

## ELETROQUÍMICA

Prof. Hercílio Gomes de Melo

### 1. Introdução

Em uma solução eletrolítica isotrópica que não está submetida a nenhum tipo de influência externa, os íons, em seu interior, estão em constante movimento. Mas, na prática, como as forças que rodeiam cada íon possuem características iguais, não existe movimento líquido de íons no interior da solução. Assim, o balanço de cargas de uma lâmina de líquido, em qualquer ponto da solução, será igual a zero. Logo podemos afirmar que a **neutralidade elétrica** reina em todos os pontos da solução em questão.

**O que ocorre com o equilíbrio de distribuição de cargas quando um metal é introduzido na solução eletrolítica?** Os íons que se encontram nas proximidades do metal passam a sofrer a ação (**atração ou repulsão**) dos átomos do reticulado cristalino deste. Em consequência, nesta região, passam a atuar sobre os íons forças características tanto do reticulado cristalino do metal como da solução, originando uma **região anisotrópica**, denominada **interfase**, onde a eletroneutralidade característica da solução é quebrada. A atmosfera elétrica dessa região é bastante complexa dando origem a fenômenos como: separação de cargas, gradientes de potencial, adsorção específica de íons e de moléculas orgânicas, orientação de dipolos de água, etc.

O fenômeno acima exposto ocorre todas as vezes que introduzimos uma **fronteira (interface ou separação entre duas fases diferentes)** no interior de uma solução eletrolítica, desde que as duas fases em contato possuam partículas carregadas ou dipolos permanentes ou induzidos, podendo ocorrer também com semicondutores, líquidos com densidades diferentes, etc. O estudo das interações de natureza química e elétrica que ocorrem nesta região é um dos domínios da eletroquímica.

Além da situação descrita no parágrafo anterior, a eletroquímica possui um campo muito amplo de pesquisa, abrangendo também os fenômenos que envolvem interações entre partículas carregadas no interior de uma solução, e a formação de interfaces eletrificadas onde possam ocorrer reações de transferência de cargas ou não, denominando-se iônica a parte da disciplina que se ocupa dos primeiros fenômenos, e eletródica a parte que estuda os últimos. **É do domínio da eletroquímica a produção de Alumínio, de cloro e de soda, e também as medidas de proteção contra a corrosão.**

Do ponto de vista da compreensão dos **fenômenos de corrosão** e de sua prevenção, que **interessam de perto ao engenheiro**, o tipo de interface de interesse é aquele formado pela associação de um **metal (condutor eletrônico) com uma solução eletrolítica (condutor iônico)**, e através da qual ocorre transferência de cargas. Esta associação é denominada **eletrodo**. Portanto, neste módulo iremos abordar apenas os fenômenos que ocorrem em interfaces que possuem estas características.

Os **condutores eletrônicos mais comuns** são os metais sólidos, constituindo os metais fundidos, grafite, óxidos, sulfetos e semicondutores. A **condução** ocorre devido ao **movimento de elétrons em sentido contrário ao da corrente convencional**. Os

**condutores eletrolíticos**, por sua vez, são as **soluções de solventes polares e solutos constituídos por sais, ácidos e bases orgânicos e inorgânicos**. A condução se deve ao **fluxo de cátions e ânions** em sentido contrário, exigindo a presença de condutores eletrônicos em seus terminais.

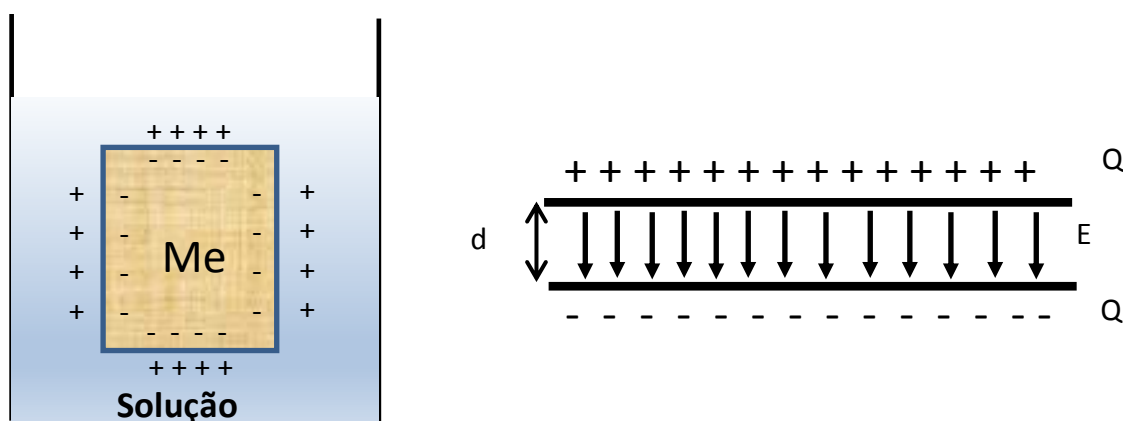
À transferência de cargas referida no parágrafo anterior está associada transformações de natureza química, o que, na corrosão poderá originar a deterioração do material. Como exemplo de reações que envolvem transferência de cargas e transformações químicas podemos citar:



À eletródica está ligado o estudo de vários processos de importância fundamental para o nosso cotidiano, tais como: as baterias, a produção de energia elétrica por meio de pilhas, a prevenção da trombose, a produção de nylon e de papel, etc.

## 2. A dupla camada elétrica (d.c.e.)

Denomina-se **dupla camada elétrica (d.c.e.)** à interfase formada na região adjacente à interface entre um condutor eletrônico e um condutor eletrolítico (eletrodo). Nesta região, devido à atração eletrostática entre os constituintes dos dois condutores, ficam acumuladas cargas de mesma magnitude e de sinais opostos de cada lado da interface. A distribuição espacial das cargas, sobretudo no eletrólito, é complexa, não só por suas dimensões microscópicas, como também pela diversidade das forças eletrostáticas que aí atuam, permanecendo ainda um mistério, em diversos aspectos, para os estudiosos. Porém, para um curso introdutório, adota-se um **modelo simplificado da d.c.e.**, onde as cargas de sinais opostos estão acumuladas paralelamente de um lado e de outro da interface. A **fig. 1** apresenta o **modelo simplificado da d.c.e.**, sendo este equivalente a um capacitor de placas paralelas.



**Figura 1** - Modelo simplificado da dupla camada elétrica e sua equivalência com um capacitor de placas paralelas.

Vamos entender como ocorre a **redistribuição de cargas na interfase** e que dá origem à **d.c.e.** Para ilustrar tomemos o exemplo de um eletrodo de prata (Ag) sendo imerso em uma solução eletrolítica contendo íons  $Ag^{+}$ . Os íons  $Ag^{+}$  no reticulado do metal

são caracterizados por uma **energia livre** ( $\Delta G_M$ ), enquanto estes mesmos íons em solução eletrolítica possuem energia livre ( $\Delta G_S$ ). Tomemos como base de cálculo um mol e admitamos que:  $\Delta G_M < \Delta G_S$ .

Considere agora o exato instante,  $t=0$ , da imersão da Ag (condutor eletrônico sem contato elétrico com o exterior) na solução de  $Ag^+$  (condutor iônico) de modo a originar um eletrodo. Neste momento, admite-se que não existe acúmulo de cargas na interface metal/solução, não havendo, portanto, efeitos elétricos, mas apenas a possibilidade de ocorrência de reações químicas. Assim, não estamos ainda no campo da eletroquímica e:

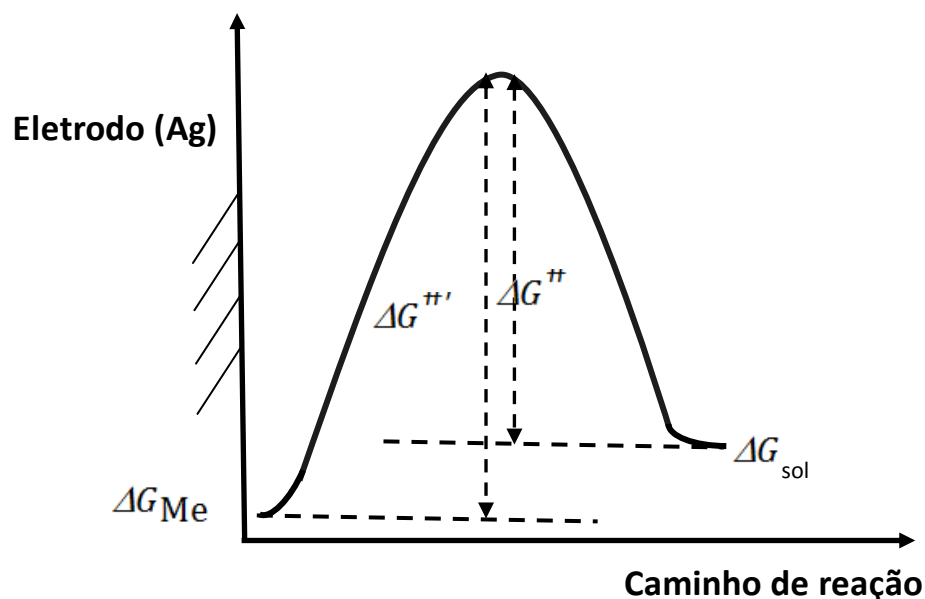
$$|q_M| = |q_S| = 0$$

Onde:

$q_M$  = carga acumulada na interface do lado do metal;

$q_S$  = carga acumulada na interface do lado da solução.

Como sabemos, todos os sistemas do universo tendem para a condição de menor energia. Desta maneira, no eletrodo em consideração, a partir da imersão, **íons  $Ag^+$  tendem a deixar espontaneamente a solução passando para o reticulado cristalino do metal**. Este movimento é favorecido pela diminuição da energia livre dos íons  $Ag^+$  e explicado pela termodinâmica. Esta situação está esquematizada na **fig. 2**, a qual leva em conta a barreira de ativação presente no caminho de toda reação química.



**Figura 2** - Variação da energia livre do íon metálico em função da do caminho da reação até sua incorporação no retículo cristalino ( $\Delta G_M < \Delta G_S$ ).

Na **fig. 2**:

$\Delta G_M \rightarrow$  energia livre do  $Ag^+$  no reticulado cristalino do metal;

$\Delta G_S \rightarrow$  energia livre do  $Ag^+$  na solução eletrolítica;

$\Delta G^{\#} \rightarrow$  energia de ativação para a passagem do íon metálico da solução eletrolítica para o reticulado cristalino do metal;

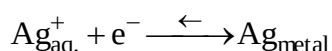
$\Delta G^{\#'} \rightarrow$  energia de ativação para a passagem do íon metálico do reticulado cristalino do metal para a solução eletrolítica.

Observando a **fig. 2** podemos ser levados a perguntar: **Como os íons  $\text{Ag}^+$  da solução ultrapassam a barreira de ativação e se incorporam ao reticulado da Ag?** Ora, os **valores de grandezas químicas fornecidos em tabela** são calculados com base em um grande número de átomos, representando um **valor médio**. Desta maneira, na solução de  $\text{Ag}^+$ , momentaneamente, sempre haverá íons com energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação, adquirindo a configuração mais estável de íon metálico no reticulado.

Neste momento, devemos parar e fazer uma reflexão de que **quando se fala em reações envolvendo espécies atômicas não se pode dizer que elas ocorrem apenas em um único sentido**. Assim, existem também íons  $\text{Ag}^+$  que conseguem deixar o reticulado cristalino do metal e passar para a solução. Logo, quando afirmamos que íons  $\text{Ag}^+$  deixam a solução e passam para o reticulado do metal, na realidade estamos dizendo que **estes íons passam da solução para o reticulado com maior frequência do que o inverso**. Esta situação é favorecida pela menor altura da barreira de ativação para que a reação ocorra neste sentido, e gera um **movimento líquido de  $\text{Ag}^+$  da solução para o reticulado**.

De acordo com o exposto acima, **logo após a imersão** do eletrodo de Ag na solução ocorre a **passagem líquida de íons  $\text{Ag}^+$  da solução para o reticulado cristalino do metal**. Essa reação é equivalente ao ganho de elétrons por parte destes íons, e é denominada **reação de redução**. Este movimento deixa o metal com excesso de cargas positivas (**o eletrodo metálico encontra-se isolado do exterior**). Já a **reação no sentido inverso**, embora ocorra com menor intensidade, **corresponde à perda de elétrons por parte da Ag**, sendo, portanto, uma **reação de oxidação**.

Um modo alternativo de representar o que está descrito no parágrafo acima é mostrado a seguir, onde os tamanhos das flechas indicam as velocidades relativas das reações nos sentidos direto e inverso:

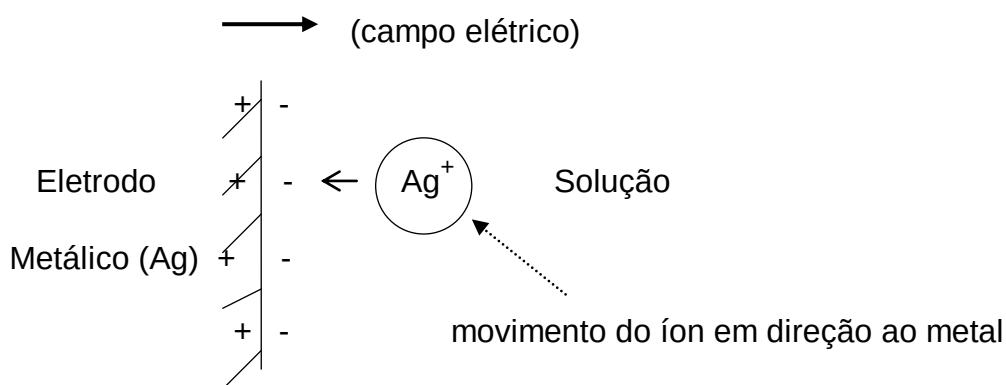


Pelo apresentado nos parágrafos anteriores conclui-se que, com a passagem do íon  $\text{Ag}^+$  da solução para o reticulado, ocorre um **desbalanceamento de cargas** elétricas na região próxima à interface metal/solução (interfase). O **eletrodo metálico** fica com **excesso de cargas positivas**, devido à incorporação de cátions ao seu reticulado, já **a solução eletrolítica** fica com **excesso de cargas negativas**, pela perda de cátions. Assim, os dois lados da interface metal-solução tornaram-se eletrificados, sendo originada, portanto, uma **diferença de potencial e um campo elétrico**. Desta maneira, **a transformação sofrida pelos íons, com origem simplesmente química, gerou um fenômeno de natureza elétrica, entramos, portanto, no campo da eletroquímica.**

Analisemos então o que ocorre com o campo elétrico e com a velocidade da reação de redução à medida que o processo, agora eletroquímico, prossegue. **Quanto mais cátions são transferidos da solução para o metal mais o desequilíbrio de cargas é acentuado**: a superfície do eletrodo se torna mais positiva, e a interface do lado da solução se torna mais negativa. Este fenômeno **intensifica progressivamente o campo elétrico** dirigido do metal para a solução, e **dificulta a incorporação de novos cátions ao reticulado do metal**, pois estes terão que se mover contra um campo elétrico crescente. Nesta situação os novos cátions, além de **vencer a barreira de ativação**,

terão que **realizar trabalho contra o campo elétrico** crescente que se opõe ao seu movimento. Assim, a **diferença de potencial que se estabelece na interface reduz a intensidade da reação favorecida pela termodinâmica**. Esta situação está representada de modo simplificado na **fig. 3**, onde o tamanho das setas são proporcionais às intensidades do campo elétrico e da velocidade da reação de redução. Some-se a isto o fato de que o eletrodo se torna positivamente carregado e o prosseguimento da reação incorpora mais cátions ao mesmo.

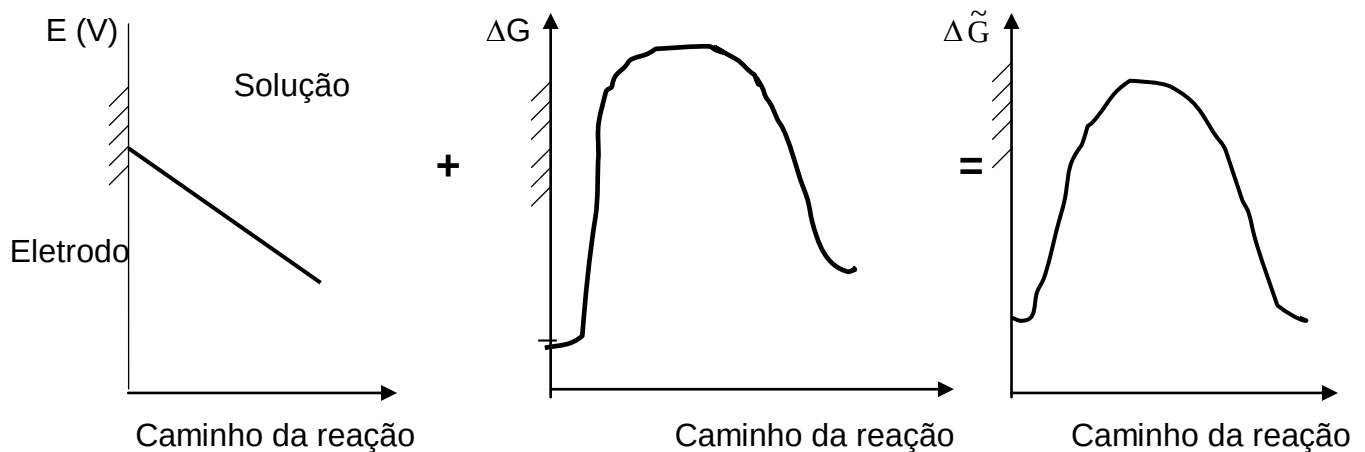
Por outro lado, o movimento dos **íons que passam do reticulado para a solução (inicialmente desfavorecido pela termodinâmica)** se dá na mesma direção do campo elétrico. Assim, pode-se concluir que este processo será **tanto mais intenso quanto maior o campo elétrico dirigido do metal para a solução**, pois a realização de **trabalho** ocorre **a favor do campo elétrico**.



**Figura 3** - Movimento do íon metálico contra o campo elétrico estabelecido na interface. O movimento do íon chegando à superfície do eletrodo é dificultado pois o íon tem que realizar trabalho contra o campo.

Pelo que foi apresentado até agora pode-se concluir que o **campo elétrico** que surge na interface, devido à transferência líquida de cargas de um lado para o outro da mesma, **age no sentido de igualar as velocidades das reações direta e inversa**. Assim, ele **diminui a intensidade do processo inicialmente favorecido pela termodinâmica** ao mesmo tempo que **aumenta a intensidade do processo desfavorecido por esta** levando o sistema a uma situação de **equilíbrio dinâmico**.

Em termos energéticos o **acúmulo de cargas positivas na superfície do metal aumenta a energia livre global deste lado da interface**, dificultando a incorporação de novos íons  $\text{Ag}^+$  ao reticulado. Por outro lado, o **excedente de cargas negativas no lado da solução contribui para diminuir a energia livre global desta**, estabilizando os íons  $\text{Ag}^+$ . Pela presença de uma componente de natureza elétrica, estas energias passam a ser denominadas **energias livres eletroquímicas**. A **fig. 4**, apresenta esquematicamente a atuação do campo elétrico no sentido de igualar as energias nos dois lados da interface.



**Figura 4** - Representação gráfica do equilíbrio eletroquímico em uma interface.

Pelo acima exposto, a passagem de íons de um lado para outro da interface alterou da seguinte maneira a região da interface:

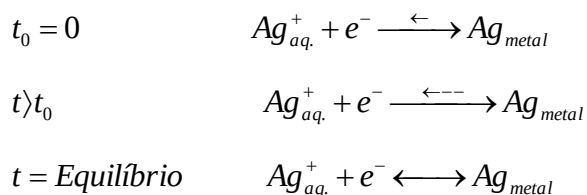
**1 - Em termos de energia livre química ( $\Delta G$ )- não há alteração.** A incorporação do íon ao reticulado cristalino do metal, ou então a sua saída da solução eletrolítica, não causa alteração na natureza do metal nem modifica as condições da solução, pois envolve uma quantidade muito reduzida de espécies;

**2 - Em termos de diferença de potencial na interface - a passagem líquida de íons** de um lado para outro da interface origina uma separação de cargas, e **cria uma diferença de potencial e um campo elétrico**. A intensidade do campo, dirigido da região de maior potencial para a de menor potencial, aumenta à medida que prossegue a transferência de cargas, e **diminui a velocidade da reação inicialmente favorecida pela diferença de potencial químico** (energia livre química), no caso em discussão, a passagem de  $\text{Ag}^+$  da solução para o reticulado do metal. Já a **velocidade da reação inicialmente desfavorecida** (saída do  $\text{Ag}^+$  do reticulado para a solução) **aumenta**, o que, em um curto intervalo de tempo, **leva a interface a uma situação de equilíbrio dinâmico**.

**3 - Em termos de energia livre eletroquímica (somatório da energia livre química e potencial elétrico em cada lado da interface) -** a introdução de excesso de cargas positivas **no lado do metal**, devido à chegada de íons  $\text{Ag}^+$ , **aumenta o potencial elétrico do metal e eleva a energia eletroquímica** das espécies situadas deste lado da interface, diminuindo a estabilidade das mesmas. Por sua vez, à medida que a **solução** cede íons positivos para o metal, **seu potencial e sua energia diminuem** aumentando a estabilidade dos íons  $\text{Ag}^+$  em solução. **A energia livre eletroquímica irá igualar-se em ambos os lados da interface.**

**4 - Em termos das reações eletroquímicas que ocorrem na interface -** em virtude da atuação do campo elétrico na interface, **as reações no sentido direto** (incorporação de íons provenientes da solução eletrolítica ao reticulado cristalino do metal, **reação de redução**) **e inverso** (saída de íons do reticulado cristalino para a solução, **reação de oxidação**) **igualam suas velocidades**, e, na prática, é estabelecido um **equilíbrio dinâmico** onde, aparentemente, nada ocorre na interface.

A evolução do que ocorre na interface até ser atingido o equilíbrio, está representada esquematicamente a seguir:



A situação na qual as velocidades de transferência de cargas através da interface são iguais em ambos os sentidos é denominada de **equilíbrio eletroquímico**. Nesta situação **não existe passagem líquida de cargas de um lado para outro da interface**, embora íons passem constantemente de um lado para o outro da interface.

Para o caso da transferência de um mol de íons, **com carga  $z^+$** , através da interface, o equilíbrio eletroquímico pode ser representado pelas equações abaixo. Observe que o campo elétrico atua no sentido de contrabalançar a diferença de potencial químico inicialmente existente entre as espécies.

$$\begin{aligned}
 \Delta \tilde{G}_{Me(Metal)} &= \Delta \tilde{G}_{Me^{z+}(Metal)} \\
 \Delta \tilde{G} &= \Delta G + W
 \end{aligned}$$

$\Delta \tilde{G} \rightarrow$  energia livre eletroquímica;

$\Delta G \rightarrow$  energia livre química;

$W \rightarrow$  trabalho realizado pelo campo elétrico.

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{Me} + zFE_{Me} &= \Delta G_s + zFE_s \\
 \Delta G_{Me} - \Delta G_s &= -zF(E_{Me} - E_s) \\
 \Delta G &= -zFE_{(Me-s)}
 \end{aligned}$$

$z \rightarrow$  carga do íon;

$F \rightarrow$  constante de Faraday (96500 C, carga de um mol de elétrons).

Na dedução das equações acima, para o cálculo de  $\Delta G$ , adotou-se a convenção de que **todas as reações devem ser escritas no sentido da redução**, e o **campo elétrico foi medido a partir da superfície do eletrodo**.

É claro que poderíamos ter desenvolvido o raciocínio para a compreensão do equilíbrio eletroquímico, **partindo do princípio de que em  $t = 0$ , na ausência de campo elétrico, a energia livre dos íons no reticulado cristalino ( $\Delta G_M$ ) era maior que a energia livre destes mesmos íons em solução eletrolítica ( $\Delta G_S$ )**. Neste caso haveria uma maior tendência à saída de íons do reticulado do metal para a solução, e o campo elétrico, originado pela transferência de cargas, iria se opor ao prosseguimento da reação neste sentido e ajudar o processo no sentido oposto. Esta situação está representada graficamente na **fig. 5** e também leva a interface para o **equilíbrio eletroquímico**.

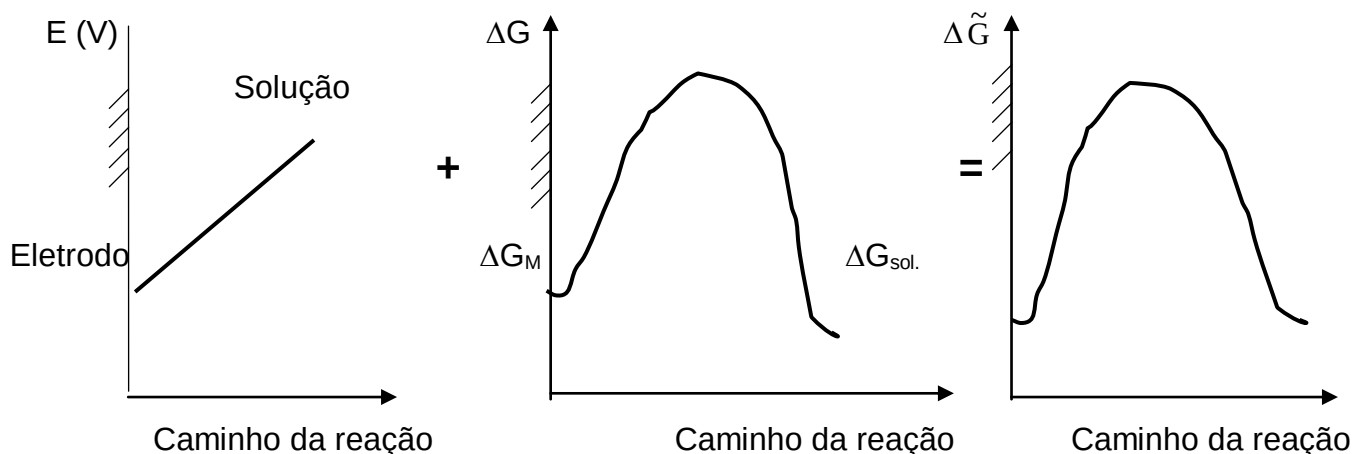
Pelo apresentado até o momento, com relação ao equilíbrio eletroquímico, três características importantes devem ser destacadas:

1- **Não há reação líquida na interface** - o que existe é uma condição dinâmica, onde a velocidade da reação de redução (ganho de elétrons) é igual à velocidade da

reação de oxidação (perda de elétrons), não existe predominância de uma reação sobre a outra;

2- A natureza da espécie que sofre oxidação TEM QUE SER a mesma daquela que sofre redução;

3- O potencial de equilíbrio estabelecido na interface possui um valor característico para cada sistema eletrodo metálico/solução e depende de diversos parâmetros, entre os quais podemos destacar: a concentração e condutividade do eletrólito, a natureza do eletrodo, a temperatura e grau de agitação do sistema, etc.



**Figura 5** - Variação da energia livre do íon metálico em função da distância da superfície do eletrodo ( $\Delta G_M > \Delta G_S$ ).

A **DIFERENÇA BÁSICA** entre o **POTENCIAL DE EQUILÍBRIO** e o **POTENCIAL DE CORROSÃO** está no fato de que neste último as espécies que perdem (**se oxidam**) e recebem (**se reduzem**) elétrons possuem naturezas diferentes, resultando na perda de elétrons por parte do metal para uma espécie do meio e **na deterioração do material**.

