.8 – Dois tipos de polarização em uma reação anódica

Como vemos, quando o controle do processo depende do transporte de íons na solução, o aumento do potencial deixa de provocar um aumento da densidade de corrente. A densidade de corrente, neste caso, poderia ser afetada apenas por variáveis de transporte, como temperatura, agitação da solução, etc.

Para densidades de corrente menores, o processo é controlado pela etapa de cristalização, e a relação entre sobretensão e densidade de corrente obedece a leis cinéticas baseadas em barreiras de ativação. O modelo parte do princípio de que, mesmo em um dado equilíbrio, na realidade as reações ocorrem, mas a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa, e a velocidade líquida resultante é zero.

Denominaremos a reação direta de reação anódica, e a inversa de reação catódica:⁸

No caso do equilíbrio $\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$, teríamos:



A velocidade global da reação seria dada por $i_{\text{total}} = i_{\text{anódica}} - |i_{\text{catódica}}|$. (A corrente catódica por convenção é negativa.)

Para cada uma das reações, a velocidade seria uma função simples da sobretensão:

$$\log i_a = \log i_0 + \eta_a / b_a \quad \log i_c = \log i_0 + \eta_c / b_c \quad (\text{equações de Tafel}) \quad [14]$$

onde os índices “a” e “c” correspondem, respectivamente, a “anódico” e “catódico”, i_0 é a chamada “densidade de corrente de troca” (obtida experimentalmente⁹), e b_a e b_c são constantes obtidas também experimentalmente.

⁷ A partir deste ponto, utilizaremos frequentemente a densidade de corrente (expressa em A/cm^2) como variável, em lugar da corrente (A), uma vez que a cinética da maioria dos fenômenos eletroquímicos é regida por esta grandeza específica.

⁸ Não confundir com o modelo da pilha, que tinha duas reações diferentes.

Genericamente, teríamos, então: $i_{\text{total}} = 10^{(\log i_0 + \eta_a / b_a)} - 10^{(\log i_0 + \eta_c / b_c)}$

Quando a densidade de corrente total tem um valor razoavelmente grande (mas ainda com cinética sob controle eletroquímico), uma das densidades de corrente parciais é muito maior que a outra. Assim, pode-se ignorar a menor delas:

- se predominar a reação anódica: $\log i_{\text{total anódica}} = \log i_0 + \eta_a / b_a$
ou $\eta_a = b_a \log (i_{\text{total anódica}} / i_0)$ [15]
- se predominar a reação catódica: $\log i_{\text{total catódica}} = \log i_0 + \eta_c / b_c$
ou $\eta_c = b_c \log (i_{\text{total catódica}} / i_0)$ [16]

Em resumo, os valores de i_0 , b_a e b_c indicam se a reação será muito polarizada ou pouco polarizada.¹⁰ Valores baixos de i_0 e altos de b_a correspondem a reações anódicas muito polarizadas, e vice-versa. Da mesma forma, valores baixos de i_0 e altos de b_c (em módulo¹¹) correspondem a reações catódicas muito polarizadas, e vice-versa.

Na Tabela 2.2, apresentamos alguns valores de i_0 de redução de H^+ sobre diferentes metais.

Tabela 2.2 – Valores de i_0 de redução de H^+ sobre diferentes metais

metal	i_0 (A/cm ²)	metal	i_0 (A/cm ²)	metal	i_0 (A/cm ²)	metal	i_0 (A/cm ²)
Pb, Hg	10^{-13}	Sn, Al, Be	10^{-10}	Fe, Au, Mo	10^{-6}	Pd, Rh	10^{-4}
Zn	10^{-11}	Ni, Ag, Cu, Cd	10^{-7}	W, Co, Ta	10^{-5}	Pt	10^{-2}

No Exemplo 2, mais adiante, voltaremos a discutir a importância de i_0 , b_a e b_c .

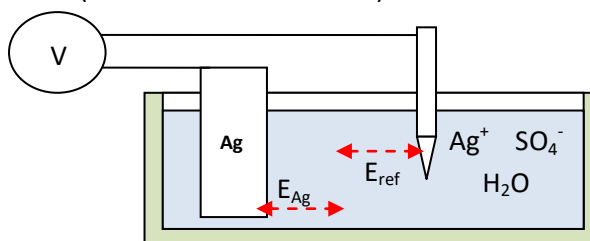
1.3 MEDIÇÃO E ESCALAS DE POTENCIAIS: ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Para se medir o potencial de um eletrodo em relação à solução é necessário introduzir uma “ponta de prova” condutora na solução e medir – com um voltímetro de alta impedância – a ddp entre ela e o eletrodo (Figura 1.9). Entretanto, a ponta de prova também tem um potencial em relação à solução, de modo que no final acaba-se medindo a soma de dois potenciais:

$$ddp_{\text{medido}} = E_{\text{Ag}} + E_{\text{ref}}$$

onde E_{ref} é o potencial da “ponta de prova” (“ref” indica “referência”).

Figura 1.9 – Medição do potencial de eletrodo



Assim, para sabermos o valor de E_{Co} , precisamos saber o valor de E_{ref} . Se soubermos qual é o material da ponta de referência (por exemplo, cobre), poderíamos pensar em consultar uma tabela. Mas ela não daria conta, pois os potenciais dependem da composição da solução e da temperatura (v. Equação de Nernst). A solução é utilizar um eletrodo que já esteja imerso em uma solução conhecida, tenha grande estabilidade, e

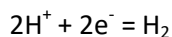
⁹ A densidade de corrente de troca corresponde, neste modelo, à velocidade das reações direta e inversa no equilíbrio. Evidentemente, não há como medir diretamente esta velocidade. A determinação de i_0 , assim, é feita a partir de diferentes afastamentos do equilíbrio.

¹⁰ Quando não desejamos que uma reação ocorra (na corrosão, por exemplo), desejamos que ela seja muito polarizada. No caso contrário (para pilhas ou para eletrodeposição, por exemplo), desejamos que a reação seja pouco polarizada.

¹¹ A constante b_c é negativa, pois η_c é sempre negativo (v. Figura 6).

tenha respostas rápidas a variações de potencial. Este conjunto, chamado de “eletrodo de referência”, possui um vidro ou cerâmica porosa que permite o contacto elétrico entre sua solução e a solução de trabalho. Um exemplo é mostrado na [Figura 1.10](#).

Surge agora uma nova questão: qual o potencial deste eletrodo de referência? Só há como medi-lo em relação a um outro eletrodo de referência. Assim, foi necessário definir arbitrariamente o potencial de algum dos eletrodos de referência existentes. Por isso, definiu-se como zero o potencial do eletrodo de hidrogênio, que corresponde ao equilíbrio



A Tabela 2.1, apresentada no início, tinha os potenciais expressos nesta escala, denominada Escala Padrão de Hidrogênio (EPH). Eventualmente, os potenciais podem ser expressos nas escalas de outros eletrodos de referência, mas isto deve ser claramente explicitado em cada caso. A conversão destes valores para a escala do hidrogênio é feita simplesmente subtraindo-se o potencial do eletrodo de referência em questão. A [Tabela 2.3](#) traz uma lista dos eletrodos de referência mais usuais e seus potenciais.

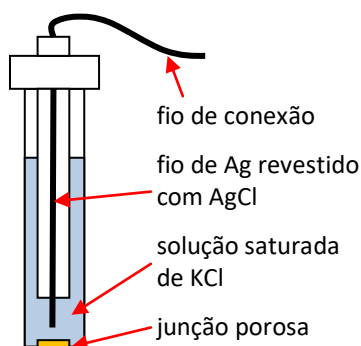


Figura 1.10 – Eletrodo de referência Ag/AgCl, cujo potencial corresponde ao do equilíbrio $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ em solução saturada de KCl.

Tabela 2.3 – Eletrodos de referência usuais e seus potenciais na escala do hidrogênio

eletrodo	sigla em português	sigla em inglês	potencial a 25°C	condição
Eletrodo padrão de hidrogênio	EPH	SHE	0,000 V	atividade $\text{H}^+=1$
Eletrodo normal de hidrogênio	ENH	NHE	≈ 0,000 V	concentração $\text{H}^+=1$
Eletrodo reversível de hidrogênio	ERH	RHE	0,000 V - 0,0591 *pH	
Eletrodo dinâmico de hidrogênio	EDH	DHE	≈ -0,020 V a ≈ -0,040 V	
Eletrodo de calomelano saturado	ECS	SCE	+0,241 V	saturado
Eletrodo de cobre/sulfato de cobre (II)	-	CSE	+0,314 V	
Eletrodo de cloreto de prata	-	Ag/AgCl	+0,197 V	saturado
Eletrodo paládio-hidrogênio	-	Pd/H ₂	≈ +0,050 V	

Se, por exemplo, medimos o potencial de corrosão de um dado metal com um eletrodo de Ag/AgCl (obtendo, digamos, -0,306 V), a conversão para a escala de hidrogênio seria:

$$E_{\text{EPH}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,197 = -0,306 + 0,197 = -0,109 \text{ V}$$

1.4 TIPOS DE ELETRODO

Até agora apresentamos um único tipo genérico de eletrodo, envolvendo uma peça de um metal em contacto com uma solução contendo seus íons. Existem inúmeras outras possibilidades de contacto entre formas com diferentes estados de oxidação de um mesmo elemento. A [Tabela 2.4](#) apresenta as principais possibilidades.

Tabela 2.4 - Principais tipos de eletrodo

tipo	exemplo	equilíbrio do exemplo
metal/íon metálico	Fe em solução de FeCl ₂	Fe ⁺² + 2 e ⁻ = Fe
metal inerte-íon-íon (eletrodo redox)	Solução com Fe ⁺³ e Fe ⁺² e eletrodo de platina	Fe ⁺³ + e ⁻ = Fe ⁺²
metal inerte-sólido solúvel-íon	Solução de KI contendo I ₂ e eletrodo de platina	I ₂ + 2 e ⁻ = 2 I ⁻
metal inerte-gás-íon	H ₂ borbulhado em solução e eletrodo de platina	2 H ⁺ + 2 e ⁻ = H ₂
metal-sal pouco solúvel do metal-ânion comum	Ag/AgCl em solução de KCl	AgCl + e ⁻ = Ag + Cl ⁻

1.5 PILHAS

1.5.1 TIPOS DE PILHA

Na Figura 1.7, havíamos apresentado o princípio geral de funcionamento de uma pilha, para um exemplo envolvendo redução de Ag⁺ e oxidação de Cu. Na prática, os tipos mais usuais de pilhas são os seguintes:

- Pilha galvânica – exemplos já oferecidos (metais e seus íons em uma mesma solução)
- Pilha de Daniel – duas células separadas, com soluções diferentes (por exemplo, Zn em Zn⁺² e SO₄⁻ em uma, e Cu em Cu⁺² + SO₄⁻ na outra), unidas por uma ponte salina
- Pilha de concentração iônica – semelhante à pilha de Daniel, mas as duas células são iguais (por exemplo, Cu em Cu⁺² + SO₄⁻ em ambas) exceto pela concentração dos íons
- Pilha de aeração diferencial ou de concentração diferencial – as duas células são iguais, com um eletrodo inerte, mas aeradas com diferentes pressões de oxigênio (afetando o potencial da reação 2 H₂O + O₂ + 4 e⁻ = 4 OH⁻)

1.5.2 POTÊNCIA DE UMA PILHA

Qual será a potência de uma dada pilha? Esta pergunta é imprecisa, pois a potência irá depender da resistência da carga que a ela acoplarmos. Se esta resistência for grande, a corrente será pequena, e vice-versa. No exemplo da [Figura 1.11](#), a potência ($P = U \cdot i$) será dada pela área do retângulo inscrito. Para o caso da figura, a máxima potência é de 1,483 VA, atingida para uma carga com resistência de 1,513 Ω, que permite uma corrente de 0,990 A sob uma ddp de 1,498 V. A [Tabela 2.5](#) e a [Figura 1.12](#) apresentam estes valores para vários valores de corrente.

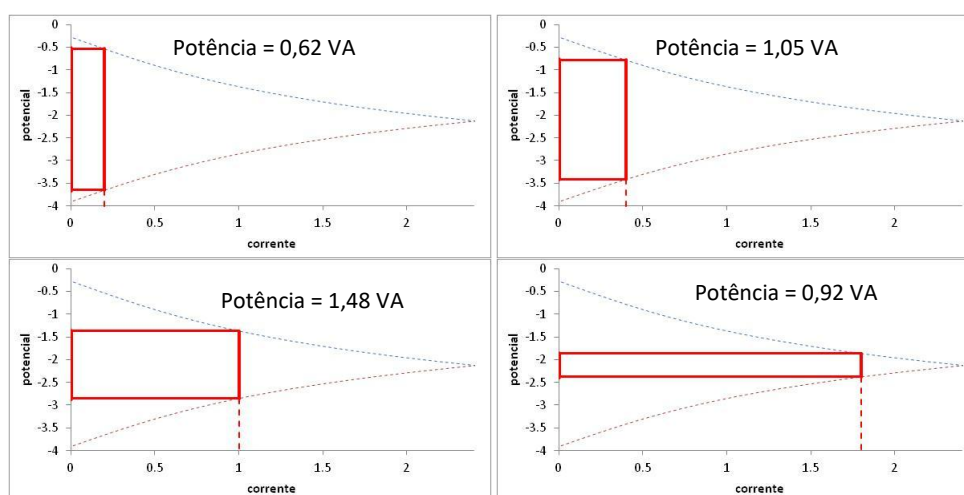


Figura 1.11 – Diversos pontos operacionais de uma mesma pilha. As curvas catódica e anódica foram traçadas adotando relações do tipo $\eta_a = b_a \log (i_{\text{total anódica}}/i_0)$ e $\eta_c = b_c \log (i_{\text{total catódica}}/i_0)$.

Tabela 2.5 – Potência para diferentes cargas aplicadas a uma dada pilha (Figura 1.11)

resistência (Ω)	∞	15,6	6,57	3,65	2,26	1,48	1,00	0,67	0,45	0,29	0,16	0,073	0,003
corrente (A)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4
ddp (V)	3,70	3,12	2,63	2,19	1,81	1,48	1,19	0,941	0,716	0,513	0,329	0,161	0,007
potência (VA)	0	0,62	1,05	1,31	1,45	1,48	1,43	1,32	1,15	0,92	0,66	0,35	0,017

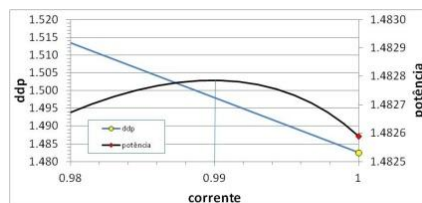
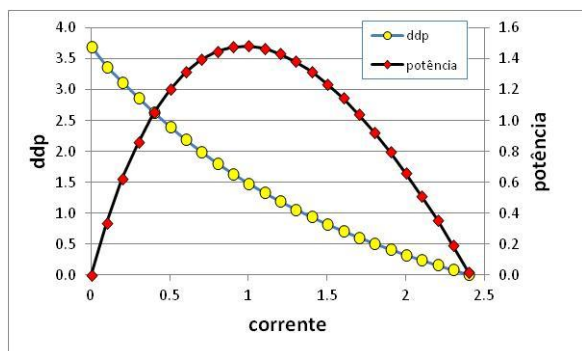


Figura 1.12 – Tensão e potência em função da corrente para a pilha da Figura 1.10. O gráfico pequeno mostra em detalhe a região do máximo de potência.

1.5.3 EXEMPLO DE CÁLCULO DA FEM DE UMA PILHA

Seja uma pilha galvânica formada por um eletrodo de cobre e outro de ferro, ambos imersos em uma solução de CuSO_4 3M sem íons de zinco, com $\text{pH} = 6$, e aerada. Qual será o anodo, qual será o catodo, e qual a fem?

As espécies presentes são Cu , Fe , Cu^{+2} , H^+ , OH^- , H_2O , SO_4^{2+} e O_2 do ar dissolvido (consideraremos o CuSO_4 como completamente dissociado). Para calcularmos os potenciais de equilíbrio das diversas reações possíveis, utilizaremos a equação de Nernst:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/zF) \ln(Q),$$

onde Q é o quociente de atividades. Para a reação $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, por exemplo, teríamos, $E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} = 0,401$ V. Assim:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/zF) \ln(Q) = 0,401 - ((8,3147 \cdot 298)/(4 \cdot 96500)) \ln(Q)$$

$$Q = (a_{\text{OH}^-})^4 / (p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2) = (10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2 = 5 \cdot 10^{-32}$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = 0,401 + 0,463 = 0,864 \text{ V}$$

A **Tabela 6** apresenta estes cálculos para as reações previstas (a reação acima foi indicada como reação 6).