Quando do início desse item foi destacado que, em nome da simplicidade, seria considerada a transferência de cargas em um eletrodo cujo potencial elétrico, no momento de imersão na solução eletrolítica ( $t = 0$ ), era zero. Porém, todos sabemos que **os metais são constituídos de átomos envoltos em uma nuvem eletrônica extremamente móvel**, e que, além do mais, os eletrólitos são constituídos por **solventes polares e íons**. Logo, desde o início, o sistema está envolto em uma **atmosfera elétrica que favorece à separação de cargas**. Logo, é de se esperar que imediatamente após a imersão, já exista uma diferença de potencial, e, portanto, um campo elétrico entre os dois lados da interface, e não que essa diferença de potencial seja criada **apenas** pela transferência de cargas entre os dois lados da interface.

O que essa nova situação traz de modificações em relação à que foi apresentada? Na prática nada, **com o modelo simplificado**, o que se procurou destacar foi a **possibilidade de rearranjo na distribuição de cargas na interface em virtude dos processos de transferência de cargas através da mesma**. Neste, em  $t=0$ , a força motriz para o início do processo foi apenas a diferença de energia livre ( $\Delta G$ ) entre o estado final e inicial. Já no modelo real, existe uma diferença de potencial elétrico e seu campo associado desde  $t = 0$ , o que faz com que as reações de transferência de cargas



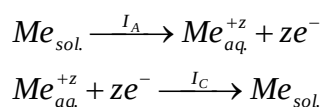
ocorram, desde o início, devido à diferença de energia livre eletroquímica ( $\Delta G$ ) entre o estado final e inicial. Entretanto o sistema irá para o equilíbrio do mesmo modo.

Deve-se frisar que, mesmo que não haja transferência de cargas através da interface, uma diferença de potencial pode ser estabelecida através da interface, bastando para isso que as duas fases em contato sejam condutoras.

**O potencial de equilíbrio que se estabelece através da interface de um eletrodo é de grande importância no estudo da eletroquímica, necessitando ser quantificado.** Os modos de medição e quantificação do mesmo serão discutidos posteriormente.

### 3. Densidade de corrente de troca ( $i_0$ )

Como já frisado anteriormente, **no equilíbrio eletroquímico não existe uma reação líquida na interface. Porém, o sistema não se encontra em repouso, existe um equilíbrio dinâmico entre as reações direta (de redução) e inversa (de oxidação) as quais têm a mesma natureza e acontecem com a mesma intensidade.** Como essas reações envolvem transferência de elétrons, a velocidade das mesmas pode ser expressa em termos da corrente envolvida no processo:



$I_A \rightarrow$  corrente anódica, associada às reações de oxidação (A, Ampère).

$I_C \rightarrow$  corrente catódica, associada às reações de redução (A, Ampère).

Nesse ponto é interessante frisar que essas correntes possuem a mesma direção, porém sentidos contrários, e também **que o sinal atribuído a cada uma delas é arbitrário.** Na presente discussão, a **corrente positiva** será aquela gerada por uma **reação de oxidação** (perda de elétrons), enquanto às **reações de redução** (ganho de elétrons) será associada **uma corrente negativa**. Logo, no equilíbrio:

$$I_A = |I_C| = I_0$$

$I_0$  é a corrente de troca (A) e representa a velocidade da reação direta e inversa na condição de equilíbrio.

Outro fator que deve ser considerado, é que ao imergir um **eletrodo homogêneo** em uma solução eletrolítica, **não existem pontos preferenciais para a ocorrência das reações de redução e de oxidação**, ou seja, as mesmas podem acontecer em qualquer ponto da superfície. Assim, em virtude do caráter microscópico destas reações (as mesmas ocorrem a nível atômico), é impossível identificar qual reação está ocorrendo em determinada região do eletrodo. Portanto, **pode-se considerar que todo o eletrodo funciona como local para as reações de oxidação e de redução ao mesmo tempo.**

Em virtude do acima exposto, se dividirmos as correntes anódicas e catódicas pela área "A" do condutor eletrônico, teremos **a corrente por unidade de área do eletrodo:**

$$\frac{I_A}{A_A} = i_a \qquad \frac{I_C}{A_C} = i_c$$

como:  $A_A = A_C$  e  $I_A = |I_C|$

$$i_a = |i_c| = i_0$$

$i_0 \rightarrow$  densidade de corrente de troca (Ampere/unidade de área).

A **densidade de corrente de troca**, cujas unidades são "Ampères/unidade de área", é uma **grandeza mais adequada para expressar as velocidades das reações eletroquímicas**. Ela nos fornece uma ideia mais realista da magnitude da corrente gerada pelas reações de oxirredução, permitindo que seja avaliada a intensidade da corrente gerada em cada unidade de área do eletrodo, independentemente de termos conhecimento da área total do mesmo. Esta grandeza expressa a **rapidez com que as reações eletroquímicas ocorrem na interface** eletrodo/solução eletrolítica, sendo a primeira indicação da cinética da reação. **Logo quanto maior o valor de "i<sub>0</sub>" para a reação de um determinado eletrodo em uma solução, mais fáceis são as reações de transferência de cargas na interface, ou seja, melhor a cinética da reação.**

#### 4. Medida do potencial de equilíbrio de um eletrodo, E<sub>e</sub>.

A **diferença de potencial (ddp)** estabelecida na interface quando o **eletrodo** encontra-se **em equilíbrio** define a **escala de nobreza dos metais**, por isto é de grande importância para a eletroquímica e para o controle da corrosão e sua quantificação.

Para **medir a ddp**, deve-se conectar o eletrodo a um dos terminais de um **instrumento medidor de potencial**: potenciômetro, eletrômetro, etc. Esses instrumentos são caracterizados por possuírem **altíssima impedância interna** e, por conseguinte, **permitirem apenas a passagem de corrente residual**, evitando que qualquer interferência externa (corrente) venha retirar o eletrodo do equilíbrio. Quanto ao outro terminal do instrumento (outro condutor eletrônico), deve-se imergi-lo na solução.

Se a medição for realizada nas condições descritas acima não estaremos medindo a diferença de potencial entre o eletrodo e a solução, mas sim a ddp entre o nosso eletrodo e o terminal do medidor que foi imerso na solução eletrolítica. Uma vez que, **todas as vezes que se imerge um condutor eletrônico (como o terminal do instrumento medidor) em uma solução eletrolítica, forma-se uma d.c.e.** Uma representação esquemática dessa situação está apresentada na **fig. 6**.

Pelo que foi apresentado até o momento, aparentemente, parece que chegamos a um impasse para a medição do potencial estabelecido em uma interface, pois:

1- A ddp encontrada dependerá do metal do terminal do instrumento medidor que será imerso na solução eletrolítica, pois **será formada uma nova interface, cujo potencial depende da natureza deste metal**;

2- Se o **eletrólito for mudado** haverá **modificação da natureza da d.c.e.** formada sobre o nosso eletrodo e sobre o segundo terminal, influenciando no **valor medido**.

Como consequência prática destes problemas é impossível, por exemplo, comparar o potencial de um mesmo metal quando imerso em diferentes eletrólitos, pois a estrutura da **dce** formada sobre o segundo terminal do instrumento medidor será diferente para cada um dos eletrólitos, afetando a medida. Além do mais, seria também impossível a comparação entre potenciais de materiais diferentes, mesmo quando imersos em uma mesma solução, pois pequenas modificações que ocorressem no material do segundo terminal do instrumento de medição iriam provocar alterações da sua dce, implicando em mudanças no valor da ddp lida no instrumento de medição. Medidas efetuadas com diferentes instrumentos, mesmo que relativas a um mesmo metal na mesma solução eletrolítica, seriam, provavelmente, diferentes entre si devido às diferenças microestruturais existentes entre os terminais dos instrumentos de medição. **Como resolver este impasse?**

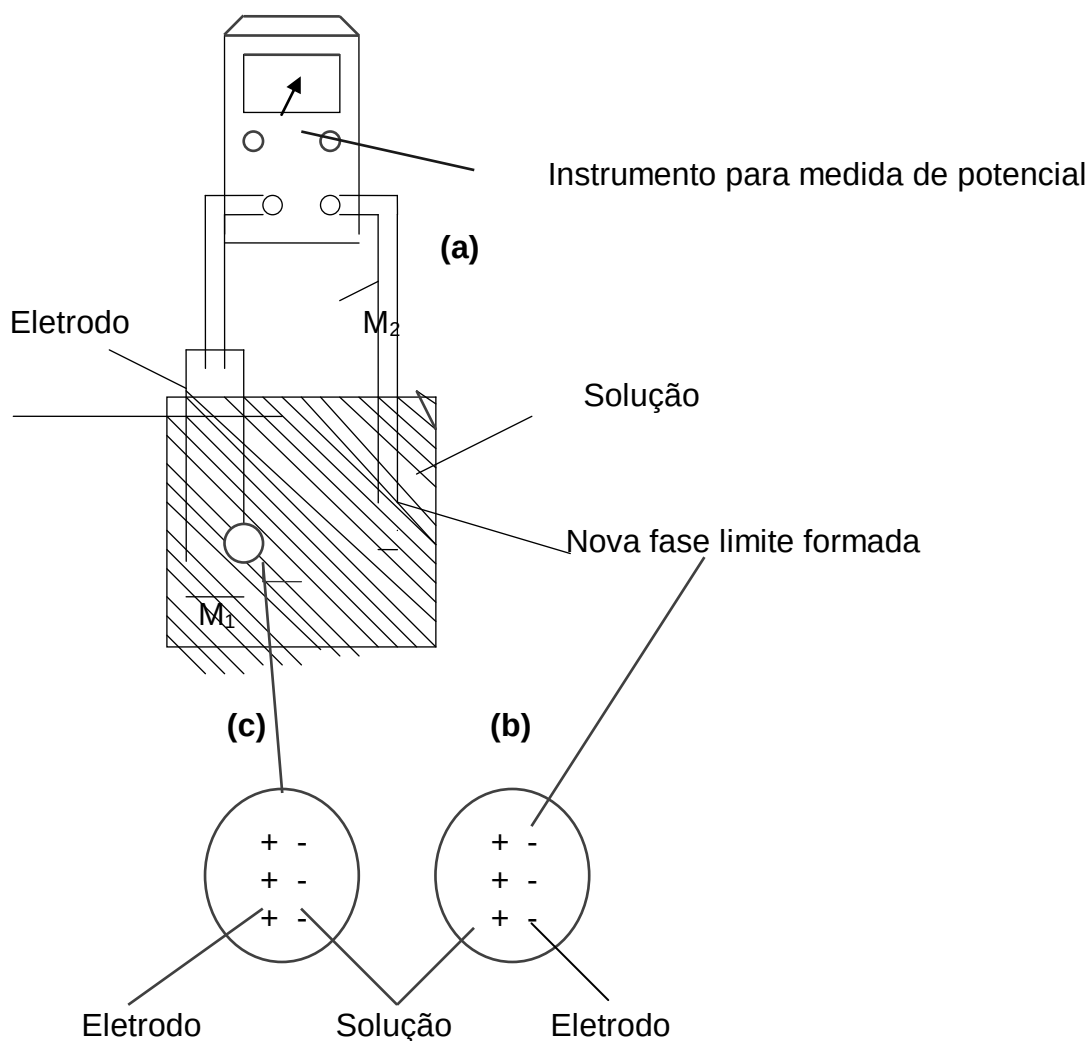
#### **4.1. Eletrodos de referência**

Para solucionar os problemas de medição da ddp através das interfaces é necessário utilizar um **eletrodo de referência, em relação ao qual o potencial deve ser medido**, permitindo assim a classificação da nobreza dos diferentes eletrodos.

**As características principais dos eletrodos de referência são:**

- a) **Devem possuir um potencial de equilíbrio bem definido e estável.** Esta propriedade permite que o potencial do eletrodo permaneça constante e seja reproduzível, podendo ser o mesmo utilizado para efetuar diversas medidas;
- b) **Devem possuir alta densidade de corrente de troca.** Esta propriedade permite que o eletrodo responda rapidamente a perturbações de corrente impostas aos mesmos, sem que seja desviado de seu potencial de equilíbrio devido a fenômenos de polarização;
- c) **Devem ser de fácil construção e manutenção.** Esta característica faz com que o mesmo seja construído com propriedades semelhantes, permitindo, desta maneira, a comparação entre resultados obtidos em diversos locais.

Existem diversos eletrodos que satisfazem as condições expressas acima. A seguir são descritos alguns deles.



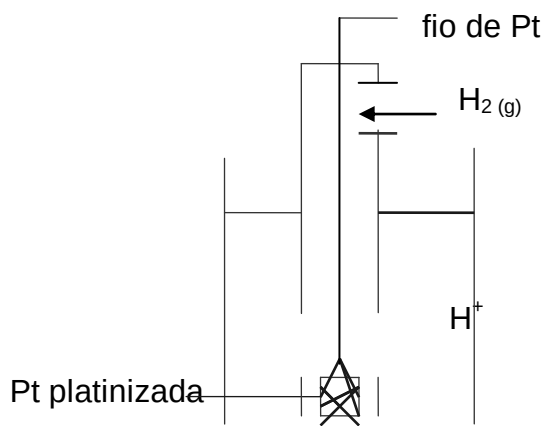
**Figura 6- (a)** Se o segundo terminal,  $M_2$ , do instrumento medidor de potencial for imerso na solução, uma nova interface eletrificada é estabelecida entre  $M_2$  e a solução – vista expandida **(b)** -, em adição à interface eletrificada eletrodo-solução em estudo - vista expandida **(c)**.

#### 4.1.1. Principais eletrodos de referência

Os principais eletrodos de referência são o de hidrogênio, o de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , o de calomelano e o de  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ . Iremos descrever os dois primeiros.

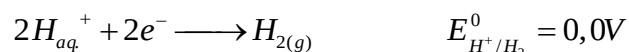
**(1) Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)** - é o **eletrodo de referência primário**. Consiste em uma **placa de platina platinizada** (ou seja com grande área superficial) imersa em solução de  $\text{HCl}$  1N, e sobre a qual é borbulhado hidrogênio puro a pressão de 1atm. Ao EPH foi atribuído **potencial zero à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , e com atividade unitária das espécies participantes da reação de oxirredução ( $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2(\text{g})$ )**. Se alguma dessas condições for violada, o potencial do eletrodo passa a ser diferente de zero e ele deixa de ser denominado **EPH**, passando a ser chamado de eletrodo de hidrogênio.

Seu esquema de construção está apresentado na **fig. 7**. **Em geral, os potenciais de eletrodo apresentados nas tabelas de potenciais disponíveis na literatura são referidos ao EPH.**

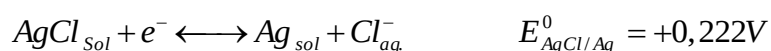


**Figura 7** - Esquema representativo de um eletrodo padrão de hidrogênio

A reação de equilíbrio do EPH é:

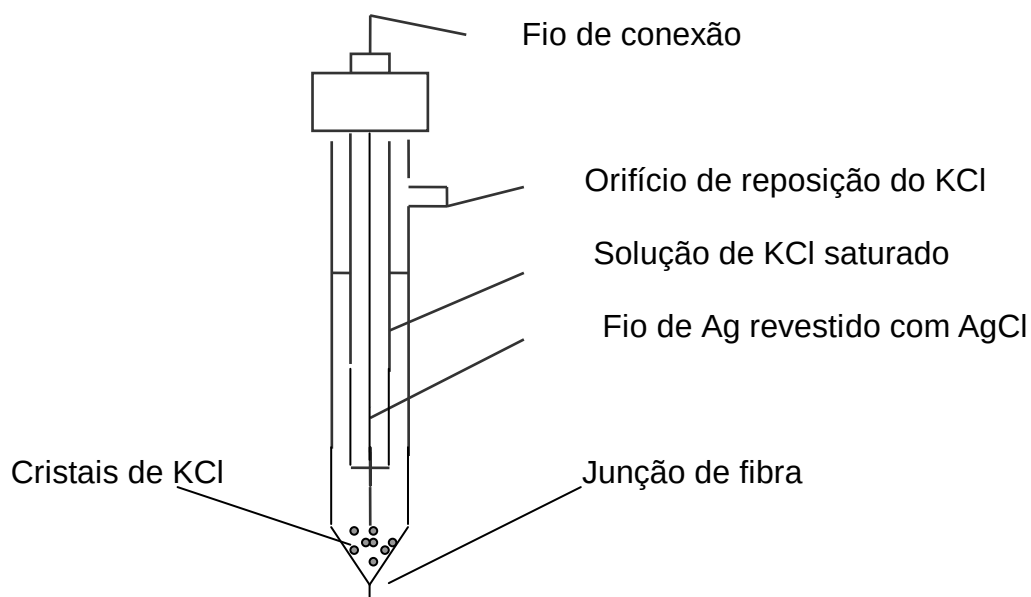


**(2) Eletrodo de Prata Cloreto de Prata** - é construído revestindo-se um fio de prata com cloreto de prata (AgCl), o qual é então imerso em solução de HCl diluído, para formar cloreto de prata sobre sua superfície. Após a formação do AgCl o eletrodo é imerso em solução saturada de KCl, mantendo o íon cloreto em equilíbrio. A reação de equilíbrio deste eletrodo é:



O potencial desse eletrodo **varia com a concentração de  $Cl^{-}$**  em solução

Um esquema do eletrodo de Ag/AgCl é apresentado na **fig. 8**.



**Figura 8** - Representação esquemática do eletrodo de prata-cloreto de prata.

**IMPORTANTE:** Em razão da existência de diversos eletrodos de referência, nos estudos de eletroquímica e de corrosão, deve-se sempre informar em relação a que tipo de eletrodo a medição do potencial foi efetuada, pois esta é uma **grandeza relativa**.

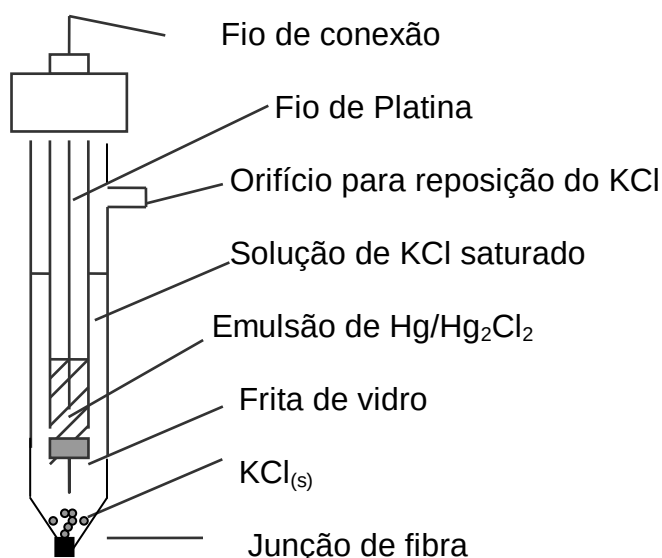
### LEITURA COMPLEMENTAR – ELETRODO DE CALOMELANO

O eletrodo de calomelano consiste de mercúrio em equilíbrio com  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Sua atividade é determinada pela solubilidade do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (também conhecido como calomel).

A reação de equilíbrio (de meia célula) do eletrodo de calomelano é:



A figura abaixo apresenta uma das várias configurações que podem ser assumidas por este eletrodo.



Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado(ECS)

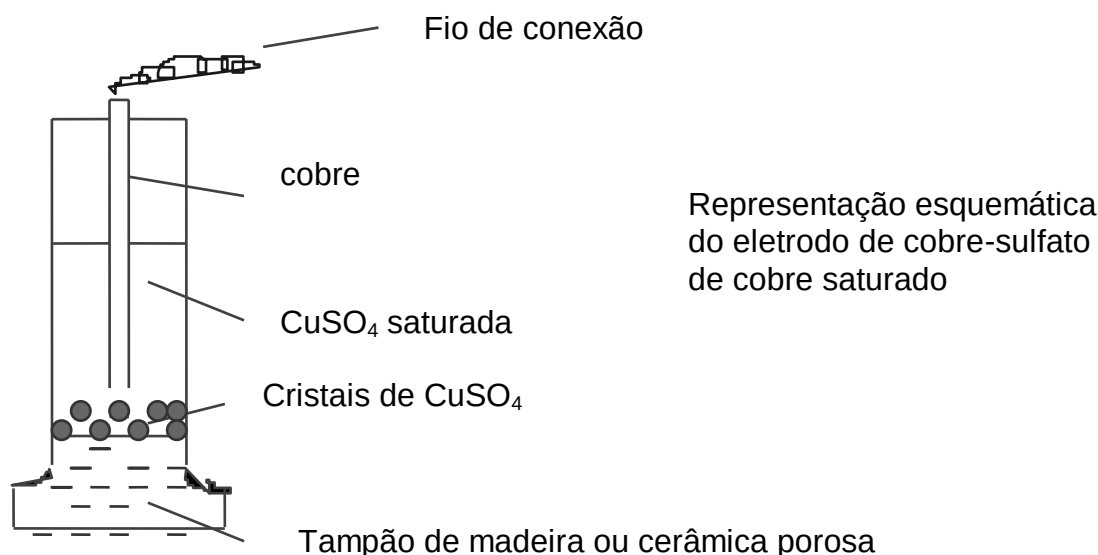
Na figura, a platina encontra-se recoberta por mercúrio puro, o qual, por sua vez, é recoberto por  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  sólido, que é ligeiramente solúvel em KCl, o último preenchendo a célula e provendo contato eletrolítico. **O potencial do eletrodo de calomelano (EC) em relação ao EPH varia de acordo com a concentração de cloreto**, a qual depende da concentração de KCl. A tabela abaixo mostra alguns valores de potencial para o EC. Em aplicações práticas a configuração mais utilizada é aquela que apresenta a solução de KCl saturada.

Potenciais de equilíbrio do eletrodo de calomelano (EC)  
em função da concentração de KCl ( $T=25^\circ\text{C}$ )

| Conc. solução de KCl | Potencial de equilíbrio ( $E_E$ ) vs. EPH |
|----------------------|-------------------------------------------|
| 0,1 M                | 0,336                                     |
| 1 M                  | 0,268                                     |
| Sol. saturada        | 0,244                                     |

## LEITURA COMPLEMENTAR – ELETRODO DE COBRE/SULFATO DE COBRE

O eletrodo de cobre-sulfato de cobre saturado consiste em cobre metálico imerso em sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) saturado. O esquema deste eletrodo está apresentado na figura abaixo:



A reação de equilíbrio desse eletrodo é:



$$E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,34\text{V}$$

O potencial do eletrodo varia com a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , e sua precisão, embora adequada para a maioria das pesquisas em corrosão, é inferior a dos eletrodos de calomelano saturado e de prata-cloreto de prata. É utilizado, principalmente, em medidas de campo.

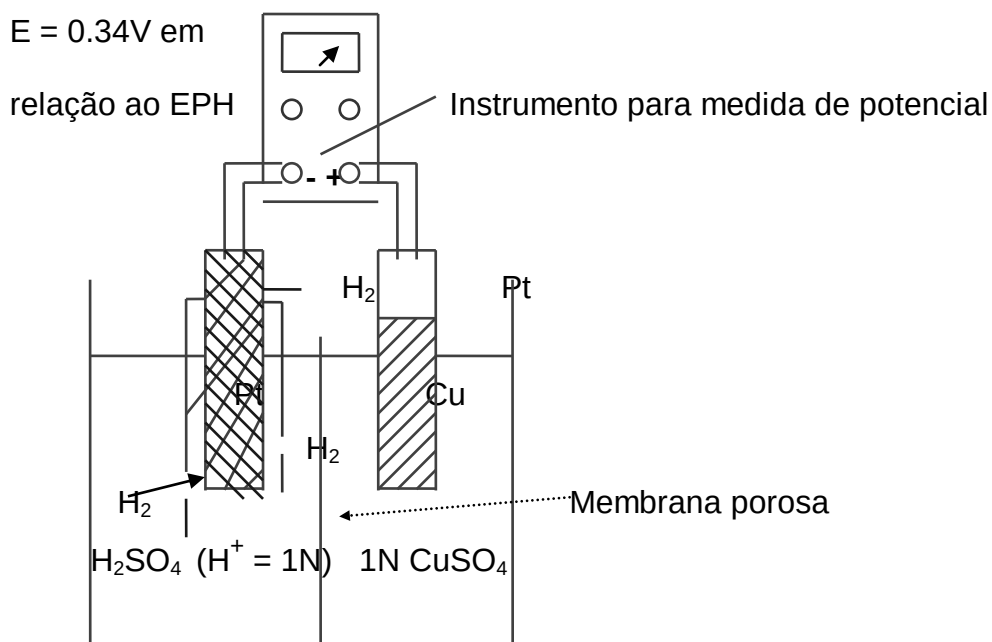
#### 4.1.2- Medição do potencial de eletrodo.

A medição do potencial de equilíbrio é realizada conectando **o eletrodo** do qual se deseja conhecer o potencial **ao terminal positivo** do instrumento medidor de potencial, e o eletrodo de **referência ao terminal negativo**. No resultado da medida deve ser informado o eletrodo de referência utilizado.

A **interconversão entre os diferentes sistemas de referência** é possível desde que se saiba a diferença de potencial entre os mesmos, ou então que se conheça o potencial de cada um deles em relação a um outro sistema de referência qualquer. Um esquema do equipamento para efetuar medição de potencial é apresentado na **fig. 9**.

Observe que **para medir a ddp é necessário que o circuito esteja fechado**, pois é preciso que haja fluxo iônico entre as duas soluções eletrolíticas sem que, no

entanto, as mesmas se misturem No esquema apresentado da **fig. 9**, a presença da membrana porosa impede que as duas soluções se misturem.



**Figura 9** - Esquema para a medição do potencial de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de Hidrogênio.

É de grande importância que o **instrumento medidor** de potencial possua uma **altíssima resistência interna**, de maneira a **permitir apenas a passagem de corrente residual pelo circuito externo**. Apenas desta maneira o sistema, como um todo, é mantido em equilíbrio.

Como já foi dito anteriormente, para que se tenha o **potencial de equilíbrio** de um eletrodo, é necessário que ocorra **uma e somente uma reação de oxirredução na interface**. Esta condição é bastante difícil de ser obtida na prática, já que na maioria das vezes, o solvente utilizado nos eletrólitos é a água, e o próprio solvente ou o produto de sua dissociação ( $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ ), interfere nas reações de oxirredução, contribuindo para que haja mais de uma reação no sistema. Assim, na verdade, os **potenciais de equilíbrio apresentados nas tabelas de potenciais não são medidos de acordo com o esquema apresentado na figura 9, e sim calculados com base em dados termodinâmicos**.

#### 4.2. Potencial de eletrodo padrão ( $E^0$ )

É o potencial, em volts (V), desenvolvido em um metal imerso em solução de seus próprios íons, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), nas chamadas **condições padrão**. Essas condições são **temperatura de  $25^\circ\text{C}$** , e **atividade unitária para todas as espécies que participam das reações eletroquímicas**.



### 4.3. Conceito de atividade

Falou-se que para se ter um **EPH** é necessário que as **atividades das espécies participantes das reações de oxirredução sejam unitárias**. Também na definição de eletrodo padrão voltou-se a falar nesta grandeza. Afinal, **o que vem a ser atividade?**

A atividade de um íon em uma solução é **a disponibilidade efetiva do mesmo para participar das reações de transferência de cargas que ocorrem na interface eletrodo/eletrolito**.

Íons em uma solução eletrolítica não podem ser considerados como espécies isoladas. Como são espécies carregadas e estão solubilizados em um solvente polar eles podem interagir com outros íons, moléculas do solvente, complexantes, etc. Essas interações, em geral, são de natureza eletrostática. Logo, a concentração de um determinado íon em uma solução não representa a quantidade de íons efetivamente disponível para sofrer as reações de oxirredução.

A atividade (*a*) relaciona-se com a concentração (*C*) do íon em solução, através de um coeficiente "*γ*" que é denominado **de coeficiente de atividade**:

$$a = \gamma C$$

*a* → atividade do íon;

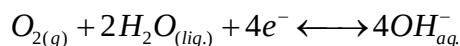
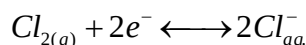
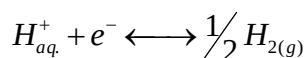
*γ* → coeficiente de atividade;

*C* → concentração do íon em solução.

O **coeficiente de atividade é geralmente menor que um** e depende da temperatura da solução, da concentração do eletrólito e da presença de íons diferentes, sendo determinado experimentalmente.

Entretanto as reações de oxirredução também podem envolver sólidos (geralmente o material do eletrodo), líquidos (geralmente a água) e gases (geralmente O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>). Para os **sólidos e líquidos a atividade será sempre igual a 1**, já para os **gases a atividade será igual à pressão parcial** dos mesmos na solução.

Abaixo são apresentadas algumas reações eletroquímicas que envolvem o consumo ou produção de espécies gasosas.



Nos casos que serão aqui abordados, a **atividade das espécies iônicas nas reações de oxirredução será sempre igual à concentração** (coeficiente de atividade unitário).

Retornando ao EPH, como a reação de equilíbrio é:



A atividade (concentração) do íon H<sup>+</sup> deve ser igual a 1, e a pressão do hidrogênio gasoso deve ser de 1 atm para que o potencial de equilíbrio da reação seja igual a 0V.

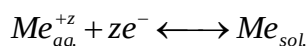
#### 4.4. Sinal do potencial de eletrodo

Como é uma medida relativa, **o sinal do potencial de um eletrodo reflete apenas o quanto o potencial do mesmo é mais positivo ou negativo em relação ao sistema de referência utilizado na medição**. Porém, considerando que foi atribuído ao **EPH potencial zero**, quando se utiliza esta escala o potencial reflete a magnitude das cargas acumuladas na superfície do eletrodo.

#### 4.5. Convenção quanto à maneira de escrever as reações eletroquímicas.

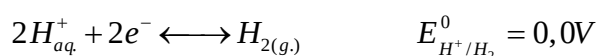
O **potencial de um eletrodo metálico reflete a estabilidade do íon metálico em seu reticulado cristalino**, ou seja, a tendência dos íons em solução se reduzirem e se incorporarem ao reticulado. Esta convenção foi adotada pela IUPAC em 1953.

Em virtude do acima exposto, **os potenciais de equilíbrio dos eletrodo deverão ser representados no sentido da redução**:



Logo, se ao se medir o potencial de um eletrodo na escala do EPH for encontrado um valor negativo, isto significa que, neste eletrodo, os íons no reticulado cristalino do metal encontram-se em uma situação menos estável que as moléculas de  $H_{2(g)}$ , que é o produto da reação de redução dos íons  $H_{(aq.)}^{+}$ , e na presença destes íons o metal deverá se oxidar. Por outro lado, se o valor do potencial for positivo, os íons no reticulado cristalino (forma reduzida) são mais estáveis que o  $H^{+}$  e o eletrodo não será oxidado pelo  $H^{+}$ .

Exemplificando com potenciais de equilíbrio padrão ( $E^0$ ) para sistemas eletrodos reais:



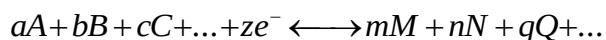
Na representação acima temos que quanto maior o potencial de um determinado eletrodo maior a tendência para a reação de redução ocorrer e mais nobre o metal. A tabela I apresenta diversos valores de potencial de eletrodo padrão na escala do EPH.

#### 4.6. Potencial de eletrodo em condições diferentes da padrão

Já foi demonstrado anteriormente como proceder para se realizar a medição do potencial de equilíbrio de um eletrodo e a existência de tabelas de **potenciais de eletrodo padrão**, os quais não são medidos experimentalmente mas **calculados a partir de parâmetros termodinâmicos**. Porém, na maioria das vezes, **os eletrodos não se encontram nas condições padrão**, sendo necessário calcular/determinar este potencial.

O potencial em condições diferentes das padrão é determinado pela **equação de Nernst**. O cálculo é realizado a partir do potencial de eletrodo padrão, levando em consideração os efeitos da temperatura e das atividades das espécies sobre o potencia.

De modo genérico, para um equilíbrio representado por:



A Eq. de Nernst assume a forma:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \dots}{a_M^m \cdot a_N^n \cdot a_Q^q \dots}$$

Onde:

$E \rightarrow$  potencial do eletrodo em condições diferentes da padrão (V);

$E^0 \rightarrow$  potencial de eletrodo padrão (V);

$z \rightarrow$  número de elétrons que participam da reação de oxirredução;

$F \rightarrow$  constante de Faraday (96.500C/mol);

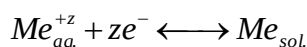
$a_j^i \rightarrow$  atividade da espécie “j” elevada a seu coeficiente estequiométrico “i”;

$R \rightarrow$  constante dos gases (8,3147 J/mol.K);

$T \rightarrow$  temperatura do sistema (K).

## LEITURA COMPLEMENTAR – DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE NERNST

Tomando como base uma reação de equilíbrio simples do tipo:



Temos que, no equilíbrio, o potencial eletroquímico dos estados final e inicial são iguais:

$$\tilde{\mu}_{Me} = \tilde{\mu}_{Me^{z+}} + \tilde{\mu}_{e^{-}}$$

$\tilde{\mu} \rightarrow$  potencial eletroquímico.

Sabe-se que o potencial eletroquímico de uma fase é igual à soma do potencial químico ( $\mu$ ) e do potencial elétrico ( $\phi$ ) que se estabelece nessa fase. Para uma reação envolvendo um mol de espécies, temos:

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\phi$$

$F \rightarrow$  constante de Faraday

$\phi \rightarrow$  potencial estabelecido na fase em questão.

O potencial eletroquímico de átomos metálicos neutros (Me) é igual ao potencial químico dos mesmos, logo, para a reação eletroquímica em questão:

$$\tilde{\mu} = \mu_{Me}$$

$$\tilde{\mu}_{Me^{z+}} = \mu_{Me^{z+}} + zF\phi_{sol}$$

$$\tilde{\mu}_{e^{-}} = \mu_{e^{-}} - F\phi_{Me}$$

Substituindo as relações acima na equação de equilíbrio eletroquímico apresentada inicialmente, temos:

$$\mu_{Me} = \mu_{Me^{z+}} + \mu_{e^{-}} + zF(\phi_{sol} - \phi_{Me})$$

De acordo com a convenção adotada, a diferença de potencial deve ser medida do metal em relação à solução, logo, expressando a equação acima segundo a convenção:

$$\Delta\phi_e = \phi_{Me} - \phi_{sol} = \frac{1}{zF}(\mu_{Me^{z+}} + \mu_{e^{-}} - \mu_{Me})$$

Na equação acima, o termo entre parêntesis representa a variação da energia livre ( $\Delta G$ ) da reação de oxirredução, se a mesma for considerada no sentido da oxidação. Como, na eletroquímica deve-se sempre considerar as reações no sentido da redução, temos:

$$\Delta\phi_e = -\frac{\Delta G}{zF}$$

Porém, para uma reação onde seja válida a isoterma de adsorção de Vant'Hoff, os potenciais químicos ( $\mu$ ) podem ser relacionados com a atividade através da seguinte equação:

(continua)

(leitura complementar – continuação)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Como os elétrons encontram-se em seus estados fundamentais, a sua atividade será sempre unitária. Portanto, as únicas atividades que irão influenciar no valor do novo potencial de equilíbrio serão a atividade do íon  $\text{Me}^{+z}$  (forma oxidada), e, eventualmente, a atividade da forma reduzida (Me)

$$\Delta\phi_e = \frac{\mu_{\text{Me}^{+z}}^0 + \mu_{e^-}^0 - \mu_{\text{Me}}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{+z}}}{a_{\text{Me}}}$$

Quando  $a_{\text{Me}^{+z}}$  e  $a_{\text{Me}}$  forem iguais a 1,

$$\Delta\phi_e^0 = \frac{\mu_{\text{Me}^{+z}}^0 + \mu_{e^-}^0 - \mu_{\text{Me}}^0}{zF} = -\frac{\Delta G^0}{zF}$$

O qual irá resultar na equação de Nernst:

$$\Delta\phi_e = \Delta\phi_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{+z}}}{a_{\text{Me}}}$$

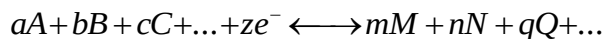
Ou:

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{+z}}}{a_{\text{Me}}}$$

Onde:

$a_{\text{Me}^{+z}} \rightarrow$  atividade da forma oxidada;  $a_{\text{Me}} \rightarrow$  atividade da forma reduzida;

A equação de Nernst pode ser generalizada para o caso de se ter mais de um reagente e/ou produto. Considerando uma reação do tipo:



A referida equação assume a seguinte forma:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \dots}{a_M^m \cdot a_N^n \cdot a_Q^q \dots}$$

Denominando:

$$a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \dots = a_{ox}$$

$$a_M^m \cdot a_N^n \cdot a_Q^q \dots = a_{red}$$

pode-se escrever:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

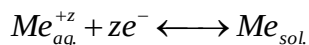
É conveniente lembrar que a **equação de Nernst** é válida para o **cálculo de potenciais no estado de equilíbrio e em condições diferentes da padrão**, não ocorrendo, portanto, passagem de corrente líquida através da interface.

Tabela I - Potenciais de Eletrodo Padrão ( $E^0$ )

| MEIA REAÇÃO                                                  | $E^0$ (VOLT)      | MEIA REAÇÃO                                                                                       | $E^0$ (VOLT) |
|--------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| SOLUÇÃO ÁCIDA                                                |                   |                                                                                                   |              |
| $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$                       | -3,045            | $\text{HgCl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{Cl}^-$                                          | 0,268        |
| $\text{Ca}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$                   | -2,866            | $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$                                                        | 0,337        |
| $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$                       | -2,714            | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$                          | 0,36         |
| $\text{La}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{La}$                   | -2,52             | $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$                                                            | 0,521        |
| $\text{Mg}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$                   | -2,36             | $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$                                                | 0,535        |
| $\text{AlF}_6^{-3} + 3\text{e}^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$  | -2,07             | $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- + 3\text{I}^-$                                                        | 0,536        |
| $\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Al}$                   | -1,66             | $\text{PtCl}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$                                          | 0,73         |
| $\text{SiF}_6 + 4\text{e}^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$       | -1,24             | $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- = \text{Fe}^{++}$                                                    | 0,77         |
| $\text{V}^{++} + 2\text{e}^- = \text{V}$                     | -1,19             | $\text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$                                                     | 0,788        |
| $\text{Mn}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$                   | -1,18             | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$                                                            | 0,799        |
| $\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$                   | -0,763            | $2\text{Hg}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{++}$                                                | 0,920        |
| $\text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$                   | -0,744            | $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$                                                        | 1,087        |
| $\text{Fe}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$                   | -0,44             | $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$                 | 1,19         |
| $\text{Cr}^{+3} + \text{e}^- = \text{Cr}^{++}$               | -0,41             | $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$                          | 1,23         |
| $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{--}$ | -0,359            | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 1,33         |
| $\text{Co}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Co}$                   | -0,277            | $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$                                                        | 1,36         |
| $\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$                   | -0,250            | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$                 | 1,45         |
| $\text{Pb}^{++} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$                   | -0,126            | $\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Au}$                                                        | 1,50         |
| $\text{D}^+ + \text{e}^- + 1/2\text{D}_2$                    | -0,0034           | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$               | 1,51         |
| $\text{H}^+ + 1\text{e}^- = 1/2\text{H}_2$                   | 0 (por definição) | $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$                        | 2,07         |
| $\text{Cu}^{++} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$                  | 0,153             | $\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$                                                          | 2,87         |
|                                                              |                   | $\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$         | 3,0          |

## 4.7. Tipos de eletrodo

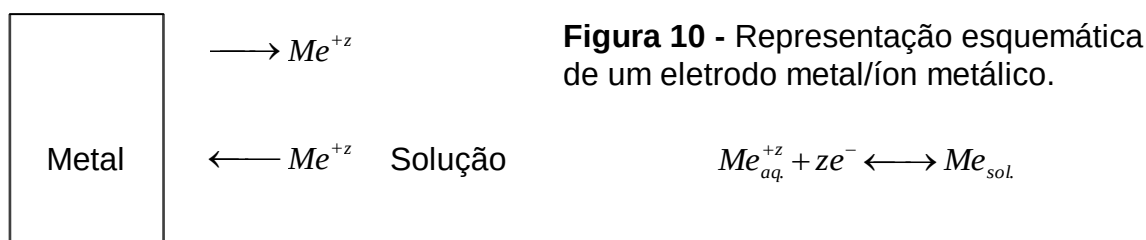
Para tornar mais simples a visualização e o entendimento dos fenômenos de interface, até o momento, nos referimos apenas a reações de transferência de cargas do tipo:



Este é o chamado **eletrodo metal/íon metálico**. Entretanto, dependendo do tipo de reação redox pode-se ter diversos tipos de eletrodo, como: a) eletrodo metal inerte-íon-íon (eletrodo redox); b) eletrodo metal inerte-sólido solúvel-íon; c) eletrodo metal inerte-gás-íon; e d) eletrodo metal-sal pouco solúvel do metal-ânion comum. Iremos abordar apenas os dois primeiros, os demais ficam como leitura complementar.

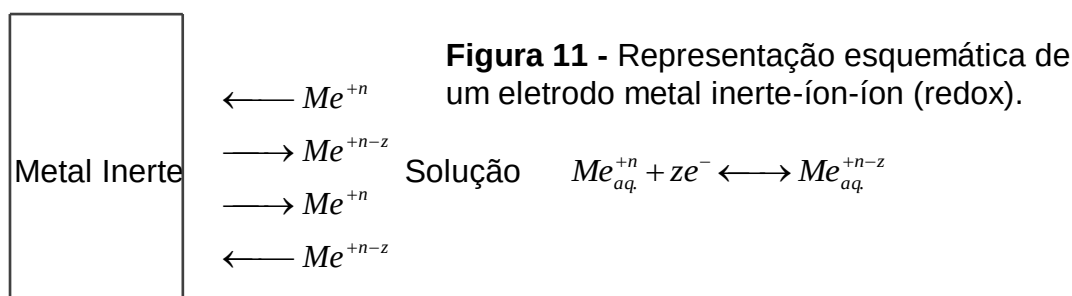
### 4.7.1 - Eletrodo metal/íon metálico.

É o tipo mais comum de eletrodo, nele, o metal (condutor eletrônico) encontra-se imerso em solução de seus próprios íons, e participa diretamente da reação de equilíbrio de oxirredução como doador de elétrons (se oxida). A reação de equilíbrio deste sistema consiste na passagem de íons do reticulado cristalino do metal para a solução e vice-versa. A representação geral do eletrodo está esquematizada na **figura 10**.

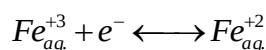


### 4.7.2 - Eletrodo metal inerte-íon-íon (eletrodo redox).

Nestes sistemas o condutor eletrônico é um metal inerte que não participa diretamente da reação de oxirredução, funcionando apenas como um transferidor de elétrons entre as espécies participantes da reação, as quais são todas iônicas e se encontram dissolvidas na solução. A **figura 11** representa um destes eletrodos.



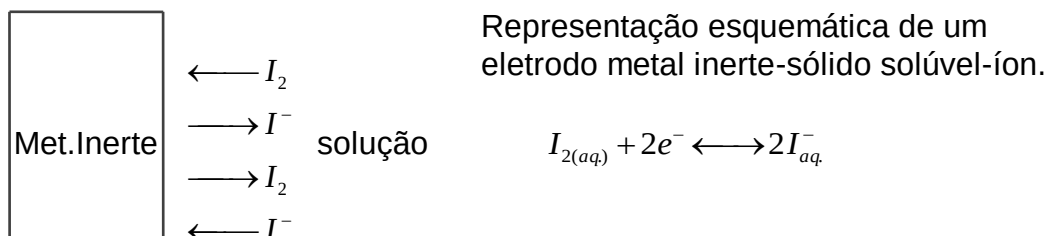
Um exemplo típico de um eletrodo redox é aquele formado por uma placa de platina imersa em uma solução eletrolítica contendo íons férrico ( $Fe^{+3}$ ) e ferroso ( $Fe^{+2}$ ), cuja reação de equilíbrio está apresentada abaixo:



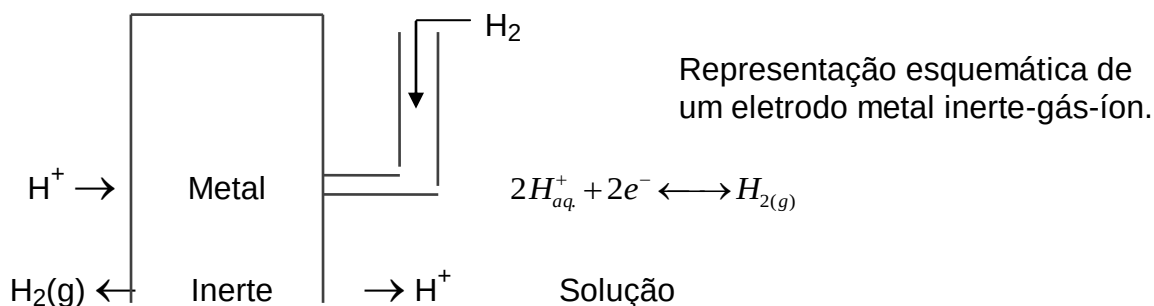
## LEITURA COMPLEMENTAR – OUTROS TIPOS DE ELETRODO

**Eletrodo metal inerte-sólido solúvel-íon.**

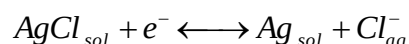
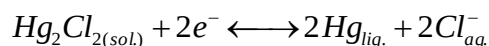
Como no eletrodo do item 2, a função do metal inerte é de mero transferidor de elétrons, não tomando parte da reação redox. O sólido solúvel e o íon encontram-se dissolvidos na solução eletrolítica. Uma placa de platina imersa em solução de iodeto de potássio (KI) contendo iodo ( $I_2$ ) dissolvido constitui um exemplo típico destes eletrodos.

**Eletrodo metal inerte-gás-íon.**

Mais uma vez tem-se o condutor eletrônico participando apenas como transferidor de elétrons. O gás que participa da reação redox deve ser conduzido por um duto e borbulhado no interior da solução eletrolítica à menor distância possível da superfície do condutor eletrônico (metal inerte). A espécie iônica encontra-se dissolvida na solução eletrolítica. O eletrodo de hidrogênio é um representante típico desse tipo de eletrodo.

**Eletrodo metal-sal pouco solúvel do metal-ânion comum**

Estes eletrodos consistem em um metal recoberto com um sal sólido pouco solúvel do metal, que, por sua vez, encontra-se imerso em uma solução saturada de outro sal que possua um ânion comum com o sal pouco solúvel do metal. Alguns eletrodos de referência secundários são exemplos típicos deste tipo de sistema.



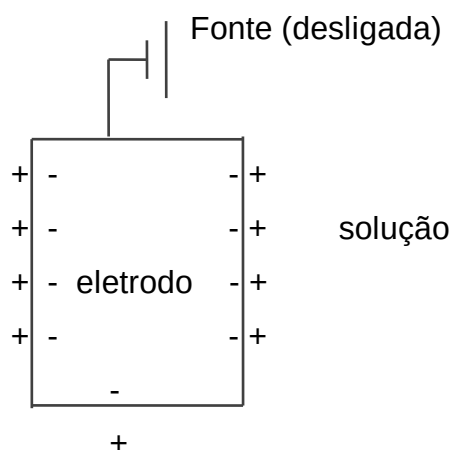
Nestes eletrodos o valor do potencial de equilíbrio depende apenas da temperatura e da atividade dos íons  $Cl^-$ , uma vez que todas as outras espécies participantes da reação de oxirredução são sólidas, e, por conseguinte, possuem atividade unitária.



## 5. Polarização

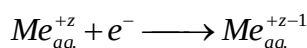
Até o presente momento foram tratadas **situações de equilíbrio**, onde **apenas um tipo de reação redox ocorre na interface**, e **com a mesma velocidade** em ambos os sentidos. Logo **não existe passagem de corrente líquida através da interface**, **somente um movimento dinâmico de espécies de um lado para outro da interface**. O equilíbrio eletroquímico é **atingido espontaneamente** quando colocamos um eletrodo metálico em solução de seus próprios íons.

**O que ocorre com o potencial de um eletrodo quando o retiramos da condição de equilíbrio?** Para responder a esta questão será considerado um eletrodo, já em equilíbrio, o qual será conectado ao polo negativo de uma fonte de tensão. Esta situação encontra-se esquematizada na **fig. 12** para  $t = 0$ , quando a fonte de tensão ainda se encontra desligada.



**Figura 12** -Representação esquemática de um eletrodo em equilíbrio ligado ao polo negativo de uma fonte de tensão externa ( $t=0$ ). Considere o circuito fechado como um todo.  $q_M = |q_S|$ . O polo positivo da fonte também encontra-se conectado a um outro eletrodo que não irá sair do

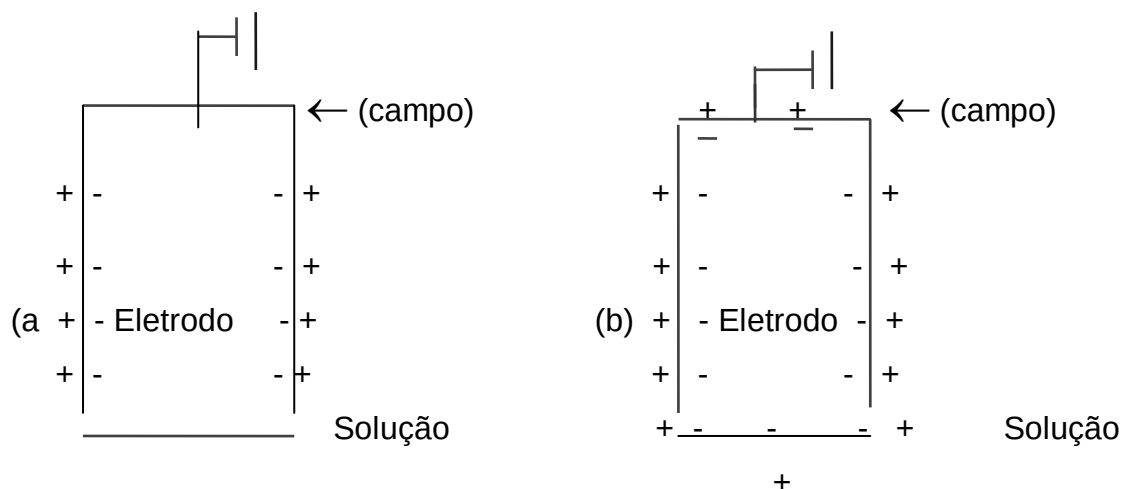
**O que acontece com o equilíbrio na interface quando a fonte de tensão é ligada?** Neste momento é estabelecido um **fluxo de elétrons** do terminal negativo em direção ao terminal positivo da mesma. No entanto, como estes não estão diretamente conectados, existindo entre eles os dois eletrodos e a solução, os **elétrons**, em seu percurso em direção ao polo positivo, **terão que participar de uma reação eletroquímica na interface do eletrodo**, pois a condução elétrica em uma solução eletrolítica ocorre através do fluxo de cátions e ânions em sentido contrário. Assim, neste eletrodo, forçosamente, o equilíbrio é deslocado no sentido da **redução** (consumo de elétrons).



Devido à alta condutividade elétrica dos condutores metálicos, **a passagem dos elétrons através do circuito metálico praticamente não encontra resistência**. Porém, na interface, deve ocorrer uma reação eletroquímica de redução para que os elétrons continuem seu percurso em direção ao polo positivo.

É amplamente sabido que uma **reação química** é composta de diversas etapas, e que **a mais lenta controla a velocidade da reação**. A esta mesma limitação estão sujeitas as reações eletroquímicas. Assim a **velocidade de consumo dos elétrons pela reação de redução é menor que a velocidade de chegada dos mesmos pelo circuito externo**, o que leva a um **acúmulo de cargas negativas no eletrodo**. Esta situação

encontra-se representada esquematicamente na **fig. 13** para um tempo  $t_1$ , em comparação com a situação de equilíbrio.



**Figura 13** - Comparação entre os potenciais de um eletrodo ligado ao polo negativo de uma fonte geradora (a)  $t=0$ , fonte desligada; (b)  $t=t_1$ , fonte ligada.

Como visto, a **energia livre eletroquímica** de um eletrodo é dada por:

$$\Delta\tilde{G} = \Delta G + zFE$$

Ao passar da situação (a) para a (b), **fig. 13**, a variação de  $\Delta\tilde{G}$  será dada por.

$$\Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{G}_b - \Delta\tilde{G}_a$$

$$\Delta\tilde{G} = \Delta G_b + zFE_b - \Delta G_a - zFE_a$$

mas  $\Delta G_b = \Delta G_a$  pois trata-se do mesmo metal. Então :

$$\Delta\tilde{G} = zF(E_b - E_a)$$

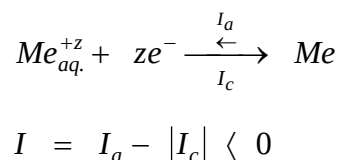
Como, pela figura 13,  $E_b < E_a$ ,

$$\Delta\tilde{G} < 0$$

Logo, à medida que o **potencial do eletrodo diminui**, devido ao acúmulo de elétrons, **sua energia livre eletroquímica também diminui**, o que significa dizer que **a estabilidade do eletrodo aumenta** (verifique que o valor de  $\Delta\tilde{G}$  calculado acima representa a **diferença de energia livre eletroquímica** do metal **antes e depois da chegada de elétrons**, e que  $\Delta G$  químico **não varia** pois não ocorre mudança de estado). **ESTE DESVIO DO POTENCIAL DE UM ELETRODO DE SUA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO EM VIRTUDE DA PASSAGEM DE CORRENTE ATRAVÉS DO CIRCUITO EXTERNO É DENOMINADO DE POLARIZAÇÃO.**

Vejamos agora como o acúmulo de cargas negativas no eletrodo se reflete no campo elétrico na interface metal/solução, e seus efeitos sobre a velocidade da reação de redução. O **campo elétrico**, dirigido da solução para a superfície do metal, **aumenta de intensidade**. Desta maneira, **a reação de redução**, que ocorre no mesmo sentido do

campo (o movimento do íon é da solução eletrolítica para o metal), **é favorecida**. Já a **reação de oxidação** (saída de íons do reticulado do metal para a solução) **diminui de intensidade**, pois é preciso realizar trabalho contra um campo elétrico crescente. Estes dois fatos causam um desequilíbrio na resultante da velocidade de reação que ocorre na interface. As reações no sentido direto e inverso passam a ocorrer com velocidades diferentes e podem ser representadas como abaixo:



Como se pode verificar, **na nova situação**, existe uma **corrente catódica líquida** (negativa por convenção) na interface metal/solução. Ou seja, o rearranjo de cargas favoreceu à reação de redução, e diz-se que **o eletrodo está polarizado catodicamente**.