Tabela 6 - Aplicação da equação de Nernst para calcular os potenciais das possíveis reações de redução e de oxidação

	reação	E°_{EPH} (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E_{EPH} (V)
oxidação	1 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	0,337	1	3	$1^1/3$	2	0,351
	2 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	-0,763	1	10^{-6}	$1^1/(10^{-6})^1$	2	-0,940
	3 $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	0,401	10^{-8} (pH=6)	1 e 1	$(10^{-8})^4 / 1^1 \cdot 1^2$	4	0,874
redução	4 $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,936	10^{-6} e 10^{-8}	3 e 1	$(3^1 \cdot 1^1)/((10^{-6})^1(10^{-8})^2)$	2	-1,600
	5 $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,337	1	3	$1^1/3^1$	2	0,351
	6 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,401	10^{-8} (pH=6)	0,2 e 1	$(10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2$	4	0,864
	7 $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 0,5 \text{H}_2$	0	1	10^{-6} (pH=6)	$1^{0,5} / (10^{-6})^1$	1	-0,355

Alguns detalhes destes cálculos merecem atenção:

- A atividade igual a 10^{-6} para o Zn^{+2} na reação 2 corresponde a um valor arbitrário que usualmente se atribui a um íon que não existe na solução, mas pode vir a ser formado.
- A atividade 10^{-8} para o OH^- nas reações 3, 4 e 6 foi calculada a partir da informação de que o pH é igual a 6. Assim, $pOH = 14 - 6 = 8$ e portanto $a_{OH^-} = 10^{-8}$.
- A atividade 10^{-6} para o H^+ na reação 7 decorre de $pH = 6$.
- A atividade 1 para o O_2 na reação 3 decorre do fato de que o oxigênio, neste caso, está sendo formado e portanto está puro. O mesmo vale para o H_2 formado na reação 7 e o SO_2 da reação 4.
- A atividade 0,2 para o O_2 na reação 6 decorre do fato de que o oxigênio, neste caso, está sendo consumido a partir de ar dissolvido na solução, e a pressão parcial do oxigênio no ar é igual a aproximadamente 0,2.
- A atividade 1 para os metais nas reações 1, 2 e 5 e para a água nas reações 3, 4 e 6 decorre do fato de que estes são sólidos puros ou um líquido quase puro.

Para determinarmos quais são as possibilidades de pilhas, podemos verificar os diversos pares formados (a cada um corresponde um cruzamento de curvas) na Figura 13. Devemos alertar, contudo, que as curvas de polarização traçadas visam apenas identificar reduções e oxidações, e não correspondem às cinéticas reais destas reações.

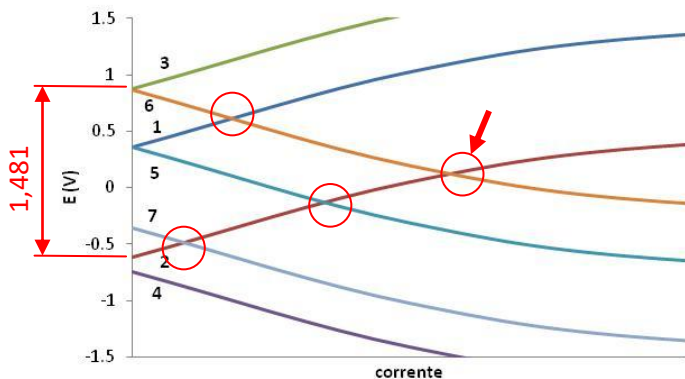


Figura 13 – Curvas de polarização esquemáticas para as sete reações listadas na Tabela 5. As inclinações e curvaturas das curvas são arbitrárias. Os círculos indicam os quatro pares de curvas anódicas com curvas catódicas. A flecha indica o par que apresenta a maior fem.

A Tabela 7 apresenta as diferenças $E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}}$ para os 12 pares de reações listadas na Tabela 6. Observa-se que apenas quatro valores são positivos. Eles correspondem aos quatro pares de curvas assinalados em seus cruzamentos na Figura 13.

Tabela 7 - Diferenças $E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}}$ nas reações da Tabela 5

		$E_{\text{oxidação}}$			
		reação 3	reação 1	reação 2	
		0,874 V	0,351 V	-0,940 V	
$E_{\text{redução}}$	reação 4	-1,600 V	-2,474	-1,952	-0,660
	reação 7	-0,355 V	-1,229	-0,706	0,586 V
	reação 5	0,351 V	-0,523	0	1,291 V
	reação 6	0,864 V	-0,010	0,513 V	1,804 V

A fem geral desta pilha é a maior das quatro encontradas:

$$fem = E_{\text{reação 6}} - E_{\text{reação 2}} = 0,864 - (-0,940) = 1,804 \text{ V}$$

Isto não significa, contudo, que as únicas reações a ocorrerem se a pilha for utilizada serão as reações 6 e 2. Observemos, por exemplo, as três reações de redução com potenciais de equilíbrio superiores ao da reação de oxidação 2 (-0,940 V): redução de H^+ (reação 7, fem = 0,586 V), redução do Cu^{+2} (reação 5, fem = 1,291 V), e redução do O_2 (reação 6, fem = 1,804). As três poderão ocorrer, mas a última deverá ter maior

intensidade, pois sua curva de polarização fica à direita das demais. Lembremos, contudo, que as curvas desenhadas na Figura 13 foram arbitrárias, e que, portanto, pode ocorrer uma inversão de predominância ao se operar a pilha. Esta questão é abordada na próxima seção.

Observamos também que uma outra reação de oxidação poderá ocorrer, pois seu potencial é menor que o da redução do O_2 (reação 6). Trata-se da reação 1, de oxidação do cobre, resultando uma fem de 0,513 V em relação à reação 6.

1.5.4 EXEMPLO DE CÁLCULO DA POLARIZAÇÃO DE UMA PILHA

Tomando uma pilha parecida com a do exemplo anterior, podemos usar as equações de Tafel para estimar o comportamento da pilha sob diferentes cargas, ou seja, em diferentes correntes. Assim, em lugar de desenhar curvas de polarização arbitrárias, como na Figura 1.13 (quando estávamos interessados apenas nos potenciais de equilíbrio), vamos desenhá-las a partir de constantes b_c , b_a e i_0 de Tafel (Seção 3), para uma faixa de densidades de corrente em que as equações de Tafel possam ser consideradas válidas.

Consideraremos uma reação anódica A e três reações catódicas, B, C e D. Seus dados de equilíbrio e cinéticos são apresentados na Tabela 2.8:

Tabela 2.8 – Dados de equilíbrio e cinéticos para quatro reações hipotéticas

	$E_{\text{equilíbrio}}$ (V)	i_0 (A/cm ²)	b_a (V/década)	b_c (V/década)
reação A	-0.6	10^{-7}	0.1	-
reação B	-0.1	10^{-7}	-	-0.1
reação C	0.4	10^{-7}	-	-0.04
reação D	0.9	10^{-7}	-	-0.2

Em gráfico de E versus $\log i$, os trechos das curvas de polarização que obedecem Tafel serão retas com inclinação igual a b_a ou a b_c , como mostrado genericamente na Figura 1.14. Para a reação A, por exemplo, tem-se:

$$\eta_a = E - E_{\text{eq}} = b_a \log (i_{\text{total anódica}}/i_0)$$

$$E = E_{\text{eq}} + \eta_a = -0,6 + 0,1 \log (i_{\text{total anódica}}/10^{-7}).$$

Para a reação C, teríamos, igualmente:

$$\eta_c = E - E_{\text{eq}} = b_c \log (i_{\text{total catódica}}/i_0)$$

$$E = E_{\text{eq}} + \eta_c = 0,4 - 0,1 \log (i_{\text{total catódica}}/10^{-7}).$$

E assim por diante.

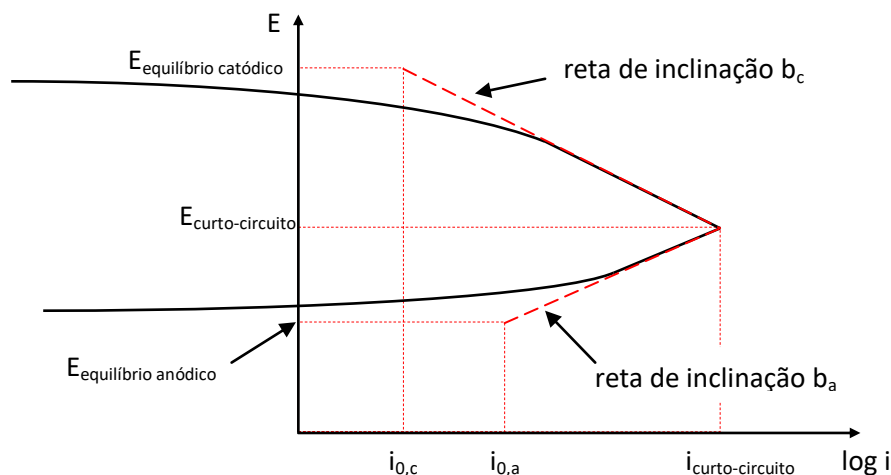


Figura 1.14 – Curvas de polarização

As curvas correspondentes às quatro reações são mostradas na [Figura 1.15](#). Para densidades de corrente inferiores a 10^{-6} , considerou-se que a equação de Tafel não é válida, e traçaram-se trechos curvos com um tracejado fino. Acima das correntes de curto-circuito, as retas foram representadas também com tracejado, um pouco mais grosso.

Observa-se que, dentre as reações catódicas, a reação D (a de maior potencial de equilíbrio) predomina até uma densidade de corrente igual a $10^{-3,9}$ A/cm². Acima desta corrente, passa a predominar a reação C, que é menos polarizada. Ela pode ocorrer até uma densidade de corrente de $10^{0,15}$ A/cm², que corresponde ao curto circuito entre as reações C e A, e é o limite de densidade de corrente para esta pilha.

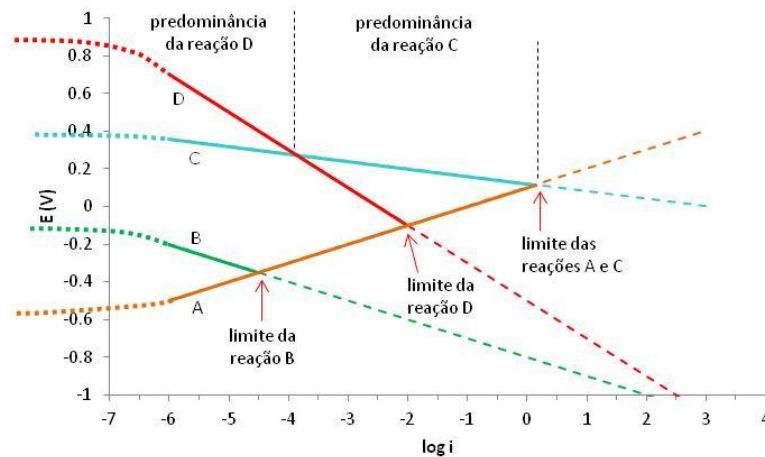


Figura 1.15 – Curvas de polarização para as quatro reações listadas na Tabela 2.6, supondo atendimento a Tafel para densidades de corrente acima de 10^{-6} A/cm². Como a escala é logarítmica, estamos supondo que, graficamente, a soma de duas densidades de corrente será aproximadamente igual à maior delas.

1.6 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

1.6.1 PRINCÍPIOS

A corrosão eletroquímica corresponde á formação de uma pilha, na qual o processo anódico é a dissolução do metal em um eletrólito, que pode ser simplesmente a umidade existente sobre o metal.

Tomando o modelo da pilha da Figura 1.1, vamos identificar todos os componentes para o caso da corrosão de um metal puro:

- Anodo: regiões mais instáveis do próprio metal
- Reação anódica: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Catodo: regiões mais estáveis do próprio metal
- Reação catódica: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (por exemplo)
- Condutor de elétrons: o próprio metal
- Eletrólito: umidade

O que seriam estas “regiões mais instáveis”? Sabemos que usualmente os metais puros e as ligas metálicas são formados por inúmeros cristais, formados na solidificação do metal ou então em algum processo de recristalização. As fronteiras entre os cristais (denominadas “contornos de grão”) são regiões onde os átomos não estão alojados nas posições de menor energia dos reticulados cristalinos. Assim, estes átomos têm maior energia e portanto têm maior predisposição a sofrerem uma oxidação eletroquímica. Em termos termodinâmicos, podemos dizer que os contornos de grão são regiões menos nobres e atuam como anodos. As [Figuras 1.16 e 1.17](#) ilustram esse fato.

Com base no modelo da Figura 1.17, pode-se montar um gráfico *densidade de corrente versus potencial* semelhante ao da Figura 1.6. Este gráfico é mostrado na [Figura 1.18](#). Observamos que, diferentemente do que usualmente acontece quando utilizamos uma pilha em um circuito qualquer, nos processos de corrosão a resistência elétrica do “circuito” é muito baixa e temos praticamente um curto-circuito. Assim, na Figura 1.18, a corrosão corresponderia ao cruzamento das curvas, ou seja, a uma $\text{ddp} = 0$.

Além dos contornos de grão, há outros defeitos cristalinos que geram diferenças de nobreza em um metal puro, como, por exemplo, o acúmulo de discordâncias devido a deformações plásticas. Nas ligas ou nos metais contendo impurezas, temos ainda diferenças de nobreza devidas à formação de fases com composições químicas diferentes e aos gradientes de composição em uma mesma fase.

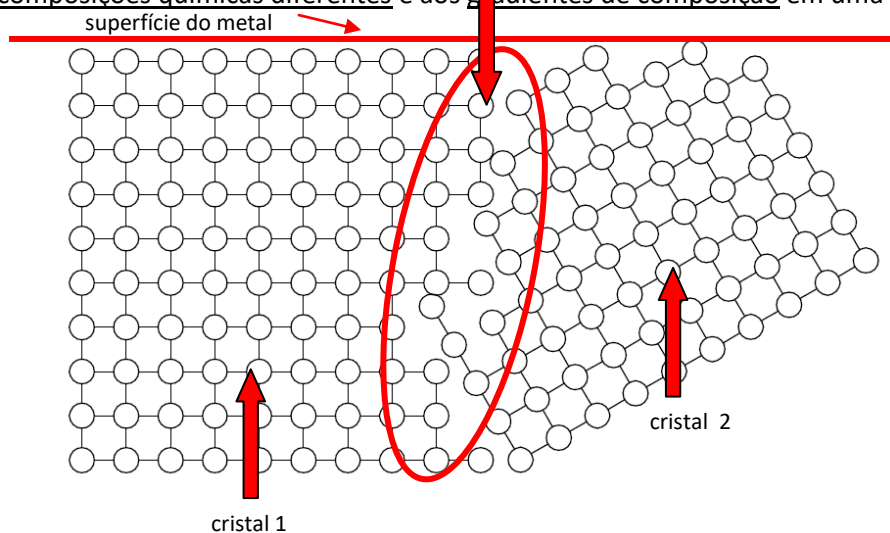


Figura 1.16 – Modelo esquemático de um contorno de grão

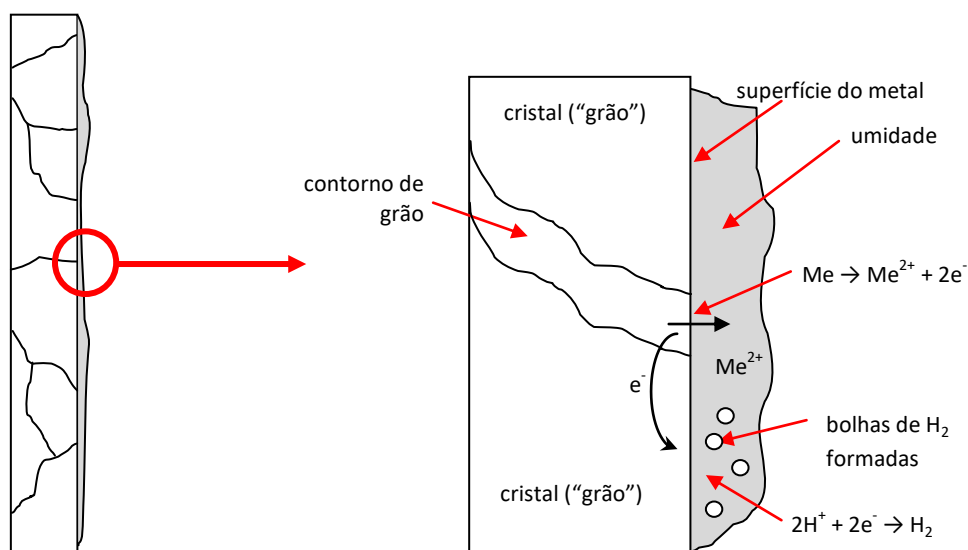


Figura 1.17 – Mecanismo de corrosão eletroquímica em contorno de grão

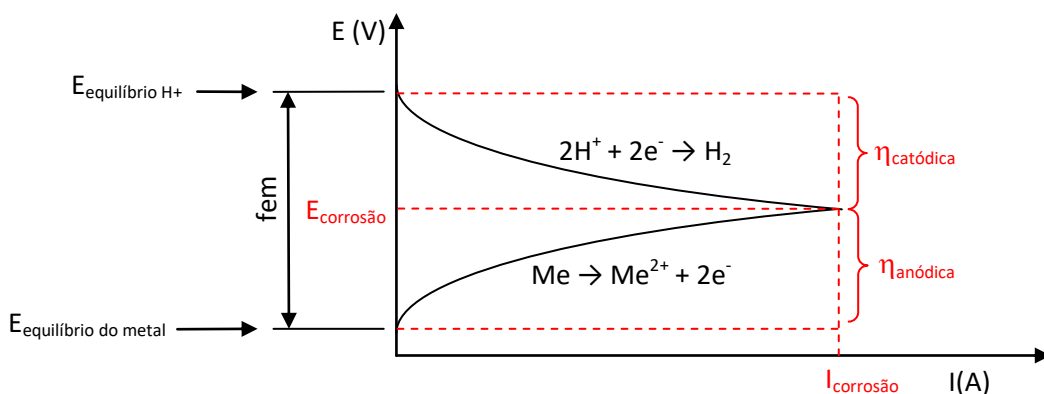


Figura 1.18 – Curvas de polarização para o modelo de corrosão eletroquímica

Da mesma maneira, a reação catódica predominante também pode ser outra. O desprendimento de hidrogênio mencionado na página anterior ocorre em meio ácido. Se ocorresse em meio neutro ou básico, a

reação seria $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Uma outra possibilidade¹² é a redução de O_2 quando o eletrólito for aerado, ou seja, quando contiver ar dissolvido, o que é usual:

- em meio neutro ou básico: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ($E^\circ = 0,401 \text{ V}$)
- em meio ácido: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$)

A Figura 1.19 mostra exemplo do aumento da densidade de corrente de corrosão para o caso de solução aerada, em comparação com a reação catódica $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Na figura, mostramos também o efeito do pH sobre a fem da corrosão, quando a reação catódica é a redução de H^+ ou a redução de O_2 . Por exemplo, para $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, a equação de Nernst (que, neste caso, assume a atividade como igual à pressão parcial) indica:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^\circ_{\text{equilíbrio}} - (RT/2F) \ln (p_{\text{H}_2} / a_{\text{H}^+})$$

Para a formação de H_2 , podemos considerar que sua pressão parcial é 1 (vejam a Seção 4). Sabemos também que, para esta reação, na escala EPH, $E^\circ_{\text{equilíbrio}} = 0$. Com isso, e transformando \ln em \log , obtemos:

$$E_{\text{equilíbrio}} = + (2,03 RT/2F) \log (a_{\text{H}^+})$$

Assim, para $T = 298 \text{ K}$, chegamos a:

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

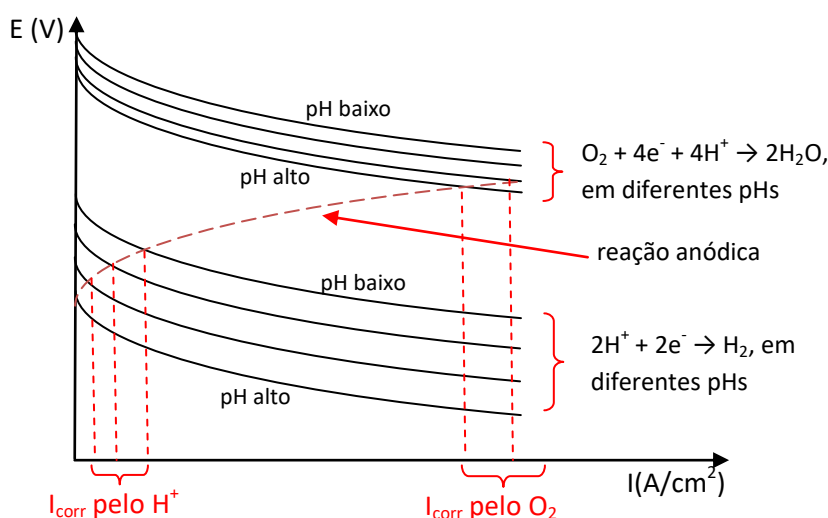


Figura 1.19 – Curvas de polarização para duas diferentes reações catódicas em diferentes pHs

1.6.2 VERIFICAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE OCORRÊNCIA DE CORROSÃO

A verificação da possibilidade de ocorrência de corrosão segue um caminho semelhante ao utilizado na Seção 6.3 para a determinação da fem de uma pilha. Ou seja, devemos listar todos os constituintes em um dado sistema e verificar se existem pares reação anódica / reação catódica com fem positiva. Digamos que desejamos verificar a possibilidade de ocorrência de corrosão de cobre por uma solução com $\text{pH} = 6$, tanto aerada como não-aerada. Apresentamos as reações possíveis na Tabela 2.8, semelhante à Tabela 2.6. Os comentários apresentados na Seção 6.3 valem também no presente caso.

Tabela 2.8 - Aplicação da equação de Nernst para calcular os potenciais das possíveis reações de redução e de oxidação

		reação	E°_{EPH} (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E_{EPH} (V)
Oxid.	1	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	0,337	1	10^{-6}	$1^1 / (10^{-6})^1$	2	0,017
Red.	2	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,401	10^{-8} (pH=6)	0,2 e 1	$(10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2$	4	0,864
	3	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 0,5 \text{H}_2$	0	1	10^{-6} (pH=6)	$1^{0,5} / (10^{-6})^1$	1	-0,355

¹² Um terceiro exemplo ocorre em soluções com cloreto férrico, que se utilizam, por exemplo, para se corroer propositalmente cobre na confecção de circuitos impressos: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ = 0,77 \text{ V}$).

Vemos que, se a solução for aerada, a fem é dada por: $fem = E_{cat} - E_{an} = 0,864 - 0,017 = 0,847 \text{ V}$
 Como ela é positiva, a corrosão poderá ocorrer.

Se a solução for desaerada, a fem será negativa, ou seja, a corrosão não poderá ocorrer:

$$fem = E_{cat} - E_{an} = -0,355 - 0,017 = -0,372 \text{ V}$$

EXEMPLO 2: ESTIMANDO A DENSIDADE DE CORRENTE E O POTENCIAL DE CORROSÃO A PARTIR DAS CONSTANTES DE TAFEL

Nas Figuras 1.18 e 1.19, havíamos observado que a corrente de corrosão corresponde ao cruzamento das curvas de polarização da reação anódica (no caso, $Me \rightarrow Me^{2+} + 2e^-$) e da reação catódica (no caso, $H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Nesta região, as densidades de corrente são elevadas o suficiente para podermos adotar as equações [A] e [B]:

$$\eta_a = b_a \log (i_{total}/i_0) \quad [A]$$

$$\eta_c = b_c \log (i_{total}/i_0) \quad [B]$$

No cruzamento das curvas, temos que

$$E = E_{corrosão} \quad \text{e} \quad i_{total} = i_{corrosão}.$$

Assim,

$$\eta_a = E_{corrosão} - E_{equilíbrio \text{ Me}}$$

$$\text{e} \quad \eta_c = E_{corrosão} - E_{equilíbrio \text{ H}^+}$$

Assim, se calcularmos $E_{equilíbrio \text{ Me}}$ e $E_{equilíbrio \text{ H}^+}$ por Nernst, e tivermos os valores de i_0 para as duas reações, bem como as constantes de Tafel b_a e b_c , podemos obter o cruzamento das curvas, como mostrado nas Figuras 1.14 e 1.15. Neste caso, diferentemente do que fizemos nas Figuras 1.18 e 1.19, utilizaremos densidade de corrente na abscissa na Figura 1.20, e não corrente, para que possamos utilizar a relação i_{total}/i_0 (das equações [A] e [B]). Cabe mencionar que os conceitos de área catódica e área anódica, bem claros no caso das pilhas, fica menos claro no caso da corrosão. Ainda assim, o conceito de densidade de corrente de corrosão permanece muito útil, como uma forma de representarmos a velocidade de corrosão em função da área exposta do metal.

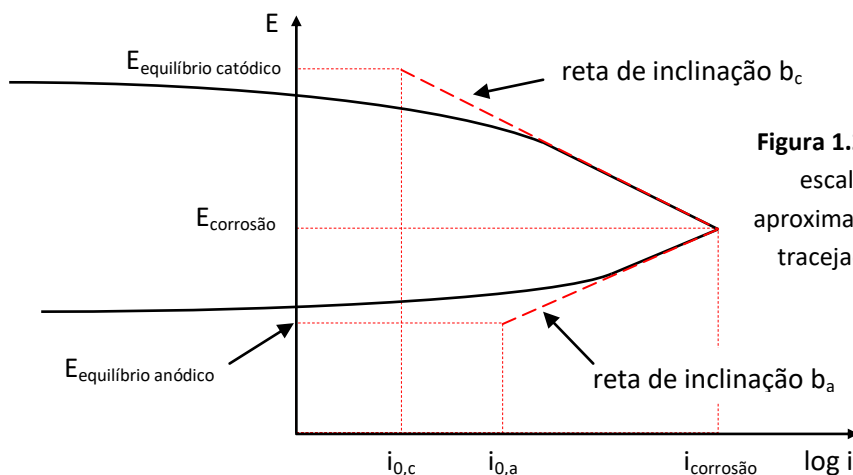


Figura 1.20 - Curvas de polarização com escala logarítmica, mostrando a aproximação $\eta = b \log (i_{total}/i_0)$, nas retas tracejadas, e a curva real, nas linhas cheias.

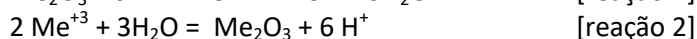
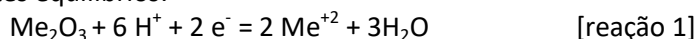
Exemplos numéricos - Cálculo de E_{corr} e i_{corr} . Entre os dois exemplos, apenas b_c é diferente.

	reação	i_0 (A/cm ²)	b (V/década)	$E_{equilíbrio}$ (V)	Resultado
Exemplo 1	catódica	10^{-7}	-0,2	0,51	$i_{corr} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ $E_{corr} = 0,19 \text{ V}$
	anódica	10^{-6}	0,05	0,16	
Exemplo 2	catódica	10^{-7}	-0,1	0,51	$i_{corr} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ $E_{corr} = 0,24 \text{ V}$
	anódica	10^{-6}	0,05	0,16	

1.6.3 PASSIVAÇÃO

Alguns produtos de corrosão apresentam forte aderência e baixa porosidade, funcionando assim como barreira contra o prosseguimento do processo de corrosão. A este processo denominamos "passivação". Estes produtos são estáveis dentro de uma faixa de potencial eletroquímico, ou de pH, ou de ambos, dependendo dos equilíbrios em que estão envolvidos.