Analisemos agora a situação dinâmica. A chegada de elétrons ao eletrodo com **velocidade maior do que podem ser consumidos pela reação de redução** gera três consequências práticas:

1 – **Modificação do potencial interfacial**, que se torna cada vez mais negativo;

2 - **Aumento gradativo da velocidade de consumo dos elétrons pela reação de redução**, já que o campo elétrico dirigido da solução para o metal (que atua no sentido desta reação) se torna cada vez mais intenso, ajudando os íons da solução a ultrapassarem mais facilmente a barreira de ativação. Já a passagem de íons do reticulado para a solução (**reação de oxidação**) **torna-se cada vez mais difícil**, pois estes têm que vencer um campo elétrico crescente. A **corrente catódica líquida aumenta**;

3 - A **quantidade de elétrons que chega ao eletrodo a partir do circuito externo tende a diminuir**. Em virtude da oposição oferecida pelos elétrons que já se encontram acumulados no mesmo, ocorre **um aumento da resistência do sistema**, diminuindo a **corrente que circula pelo circuito externo**.

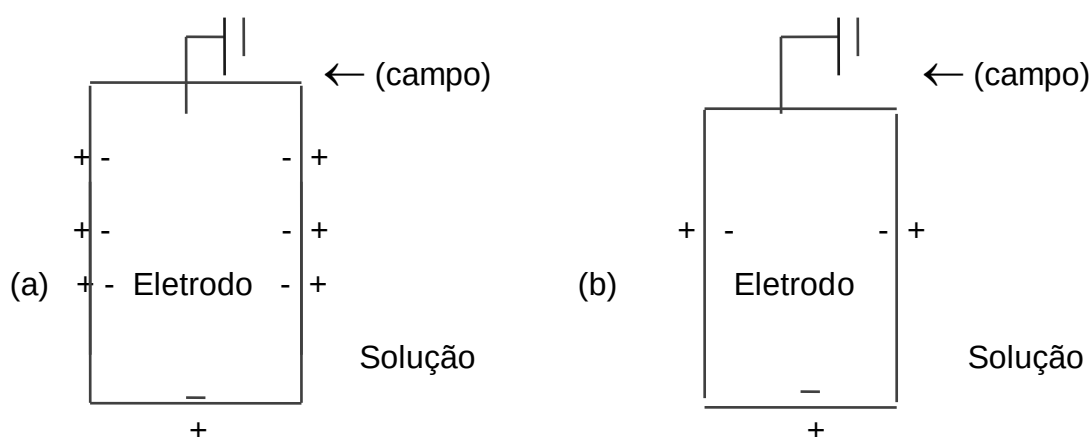
Pelo acima expostos, pode-se concluir que, **após certo intervalo de tempo**, que é bastante curto, **a velocidade de chegada de elétrons ao eletrodo** a partir do circuito externo (decrece com o acúmulo de cargas negativas) **torna-se igual à velocidade de consumo destes pela reação de redução** (cresce com o acúmulo de cargas negativas). Neste ponto **a corrente líquida na interface,  $I_c$ , torna-se igual à corrente que circula pelo circuito externo** e o processo de polarização cessa, ou seja, não ocorre mais diminuição do potencial do eletrodo, e o mesmo atinge um **estado estacionário**.

O tipo de polarização descrito acima é denominado de **polarização catódica** pois a passagem de **corrente elétrica** através do circuito externo **favoreceu o aparecimento de uma corrente catódica líquida na interface**. Na polarização catódica, **o potencial do eletrodo no estado estacionário é MENOR que o potencial de equilíbrio**.

Passemos agora a análise da situação onde **o eletrodo encontra-se ligado ao polo positivo de uma fonte de tensão**, ou seja, desta vez o eletrodo está ligado ao sorvedouro de elétrons. A representação esquemática dessa situação está mostrada na

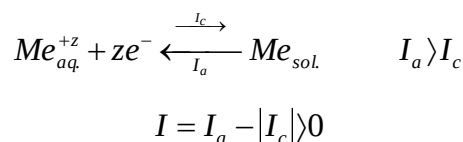
**fig. 14** em dois momentos distintos, em  $t=0$  (fonte desligada), e em  $t=t_1$  (fonte ligada). Para este caso, **a saída de elétrons do eletrodo** em direção ao polo positivo da fonte geradora **deixará o mesmo com deficiência de cargas negativas** (excesso de cargas positivas). Calculando a variação de  $\Delta\tilde{G}$  entre  $t$  e  $t_1$ , pode-se verificar que ocorre um **aumento de seu valor**, isto significa dizer que **os íons no reticulado cristalino encontram-se em uma situação mais instável** (mais energética) em  $t_1$ .

Vejamos o que ocorre com o **campo elétrico na interface**. À medida que os elétrons saem do eletrodo em direção ao polo positivo, a este fica cada vez mais positivo (aqui também as reações de oxidação na interface não são rápidas o suficiente para gerar todos os elétrons necessários). Logo, o campo elétrico **dirigido da solução para o metal fica cada vez mais fraco**. É interessante notar que, para a situação descrita, se a retirada de cargas do eletrodo for suficientemente intensa, pode ocorrer, inclusive, a inversão da direção do vetor campo elétrico, o qual passará a ser dirigido do metal para a solução.



**Figura 14** -Comparação entre os potenciais de um eletrodo ligado ao polo positivo de uma fonte de tensão (a)  $t=0$ , fonte desligada; (b)  $t=t_1$ , fonte ligada.

A situação esquematizada na **fig. 14** mostra que **a reação de redução** ajudada pelo campo elétrico em  $t_0$  **recebe menos ajuda em  $t_1$** . Já a **reação de oxidação**, prejudicada pelo campo elétrico em  $t_0$ , **passa a sofrer menos oposição**. Isto fará com que em  $t_1$  a reação anódica (de oxidação) predomine sobre a reação catódica (de redução) e:



Como pode-se verificar, **na nova situação**, existe uma **corrente anódica líquida** (positiva por convenção) na interface metal/solução, ou seja, o rearranjo de cargas favoreceu à reação de oxidação, e dizemos que **o eletrodo encontra-se polarizado anodicamente**.

A **análise dinâmica** da situação mostrará que após certo intervalo de tempo a **corrente anódica líquida se tornará igual a corrente que circula através do circuito externo**. O eletrodo atinge uma situação estacionária e não se polarizará mais.

O tipo de polarização descrito acima é denominado **anódica** pois a passagem de corrente elétrica através do circuito externo favoreceu o aparecimento de uma corrente anódica líquida na interface. Nesta, **o potencial do eletrodo no estado estacionário é MAIOR que o potencial de equilíbrio.**

Nas duas situações expostas dois pontos merecem ser lembrados:

1 - **Devido à passagem de corrente pelo circuito externo, o eletrodo sai do equilíbrio**, o qual é atingido espontaneamente, **e onde a corrente líquida na interface é igual a zero** ( $I_a = |I_c|$ ), e vai para uma **condição polarizada** (fora do equilíbrio) onde, dependendo da direção do fluxo de cargas, **uma das reações predomina sobre a outra**. Existe um fluxo líquido de cargas (corrente) na interface metal/solução;

2 - **Após atingir determinado grau de polarização, o eletrodo adquire uma situação estacionária** onde a velocidade líquida de consumo/produção de elétrons na interface metal/solução torna-se equivalente à velocidade de chegada/saída de elétrons do/para o circuito externo, e o **potencial torna-se constante**.

### 5.1. Sobretenção ( $\eta$ )

Já vimos que quando ocorre **passagem de corrente elétrica** proveniente do circuito externo **através da interface**, o **eletrodo** se desvia do potencial de equilíbrio, e **se polariza**. A medida desse desvio é denominada de **sobretenção ( $\eta$ )**:

$$\eta = E - E_e$$

$\eta \rightarrow$  sobretenção (V);

$E \rightarrow$  potencial do eletrodo na condição polarizada;

$E_e \rightarrow$  potencial de equilíbrio do eletrodo.

Na **polarização catódica ( $\eta_c$ )**, que ocorre quando o eletrodo recebe elétrons do circuito externo, foi verificado que, **no estado estacionário, seu potencial é menor que o de equilíbrio**. Logo:

$$\eta_c = E - E_e < 0$$

$$|I_c| > I_a \Rightarrow I = I_a - |I_c| < 0$$

Logo **quando o eletrodo sofre polarização catódica o valor da sobretenção será SEMPRE NEGATIVO.**

Contrariamente, na **polarização anódica ( $\eta_a$ )**, o eletrodo fornece elétrons para o circuito externo, e tem seu **potencial aumentado** em relação ao equilíbrio. Logo:

$$\eta_a = E - E_e > 0$$

$$I_a > |I_c| \Rightarrow I = I_a - |I_c| > 0$$

Assim **quando o eletrodo sofre polarização anódica o valor da sobretenção será SEMPRE POSITIVO.**

É interessante observar que o **grau de polarização de um eletrodo está ligado à cinética das reações de interface**. Quanto mais rápidos os processos de transferência de cargas ocorrem na interface, mais facilmente a velocidade de consumo/produção de

elétrons na interface se igualará à velocidade de chegada/saída de elétrons para o circuito externo. Portanto, **quanto mais rápida a cinética, mais facilmente o eletrodo atinge o potencial estacionário, menos se desvia da sua condição de equilíbrio e, consequentemente, menor a sobretensão do sistema.**

## **5.2. Curvas de polarização ou curvas corrente x tensão**

Os itens anteriores mostraram **que a corrente proveniente do circuito externo desvia o potencial do eletrodo do valor de equilíbrio, e provoca o aparecimento de uma corrente líquida através da interface.**

Outro fato que ficou patente na discussão a respeito da polarização, foi que **a corrente líquida na interface torna-se tanto mais intensa quanto maior o desvio do potencial em relação ao seu valor de equilíbrio, isto é, quanto maior a sobretensão.**

Em eletroquímica, é comum a **representação gráfica da corrente líquida** gerada na interface do sistema **em função da sobretensão do eletrodo**. Essas curvas são denominadas **de curvas de polarização**, e encontram-se representadas nas **fig. 15, 16 e 17** para o caso de se ter um eletrodo submetido a uma polarização anódica ou a uma polarização catódica.

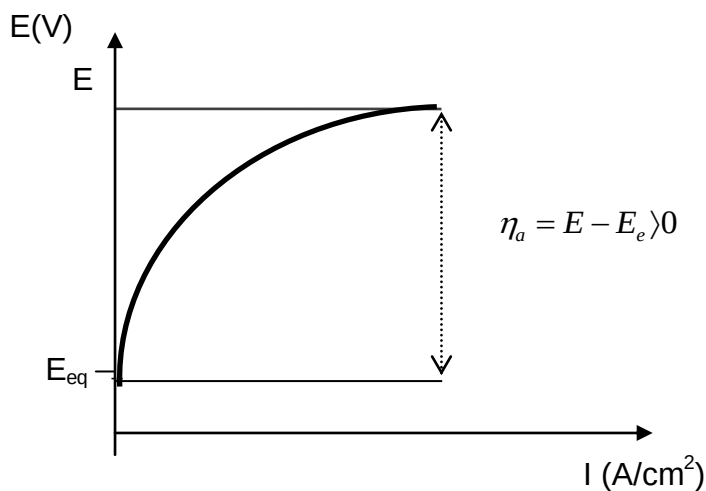
## **5.3. Tipos de polarização**

A **polarização de um eletrodo** ocorre devido à diferença entre as velocidades dos processos de transferência de cargas na interface (menores), e o transporte de elétrons através do condutor metálico do circuito externo (maior), ou seja, as **reações eletroquímicas são mais lentas que o transporte de elétrons no circuito metálico.**

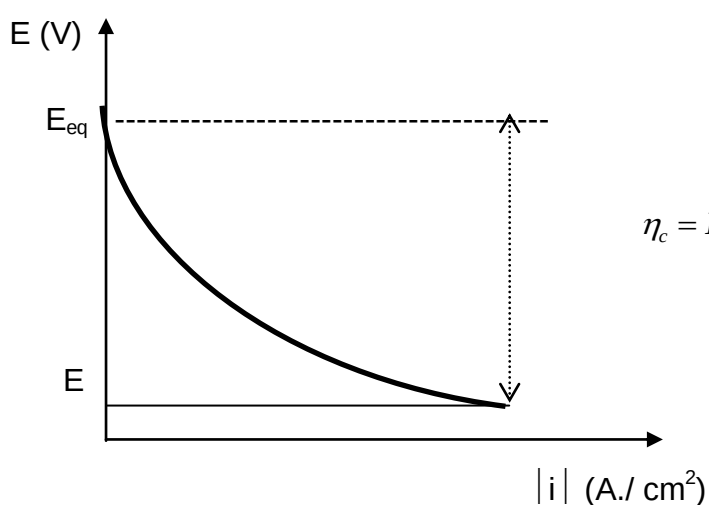
**Uma reação eletroquímica ocorre em diversas etapas**, entre as quais podemos numerar:

- 1 - Transporte dos íons do interior da solução até a interface com o eletrodo, onde os mesmos se tornarão aptos a participar das reações de transferência de cargas;
- 2 - Processo de transferência de cargas;
- 3 - Solvatação do íon produzido pela reação de oxidação;
- 4 - Incorporação ou desvinculação do íon participante da reação ao reticulado cristalino do eletrodo.

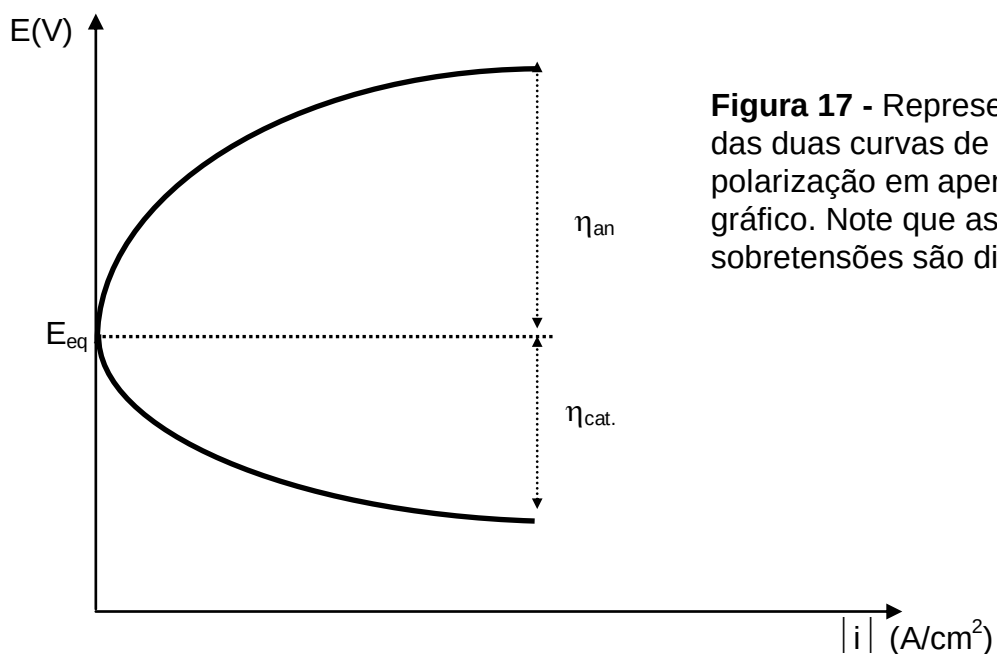
A **etapa mais lenta irá limitar a velocidade do processo**, dominando a velocidade da reação, e determinando o tipo de polarização predominante.



**Figura 15** - Representação gráfica de uma **curva de polarização anódica** (predominância de reações de oxidação na interface).



**Figura 16** - Representação gráfica de uma curva de polarização catódica (predominância de reações de redução na interface).



**Figura 17** - Representação das duas curvas de polarização em apenas um gráfico. Note que as duas sobreensões são diferentes.

Existem diversos tipos de polarização: polarização por ativação, polarização por concentração, polarização química, polarização por resistência e polarização por cristalização ou por deposição de metais. Discutiremos apenas a primeira, deixando as demais para leituras complementares.

## Polarização por ativação

É **causada pela barreira de ativação** existente entre produtos e reagentes de uma reação, estando, portanto, **associada aos processos de transferência de cargas**. Pode estar presente na deposição ou dissolução de metais, no desprendimento de gases ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ), além de outros processos eletroquímicos.

**Quando este tipo de polarização é predominante**, foi verificado **que a corrente varia logarithmicamente com o potencial**. Desta forma, representando as curvas de polarização em um gráfico monolog, com a corrente no eixo logarítmico, a curva de polarização será uma reta (**no caso da corrente ser catódica**, como, por convenção é atribuído à mesma um sinal negativo, **deve-se extrair o logaritmo do módulo da corrente**). A **fig. 18** mostra uma curva de polarização em escala semilogarítmica.

A sobretensão de ativação,  $\eta_A$ , varia com a densidade de corrente de acordo com a equação de Tafel:

$$\eta_{A(an)} = b_a \log \frac{i_a}{i_0}$$

onde:

$\eta_{A(an)}$  → sobretensão de ativação anódica (V);

$b_a$  → coeficiente de Tafel anódico ou inclinação da reta anódica (>0);

$i_a$  → densidade de corrente anódica líquida na interface ( $A/cm^2$ );

$i_0$  → densidade de corrente de troca ( $A/cm^2$ ).

$$\eta_{A(cat)} = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0}$$

$\eta_{A(cat)}$  → sobretensão de ativação catódica (V);

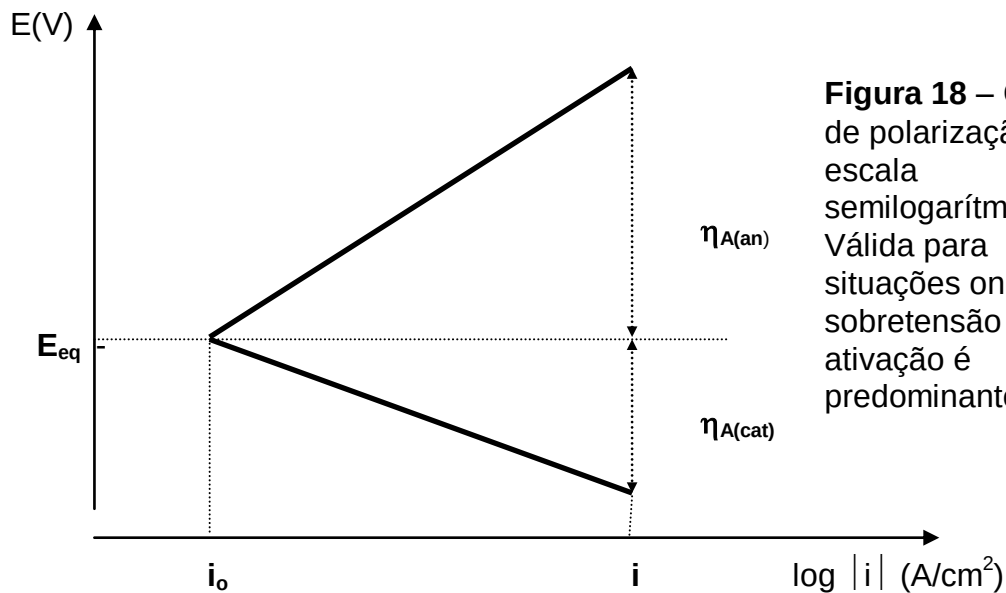
$b_c$  → coeficiente de Tafel catódico ou inclinação da reta catódica (<0);

$i_c$  → densidade de corrente catódica na interface ( $A/cm^2$ ), em módulo;

$i_0$  → densidade de corrente de troca ( $A/cm^2$ ).

Com relação aos **sinais da sobretensão** em cada um dos tipos de polarização, anódica e catódica, é interessante notar que, como o quociente do logarítmico será sempre maior que "1", pois as densidades de corrente líquida nas interfaces ( $|i_c|$  e  $i_a$ ) são sempre maiores que a densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), os mesmos **serão determinados pelos sinais dos coeficientes de Tafel em cada uma das equações**, coerentemente com o que foi discutido anteriormente.





## 6. Dispositivos eletroquímicos.

Até o momento, os estudos se limitaram a processos em que o eletrodo estava em equilíbrio, tendo sido abandonado este enfoque apenas no item relativo à polarização, quando este foi conectado a uma fonte de tensão externa. Foi visto que as reações de transferência de cargas na interface envolvem reações químicas onde ocorrem a transferência de elétrons entre espécies gerando **corrente**. Em virtude deste fato surge uma pergunta: **"Pode um sistema eletroquímico isolado ser utilizado como um produtor ou consumidor de energia elétrica?"**.

A produção de energia elétrica está associada a uma diferença de potencial entre dois pontos. Porém, como já abordado, a ddp através de uma interface não pode ser medida diretamente, sendo necessário o acoplamento do eletrodo em questão a um outro eletrodo. Este fato mostra que **é impossível o aproveitamento da corrente elétrica que atravessa o eletrodo na região de interface, sendo necessário para seu aproveitamento que esta passe através de um circuito externo**. Logo pode-se concluir que um eletrodo isolado não possui qualquer utilidade quando se trata do processo de produção e/ou consumo de energia elétrica.

Porém, a associação de dois ou mais eletrodos em um circuito fechado pode ser utilizada como um aparelho eletroquímico, pois em virtude da diferença de potencial existente entre os mesmos, um fluxo de elétrons se estabelece, o qual pode ser transformado em energia elétrica desde que coloquemos um aparelho adequado no circuito externo.

Dependendo do tipo de associação realizada entre os eletrodos, existem três tipos básicos de dispositivos eletroquímicos, que serão discutidos com mais detalhes a seguir:

- 6.1. O produtor de energia;
- 6.2. O produtor de substância;
- 6.3. O destruidor de substâncias e desperdiçador de energia.

## LEITURA COMPLEMENTAR – OUTROS TIPOS DE POLARIZAÇÃO

**a) Polarização por concentração.**

Aparece em decorrência da lentidão com que ocorrem os processos de transporte dos íons no interior da solução eletrolítica. Por exemplo, em um processo de redução de um cátion (portanto sob condição de polarização catódica) se a velocidade de redução dos mesmos na interface for suficientemente alta, **poderá começar a faltar cátions na interfase**. Quando isto acontecer, a etapa lenta do processo de eletrodo passará a ser o transporte de cátions do interior da solução até esta região da interface, este fenômeno aumenta a polarização do sistema.

Este tipo de polarização também pode ocorrer **quando se tem um processo anódico de dissolução de um metal** (reações de oxidação). Quando a corrente envolvida é suficientemente alta, ou seja, quando a velocidade de dissolução é elevada, **haverá um acúmulo de cátions na interface metal/solução, os quais precisam se difundir para o interior da solução**. Porém, para que esses cátions se difundam, é necessário que os mesmos sejam solvatados, ou seja, sejam envolvidos por moléculas do solvente. Portanto, **quando a velocidade de dissolução é muito alta, haverá falta de moléculas de solvente na região de interface impedindo a complementação da reação de transferência de cargas, e aumentando a polarização**.

A polarização por concentração pode ser amenizada pela agitação da solução, pelo aumento da temperatura do eletrólito, sendo também influenciada pela geometria do eletrodo e pela natureza do íon que sofre a reação de oxirredução.

**b) Polarização química**

Ocorre quando **existe no eletrólito espécies que sofrem reações secundárias (de natureza química)** sobre a superfície do eletrodo competindo com as reações primárias (eletroquímicas). O aumento da polarização ocorre porque as primeiras **bloqueiam a superfície do eletrodo** diminuindo a área efetiva para ocorrência das reações eletroquímicas.

**c) Polarização por resistência.**

Ocorre quando **há formação de produtos insolúveis sobre a superfície do eletrodo**, dando origem à **formação de uma película que aumenta a resistência ôhmica do circuito elétrico**, contribuindo, assim, para a lentidão dos processos de transferência de cargas. Ou então quando o eletrodo e a solução são atravessados por uma corrente  $I$ , aparecerá uma sobretensão devido à queda ôhmica na solução ( $RI$ ) causada pela resistência ( $R$ ) do eletrólito.

Em eletrólitos altamente condutores, o valor da polarização por resistência devido à queda ôhmica na solução é desprezível.

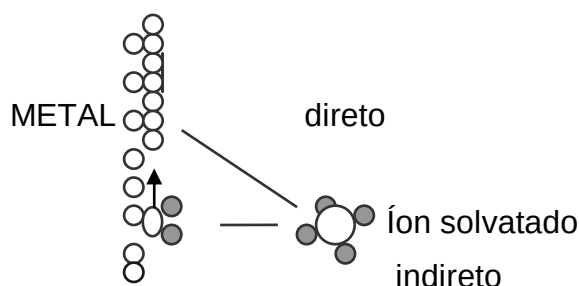
**d) Polarização por cristalização ou por deposição de metais.**

Um íon metálico, ao sofrer reação de redução e se depositar sobre a superfície do eletrodo, pode fazê-lo de duas formas diferentes: direta ou indiretamente. No **primeiro caso, o íon** se deposita sobre um sítio estável, como a borda de um plano em crescimento, **e se incorpora imediatamente ao reticulado cristalino do metal**. Já no **segundo caso**, o íon fica em contato com íons do mesmo plano, porém **continua livre para se movimentar até encontrar uma descontinuidade e se incorporar ao reticulado cristalino do metal**.

(continua)

(leitura complementar – continuação)

Quando a **velocidade de deposição é muito elevada**, esta migração, ou **difusão superficial do íon**, passa a controlar o processo de deposição, podendo ser a causadora da polarização. Esse tipo de polarização depende da natureza do íon em questão, bem como da superfície sobre a qual o mesmo se deposita, variando também de acordo com a densidade de corrente que atravessa o eletrodo sobre o qual está ocorrendo a deposição metálica. A figura abaixo ilustra as duas maneiras pelas quais os íons podem depositar-se sobre um metal.



Os dois possíveis modos de deposição de um íon metálico.

Deve-se salientar que **mais de um tipo de polarização pode ocorrer simultaneamente em um processo eletroquímico**, com a forma da curva de polarização, e, conseqüentemente, a sobretensão, sendo influenciada por todos os processos.

Na prática, **o tipo de polarização mais importante é o de ativação**, a não ser quando se trata de processos de eletrodeposição de metais, ou então que envolvam reações de redução do oxigênio, nesses casos a polarização mais importante é a de concentração. Alguns valores de sobretensão de ativação para a reação de evolução do  $H_2$  e do  $O_2$  sobre diversos metais em alguns meios são fornecidos na tabelas abaixo:

| Sobretensão por ativação do hidrogênio sobre alguns metais |        |                                     |            |
|------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|------------|
| METAL                                                      | T (°C) | SOLUÇÃO                             | $\eta$ (V) |
| Platina                                                    | 20     | HCl 1N                              | 0,00       |
| Paládio                                                    | 20     | HCl 0,6N                            | 0,02       |
| Ouro                                                       | 20     | HCl 1N                              | 0,15       |
| Níquel                                                     | 20     | HCl 0,1N                            | 0,31       |
| Níquel                                                     | 20     | NaOH 0,12N                          | 0,34       |
| Ferro                                                      | 16     | HCl 1N                              | 0,45       |
| Alumínio                                                   | 20     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N   | 0,70       |
| Cádmio                                                     | 16     | HCl 1N                              | 0,80       |
| Mercúrio                                                   | 20     | HCl 0,1N                            | 1,10       |
| Mercúrio                                                   | 20     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1N | 1,16       |
| Mercúrio                                                   | 20     | NaOH 0,1N                           | 1,15       |

| Sobretensão por ativação do oxigênio sobre alguns metais |        |                                     |            |
|----------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|------------|
| METAL                                                    | T (°C) | SOLUÇÃO                             | $\eta$ (V) |
| Platina                                                  | 20     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1N | 0,81       |
| Platina                                                  | 20     | NaOH 0,1N                           | 0,47       |
| Ouro                                                     | 20     | NaOH 0,1N                           | 0,47       |

| - Sobretensão catódica para alguns metais |        |                      |            |
|-------------------------------------------|--------|----------------------|------------|
| METAL                                     | T (°C) | SOLUÇÃO              | $\eta$ (V) |
| Zinco                                     | 25     | ZnSO <sub>4</sub> 1M | 0,20       |
| Cobre                                     | 25     | CuSO <sub>4</sub> 1M | 0,20       |
| Ferro                                     | 25     | FeSO <sub>4</sub> 1M | 0,60       |
| Níquel                                    | 25     | NiSO <sub>4</sub> 1M | 0,68       |

## 6.1. O produtor de substâncias (pilhas eletroquímicas).

Os sistemas produtores de energia a partir da transformação de substâncias químicas são as pilhas, das quais existe grande variedade, e cujos princípios de funcionamento todos conhecem. Porém, vamos tentar compreender como funciona uma pilha de modo mais aprofundado.

Na química, as reações podem ser classificadas em dois grandes grupos:

(1) **Aquelas para as quais a variação de energia livre global é positiva** ( $\Delta G > 0$ ). **Estas reações não são espontâneas**, pois os produtos têm mais energia que os reagentes. Para que elas ocorram é necessário que algum outro tipo de energia seja transformada em energia química;

(2) **Aquelas para as quais a variação de energia livre global é negativa** ( $\Delta G < 0$ ). A energia dos produtos é menor que a dos reagentes. **Estas reações são espontâneas**, existe uma liberação de energia química que pode ser transformada em energia elétrica, mecânica, calorífica, etc.

Para os **processos eletroquímicos** a situação é análoga, podendo a **variação de energia eletroquímica ser positiva ou negativa**. No primeiro caso **o processo é não espontâneo**, e é **necessário o fornecimento de energia** proveniente de uma fonte externa (geralmente uma fonte de tensão) para que a transformação se realize. Já no segundo o **processo é espontâneo** e ocorre **liberação de energia**. Neste item serão estudados os processos espontâneos, já os não espontâneos serão abordados no item 6.2.

Em um **eletrodo em equilíbrio eletroquímico**, a **diferença de potencial elétrico na interface, contrabalança a diferença de energia química** existente entre produtos e reagentes. Portanto, para a reação de um mol de substância, é válida a seguinte relação:

$$\Delta G = -zFE_e$$

Onde:

$\Delta G$  → diferença de energia química entre produtos e reagentes (J/mol ou cal/mol);

$z$  → número de elétrons envolvido na reação eletroquímica;

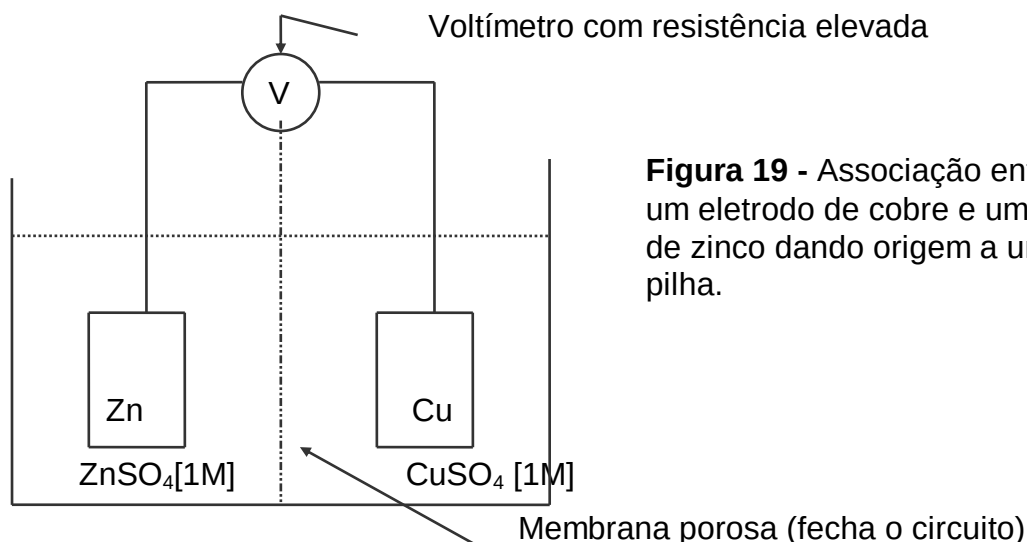
$F$  → constante de Faraday (96500 C/mol de elétron);

$E_e$  → potencial de equilíbrio do sistema (V).

O sinal negativo aparece na equação porque a diferença de potencial elétrico atua no sentido contrário à diferença de potencial químico.

Façamos agora a **associação entre dois eletrodos em equilíbrio**, colocando no meio do circuito elétrico um aparelho com altíssima impedância interna. Para simplificar o entendimento, daremos nomes a esses eletrodos, de maneira que toda a análise realizada seja acompanhada de uma equação e de um número. Tais eletrodos serão o

cobre (Cu) imerso em solução 1M de  $\text{CuSO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ , e o zinco (Zn) imerso em solução 1M de  $\text{ZnSO}_4$ , também a  $25^\circ\text{C}$ . A **fig. 19** representa esta associação.



**Figura 19** - Associação entre um eletrodo de cobre e um de zinco dando origem a uma pilha.

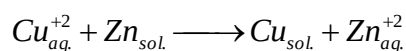
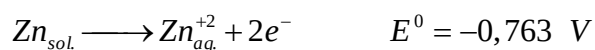
Como podemos verificar, **os dois sistemas encontram-se em equilíbrio padrão**, logo os seus potenciais não precisam ser corrigidos em relação àqueles apresentados na tabela II. As **reações de equilíbrio em cada um dos eletrodos**, bem como os seus **potenciais padrões** estão apresentados abaixo:



Existe uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, logo, quando o **circuito externo for fechado**, haverá uma **movimentação de elétrons do eletrodo de menor potencial para o de maior potencial**. Como a **passagem de corrente através do circuito externo provoca a polarização dos eletrodos**, e como o **sistema**, como um todo (os dois eletrodos associados), **deve se manter eletricamente neutro**, em um dos eletrodos ocorrerá, preferencialmente a reação de redução, enquanto no outro, ocorrerá com maior intensidade a reação de oxidação, de modo que o equilíbrio de cargas no sistema seja mantido.

O eletrodo de cobre, por receber elétrons do circuito externo, fica com excesso de cargas negativas, e, como já foi visto na discussão sobre polarização essa situação favorece a ocorrência de reações catódicas (de redução) em sua superfície. Este eletrodo se polariza catodicamente. Por outro lado, o eletrodo de Zn, que envia elétrons para o cobre, fica com excesso de cargas positivas em sua superfície, o que favorece a ocorrência de reações anódicas (de oxidação). Este eletrodo se polariza anodicamente.

Escrevendo as reações no sentido que elas ocorrem, teremos:



O  $\Delta G$  para a reação global acima é dado por:

$$\Delta G = -2 \times 96.500 \times 0,34 + 2 \times 96.500 \times (-0,763)$$

$$\Delta G = -212.879 \text{ cal/mol}$$

Como  $\Delta G < 0$ , isto comprova que a reação ocorre espontaneamente como escrita. Portanto, quando acoplamos dois eletrodos com diferentes potenciais um fluxo de elétrons se estabelece do eletrodo de menor potencial para o de maior potencial. Se colocarmos algum dispositivo que funcione a base de corrente entre os dois eletrodos, haverá transformação de energia química em energia elétrica, sendo esse o mecanismo de funcionamento das pilhas.

### 6.1.1. O conceito de catodo e anodo e a polaridade das pilhas eletroquímicas

Ao se conectar dois eletrodos, um **fluxo de elétrons** se estabelece do eletrodo de menor potencial para o de maior potencial, **retirando ambos os eletrodos do equilíbrio**. Em virtude disto, em cada um dos eletrodos, a reação de **transferência de carga** passará a ocorrer **com maior intensidade em um sentido que em outro**.

O **eletrodo de menor potencial** será a fonte de elétrons do sistema, os quais são gerados na interface por meio das **reações de oxidação**. Neste eletrodo, a **reação de oxirredução será deslocada no sentido da oxidação**. Esse eletrodo será o **"anodo" e polo negativo da pilha**, pois é a fonte de elétrons do sistema. Na interface existe uma **corrente líquida positiva**.

Os elétrons gerados pelo anodo se encaminham para o **eletrodo de potencial mais elevado**, onde serão consumidos pelas **reações de redução**. Neste eletrodo, a **reação de oxirredução será deslocada no sentido da redução**. Esse eletrodo será o **"catodo" e polo positivo da pilha**, pois é o sorvedouro de elétrons do sistema. Na interface existe uma **corrente líquida negativa**.

### 6.1.2. Força eletromotriz de uma pilha (f.e.m.)

Toda pilha é caracterizada por uma **ddp entre seus eletrodos em circuito aberto**, ou seja, **em equilíbrio e sem passagem de corrente elétrica através do circuito externo**. Esta ddp é denominada **força eletromotriz (fem)**.

A **fem** de uma pilha é calculada, segundo a convenção IUPAC, pela equação:

$$f.e.m. = E_{pilha} = E_{e(catodo)} - E_{e(anodo)}$$

Onde  $E_{e(catodo)}$  e  $E_{e(anodo)}$  são **os potenciais de equilíbrio de redução** de cada uma das semirreações. É importante frisar que, **mesmo quando se sabe que o eletrodo será o anodo, deve-se sempre utilizar o potencial de redução nos cálculos eletroquímicos**.

Para que **uma reação eletroquímica seja espontânea**, e possa dar origem a uma pilha, é necessário que a **fem seja maior que zero**, do contrário a reação será não espontânea e a pilha não existirá.

## EXEMPLO (ITEM 6.1.2)

## CÁLCULO DA FORÇA ELETROMOTRIZ DE UMA PILHA

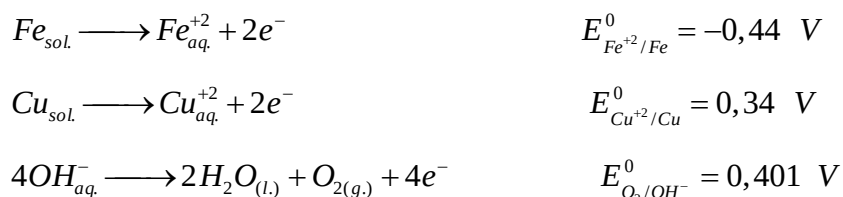
**Como exemplo**, será apresentado a seguir o cálculo da força eletromotriz de uma pilha. Suponha um eletrodo de ferro imerso em solução de  $\text{ZnSO}_4$  (5M) conectado eletricamente a um eletrodo de cobre imerso em  $\text{CuSO}_4$  (3M). Nos dois compartimentos o pH da solução é igual a 6. Calcule a força eletromotriz dessa pilha?

O **primeiro passo** a ser dado é **listar as espécies do meio que podem participar das reações de transferência de cargas**.

- Os materiais dos eletrodos - Cu e Fe;
- As espécies presentes na solução -  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  é muito estável e não será considerado como reagente).

Identificação **do anodo do sistema** – na lista acima as únicas **espécies que podem ceder elétrons** são os eletrodos de Fe e Cu e o  $\text{OH}^-$ . Aquele que tiver o **menor potencial de redução** fará o papel de anodo.

As reações de oxidação das espécies e seus potenciais de eletrodo padrão são:



Observe que, mesmo considerando que as espécies envolvidas vão sofrer reações de oxidação, os sinais de potencial de eletrodo acima referidos são os potenciais de redução, de acordo com a convenção da IUPAC de **sempre realizar cálculos eletroquímicos referindo-se às reações de redução**.

Como as **espécies não se encontram nas condições de equilíbrio padrão**, é necessário corrigir os potenciais fornecidos usando a **equação de Nernst**.

$$\begin{aligned} E_e &= E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox.}}}{a_{\text{red.}}} \\ E_{e \text{ Fe}^{+2}/\text{Fe}} &= -0,44 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96.500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = -0,617 \text{ V} \\ E_{e \text{ Cu}^{+2}/\text{Cu}} &= 0,34 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96.500} \ln \frac{3}{1} = 0,354 \text{ V} \end{aligned}$$

Os valores de atividade utilizadas no cálculo dos potenciais de equilíbrio foram:

- 1 para o  $\text{Fe}_{\text{sol.}}$  e o  $\text{Cu}_{\text{sol.}}$  ( $a_{\text{red.}}$ ), pois a **atividade de sólidos é sempre unitária**;
- 3 para o  $\text{Cu}^{++}$ , que corresponde à **concentração do íon** na dissociação do  $\text{CuSO}_4$ ;
- **$10^{-6}$  para o  $\text{Fe}^{++}$** , pois como esse íon não existia como constituinte original da solução eletrolítica. Existe uma **convenção na eletroquímica** de que, quando a espécie iônica não se encontra inicialmente na solução, sua atividade deve ser  $10^{-6}$ .



(exemplo – continuação)

A outra possível reação de produção de elétrons do sistema é a oxidação do  $\text{OH}^-$  produzindo  $\text{O}_2$ . Como essa reação envolve a formação de uma espécie gasosa merece uma análise em separado. O potencial de equilíbrio dessa reação deve ser calculado como se segue:

$$E_{e \text{ O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 + \frac{8,3147 \times 298}{4 \times 96.500} \ln \frac{P_{\text{O}_2} \times a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4}$$

Algumas considerações sobre os valores de atividade que serão utilizados na equação acima estão apresentadas nos próximos parágrafos.

- A **pressão de  $\text{O}_2$  é igual a 1 atm**, pois na reação de oxidação do  $\text{OH}^-$  ocorre a produção desse gás, e a **pressão exercida pela bolha de oxigênio sobre a superfície do eletrodo é igual à pressão atmosférica mais a pressão exercida pela coluna d'água sobre o eletrodo**. Porém, a **pressão exercida pela coluna d'água acima do eletrodo é desprezível** diante da pressão atmosférica, devendo ser desconsiderada. Esse **raciocínio é válido para todas as reações eletroquímicas onde ocorre produção de gases**, a não ser que o ambiente onde a reação é realizada seja pressurizado, neste caso devemos considerar a pressão do ambiente;

- A **atividade da água é unitária**, porque esta corresponde a **atividade de líquidos**;

- A atividade do  $\text{OH}^-$  é calculada como se segue:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

como o  $\text{pH}$  da solução é igual a 6, temos:

$$\text{pOH} = 14 - 6 = 8$$

Porém,

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-}$$

$$a_{\text{OH}^-} = 10^{-8}$$

Substituindo os valores acima na equação para o cálculo do potencial de equilíbrio do par  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ :

$$E_{e \text{ O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 + \frac{8,3147 \times 298}{4 \times 96.500} \ln \frac{1 \times 1^2}{(10^{-8})^4} = 0,874 \text{ V}$$

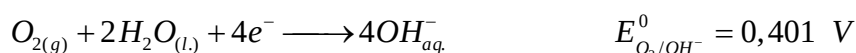
Comparando os valores de potências de equilíbrio de redução encontrados observa-se que **o menor foi o do par  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}$** . Logo, a espécie que irá se oxidar preferencialmente será o eletrodo de ferro, fornecendo íons  $\text{Fe}^{++}$  que irão para a solução. **Esse eletrodo será o anodo da pilha, enquanto o catodo será o eletrodo de cobre.**

**Para análise por parte dos alunos:** Quem seria o anodo da pilha se tivéssemos uma espécie na solução que pudesse fornecer elétrons, e que possuísse um potencial de redução menor que o do par  $\text{Fe}/\text{Fe}^{+2}$ ?

(continua)

(exemplo – continuação)

É necessário agora realizar os cálculos dos potenciais das espécies que podem sofrer redução,  $Zn^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $H^+$ ,  $O_2$ . As reações de redução e seus potenciais de equilíbrio padrão são fornecidos a seguir.



Calculando os potenciais de equilíbrio pela equação de Nernst.

$$E_{e \text{ } Zn^{+2}/Zn} = -0,763 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96.500} \ln \frac{5}{1} = -0,742 \text{ V}$$

O potencial de equilíbrio do par  $Cu^{++}/Cu$  é igual ao calculado para a reação de oxidação.

$$E_{e \text{ } Cu^{++}/Cu} = 0,354 \text{ V}$$

Para o cálculo do potencial de equilíbrio das outras duas espécies que estão envolvidas nas reações de redução serão feitas algumas considerações especiais, já que envolvem gases.

$$E_{e \text{ } H^+/H_2} = 0,0 + \frac{8,3147 \times 298}{1 \times 96.500} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

- A **pressão do hidrogênio é 1 atm**. As razões para que seja utilizado este valor já foram apresentadas anteriormente para o Oxigênio.

- O valor da **atividade do íon  $H^+$**  é calculado como se segue:

$$pH = 6$$

mas,

$$pH = -\log a_{H^+}$$

$$a_{H^+} = 10^{-6}$$

Substituindo os valores de atividade na equação para o potencial de equilíbrio do par  $H^+/H_2$ , temos:

$$E_{e \text{ } H^+/H_2} = -0,355 \text{ V}$$

$$E_{e \text{ } O_2/OH^-} = 0,401 + \frac{8,3147 \times 298}{4 \times 96.500} \ln \frac{P_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4}$$

(continua)

(exemplo – continuação)

As considerações a respeito dos valores das atividades de  $H_2O$  e do  $OH^-$ , já foram discutidas anteriormente. Porém **com relação à pressão do  $O_2$  as considerações são diferentes das apresentadas para a reação de oxidação**:

- Para que a **reação de redução** aconteça é necessário que o  $O_2$  já esteja **presente na solução**, portanto a **pressão** a ser considerada será de **0,2 atm**, pois é o valor da pressão parcial deste gás na atmosfera, e qual é igual à pressão do gás na solução.

Substituindo esses valores na equação acima:

$$E_{e\ O_2/OH^-} = 0,864\ V$$

Comparando os valores dos potenciais de redução para as possíveis reações de redução, com o potencial de redução do par  $Fe^{++}/Fe$ , podemos concluir que:

1- O íon  $Zn^{++}$  não tem condições de oxidar o ferro, pois tem potencial de redução inferior. Logo a presença ou não desses íons em solução é indiferente para a oxidação do eletrodo de ferro;

2- **Todas as outras espécies presentes possuem potencial de redução mais elevado que o do ferro**, logo, as mesmas podem causar a oxidação deste eletrodo, consumindo os elétrons por ele produzido. Portanto, **as reações de redução do  $H^+$ ,  $Cu^{++}$  e  $O_2$  podem ocorrer simultaneamente**, porém, **a reação que ocorre com maior intensidade é a redução de  $O_2$** , pois esta espécie possui o maior potencial de redução. A ocorrência ou não das outras reações depende de fatores cinéticos os quais não vamos entrar em detalhes.

Logo a fem da pilha acima discutida será:

$$f.e.m. = E_{e\ O_2/OH^-} - E_{e\ Fe^{++}/Fe}$$

$$f.e.m. = 0,864 + 0,617 = 1,481\ V$$

### 6.1.3. Tipos de pilha

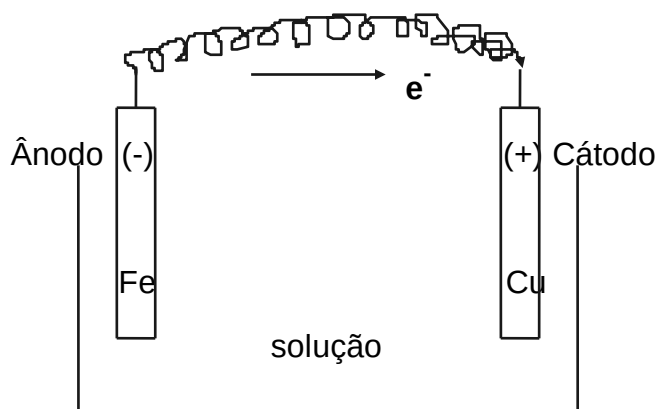
Existem diversos tipos de associação entre eletrodos que podem gerar pilhas. Dependendo da variável que provoca o fluxo de elétrons de um eletrodo para outro, estas pilhas assumem diferentes denominações, como pilha galvânica, pilhas de concentração e pilha de Daniel. Iremos abordar apenas as duas primeiras, deixando a terceira como leitura complementar.

#### 6.1.3.1 Pilha galvânica

É a pilha formada por dois metais diferentes em contato elétrico e imersos em um mesmo eletrólito. O metal mais ativo (com menor potencial de equilíbrio de redução) **funcionará como anodo**, cedendo elétrons para o **metal mais nobre**, o qual **será o catodo**. Neste ocorrerão, preferencialmente, reações de redução.

A **reação de oxidação** consiste na **perda de elétrons por parte do anodo**, passando íons do metal para a solução eletrolítica. Já a **reação de consumo de elétrons** consistirá na **redução de espécies presentes no eletrólito**. Existe a **possibilidade de ocorrência de diversas reações de redução em paralelo**, porém a que ocorrerá com maior intensidade será aquela que possuir maior potencial de redução.

Um exemplo deste tipo de pilha é aquele formada por ferro conectado eletricamente ao cobre e imersos na mesma solução. A representação dessa pilha está na **fig. 20**.

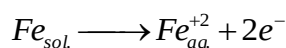


**Figura 20 -**  
Representação  
esquemática de uma  
pilha galvânica.

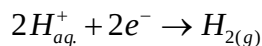
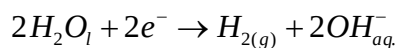
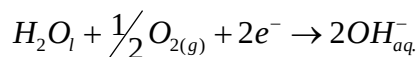
As reações de equilíbrio, bem como os potenciais de eletrodo padrão dos dois metais estão apresentados a seguir:



Comparando-se os dois valores de potenciais de equilíbrio, verifica-se que **o cobre é mais nobre que o ferro**. Logo, os elétrons partirão do eletrodo de ferro em direção ao eletrodo de cobre, e **a reação de oxidação será:**



Os elétrons serão consumidos por alguma espécie presente no eletrólito. As **reações de redução mais comuns** estão apresentadas abaixo:



Qualquer espécie presente no meio que possuir potencial de redução superior ao do par  $Fe^{++}/Fe$ , e que possuir condições cinéticas de ocorrer, provocará a oxidação do ferro e será reduzida.

É importante notar que, em uma pilha, **deve-se sempre verificar a possibilidade do próprio anodo participar da reação de oxidação**. Porém, **o catodo nunca participa diretamente da reação da pilha**, funcionando apenas como transferidor de elétrons.

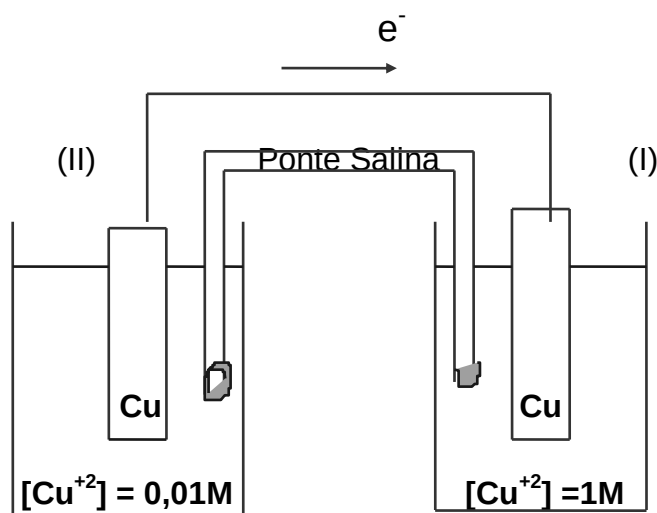
### 6.1.3.2 Pilhas de concentração

Existem certas pilhas em que **os materiais metálicos do anodo e do catodo são da mesma natureza**. Nestes casos, a ddp, é originada pela **diferença de concentração de um determinado constituinte do eletrólito** (pilha de concentração iônica), ou então **pela diferença entre os teores de oxigênio em diferentes regiões do eletrólito** (pilha de aeração diferencial).

#### a) Pilha de concentração iônica

São pilhas formadas por materiais metálicos de mesma natureza em contato com a mesma solução, porém **contendo diferentes concentrações de íons**. A **fig. 21** ilustra este tipo de pilha. Calculando o potencial de equilíbrio em cada um dos compartimentos pela equação de Nernst, verifica-se que o **potencial é mais elevado** no eletrodo que se encontra imerso na **solução mais concentrada**. Logo, quando da conexão dos eletrodos, o mesmo funcionará como catodo. Consequentemente, o **eletrodo imerso na solução menos concentrada será o anodo**.

As reações da pilha apresentada na figura abaixo serão:

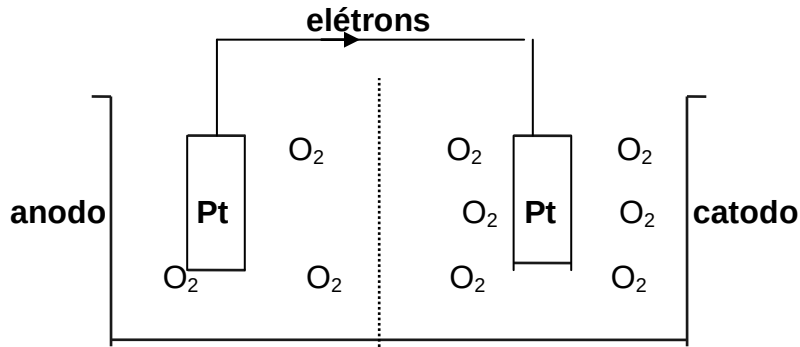


**Figura 21** - Representação esquemática de uma pilha de concentração iônica.

No balanço global do sistema, é como se íons  $Cu^{++}$  estivessem passando da solução mais concentrada para a solução mais diluída. A reação eletroquímica irá cessar quando as concentrações nos dois compartimentos forem idênticas.

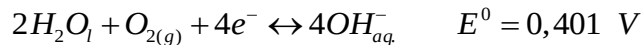
#### b) Pilha de aeração diferencial ou de concentração diferencial.