Um óxido Me_2O_3 (de um metal Me genérico), pode estar envolvido, por exemplo, nos seguintes equilíbrios:



Para a reação 1, a equação de Nernst, se atribuirmos atividades unitárias para Me_2O_3 e H_2O , é dada por:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E_{\text{equilíbrio}}^{\circ} - (RT/2F) \ln ((a_{\text{Me}^{+2}})^2 / (a_{\text{H}^+})^6)$$

Para $a_{\text{Me}^{+2}} = 10^{-6}$, teríamos:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E_{\text{equilíbrio}}^{\circ} - (RT/2F) \ln (10^{-6})^2 + (RT/2F) \ln (a_{\text{H}^+})^6$$

O valor de $E_{\text{equilíbrio}}^{\circ}$ em uma dada temperatura pode ser obtido a partir de tabelas termodinâmicas, por meio de ΔG° . Assim:

$$E_{\text{equilíbrio}} = a - b \text{pH}_{\text{equilíbrio}} \quad \text{onde } b = (RT/2F) * 2,30 * 6$$

Na reação 2, a constante de equilíbrio, se atribuirmos atividades unitárias para Me_2O_3 e H_2O , é dada por

$$K = (a_{\text{H}^+})^6 / (a_{\text{Me}^{+3}})^2$$

A partir do valor de ΔG° desta reação, obtemos o valor de K na temperatura desejada.

Para $a_{\text{Me}^{+3}} = 10^{-6}$, teríamos:

$$2 \log(10^{-6}) = K - 3 \text{pH}_{\text{equilíbrio}} \quad \text{ou} \quad \text{pH}_{\text{equilíbrio 2}} = 3 (K - 2 \log(10^{-6})) = \text{constante}$$

Para as reações 3 e 4, o equilíbrio independe de pH. Para $a_{\text{Me}^{+2}} = a_{\text{Me}^{+3}} = 10^{-6}$, teríamos

$$E_{\text{equilíbrio 3}} = E_{\text{equilíbrio 3}}^{\circ} \quad \text{e} \quad E_{\text{equilíbrio 4}} = E_{\text{equilíbrio 4}}^{\circ}$$

Na Figura 1.21, traçamos retas correspondentes a estes equilíbrios. Se, por exemplo, o potencial for menor que $E_{\text{equilíbrio 4}}$, o equilíbrio 4 estará deslocado para a direita e a forma metálica será estável em qualquer pH.

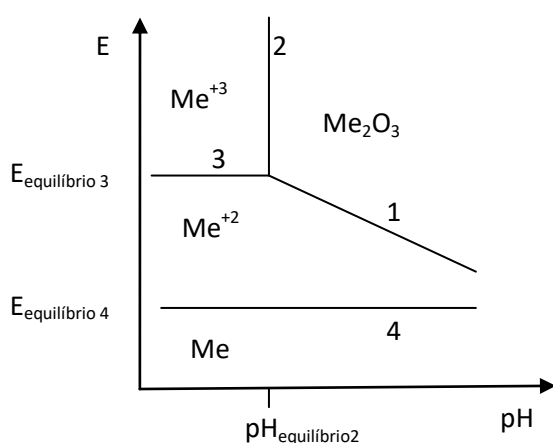


Figura 1.21 – Exemplo de parte de um diagrama de Pourbaix para um metal genérico Me

Se o potencial estiver entre $E_{\text{equilíbrio 4}}$ e $E_{\text{equilíbrio 3}}$, as formas estáveis poderão ser Me^{+2} ou Me_2O_3 , dependendo do pH e do E. Se o ponto estiver à esquerda da reta 1, a reação 1 estará deslocada para a esquerda e o óxido será instável. Assim, o metal não será estável nem passivado e poderá ocorrer corrosão. Se o ponto estiver à direita da reta 1, o óxido será estável e o metal poderá ser por ele passivado.

Acima de $E_{\text{equilíbrio } 3}$, o mesmo raciocínio se aplica: em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{equilíbrio } 2}$, a corrosão poderá ocorrer, e em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{equilíbrio } 2}$, o óxido será estável e o metal poderá ser por ele passivado.

Estes diagramas são denominados “Diagramas de Pourbaix” e permitem que se estabeleçam as condições de estabilidade e passivação para diferentes metais em diferentes meios.

O alumínio, por exemplo, é um metal anfotérico, que sofre reação tanto ácida como alcalinas. Entre estes extremos, contudo, ele apresenta uma faixa de pHs em que o óxido Al_2O_3 , que tem alta capacidade passivadora, é estável. Ou seja, se $\text{pH} < 4$, os íons Al^{+3} são estáveis e o metal pode sofrer corrosão. Em $\text{pH} > 8,3$, o óxido Al_2O_3 , que não tem capacidade passivadora, é estável, e o metal também pode sofrer corrosão. Entre estes pHs, Al_2O_3 será estável e o metal poderá ser passivado.

Um exemplo também interessante de passivação, de grande importância para a engenharia civil, se dá com os vergalhões de aço-carbono usados em estruturas de concreto. Aços-carbono normalmente sofrem corrosão se não estiverem pintados. No caso das estruturas de concreto, estes aços são passivados pelo ambiente alcalino do concreto (desde que não haja, por exemplo, íons cloro).

A formação das camadas passivadoras está relacionada ao potencial do meio. Assim, os estudos sobre passivação de diferentes materiais em diferentes meios frequentemente geram e utilizam gráficos potencial versus corrente, como o apresentado na Figura 1.22.

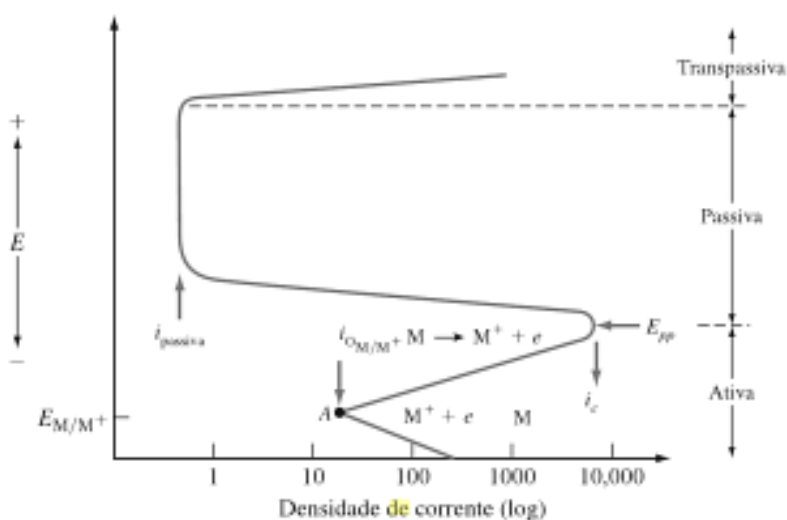


Figura 1.22 – Exemplo genérico de curva de passivação

A partir do potencial estacionário ou potencial de corrosão natural, observam-se valores crescentes da corrente de dissolução com o aumento do potencial até se atingir um potencial (denominado potencial de passivação¹³ ou potencial de Flade) no qual se forma a camada passivadora. Com isso, a corrente cai de seu valor máximo (corrente crítica de passivação, $i_{\text{crítica}}$) para um valor mínimo (i_{passiva}), que se mantém constante com o aumento subsequente do potencial (região passiva). A partir de um dado potencial, bastante elevado, a corrente volta a aumentar (região transpassiva).

1.6.4 TIPOS ESPECIAIS DE CORROSÃO

A descrição feita até este momento do processo de corrosão pode dar a entender que esta corresponde sempre a um único metal imerso em um único eletrólito, sofrendo dissolução de maneira homogênea ao longo de sua superfície. Este tipo de corrosão realmente é importante, e é usualmente denominado “corrosão uniforme” ou “corrosão generalizada”. Existem, contudo, inúmeras situações com peculiaridades diferentes. Por exemplo, em vez de um único metal, podemos ter um par galvânico (acelerando, por exemplo, a corrosão generalizada do menos nobre). Ou então, podemos ter uma corrosão localizada (por exemplo, “corrosão por pite”), em vez de generalizada.

Abordaremos a seguir alguns destes tipos de corrosão.

¹³ Ao se percorrer a curva no sentido inverso, este potencial será o potencial de despassivação.

a) Corrosão galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando se tem dois metais diferentes interconectados eletricamente e em contacto com um eletrólito. Um caso típico é o de uma tubulação de aço em contacto com uma de cobre.

Poderíamos imaginar que o metal mais nobre simplesmente agiria como um catodo inerte, enquanto o menos nobre seria corroído, e aplicar o mesmo raciocínio dos casos anteriores (uma curva anódica para o menos nobre e uma catódica para o outro). Entretanto, dependendo das condições, é possível que ambos os metais sofram corrosão de acordo com o modelo já discutido. Neste caso, o efeito da interconexão seria o de modificar os potenciais e densidades de corrente de corrosão que ocorreriam caso os metais não estivessem conectados.

Para modelar este processo, utilizaremos correntes (A) em lugar de densidades de corrente (A/cm^2), pois desejaremos somar estes valores. Iremos usar um exemplo com 2 cm^2 de níquel e 1 cm^2 de ferro (Figura 1.23). Na Figura 1.23-a, os dois metais estão isolados um do outro.

Nas Figuras 1.23-b e 1.23-c, eles estão interconectados. Por este motivo, o potencial dos dois se torna igual. Para encontrarmos o valor deste potencial, fazemos a soma das correntes anódicas e a soma das correntes catódicas dos dois processos e encontramos seu cruzamento, o que é mostrado na Figura 1.23-b. Na Figura 1.23-c mostra-se que, para este potencial, a corrente de corrosão do níquel fica menor que antes, e a do ferro fica maior que antes.

O potencial de corrosão assumido pelo par é um valor que fica entre os potenciais de corrosão dos metais quando isolados (pode-se observar este fato comparando-se as Figuras 1.23-a e 1.23-b). Ele ficará mais próximo daquele que tiver maior área exposta. Assim, se o metal mais nobre tiver uma área exposta muito maior que a do outro metal, este passará a ser corroído em um potencial muito mais alto e, portanto, com uma corrente muito maior. Isto pode ser visto na Figura 1.24, que traz um exemplo em que a taxa de corrosão do metal menos nobre cresceu cerca de três vezes (o $\log I_{\text{corr}}$ passou de 2,33 para 2,80) ao ser conectado a um metal mais nobre com área vinte vezes maior.

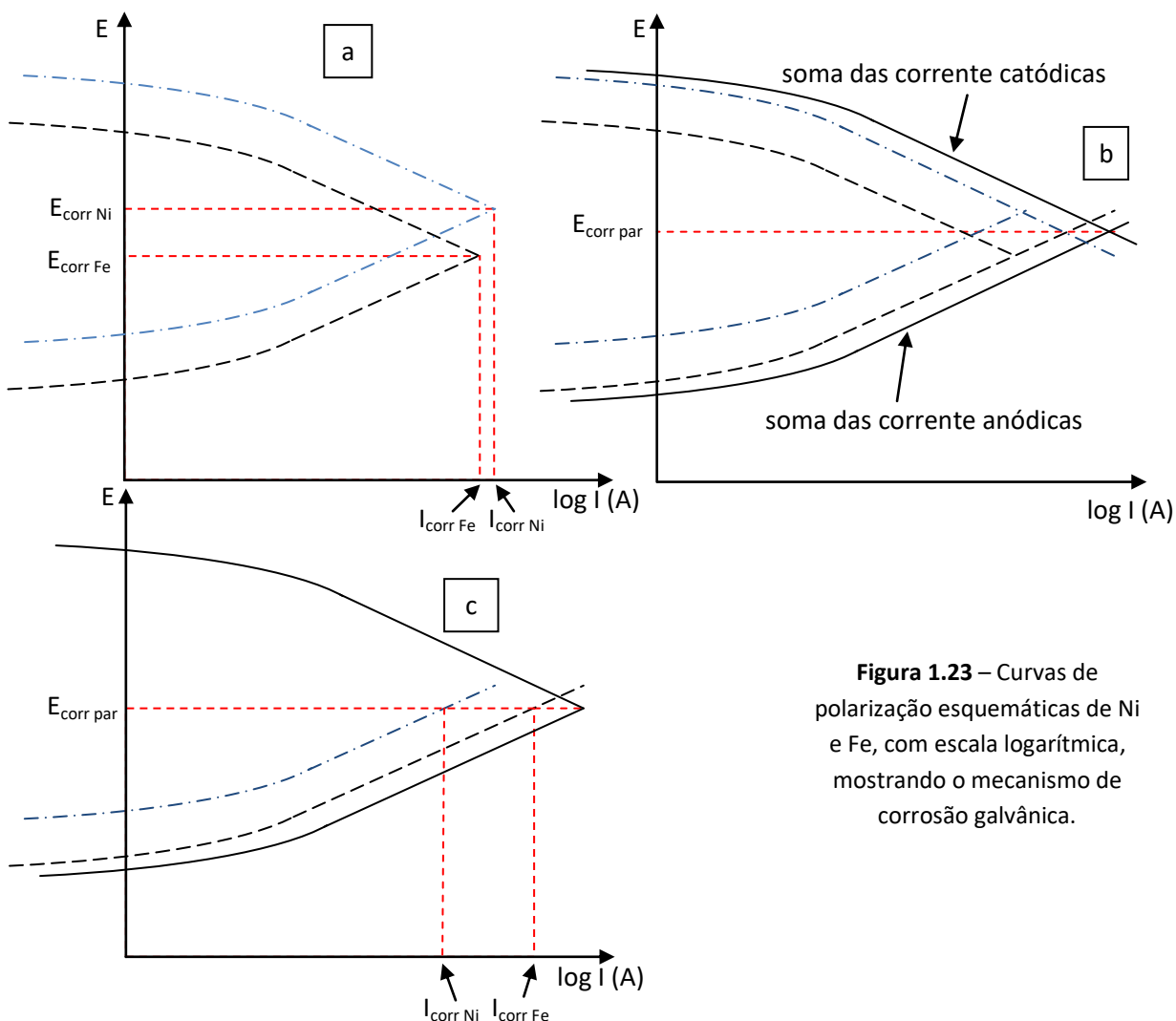


Figura 1.23 – Curvas de polarização esquemáticas de Ni e Fe, com escala logarítmica, mostrando o mecanismo de corrosão galvânica.

Portanto, se não houver como isolar os dois metais, é importante que a área exposta do metal menos nobre seja muito maior que a do mais nobre. Esta situação é mostrada na Figura 1.25. Agora, a taxa de corrosão do metal menos nobre só cresceu 6% (o $\log I_{corr}$ passou de 3,63 para 3,66), pois ele foi conectado a um metal mais nobre com área vinte vezes menor.

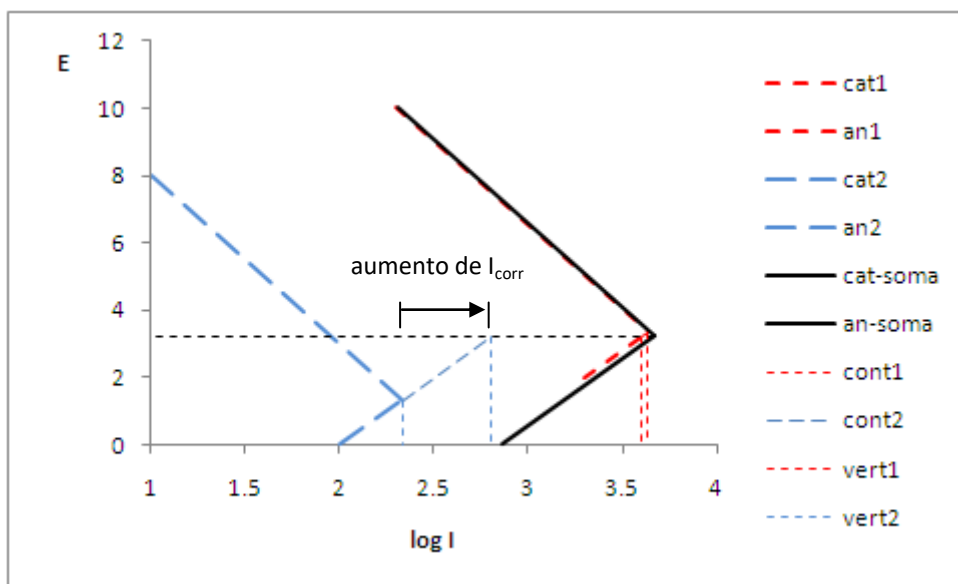


Figura 1.24 – Corrosão galvânica com metal mais nobre com maior área exposta.