É a pilha constituída por materiais metálicos da mesma natureza, em contato com o mesmo eletrólito, porém **com diferentes teores de oxigênio dissolvido nos mesmos**, ou seja, eletrólitos com diferentes graus de aeração. A **diferença de pressão do oxigênio entre as duas regiões provocará uma diferença de potencial**, e o surgimento de uma pilha. Vejamos agora qual dos dois eletrodos será o anodo do sistema. O esquema de uma pilha de aeração diferencial está apresentado na **fig. 22**:



**Figura 22 -**  
Representação  
esquemática de  
uma pilha de  
aeração  
diferencial

Nesses eletrodos pode-se verificar que  $PO_2(2) \neq PO_2(1)$ . A reação de equilíbrio será igual em ambos os eletrodos:



Para **cálculo da força eletromotriz desta pilha**, admitamos que o compartimento (2) seja o catodo, e que o compartimento (1) seja o anodo. Inicialmente deve-se calcular o potencial em cada um dos compartimentos pela equação de Nernst.

$$E_{\text{cat.}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{H_2O})^2 \cdot P_{O_2(2)}}{(a_{OH^-})^4} = 0,401 + \frac{0,0592}{4} \log \frac{P_{O_2(2)}}{[OH^-]^4}$$

$$E_{\text{an.}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{H_2O})^2 \cdot P_{O_2(1)}}{(a_{OH^-})^4} = 0,401 + \frac{0,0592}{4} \log \frac{P_{O_2(1)}}{[OH^-]^4}$$

$$a_{H_2O} = 1 \text{ (líquido)}$$

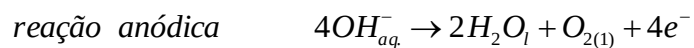
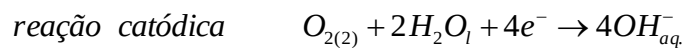
$$E_{\text{pilha(f.e.m.)}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$$

$$\text{f.e.m.} = 0,401 + \frac{0,0592}{4} \log \frac{P_{O_2(2)}}{[OH^-]^4} - 0,401 - \frac{0,0592}{4} \log \frac{P_{O_2(1)}}{[OH^-]^4}$$

$$\text{f.e.m.} = \frac{0,0592}{4} \log P_{O_2(2)} - \frac{0,0592}{4} \log [OH^-]^4 + \frac{0,0592}{4} \log [OH^-]^4 - \frac{0,0592}{4} \log P_{O_2(1)}$$

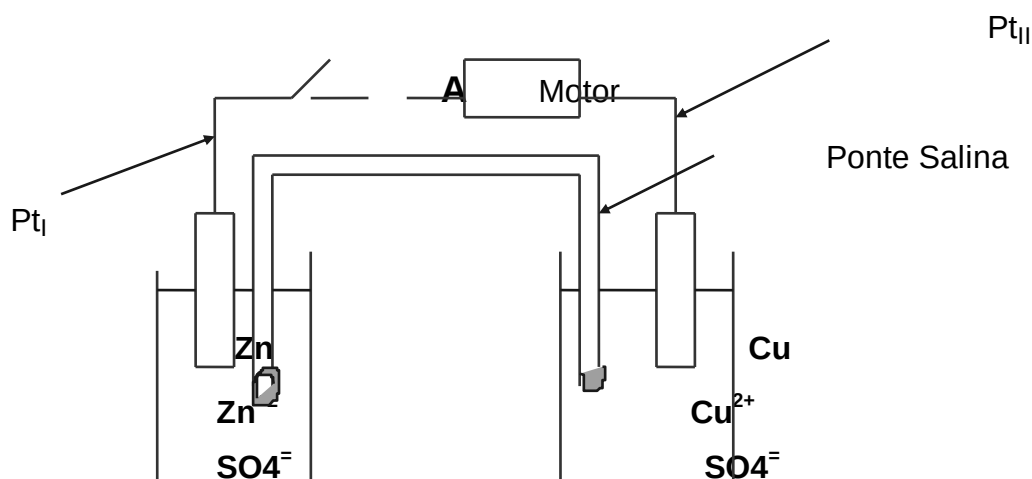
$$\text{f.e.m.} = \frac{0,0592}{4} \log \frac{P_{O_2(2)}}{P_{O_2(1)}}$$

Para que a **f.e.m. da pilha seja maior que zero** (condição de funcionamento), é **necessário que  $PO_2(2) > PO_2(1)$** , logo, o catodo será o eletrodo imerso na solução eletrolítica mais aerada, e o anodo o eletrodo imerso na solução menos aerada.



Na prática é como se o oxigênio do recipiente com maior pressão parcial estivesse passando para o recipiente com menor pressão parcial. A pilha deixará de existir quando as pressões parciais do oxigênio em ambos os compartimentos forem iguais.

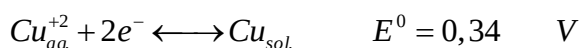
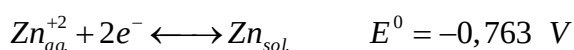
## LEITURA COMPLEMENTAR – PILHA DE DANIEL



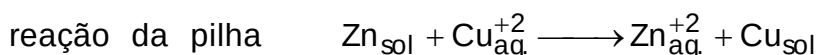
Representação esquemática da pilha de Daniel.

Esta pilha consiste de dois eletrodos (meia celas) conectados eletricamente. As soluções dos dois compartimentos estão em contato através de uma ponte salina cuja função é fechar o circuito, permitindo o fluxo de íons (carregadores de corrente) sem que, no entanto, ocorra mistura das soluções. Cada uma das meia celas consiste de um metal, Zn ou Cu, imerso em solução de um sal altamente solúvel do metal, como o  $\text{ZnSO}_4$  e o  $\text{CuSO}_4$ , sendo os eletrodos conectados entre si por meio de um fio condutor.

Admitindo que a chave do circuito externo esteja aberta, e que o equilíbrio eletroquímico local está estabelecido nas fronteiras e dentro das fases. Nas interfaces Zn/eletrólito e Cu/eletrólito as reações que ocorrem são:



Como o potencial de equilíbrio do par  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}$  é mais elevado, quando do acionamento da pilha, este eletrodo funcionará como catodo. Já o eletrodo de  $\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}$ , por possuir menor potencial de redução, funcionará como anodo, e sobre ele ocorrerá a reação de oxidação. Logo, quando o circuito estiver fechado, a reação da pilha será:



$$\text{f.e.m.} = E_{\text{e(catodo)}} - E_{\text{e(anodo)}} = 0,34 - (-0,763) = 1,10 \text{ V}$$

**NOTA:** Verifique que, **nos cálculos**, o sinal do potencial do Zinco não foi alterado, tendo sido utilizado o **potencial de redução**.



### 6.1.4. Polarização em uma pilha

Até o momento não foi permitida a circulação de corrente através do circuito externo das pilhas. Os eletrodos não foram desviados de suas condições de equilíbrio, e as análises realizadas foram baseadas apenas em nosso conhecimento a respeito do fluxo de cargas entre eletrodos com potenciais diferentes.

**O que acontece com o potencial dos eletrodos à medida que ocorre passagem de corrente através do circuito externo?**

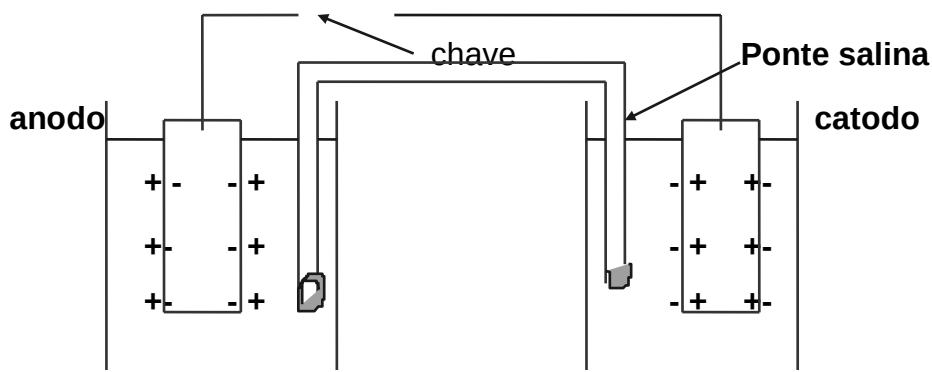
Como para os eletrodos isolados ligados à fonte de tensão, também aqui, **ao se estabelecer o fluxo de elétrons, os eletrodos irão se polarizar** (serão desviados do equilíbrio). O **eletrodo de maior potencial (catodo)** terá **seu potencial diminuído em relação ao potencial de equilíbrio** (polarização catódica), enquanto o **eletrodo de menor potencial de redução (anodo)** irá ter **seu potencial aumentado em relação ao potencial de equilíbrio** (polarização anódica). No primeiro eletrodo passarão a ocorrer, preferencialmente, reações de redução, enquanto no segundo ocorrerão preferencialmente reações de oxidação.

**Qual a influência da polarização sobre o valor da ddp em uma pilha?**

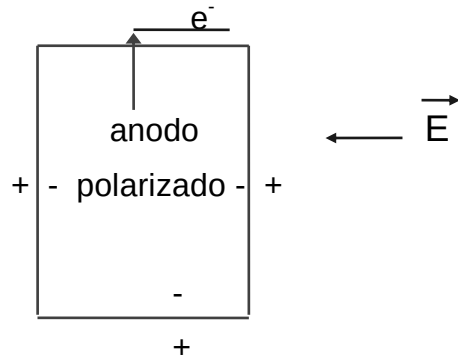
Para responder esta pergunta será analisado o que ocorre com uma pilha quando o circuito entre os dois eletrodos é fechado, na **fig. 23**. Em  $t = 0$ , circuito aberto, os eletrodos estão em equilíbrio. Não há passagem de corrente elétrica pelo circuito externo.

$$f.e.m. = E_{catodo} - E_{anodo}$$

Quando o circuito da **fig. 23** é fechado, um fluxo de elétrons se estabelece do eletrodo de menor potencial (anodo) para o de maior potencial (catodo). Já foi amplamente discutido que a **velocidade dos processos de condução eletrônica através do circuito metálico é maior que a velocidade das reações redox na interface** (ver item sobre polarização). Logo, o **anodo da pilha (fonte de elétrons) tem seu potencial aumentado em relação ao potencial de equilíbrio**, pois envia para o circuito externo mais elétrons do que as reações de oxidação na interface produzem. Este **aumento do potencial do anodo favorece às reações de oxidação na interface**, as quais serão tão mais intensas quanto mais polarizado o eletrodo. O aumento na intensidade da reação interfacial visa suprir os elétrons que estão indo para o circuito externo. Esta situação está representada na **fig. 24**.

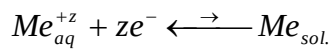


**Figura 23** - Representação esquemática de uma pilha em circuito aberto.

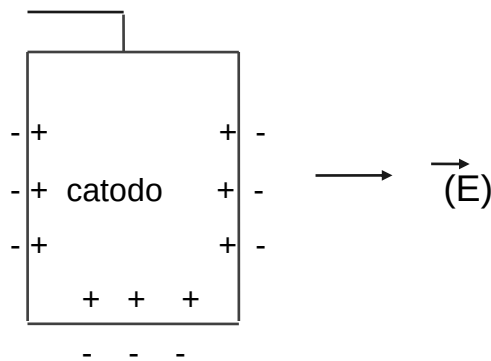


**Figura 24** - Anodo da pilha da figura 23 em  $t = t_1$ , circuito fechado, anodo polarizado.

$\vec{E}' =$  campo elétrico dirigido da solução para o eletrodo

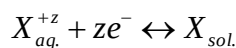


Analisemos agora o que está ocorrendo, paralelamente, no eletrodo de potencial mais elevado, catodo. A **fig. 25** apresenta este eletrodo em equilíbrio, circuito aberto.

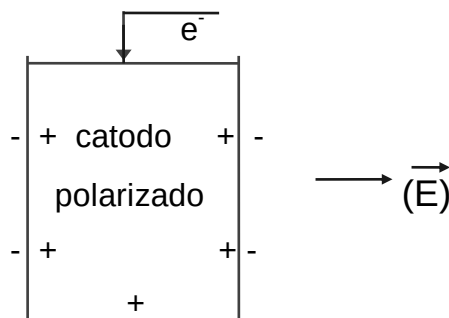


**Figura 25** -.Catodo da pilha representada na figura 23 em  $t=0$ , potencial de equilíbrio.

$\vec{E} \rightarrow$  campo elétrico dirigido do eletrodo para a solução

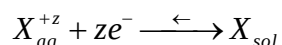


Quando o circuito é fechado o catodo recebe o fluxo de elétrons proveniente do anodo. Este é mais elevado que a capacidade de consumo de elétrons pela reação de redução na interface metal/solução. Esta **diferença de velocidade** entre os dois processos, chegada e consumo de elétrons, causa um **acúmulo de cargas negativas no eletrodo**, que tem seu potencial desviado para valores mais baixos que o potencial de equilíbrio, **favorecendo a ocorrência de reações de redução**. Estas serão tanto mais intensas quanto maior o desvio do potencial. A **fig. 26** representa esta situação em  $t = t_1$ .



**Figura 26** - Catodo da pilha da figura 23 em  $t = t_1$ , circuito fechado, catodo polarizado.

$\vec{E}$  = campo elétrico dirigido da solução para o eletrodo



Agora juntaremos os dois eletrodos para que se possa visualizar o que ocorre em uma pilha à medida que circula corrente entre seus eletrodos tornando-os polarizados:

**1 - Em termos de fluxo de elétrons** – devido à polarização dos dois eletrodos, o anodo passa a ter um potencial mais positivo e o catodo um potencial mais negativo em relação aos seus respectivos potenciais de equilíbrio. Isto resulta na diminuição da ddp entre os eletrodos, e, conseqüentemente, na redução do fluxo de elétrons pelo circuito.

**2 - Em termos de velocidade das reações eletroquímicas nas interfaces** - a reação anódica (de oxidação) terá sua velocidade aumentada no anodo (devido à polarização anódica). Ao mesmo tempo que no catodo, polarizado catodicamente, a reação de redução também aumenta de intensidade.

**3 – Em termos de eficiência da pilha** – a redução da ddp entre os dois eletrodos, diminui a quantidade de energia que pode ser gerada pela pilha, reduzindo sua eficiência.

Do acima exposto, conclui-se que, com a **polarização**, enquanto a **velocidade de circulação dos elétrons pelo circuito externo (corrente) tende a diminuir, as velocidades das reações na interface, de redução (no catodo) e de oxidação (no anodo), tendem a aumentar**. Logo, depois de um curto intervalo de tempo, a velocidade de chegada/saída dos elétrons nos eletrodos será igual à velocidade de consumo/produção dos mesmos devido às reações de interface, e, desde que não haja qualquer alteração, o sistema permanecerá em estado estacionário, onde não haverá alterações nem nos valores de corrente, nem nos valores de potencial de cada um dos eletrodos.

$$i_{\text{circ. externo}} = i_{\text{interface do anodo}} = | i_{\text{interface do catodo}} |$$

**E o que significa a situação descrita nos parágrafos anteriores para a ddp da pilha?** Comparando a nova ddp com a fem da pilha temos:

$$fem = E_{e(\text{catodo})} - E_{e(\text{anodo})}$$

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

como,

$$E_{\text{catodo}} \langle E_{e(\text{catodo})} \quad e \quad E_{\text{anodo}} \rangle E_{e(\text{anodo})}$$

$$E_{\text{pilha}} \langle fem$$

$E_{\text{pilha}} \rightarrow$  diferença de potencial da pilha em funcionamento (V);

$E \rightarrow$  potencial do eletrodo na condição polarizada (V);

$E_e \rightarrow$  potencial de equilíbrio do eletrodo (V).

Podemos expressar a **ddp** da pilha ( $E_{\text{pilha}}$ ) em termos de sua **fem**, e da polarização em cada um dos eletrodos.

$$E_{pilha} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

mas,

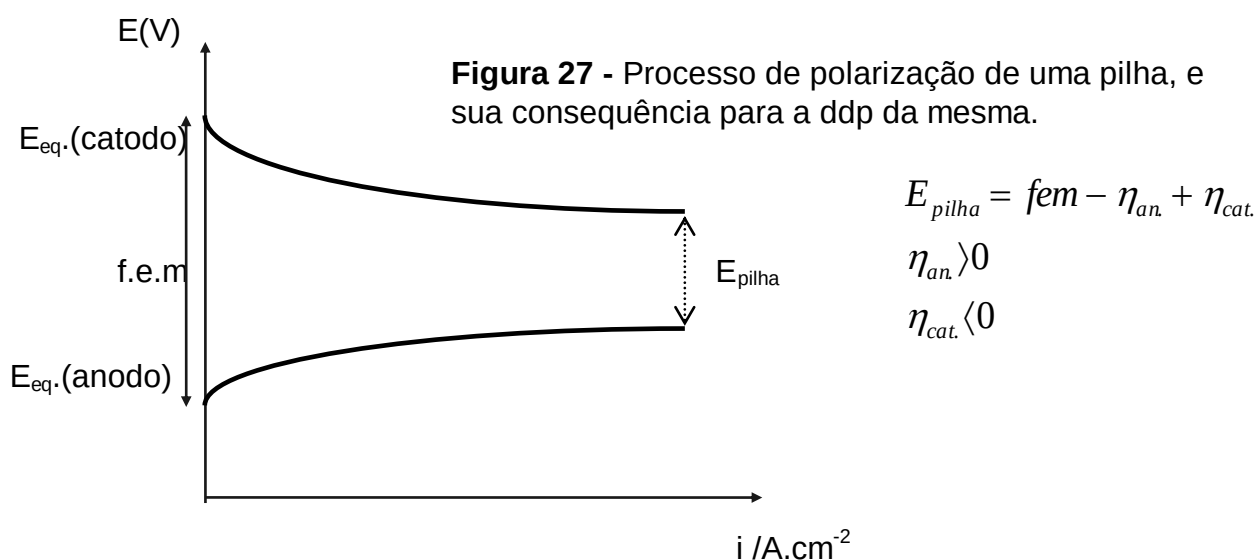
$$E_{catodo} = E_{e(catodo)} + \eta_{cat.} \quad \eta_{cat.} < 0$$

$$E_{anodo} = E_{e(anodo)} + \eta_{an.} \quad \eta_{an.} > 0$$

$$E_{pilha} = E_{e(catodo)} + \eta_{cat.} - E_{e(anodo)} - \eta_{an.}$$

$$E_{pilha} = fem - \eta_{an.} + \eta_{cat.}$$

Neste momento é bom lembrar que  $\eta_{cat.}$  será **sempre negativo**, enquanto  $\eta_{an.}$  será **sempre positivo**. Sabendo que à medida que a sobretensão aumenta a corrente líquida que atravessa a interface de cada um dos eletrodos também aumenta, pode-se representar a variação da corrente líquida em cada uma das interfaces em função da sobretensão de cada um dos eletrodos como na **fig. 27**.



Pela **fig. 27** pode-se observar que: **o desvio do potencial dos eletrodos de suas condições de equilíbrio (polarização), em virtude da circulação de corrente, causa uma diminuição da diferença de potencial entre os mesmos, logo, diminui a corrente efetiva que pode ser produzida pela pilha. Este comportamento é indesejável pois diminui a energia útil que pode ser produzida.**

**EXEMPLO – CÁLCULO DA F.E.M. COM POLARIZAÇÃO**

Retomando o exemplo da pilha do item 6.1.2, vejamos o que acontece com a f.e.m. se processos de polarização estiverem envolvidos. Considere que as sobretensões das possíveis reações de oxidação e de redução tenham os seguintes valores:

I - Sobretensões catódicas ( $\eta_{cat.}$ ):

- do cobre sobre o cobre = 0,05 V;
- do oxigênio sobre o cobre = 0,63 V;
- do hidrogênio sobre o cobre = 0,42 V.

II - Sobretensão anódica ( $\eta_{an.}$ ):

- do ferro sobre o ferro = 0,15 V.

Os valores de sobretensão para as outras reações não foram fornecidos porque as mesmas não ocorrem no eletrodo em questão.

Considerando as sobretensões, os novos valores de potenciais (não mais potenciais de equilíbrio) serão fornecidos pela seguinte equação:

$$E = E_e + \eta \quad \text{com} \quad \eta_{an.} > 0 \quad \text{e} \quad \eta_{cat.} < 0.$$

$$E_{O_2/OH^-} = E_{e \ O_2/OH^-} + \eta_{cat.} = 0,864 - 0,63 = 0,234 \text{ V}$$

$$E_{Cu^{+2}/Cu} = E_{e \ Cu^{+2}/Cu} + \eta_{cat.} = 0,354 - 0,05 = 0,304 \text{ V}$$

$$E_{H^+/H_2} = E_{e \ H^+/H_2} + \eta_{cat.} = -0,355 - 0,42 = -0,775 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{+2}/Fe} = E_{e \ Fe^{+2}/Fe} + \eta_{an.} = -0,617 + 0,15 = -0,467 \text{ V}$$

Comparando os novos potenciais das reações de redução com o potencial da reação de oxidação ( $Fe^{+2}/Fe$ ), podemos concluir que:

- 1 - O par  $H^+/H_2$  passou a ter potencial menor que o do par  $Fe^{+2}/Fe$ , assim o  $H^+$  não pode mais tirar elétrons do ferro, deixando de ser uma espécie que pode se reduzir;
- 2 - Das duas possíveis reações de redução, a que ocorrerá com maior intensidade será a de redução do  $Cu^{+2}$ , pois a mesma passou a ter maior potencial;
- 3 - A diferença de potencial da pilha será:

$$E_{pilha} = E_{Cu^{+2}/Cu} - E_{Fe^{+2}/Fe} = 0,304 + 0,467 = 0,771 \text{ V}$$

Comparando a nova diferença de potencial com aquela encontrada para a situação onde não havia polarização, observa-se que a primeira é 0,710 V menor que a segunda, ou seja, **em virtude da polarização, a força da pilha diminuiu.**

### 6.1.5. Constituintes de uma pilha

Uma pilha eletroquímica completa é constituída dos seguintes componentes:

a) **Anodo** - eletrodo que **possui menor potencial de redução** e sobre o qual, quando a pilha está em funcionamento (com corrente circulando), ocorrem, preferencialmente, **reações de oxidação**. Neste eletrodo, a corrente, na forma de espécies oxidadas, deixa o circuito metálico e entra no eletrólito. Contrariamente, é como se houvesse um fluxo de elétrons da solução (condutor eletrolítico) para o condutor metálico (eletrodo), **é a fonte de elétrons da pilha**.

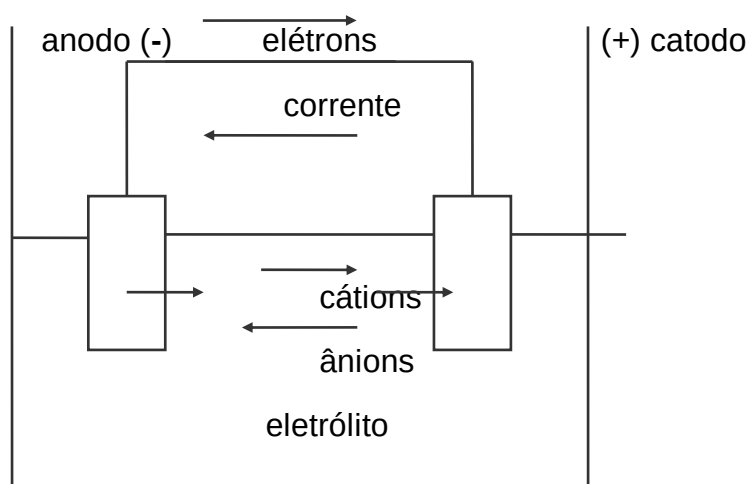
b) **Catodo** - eletrodo que possui **maior potencial de redução**, e sobre o qual, quando a corrente circula, ocorrem, preferencialmente, **reações de redução**. É neste eletrodo que a corrente elétrica sai do eletrólito, ou que, contrariamente, os elétrons deixam o condutor eletrônico entrando na solução e provocando reações de redução.

c) **Eletrólito** - **condutor** (usualmente um líquido) **contendo íons que transportam a corrente elétrica do anodo para o catodo**. O transporte de corrente é realizado através **do movimento em sentido contrário de cátions e ânions**.

d) **Circuito metálico** - ligação metálica entre os dois eletrodos, e por onde **escoam os elétrons no sentido anodo-catodo, ou a corrente em sentido contrário**. É neste ponto do circuito que pode ocorrer o aproveitamento da energia produzida pelas reações de oxirredução transformando-a em outro tipo de energia através de um instrumento adequado.

e) **Parede porosa** – nas pilhas comerciais, para evitar a mistura dos eletrólitos, existe uma parede porosa separando o compartimento catódico do anódico.

A **fig. 28** apresenta o esquema de uma pilha com seus principais componentes.



**Figura 28** - Representação esquemática de uma pilha e seus principais componentes.

## LEITURA COMPLEMENTAR

## REPRESENTAÇÃO DIAGRAMÁTICA DE UMA PILHA

A pilha eletroquímica pode ser representada por um **diagrama**, no qual, além de constar **todas as espécies que participam da reação de oxirredução**, também **constam todas as nuances de construção**.

A **representação diagramática de uma pilha** é governada por algumas **regras estabelecidas pela IUPAC**, e que são apresentadas abaixo:

1 - O **anodo** deve ser **sempre** colocado **à esquerda** da representação, enquanto o **catodo** deve aparecer **sempre à direita**;

2 - Os **condutores metálicos** (ou coletores inertes) são colocados nas **extremidades do diagrama**;

3 - O **limite entre duas fases** (fronteira) é indicado por **uma barra vertical sólida**;

4 - Uma **barra vertical interrompida** indica uma **junção entre duas fases líquidas miscíveis**, e que estão separadas por um meio poroso;

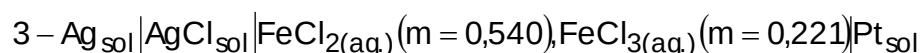
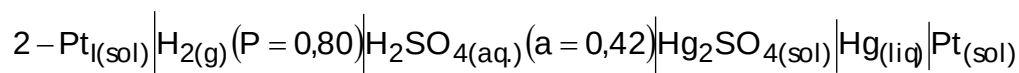
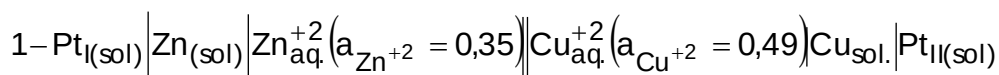
5 - **Dois barras verticais** no meio **representam uma ponte salina**, que permite o fechamento do circuito eliminando, praticamente, o potencial de junção;

6 - As **substâncias insolúveis e/ou gases** **devem ser colocadas em posições internas**, próximas aos metais. No caso de gases, os mesmos devem ser **acompanhados de suas pressões parciais**;

7 - As **espécies solúveis** **são colocadas no meio do diagrama**, acompanhadas de suas concentrações ou atividades;

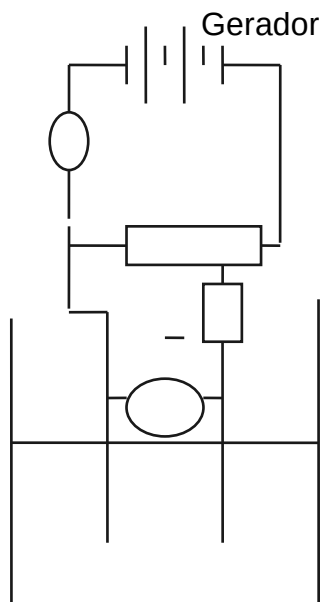
8 - As **diferentes espécies solúveis presentes em uma mesma fase** **devem ser acompanhadas de suas concentrações ou atividades**, e devem ser separadas por vírgulas.

Exemplos ilustrando a representação diagramática de uma pilha segundo as regras acima são fornecidos a seguir:



## 6.2. O produtor de substâncias (cubas eletrolíticas)

Considere dois eletrodos conectados a cada um dos polos de uma fonte de corrente contínua e imersos na mesma solução eletrolítica. Quando a fonte é ligada, um fluxo de elétrons se estabelecerá do polo negativo para o positivo. Porém, no meio do circuito que liga os dois polos estão situados os eletrodos e também a solução eletrolítica. Nesta o transporte de corrente é realizado pelo movimento de cátions e ânions em sentido contrário. A **fig. 29** ilustra o dispositivo descrito.



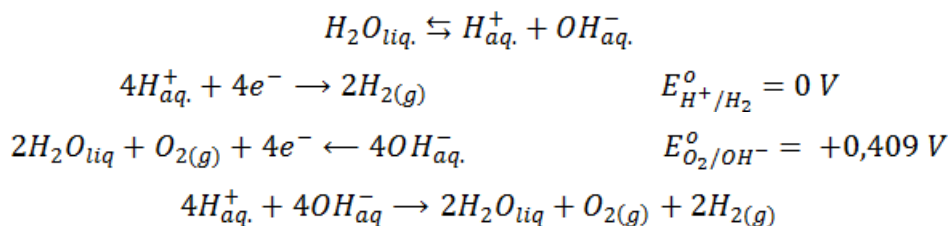
**Figura 29** - Representação esquemática de uma célula eletrolítica.