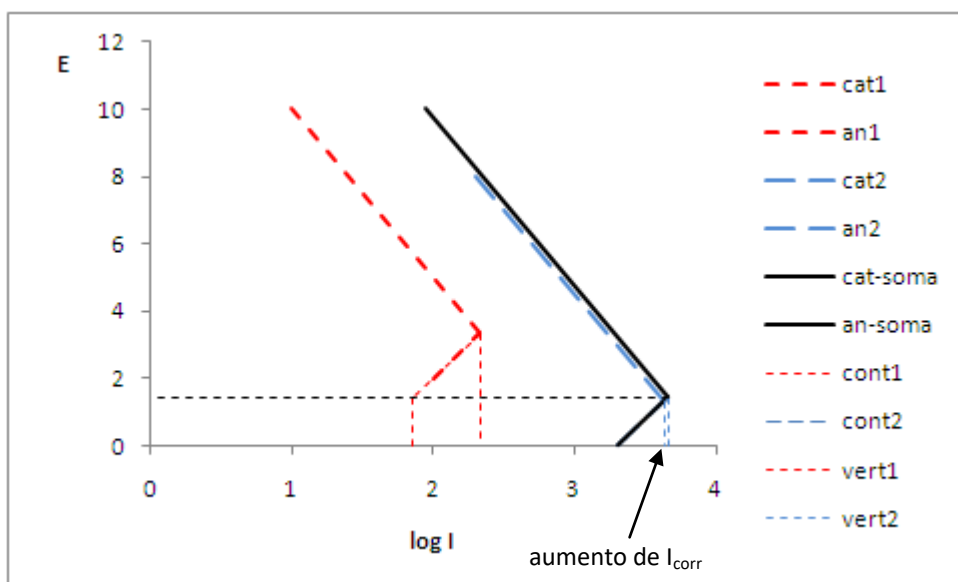


Figura 1.25 – Corrosão galvânica com metal mais nobre com menor área exposta.

a) Corrosão intergranular

Na Figura 1.16, havíamos apresentado um modelo de contorno de grão. Por ser uma região de menor ordenamento, ela é mais instável que o restante do material e por isto mesmo tende a se tornar a região anódica na sua superfície. Entretanto, a diferença de reatividade não é muito grande e usualmente o efeito se restringe à superfície. Em certos casos, contudo, esta interface se torna muito mais reativa, dando origem à corrosão intergranular. O metal então se desintegra ou perde sua resistência a esforços de tensão. Este aumento de reatividade pode ser causado por impurezas nos contornos dos grãos, ou por enriquecimento ou empobrecimento de algum dos elementos de liga nas áreas dos contornos dos grãos. Um exemplo típico ocorre quando, em alguns aços inoxidáveis, o cromo dissolvido se precipita (o que ocorre se

a liga for aquecida dentro de uma faixa entre 500 e 800°C), criando um gradiente de composição entre a matriz e o contorno de grão.

b) Corrosão sob tensão

A chamada corrosão sob tensão corresponde à formação de trincas pela ação conjunta de um meio corrosivo e de tensões mecânicas, tanto residuais como aplicadas. Estas trincas favorecem a ruptura dos materiais, e frequentemente não são observáveis visualmente antes da ruptura. Este tipo de corrosão acontece comumente com metais dúcteis. O tempo necessário para a fratura ocorrer depende da tensão, do meio corrosivo, da temperatura e da microestrutura do material. A fratura pode ser intergranular ou transgranular. O primeiro caso foi discutido no item anterior. O segundo caso usualmente está associado a fenômenos de natureza eletroquímica. Um dos modelos propostos para explicá-lo é a chamada “fragilização por hidrogênio”.

c) Corrosão por pite

A corrosão por pite é uma forma de corrosão extremamente localizada que leva à criação de pequenos orifícios no metal. Se os orifícios ultrapassarem a espessura do material, os efeitos podem ser graves no caso, por exemplo, de dutos ou reservatórios, resultando vazamentos de gases ou líquidos. Este tipo de corrosão é motivado pela perda da passivação de uma pequena área, que se torna anódica, enquanto uma área mais ampla torna-se catódica. Considera-se que os íons halogenetos (Cl^- , Br^- , I^- , F^-) tem um papel importante na corrosão por pites, aumentando a probabilidade de rompimento da película passivadora, por meio da alteração das curvas de polarização anódica. Após o rompimento da camada passivadora, esta dificilmente volta a se formar, pois o processo de corrosão torna mais ácido o eletrólito que se encontra na cavidade (por exemplo, $\text{Me}^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH} + \text{H}^+\text{Cl}^-$), tornando instável o óxido passivador. Um modelo do processo é mostrado na Figura 1.26.

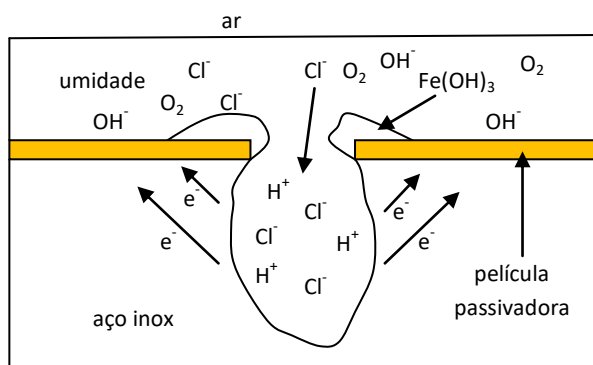


Figura 1.26 – Modelo do processo de corrosão por pite

Mecanismo do modelo de corrosão por pite

- Reação anódica dentro do pite: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Os elétrons liberados dirigem-se à área catódica, na superfície passivada, onde eles reduzem o oxigênio: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2(\text{OH}^-)$
- Como resultado, o eletrólito dentro do pite adquire carga positiva, enquanto o eletrólito na superfície se carrega negativamente. Assim, o pite atrai íons Cl^- , que formam ácido clorídrico: $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$
- Com isso, o pH desta região diminui para valores em torno de 2 a 3, o que acelera o processo de corrosão, em um círculo vicioso. Além disso, forma-se $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na superfície, em torno do pite, o que contribui para aumentar a distância entre as regiões anódica e catódica, o que também acelera o processo.

1.6.5 VELOCIDADE DE CORROSÃO

Nos casos de corrosão heterogênea, como a corrosão por pite ou a corrosão intergranular, há pouco sentido em se falar em velocidade de corrosão. No caso de corrosão uniforme, contudo, é fácil definir esta velocidade, e seu valor previsto pode ser utilizado como uma variável de projeto. A velocidade usualmente é

expressa em $\text{massa} \cdot \text{tempo}^{-1} \cdot \text{área}^{-1}$ ou em $\text{perda de espessura} \cdot \text{tempo}^{-1}$. Frequentemente utiliza-se o ano como unidade de tempo, e a área frequentemente é expressa em cm^2 ou em pol^2 . Alternativamente, a velocidade de corrosão pode ser expressa pela densidade de corrente de corrosão (A/cm^2). A conversão entre estas unidades pode ser feita por simples análise dimensional, exigindo o conhecimento da massa específica do material (ρ , em g/cm^3) e, no caso da densidade de corrente, o conhecimento de sua massa molar (g/mol), do número de elétrons envolvidos na reação anódica (z), e da constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C}/\text{mol}_{\text{elétrons}}$).

A velocidade de corrosão de um metal em um dado meio pode ser medida direta ou indiretamente. Um exemplo de medida direta é a determinação da perda de massa por área exposta, em função do tempo. Um exemplo de medida indireta é a determinação da corrente de corrosão a partir dos valores de potenciais de equilíbrio e das constantes de Tafel das reações envolvidas, como já mostrado no Exemplo 2.

1.6.6 PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

A proteção contra a corrosão pode ser feita de diferentes maneiras. A Tabela 2.9 apresenta alguns exemplos.

Tabela 2.9 – Exemplos de métodos ou ações de prevenção contra a corrosão

Ação	Exemplo	Comentário
Evitar ou diminuir o contacto do metal com o meio corrosivo	Pintura, revestimentos metálicos catódicos, revestimentos poliméricos ...	Efeito puramente mecânico
	Criação de camada passivada natural (por exemplo, óxido de alumínio sobre alumínio)	Ocorre para metais pouco nobres cujos produtos de corrosão sejam estáveis, insolúveis, aderentes, pouco porosos, etc.
	Criação de camada passivada artificial (por exemplo, anodização de alumínio)	A anodização forma uma camada mais espessa e resistente que a passivação natural.
	Usar inibidores de corrosão	Os inibidores usualmente interagem com os produtos de corrosão, formando uma camada protetora sobre o metal
	Promover passivação por meio de acerto do pH	
Modificar o meio corrosivo	Evitar ar dissolvido.	Evitar $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ou $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
	Aumentar pH.	Deslocar $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
	Evitar íons oxidantes.	Evitar, por exemplo, $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$
	Evitar íons Cl^- , Br^- , I^- , F^-	Evitar corrosão por pite
Modificar o potencial eletroquímico da região anódica	Revestimento anódico (por exemplo, zincagem), eletrodo de sacrifício (por exemplo, magnésio)	Cria-se uma região mais anódica, de sacrifício, e o metal de interesse se torna catodo.
	Utilizar circuito de proteção anódica	Cria-se região mais anódica, com anodo inerte, e o metal de interesse se torna catodo.
	Evitar formar pares galvânicos	Evite acoplar metais com nobrezas muito diferentes
	Em pares galvânicos, utilizar área anódica muito maior que área catódica	Com isso, a densidade de corrente anódica diminui. Nunca revestir ou pintar apenas o metal mais ativo, pois qualquer falha neste revestimento irá expor uma pequena área do mesmo.
	Em pares galvânicos, isolar o contacto elétrico entre os dois metais	Assim, os dois metais não ficarão no mesmo potencial e não haverá par galvânico.