Cuba eletrolítica

No sistema descrito na **fig. 29**, para que o **transporte iônico** seja possível, é **necessário ocorrer reações de transferência de cargas nas interfaces de cada um dos eletrodos com a solução**. Estas ocorrem por meio de **reações de descargas de partículas negativas (reações de oxidação) na superfície do eletrodo conectado ao polo positivo da fonte de tensão**, e por **reações de redução de partículas positivas na superfície do eletrodo conectado ao polo negativo da fonte de tensão**.

Como **situação inicial**, suponha que os dois **eletrodos** ligados à fonte sejam **constituídos de material inerte** e, portanto, não podem participar diretamente das reações de oxirredução. Suponha também que a **solução** seja **composta apenas por água desaerada** (sem a presença de oxigênio dissolvido), e que tenha sido tornada condutora pela adição de algum sal, também inerte. Assim, as **únicas espécies iônicas presentes** que podem participar das reações redox serão os íons  $H^+$  e  $OH^-$ , produzidos a partir da **dissociação das moléculas de água**.

Para o sistema simples em discussão, e considerando que as duas semi reações estão em suas condições padrão, teremos:





Verifica-se que a **reação global** que ocorre no interior da célula eletrolítica **não é espontânea**, uma vez que o **potencial de redução do  $H^+$**  (espécie que sofre redução) é **menor que o potencial de redução da espécie que sofre oxidação ( $OH^-$ )**. De fato, a reação global, envolve uma **variação de energia livre positiva**, ocorrendo somente devido à imposição do fluxo externo de elétrons pela fonte. O que ocorre nesse sistema é a **transformação de energia elétrica em energia química, ou seja, a produção de substâncias**. A esse processo de transformação denominamos **eletrólise**. Nos próximos itens iremos estudar mais detalhadamente este sistema e melhor entender o seu funcionamento.

### 6.2.1. A força contraeletromotriz (f.c.e.m.)

No sistema em discussão, **se não houvesse a introdução dos elétrons pela fonte de tensão externa, não ocorreria nenhum tipo de reação eletroquímica**, pois nem o cátion  $H^+$  tem forças para retirar elétrons do íon  $OH^-$  nem esse ânion tem tendência a doar elétrons ao  $H^+$ . Portanto, **na ausência de perturbação**, o sistema se encontra em seu estado menos energético. Agora, vejamos como este **sistema reage à perturbação imposta pela fonte de tensão externa**.

Quando a **fonte é ligada e o fluxo de elétrons (corrente) é iniciado**. As **espécies iônicas do eletrólito são forçadas a seguir em direção aos eletrodos**. As positivas ( $H^+$ ) em direção ao eletrodo ligado ao polo negativo, e as negativas ( $OH^-$ ) em direção ao eletrodo ligado ao polo positivo. Ao chegar aos eletrodos essas **espécies sofrem reações de transferência de cargas** e se transformam em  $H_2$  e  $O_2$ , permitindo que os elétrons que partiram do polo negativo da fonte cheguem ao polo positivo.

Já foi visto que estas reações não são espontâneas. Porém, **a transformação de  $H_2$  em  $H^+$  e de  $O_2$  em  $OH^-$** , na presença de um eletrólito e quando existe contato entre os eletrodos, **é espontânea**, já que, pelos potenciais de eletrodo padrão, o  $H_2$  tem tendência a doar elétrons ao  $O_2$ , transformando-o em  $OH^-$ .

Assim, **no instante em que são formadas as primeiras quantidades de  $H_2$  e  $O_2$**  na superfície de cada um dos eletrodos, devido à imposição do potencial externo, **o sistema forma uma pilha espontânea que se opõe à continuação da eletrólise**. Logo, para que o processo continue, teremos que aplicar uma diferença de potencial externa capaz de superar a pilha formada pelos produtos da eletrólise.

Portanto, **força contraeletromotriz**, é a força que deve ser aplicada pela fonte de tensão externa para vencer a pilha espontaneamente formada pelos produtos da reação. Seu valor é calculado subtraindo do potencial de equilíbrio da reação anódica (maior potencial de redução) o potencial de equilíbrio da reação catódica (menor potencial de redução), dessa maneira calcula-se o potencial da pilha que se opõe à ocorrência da eletrólise. Para o sistema em discussão:

$$f.c.e.m. = E_{O_2/OH^-(anod)}^0 - E_{H^+/H_2(catod)}^0$$

Portanto, **considerando que as espécies estão em sua condição padrão, para que ocorra uma eletrólise é preciso aplicar uma ddp contrária, de, no mínimo,**

**0,401V.** Assim, a pilha formada espontaneamente é vencida e a eletrólise poderá ser realizada.

## 6.2.2. Polaridade nas células eletroquímicas, em comparação à das pilhas

### (I) Polaridade nas pilhas (sistemas espontâneos)

Nas pilhas eletroquímicas o **polo positivo é o catodo**, onde ocorrem as reações de redução, **e o polo negativo é o anodo**, onde ocorrem as reações de oxidação.

### (II) Polaridade nas células eletrolíticas (sistemas não espontâneos)

Na exposição sobre células eletrolíticas foi visto que a reação de redução ocorre sobre o **eletrodo ligado ao terminal negativo da fonte**, logo o mesmo é o catodo do sistema. Sua **polaridade é igual à do terminal ao qual se encontra ligado**, sendo o **polo negativo** da célula, pois se considerarmos apenas a cuba, esse eletrodo está injetando elétrons no sistema.

Já a reação de oxidação ocorre sobre o **eletrodo ligado ao polo positivo da fonte, que é o anodo da cuba**. Sua **polaridade é igual à do polo ao qual se encontra ligado**, polo positivo, pois, considerando apenas a cuba, este eletrodo é o consumidor de elétrons do sistema.

O resumo da polaridade dos sistemas eletroquímicos é apresentado na **tabela II**.

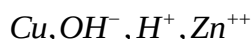
**TABELA II** - Relação entre polaridade e tipo de sistema eletroquímico

|               | <b>Catodo</b> | <b>Anodo</b> |
|---------------|---------------|--------------|
| <b>Pilha</b>  | Positivo      | negativo     |
| <b>Célula</b> | Negativo      | Positivo     |

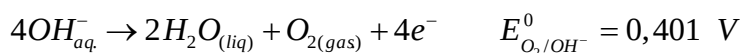
## EXEMPLO – CÁLCULO DE FORÇA CONTRAELETROMOTRIZ

Analise agora uma **célula eletrolítica um pouco mais complexa** do que a anterior. Os eletrodos inertes serão trocados por eletrodos de cobre puro, e íons  $Zn^{++}$  (1M) adicionados à solução, o pH da solução é igual a 7. **Quais seriam as reações que ocorreriam no catodo e no anodo da solução eletrolítica? Qual a força contraeletromotriz mínima que seria necessário aplicar ao sistema para possibilitar a realização da eletrólise?**

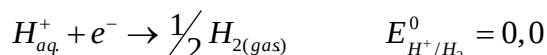
Temos agora a presença de diversas espécies que podem participar das reações de transferência de cargas nas interfaces:



O primeiro passo dessa análise é saber quais espécies podem sofrer oxidação e quais podem sofrer redução. As espécies que podem ceder elétrons são:



Já as espécies que podem receber elétrons são:



Antes de definir quem irá se oxidar ou se reduzir, deve-se **corrigir o potencial de equilíbrio das espécies pela Equação de Nernst**.

$$E_{e \text{ } Cu^{++}/Cu} = 0,34 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96.500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = 0,163 \text{ V}$$

$$E_{e \text{ } O_2/OH^-} = 0,401 + \frac{8,3147 \times 298}{4 \times 96.500} \ln \frac{1 \times 1}{(10^{-7})^4} = 0,815 \text{ V}$$

$$E_{e \text{ } H^+/H_2} = 0,0 + \frac{8,3147 \times 298}{1 \times 96.500} \ln \frac{10^{-7}}{1^{1/2}} = -0,414 \text{ V}$$

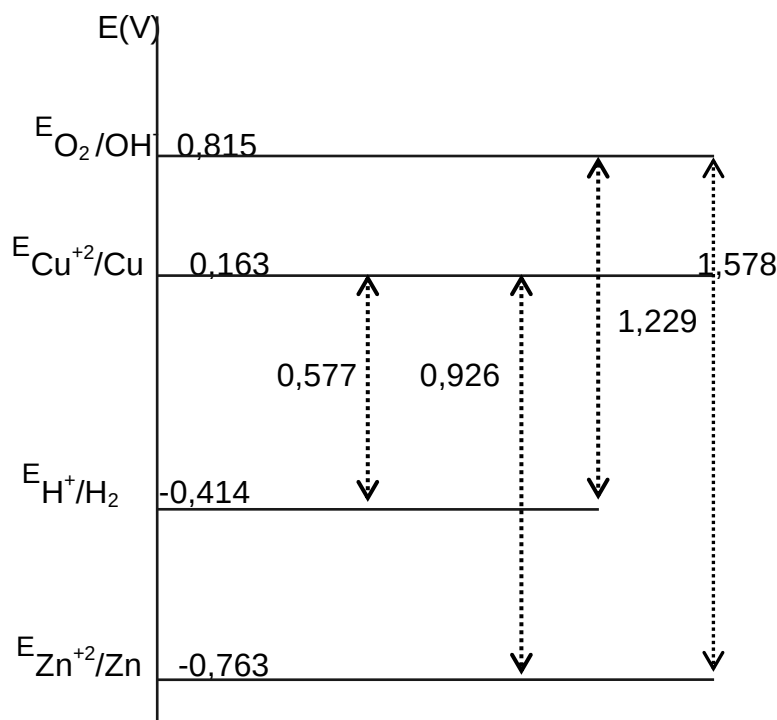
$$E_{e \text{ } Zn^{++}/Zn} = -0,763 + \frac{8,3147 \times 298}{4 \times 96.500} \ln \frac{1}{1} = -0,763 \text{ V}$$

**OBSERVAÇÃO:** As justificativas para os valores de atividade utilizados em cada uma das equações acima pode ser encontrada no exemplo sobre as pilhas, item 6.1.2.

Uma vez calculados os potenciais de equilíbrio nas condições do experimento, pode-se construir uma escala de potenciais, apresentada na figura a seguir.

(continua)

(exemplo – continuação)



Escala de potencial para cálculo da força contraeletromotriz.

Observando as diferenças de potencial entre as diversas pilhas que podem ser formadas no sistema, conclui-se que aquela que fornece **a menor ddp contrária à eletrólise é a formada pelos pares  $Cu^{+2}/Cu$  e  $H^+/H_2$** . Portanto, esta é **a pilha que pode ser vencida mais facilmente pela fonte de tensão externa**, bastando para isto que seja aplicada uma **fcem** de 0,577V. Na cuba eletrolítica em questão, haverá a oxidação do cobre (Cu) no anodo, e a produção de hidrogênio ( $H_2$ ) no catodo.

Observe que das **possíveis reações de oxidação**, aquela **que ocorre primeiro é a que possui menor potencial de equilíbrio de redução**. Já quando consideramos as possíveis **reações de redução**, aquela **que ocorre primeiro é a que possui maior potencial de equilíbrio de redução**. Mais uma vez chama-se atenção para o fato de que **todos os cálculos foram realizados considerando-se os potenciais de redução**, mesmo quando a espécie em questão sofre oxidação.

### Importante

1 – Em uma eletrólise **o eletrodo que está ligado ao polo negativo da fonte**, e que será o catodo, **nunca participa diretamente da reação de oxirredução**, não importando o material do qual o mesmo é constituído. Isto também é verdade para o **catodo da pilha**;

2 - À medida que se amplia a ddp entre os polos da fonte de tensão, cria-se possibilidade para que as outras reações de transferência de cargas, redução do  $Zn^{+2}$  e oxidação do  $OH^-$ , também ocorram. Porém as reações que ocorrerão com maior intensidade continuam a ser aquelas com **menor potencial de redução** (para as reações de oxidação) e de **maior potencial de redução** (para as reações de redução).

### 6.2.3. Polarização nas células eletrolíticas

Como nas pilhas, a passagem de corrente elétrica, forçada pela fonte de tensão, através da célula tira o sistema do equilíbrio e provoca polarização nos eletrodos.

Vejamos o que ocorre com o potencial do **catodo da célula**. Neste eletrodo chegarão elétrons provenientes do polo negativo da fonte, e que não conseguem ser consumidos com a mesma velocidade pelas reações de redução na interface. Assim, **ocorre um acúmulo de cargas negativas em sua superfície**. O aumento da sobretensão catódica tem como consequências:

1 - torna-se **mais difícil a chegada de novos elétrons** ao eletrodo (aumento da resistência elétrica do circuito);

2 – **o potencial do eletrodo diminui**;

3 - **as reações de redução são facilitadas**.

Com o aumento da sobretensão, o **eletrodo atinge um estado estacionário** onde a **velocidade de consumo dos elétrons** pela reação de redução na interface, torna-se **igual à velocidade de chegada dos mesmos pelo circuito externo**.

Já no anodo a velocidade de saída dos elétrons em direção ao polo positivo da fonte é maior que a velocidade de geração dos mesmos pelas reações de oxidação na interface. Logo o **potencial do anodo torna-se mais positivo que o seu potencial de equilíbrio** (polarização anódica). O aumento da sobretensão deste eletrodo traz como consequências:

1 – torna-se **mais difícil a saída de novos elétrons** em direção ao polo positivo da fonte (aumenta a resistência elétrica do circuito);

2 – **o potencial do eletrodo aumenta**;

3 - **facilita a ocorrência das reações de oxidação**.

Também neste caso o **eletrodo atinge um estado estacionário**, e, se todas as condições forem mantidas daí em diante, não haverá modificação nem do valor de seu potencial nem do valor da corrente líquida na interface e através do circuito externo.

**Estudemos agora qual a consequência prática da polarização sobre o funcionamento de uma cuba eletrolítica.**

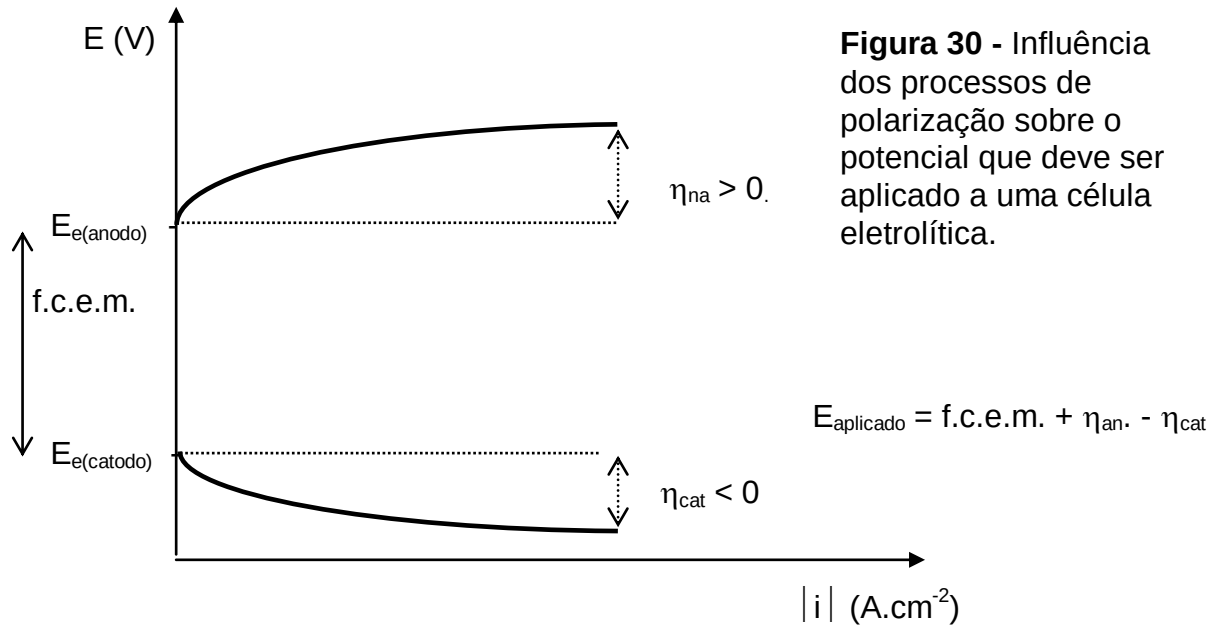
Ora as cubas eletrolíticas têm a finalidade de produzir substâncias a partir da passagem de corrente elétrica. **O parâmetro que limita a operação das mesmas é a velocidade de produção/consumo de substâncias em cada um dos eletrodos**, a qual depende diretamente da intensidade da corrente líquida na interface.

Vimos também que **as velocidades dos processos de interface aumentam com o desvio do potencial do seu valor de equilíbrio**. Portanto, para que um determinado valor de corrente líquida atravesse a interface, é necessário que o eletrodo seja polarizado, e quanto maior a sobretensão, maior a velocidade da reação favorecida pela mesma na interface.

Assim, **para que uma cuba eletrolítica funcione, é necessário que, além de vencer a pilha, a fonte de tensão provoque a polarização dos eletrodos, produzindo corrente líquida na interface**. O anodo terá seu potencial aumentado em relação ao

**potencial de equilíbrio**, e o **catodo** terá seu **potencial diminuído em relação ao potencial de equilíbrio**.

A representação gráfica da situação acima descrita é mostrada na **fig. 30** para o caso de uma célula eletrolítica, note que **quanto maior o desvio em relação ao potencial de equilíbrio maior é a corrente líquida na interface**, seja ela catódica ou anódica. Mas também ocorre um maior gasto de energia pois a **fcem** a ser aplicada é maior.



Para a situação apresentada na **fig. 30**, o cálculo da ddp a ser aplicada ( $E_{\text{aplicado}}$ ) para o funcionamento da célula eletrolítica é o seguinte

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{an.}} - E_{\text{cat.}}$$

$$E_{\text{an.}} = E_{e \text{ an.}} + \eta_{\text{an.}} \quad \text{com} \quad \eta_{\text{an.}} > 0$$

$$E_{\text{cat.}} = E_{e \text{ cat.}} + \eta_{\text{cat.}} \quad \text{com} \quad \eta_{\text{cat.}} < 0$$

$$E_{\text{aplicado}} = E_{e \text{ an.}} + \eta_{\text{an.}} - E_{e \text{ cat.}} - \eta_{\text{cat.}}$$

como,

$$\text{fcem} = E_{e \text{ an.}} - E_{e \text{ cat.}}$$

$$E_{\text{aplicado}} = \text{fcem} + \eta_{\text{an.}} - \eta_{\text{cat.}}$$

A polarização aumenta a **fcem** que deve ser aplicada a uma célula eletrolítica, sendo, portanto, economicamente indesejável.

### EXEMPLO – CÁLCULO DE POTENCIAL A SER APLICADO EM UMA ELETRÓLISE QUANDO OCORRE POLARIZAÇÃO DOS ELETRODOS

**Retomando o exemplo da eletrólise**, item 6.2.1, verificaremos o que ocorre com o potencial a ser aplicado ao sistema em virtude da polarização. Suponha que no sistema em questão tenha-se as seguintes sobretensões:

(a) **Sobretensões catódicas** ( $\eta_{cat.}$ ):

- do hidrogênio (H<sub>2</sub>) sobre o cobre - 0,45 V;
- do zinco sobre o cobre - 0,05 V.

(b) **Sobretensões anódicas** ( $\eta_{an.}$ ):

- do cobre sobre o cobre + 0,25 V;
- do oxigênio sobre o cobre + 0,10 V.

Considerando as sobretensões, os novos potenciais serão:

$$E_{Cu^{+2}/Cu} = E_{e\ Cu^{+2}/Cu} + \eta_{an.} = 0,163 + 0,25 = 0,413\ V$$

$$E_{O_2/OH^-} = E_{e\ O_2/OH^-} + \eta_{cat.} = 0,815 + 0,10 = 0,915\ V$$

$$E_{H^+/H_2} = E_{e\ H^+/H_2} + \eta_{an.} = -0,414 - 0,45 = -0,864\ V$$

$$E_{Zn^{+2}/Zn} = E_{e\ Zn^{+2}/Zn} + \eta_{an.} = -0,763 - 0,05 = -0,813\ V$$

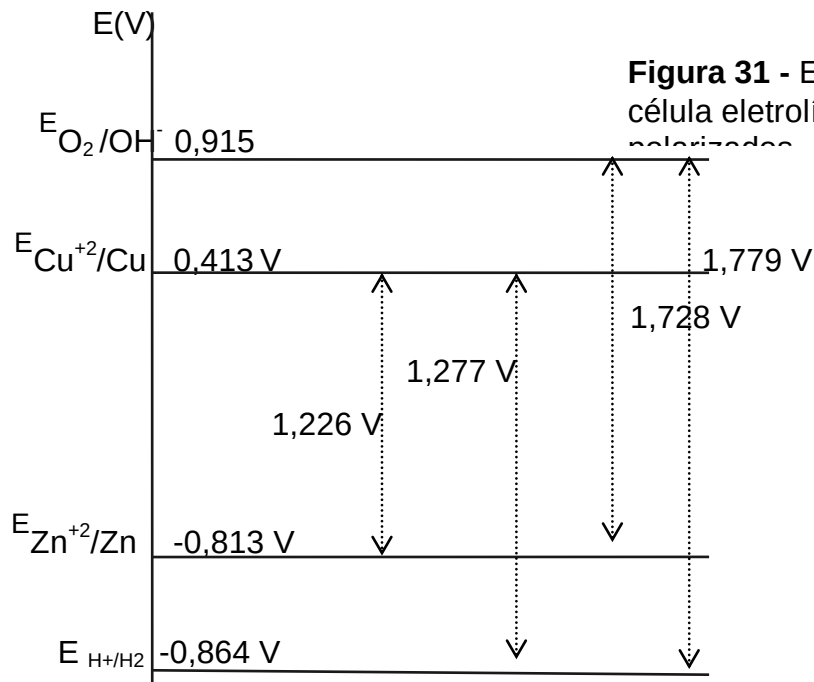
Os novos valores de potenciais estão representados em uma escala de potencial na **fig. 31**. Analisando as diferenças de potencial entre as possíveis reações de redução e de oxidação pode-se concluir que:

1 - As reações que **ocorrerão, preferencialmente**, no catodo e no anodo da cuba eletrolítica serão a **redução do íon Zn<sup>++</sup> (maior potencial de redução entre as possíveis reações de redução)**, e a **oxidação do cobre a íon cúprico (Cu<sup>++</sup>, menor potencial de redução entre as possíveis reações de oxidação)**, respectivamente. Este resultado é diferente daquele obtido quando os eletrodos não se encontravam polarizados, onde a reação preferencial de redução era a produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>);

2- Para que haja produção de substância na célula é necessário que apliquemos uma tensão externa de:

$$E_{aplicada} = E_{Cu^{+2}/Cu} - E_{Zn^{+2}/Zn} = 1,226\ V$$

Este valor de potencial é bem superior à força contraeletromotriz encontrada no item 6.2.1, que foi de 0,577V, configurando, assim, um maior gasto de energia.



**Figura 31** - Escala de potencial para a célula eletrolítica, eletrodos polarizados

### 6.3. O destruidor de substâncias e desperdiçador de energia (reações de corrosão – pilhas curto-circuitadas)

Façamos com que os **dois condutores eletrônicos (eletrodos) sejam formados pelo mesmo metal**. Suponha que este material esteja imerso em um eletrólito e que, devido à presença de impurezas no processo de fundição do material, o mesmo possua **áreas superficiais com diferentes composições**.

A situação agora é a seguinte, **as partes do material com diferentes composições possuem diferentes valores de potencial de equilíbrio**. Esta diferença de potencial entre as partes provoca um **fluxo de elétrons da região que possui menor potencial de equilíbrio para aquela que possui maior potencial de equilíbrio**, provocando reações de oxidação na primeira e de redução na segunda.

Como pode-se observar, **o sistema funciona espontaneamente** e também **produz energia**, uma vez que existe um fluxo de elétrons. Porém, esta energia elétrica não está disponível **porque os dois eletrodos encontram-se curto-circuitados**, ou seja, **o fluxo de elétrons ocorre no interior do próprio metal**. Este tipo de junção de interfaces produz sua própria energia, mas a desperdiça porque não é possível aproveitá-la em um sistema externo.

Observe que existem algumas **diferenças fundamentais entre o sistema aqui descrito e as pilhas**. Embora ambos os sistemas sejam espontâneos, **nas pilhas existe uma separação espacial mensurável e um circuito externo entre os dois eletrodos**, permitindo o aproveitamento da energia gerada pelas reações de transferência de cargas. Contrariamente, **nos processos descritos neste item, além de não ser possível o aproveitamento da energia gerada pelas reações de transferências de cargas**, pois os elétrons circulam no interior do próprio metal, **a destruição do material também é indesejável**.



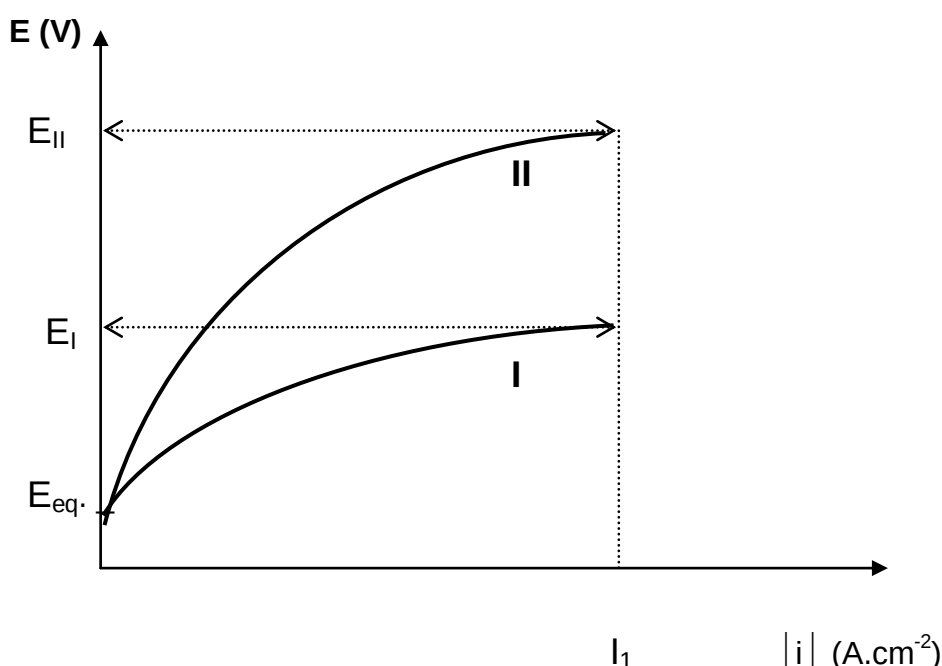
O processo aqui descrito é denominado **corrosão** e, na maioria das vezes, a distância entre catodo e anodo é tão pequena que torna-se impossível distingui-los.

## 7. Velocidade de reação na interface e polarização

Já foi amplamente discutido que a **polarização acontece devido à lentidão com que os processos de transferência de cargas ocorrem na interface** quando comparados à velocidade dos elétrons pelo circuito externo. Vejamos a influência da velocidade das reações na interface sobre as curvas de polarização. A **fig. 32** apresenta duas curvas de polarização anódica para um mesmo eletrodo metálico em duas soluções diferentes (I) e (II).

Analisemos as duas curvas de polarização apresentadas nesta figura. **Se quisermos obter uma corrente anódica líquida na interface igual a  $I_1$ , temos que aplicar ao sistema uma sobretensão anódica, desviando o eletrodo da sua condição de equilíbrio.** Se o eletrodo encontrar-se imerso no eletrólito (I), essa sobretensão será equivalente a  $\eta_I$ , já se o eletrodo estiver imerso no eletrólito (II), a sobretensão a ser aplicada deve ser igual a  $\eta_{II}$ .

Comparando os valores das duas sobretensões vemos que  $\eta_I < \eta_{II}$ , esta relação significa que **as reações de interface que ocorrem quando o eletrodo está imerso no eletrólito I são mais rápidas que quando o mesmo encontra-se imerso no eletrólito II**, pois para se obter a mesma velocidade de reação, aqui expressa em termos de densidade de corrente, em ambos os eletrodos o primeiro foi menos polarizado que o segundo. Em outras palavras, **a cinética das reações do eletrodo no eletrólito I são mais rápidas que no eletrólito II.**



**Figura 32** - Curvas de polarização anódica de um mesmo metal em dois eletrólitos diferentes (I) e (II).

A primeira noção sobre a cinética das reações em uma determinada interface é fornecida pela densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), quanto maior o valor desta grandeza, mais rápida a cinética das reações de transferência de cargas, logo, será necessária uma menor polarização para se atingir uma determinada corrente líquida de interface.

**CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS E MÉTODOS DE PROTEÇÃO**

Elaborado pela Profa. Idalina Vieira Aoki

**Sumário**

|                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CORROSÃO: DEFINIÇÃO, IMPORTÂNCIA E TERMINOLOGIA.....</b>                    | <b>69</b> |
| DEFINIÇÃO DE CORROSÃO.....                                                     | 69        |
| IMPORTÂNCIA SÓCIO -ECONÔMICA.....                                              | 69        |
| IMPORTÂNCIA SOCIAL .....                                                       | 69        |
| IMPORTÂNCIA ECONÔMICA .....                                                    | 70        |
| CLASSIFICAÇÃO DA CORROSÃO.....                                                 | 71        |
| CORROSÃO GENERALIZADA .....                                                    | 71        |
| CORROSÃO LOCALIZADA.....                                                       | 72        |
| TERMINOLOGIA UTILIZADA NA IDENTIFICAÇÃO DOS TIPOS DE CORROSÃO.....             | 72        |
| PRINCIPAIS TIPOS DE CORROSÃO .....                                             | 73        |
| <b>MECANISMOS DE CORROSÃO .....</b>                                            | <b>73</b> |
| MECANISMO QUÍMICO.....                                                         | 74        |
| <i>Interação metal/gás.....</i>                                                | <i>74</i> |
| <i>Interação metal/líquido não aquoso.....</i>                                 | <i>74</i> |
| MECANISMO FÍSICO OU REAÇÃO METALÚRGICA .....                                   | 74        |
| MECANISMO ELETROQUÍMICO .....                                                  | 74        |
| <i>Reações anódicas e catódicas .....</i>                                      | <i>75</i> |
| <i>Influência da microestrutura do material metálico.....</i>                  | <i>75</i> |
| <i>Potencial de Corrosão .....</i>                                             | <i>79</i> |
| <i>Corrente de Corrosão .....</i>                                              | <i>79</i> |
| <i>Verificação da possibilidade de ocorrência de corrosão .....</i>            | <i>80</i> |
| <b>MEDIDA DA VELOCIDADE DE CORROSÃO .....</b>                                  | <b>81</b> |
| A PARTIR DE ENSAIOS DE PERDA DE MASSA .....                                    | 81        |
| <i>Determinação de <math>i_{corr}</math> .....</i>                             | <i>82</i> |
| <i>Retas de Tafel para processo anódico e catódico .....</i>                   | <i>83</i> |
| FENÔMENO DE PASSIVAÇÃO .....                                                   | 84        |
| <i>Introdução .....</i>                                                        | <i>84</i> |
| <i>Definições para o Estado Passivo.....</i>                                   | <i>85</i> |
| <i>Características Desejáveis da Película Passivadora .....</i>                | <i>85</i> |
| <i>Características Desejáveis da Película Passivadora .....</i>                | <i>87</i> |
| <i>Curvas de Polarização Anódica Mostrando Passivação .....</i>                | <i>87</i> |
| <i>Mecanismos de Passivação .....</i>                                          | <i>89</i> |
| <b>1) TEORIA DA FORMAÇÃO DE UM FILME DE ÓXIDO OU PRODUTO DE CORROSÃO .....</b> | <b>89</b> |
| <b>2) TEORIA DA ADSORÇÃO.....</b>                                              | <b>89</b> |
| <i>Influência do Poder Oxidante do Meio na Transição Ativo-Passiva.....</i>    | <i>90</i> |
| <i>Outros Processos de Passivação .....</i>                                    | <i>91</i> |
| <b>DIAGRAMAS DE POURBAIX.....</b>                                              | <b>93</b> |
| <b>TIPOS DE CORROSÃO.....</b>                                                  | <b>97</b> |
| CORROSÃO GALVÂNICA.....                                                        | 97        |
| <i>Considerações teóricas sobre corrosão galvânica .....</i>                   | <i>97</i> |
| <i>Técnicas para prever e medir corrosão galvânica .....</i>                   | <i>98</i> |
| <i>Considerações de ordem prática .....</i>                                    | <i>98</i> |

|                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>Fatores importantes a considerar.....</i>                               | <i>99</i>  |
| <i>Formação de películas protetoras .....</i>                              | <i>100</i> |
| <i>Formas de proteção contra a corrosão galvânica.....</i>                 | <i>100</i> |
| <b>CORROSÃO POR PITES.....</b>                                             | <b>100</b> |
| <i>Mecanismos propostos para a iniciação de pites .....</i>                | <i>102</i> |
| <i>Mecanismo autocatalítico envolvido na propagação de pites.....</i>      | <i>103</i> |
| <i>Fatores do meio que intervêm na quebra da película.....</i>             | <i>103</i> |
| <i>Fatores relativos ao metal que intervêm na quebra da película .....</i> | <i>107</i> |
| <i>Avaliação de corrosão por pite .....</i>                                | <i>107</i> |
| <i>Ensaio de corrosão por pite.....</i>                                    | <i>108</i> |
| <i>Prevenção contra a corrosão por pite .....</i>                          | <i>108</i> |
| <b>MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO .....</b>                         | <b>108</b> |
| <b>PROTEÇÃO CATÓDICA .....</b>                                             | <b>109</b> |
| <i>Critério de proteção.....</i>                                           | <i>110</i> |
| <i>Condição necessária .....</i>                                           | <i>111</i> |
| <i>Tipos de proteção catódica .....</i>                                    | <i>111</i> |
| <i>Proteção catódica – por corrente impressa .....</i>                     | <i>113</i> |
| <i>Comparação entre os dois tipos de proteção catódica .....</i>           | <i>117</i> |
| <b>USO DE TINTAS NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO .....</b>                   | <b>118</b> |
| <i>Função e princípios de ação .....</i>                                   | <i>118</i> |
| <i>Tintas: constituintes .....</i>                                         | <i>118</i> |
| <i>Mecanismos de formação de filmes .....</i>                              | <i>119</i> |
| <i>Propriedades básicas do revestimento anticorrosivo.....</i>             | <i>119</i> |
| <i>Sistema de pintura.....</i>                                             | <i>120</i> |
| <i>A boa prática de pintura .....</i>                                      | <i>122</i> |
| <i>Tratamento da superfície.....</i>                                       | <i>123</i> |
| <i>Escolha do sistema de pintura .....</i>                                 | <i>123</i> |
| <i>Testes dos corpos de prova pintados .....</i>                           | <i>123</i> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                    | <b>124</b> |

## CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS E MÉTODOS DE PROTEÇÃO

Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki

### CORROSÃO: DEFINIÇÃO, IMPORTÂNCIA E TERMINOLOGIA

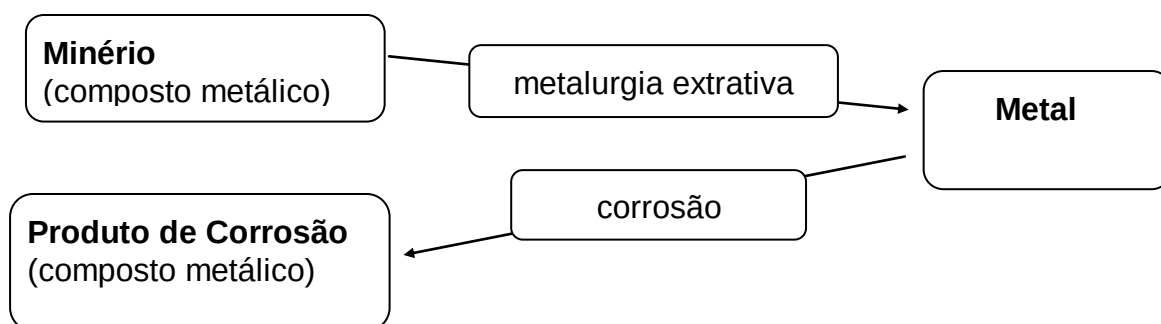
#### DEFINIÇÃO DE CORROSÃO

Corrosão é o processo em que um metal ou liga metálica, usado como material de construção é transformado do estado metálico para uma forma combinada (produto de corrosão), por interação com o meio onde está inserido, levando-o à falha em serviço.

A interação entre o metal e o meio pode ser de natureza química ou eletroquímica e estar associada a esforços mecânicos.

Outra conceituação, simples, diz que a corrosão é o processo inverso do processo metalúrgico extrativo (Vide esquema abaixo).. Parte-se do metal e tem-se como resultado da interação deste com o meio onde está inserido, o produto de corrosão, uma forma combinada do metal. Esse processo é espontâneo, podendo haver liberação de energia, pois o conteúdo energético do produto de corrosão é menor que o do metal de partida.

Embora a conceituação de corrosão abranja todos os materiais, aqui será tratada apenas a corrosão metálica envolvendo metais e ligas metálicas.



#### IMPORTÂNCIA SÓCIO -ECONÔMICA

Sendo a corrosão um processo destrutivo e presente em boa parte dos setores das atividades humanas, assume importância social e econômica para todos os cidadãos, desde um médico quando tem que escolher o material para confecção de implantes ortopédicos ou mesmo de material de uso cirúrgico, até uma senhora, dona de casa, que tem que conviver com eletrodomésticos que apresentam falhas de funcionamento ou de estética, pelo fato desses produtos não atenderem a requisitos mínimos de proteção contra corrosão.

##### Importância Social

A **importância social** pode ser discutida com relação a três aspectos: segurança, saúde e desenvolvimento tecnológico.

O **aspecto segurança** está presente quando se tem que manipular, estocar ou transportar produtos perigosos ou extremamente agressivos à saúde humana, e qualquer falha na escolha de materiais resistentes à corrosão, projeto ou construção de peças e componentes de equipamentos, nesses sistemas, pode resultar em acidentes graves

colocando em risco muitas vidas humanas. O mesmo pode ocorrer quando da falha imprevisível de partes críticas de: equipamentos industriais como vasos pressurizados e caldeiras; meios de transporte, como automóveis, aviões e navios, e estruturas de edifícios, viadutos e pontes.

Com relação ao **aspecto saúde**, podem-se salientar os possíveis problemas advindos da contaminação com íons metálicos de alimentos acondicionados em embalagens metálicas, como resultado da corrosão destas. É preciso lembrar-se da possibilidade de contaminação da água potável de abastecimento, se materiais metálicos inadequados (construção de tubos ou revestimentos protetores) são usados nas tubulações de distribuição. São conhecidos alguns casos de saturnismo causados pelo emprego inadvertido de seções de tubulação de chumbo - muito comuns há alguns anos atrás, na construção de redes de esgotos e águas servidas - no reparo caseiro de trechos de tubulações da rede de água potável. O emprego de ligas não resistentes à corrosão em meio de soro fisiológico, pode causar a rejeição de peças utilizadas em implantes ortopédicos ou odontológicos e por isso esforços constantes são despendidos para o desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e biocompatíveis, destacando-se, nesse uso, na atualidade, as ligas de titânio.

Outro aspecto relevante com relação à importância social da corrosão é o **desenvolvimento tecnológico** que resulta da procura de ligas resistentes e processos de proteção eficientes como revestimentos metálicos, poliméricos, tintas, inibidores, etc..

Também não se podem desprezar os aspectos de **conservação de energia** e de **conservação de reservas minerais**, pois sempre que um metal corrói, se está jogando a energia que foi empregada na sua obtenção e, como o produto de corrosão não apresenta viabilidade prática ou econômica de ser reciclado, também se contribui para a exaustão das reservas minerais. Um estudo, já antigo, revelou que se produz 40% a mais de metais para repor as perdas por corrosão e, que desse montante, 65% é recuperado pela reciclagem da sucata e 35% é efetivamente perdido na forma de produto de corrosão, de onde o metal é irrecuperável.

### **Importância Econômica**

Fica mais fácil compreender a importância econômica da corrosão quando se faz o exercício de imaginar a situação hipotética da não existência do fenômeno de corrosão. Assim, pode-se imaginar que seriam poucos os metais e ligas desenvolvidas. Certamente alguns aços e cobre seriam suficientes para atender as necessidades de resistência mecânica e condutividade elétrica. Além disso, não se teria nenhuma grande indústria de tintas, de revestimentos metálicos ou de outro método de proteção qualquer. Uma indústria que não teria se desenvolvido, de forma alguma, seria a indústria aeronáutica, pois dependeu, principalmente, do desenvolvimento de ligas resistentes à corrosão em elevadas temperaturas. A indústria de produção de energia por via nuclear e a indústria de transporte de líquidos e gases por dutos de longa distância também devem seu desenvolvimento aos avanços criados no setor de prevenção contra corrosão. Sabendo-se o quanto essas indústrias representam na geração de riquezas, em nível mundial, pode-se afirmar que, na ausência de corrosão, a economia mundial seria de outro porte.

Alguns países fizeram levantamentos sobre quanto representavam os custos advindos de corrosão sobre as suas economias. O levantamento feito pelos EUA, em 1975, pelo NBS (National Bureau of Standards) chegou à cifra de 4,2% do PIB, contra os 3,5% a que se chegou na Inglaterra, no famoso relatório Hoar. No Brasil, ainda não se conduziu nenhum estudo dessa natureza, e aqui, adota-se a cifra de 3,5% do PIB, como

a estimativa desses custos. Em 1982, esses custos representavam 126 bilhões de dólares para os norte-americanos.

É importante ressaltar que esses custos não seriam muito diminuídos se medidas acertadas fossem sempre tomadas na proteção contra corrosão, pois eles englobam os chamados **custos diretos corretivos** (aqueles decorrentes de reparos de falhas e substituição de componentes); os **custos diretos preventivos** (os decorrentes da aplicação de métodos de prevenção contra corrosão ou do superdimensionamento) e os **custos indiretos** (provenientes de perda de produto valioso, lucros cessantes em função de paradas na produção e contaminação de produtos, etc.).

## CLASSIFICAÇÃO DA CORROSÃO

Há várias formas de se classificar a corrosão e elas variam de autor para autor. Numa tentativa de mostrar as formas mais comumente adotadas, tem-se:

- **quanto ao mecanismo de interação:** corrosão química  
corrosão eletroquímica
- **quanto à forma de ataque:** corrosão uniforme ou generalizada  
corrosão localizada
- **quanto à presença de água:** corrosão a úmido  
corrosão a seco
- **quanto à temperatura:** corrosão a baixas temperaturas  
corrosão a elevadas temperaturas (>200°C)

Dentre essas formas de classificação a mais simples e que ajuda na identificação e diagnóstico do tipo de falha ocorrido é *quanto à forma de ataque*. Essa classificação se baseia no exame visual do componente corroído a olho desarmado ou com o auxílio de uma lupa.

### Corrosão generalizada

É o ataque uniforme onde a superfície corrói em toda a sua extensão, sem áreas preferenciais de ataque. Pode ser expressa em termos de perda de massa por unidade de área exposta do metal e por unidade de tempo, como: miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd) ou qualquer outra unidade do Sistema Internacional de Unidades. Em termos práticos, quando se quer dimensionar a parede de um tanque ou a espessura de parede de uma tubulação, a expressão da velocidade de corrosão do metal em termos de perda de massa não ajuda muito e, por isso é comum se transformarem essas velocidades de corrosão, calculadas ou medidas em termos de perda de massa, em outras que indiquem penetração ou **perda de espessura por unidade de tempo**, podendo-se utilizar tal velocidade para prever a vida útil de um equipamento ou dimensionar um novo equipamento para uma dada vida útil desejada. Para tanto, basta dividir a velocidade de corrosão expressa em termos de massa pela massa específica do metal, utilizando unidades coerentes. Assim:

$$\text{perda de espessura [L/\theta]} = \frac{\text{perda de massa [M/L}^2\cdot\theta\text{]}}{\text{massa específica[M/L}^3\text{]}}$$

A perda de espessura pode ser expressa em unidades do sistema inglês, comumente encontradas nos manuais de corrosão, em **ipy** (polegadas por ano); **mpy** (milésimos de polegada por ano); **mmpy** (milímetros por ano) ou em unidades do Sistema Internacional de Unidades como submúltiplos do metro tal como **μm/ano** (micrometros por ano).

### Corrosão localizada

É o ataque que se estabelece em áreas preferenciais ou pontos discretos. As formas localizadas de ataque são as mais prejudiciais aos equipamentos pois, embora se tenha menor perda de massa, elas podem levar à perfurações profundas ou mesmo à fratura do metal, comprometendo o desempenho do equipamento, bem como a segurança dos operadores.

A caracterização da forma de ataque auxilia no esclarecimento da causa e do mecanismo de corrosão bem como na aplicação de medidas de prevenção e proteção.

### Terminologia Utilizada na Identificação dos Tipos de Corrosão

Quando se deseja identificar o tipo de corrosão que deu origem a uma falha, depara-se com inúmeras formas de dar nome ao tipo de corrosão ou falha. Em alguns casos o nome dado à corrosão está associado ao tipo de ataque, ao meio corrosivo, à causa do ataque, aos fatores mecânicos associados à falha e até aos produtos de corrosão. A Tabela 1 traz alguns exemplos de termos empregados.

Tabela 1 - Terminologia usada para identificar os tipos de corrosão em função de diversos fatores

| TIPO DE ATAQUE | MEIO AGRESSIVO      | CAUSA DO ATAQUE                 | FATORES MECÂNICOS | PRODUTOS DE CORROSÃO |
|----------------|---------------------|---------------------------------|-------------------|----------------------|
| uniforme       | úmida               | pilha de concentração           | sob tensão        | escurecimento        |
| pite           | seca                | par bimetálico                  | sob fadiga        | enferrujamento       |
| intergranular  | atmosférica         | célula ativo-passiva            | cavitação         | carepa               |
| seletiva       | por imersão         | por corrente de fuga            | erosão            |                      |
| transgranular  | em solo             | impingimento                    | atrito            |                      |
| catastrófica   | em água do mar      | fragilização por H <sub>2</sub> |                   |                      |
| esfoliação     | sais fundidos       | fragilização cáustica           |                   |                      |
| filiforme      | microbiológica      |                                 |                   |                      |
|                | em alta temperatura |                                 |                   |                      |
|                | por metal líquido   |                                 |                   |                      |



## Principais Tipos de Corrosão

Os casos mais frequentes de corrosão e responsáveis por boa parcela das perdas econômicas e número de falhas em serviço são listados abaixo:

Corrosão atmosférica

**Corrosão galvânica**

**Corrosão por pite**

Corrosão por aeração diferencial

Corrosão intergranular

Corrosão eletrolítica ou por corrente de fuga

Corrosão seletiva

Corrosão associada a solicitações mecânicas

    corrosão sob tensão fraturante

    corrosão sob fadiga

    corrosão-erosão

    cavitação

    corrosão por atrito oscilante

    fragilização por metal líquido

    fragilização por hidrogênio

    fratura por álcalis

Corrosão microbiológica

Corrosão ou oxidação a temperaturas elevadas

Corrosão em armaduras de concreto.

## MECANISMOS DE CORROSÃO

A corrosão metálica pode ocorrer segundo um dos mecanismos seguintes: 1) mecanismo químico; 2) mecanismo físico ou reação metalúrgica e 3) mecanismo eletroquímico.

Antes de tratar e exemplificar cada um dos tipos de mecanismo é preciso fazer a diferenciação entre uma **reação puramente química** e uma **reação eletroquímica**. Assim, de uma forma bem simplificada,, pode-se afirmar que a diferença básica está no fato de que uma **reação química** só ocorrer quando há **grande proximidade das espécies reagentes**, podendo haver recobrimento de orbitais atômicos, no caso de formação de ligação covalente, ou atração eletrostática, quando ocorre ligação entre íons (ligação iônica) ou interações mais brandas entre moléculas (polares ou não) e/ou íons (ligação de van der Waals), cabendo lembrar, aqui, que a ligação metálica é, em natureza, muito semelhante à ligação covalente, sendo que os elétrons mais externos, envolvidos na ligação, estão disponíveis para todo o conjunto de átomos ligados, como se formassem uma “molécula gigante” constituída de átomos iguais, ao passo que, numa **reação eletroquímica**, as reações redox ocorrem em interfases (superfície de eletrodos) que podem estar mais ou menos distantes entre si, e isso é possível, desde que as superfícies eletródicas possuam a propriedade de condução eletrônica, podendo se estabelecer um fluxo de elétrons entre essas interfases separadas, fisicamente, entre si, e que estejam em contato com eletrólitos para que se feche o circuito de condução, nesse caso uma condução iônica.

### Mecanismo químico

A corrosão metálica envolvendo interação química entre metal e meio agressivo, está restrita a alguns casos específicos, não representando grandes perdas econômicas, pelo número restrito de casos de falha que ocorrem.

### Interação metal/gás

Os casos práticos envolvendo sistemas de interação metal/gás, são os *processos de oxidação* sobre metais com a superfície limpa que na interação com o ar formam uma camada de adsorção química de oxigênio via sítios ativos disponíveis na superfície do metal. O espessamento posterior dessa camada pode ocorrer por mecanismo eletroquímico. A *formação de espécie química estável e volátil*, como no caso da interação de níquel com monóxido de carbono à temperatura acima de 200°C e que gera o composto estável  $\text{Ni(CO)}_4$ , volátil, também é exemplo de interação puramente química que leva à destruição do níquel nessas condições.

### Interação metal/líquido não aquoso

A dissolução de metais em soluções não aquosas, como na conhecida reação de Grignard, onde se tem a interação de magnésio com um haleto de alquila formando um intermediário, útil na síntese de alcenos, é mais um exemplo de reação química.

### Mecanismo físico ou reação metalúrgica

Esse mecanismo é proposto, por alguns autores, na interação envolvendo **metais no estado sólido com metais no estado líquido**, ocorrendo a dissolução ou fratura do material atacado. Nesses casos pode haver uma dissolução simples, dissolução preferencial, formação de ligas ou compostos intermetálicos, ou, ainda, penetração intergranular. Ex.: dissolução de níquel em mercúrio (amálgama) e ataque de aço carbono por zinco em estado de fusão, nos tanques de zincagem por imersão a quente.

### Mecanismo eletroquímico

É, sem dúvida, o mecanismo presente em mais de 95% das falhas por corrosão em materiais metálicos, e, portanto, merece atenção redobrada para que seja muito bem entendido.

Esse mecanismo se caracteriza pela formação de uma pilha de corrosão (célula eletroquímica espontânea) e para tal é preciso que se verifiquem os quatro requisitos básicos para formação de uma pilha:

- Processo anódico: - oxidação do metal com formação de seus íons nos locais da superfície do metal com característica de potencial mais ativo ou anódico (menos nobre), com valor mais negativo. Esse processo ocorre nas chamadas *regiões anódicas da superfície do metal*.

- Processo catódico: - redução de uma espécie oxidante, presente no meio, nos locais da superfície do metal com característica de potencial menos ativo ou catódico (mais nobre), com valor mais positivo. Esse processo ocorre nas chamadas *regiões catódicas da superfície do metal*.

- Deslocamento de elétrons e íons:- transferência dos elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas pelo circuito metálico (condução pelo próprio metal) e uma difusão de ânions e cátions, na solução, em sentidos opostos.

Ver-se-á, mais adiante, que um metal corroendo num meio é como uma pilha curtocircuitada, onde os processos anódicos e catódicos são equivalentes, ou seja, ocorrem com a mesma velocidade, e envolvem a mesma quantidade de carga elétrica.

### Reações anódicas e catódicas

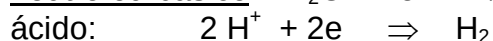
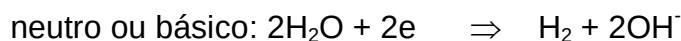
A **reação anódica** de interesse, num processo de corrosão, é a **oxidação** do próprio metal e caracteriza a corrosão ou desgaste deste. Ex.:  $M \Rightarrow M^{+n} + ne$

A região anódica é, assim, fonte de elétrons que são consumidos na área catódica.

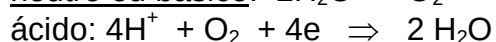
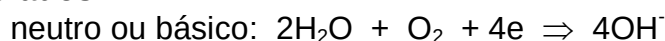
A reação ou **reações catódicas** envolvem a **redução** de espécies oxidantes presentes no meio corrosivo, consumindo os elétrons gerados anodicamente.

É muito importante o conhecimento das possíveis reações catódicas, pois se essas reações puderem ser minimizadas ou bloqueadas, o processo corrosivo também estará sendo minimizado ou bloqueado. Um metal não pode corroer(oxidar) se, no meio, não houver uma espécie que se reduza. As reações catódicas mais comumente encontradas são:

(a) **meios não aerados**:



(b) **meios aerados**:

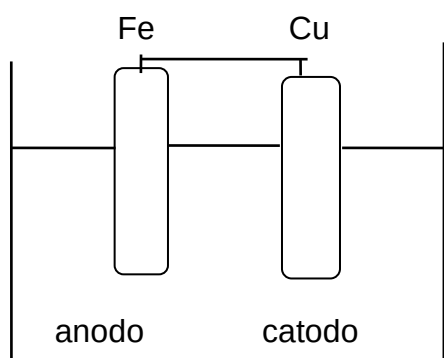


(c) **redução de íons metálicos oxidantes**:-  $M^{+n} + 1e \Rightarrow M^{+(n-1)}$

(d) **deposição de íon metálico mais nobre**:  $M^{+n} + ne \Rightarrow M$

### Influência da microestrutura do material metálico

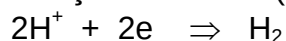
Se considerarmos a corrosão de uma chapa de aço em contato direto com uma chapa de cobre, em meio de água acidulada, fica fácil identificar as regiões anódica e catódica dessa pilha galvânica.



**Reação anódica (oxidação)**



**Reação catódica (redução)**

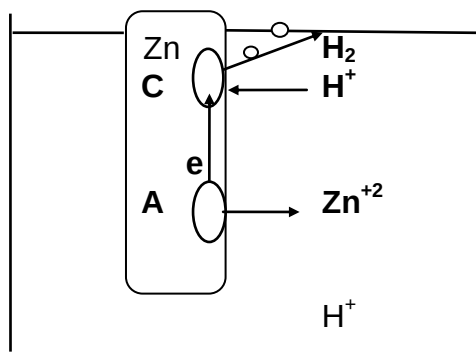


$$E^{\circ}_{Cu^{+2}/Cu} = 0,34V \text{ (catódico)}; \quad E^{\circ}_{Fe^{+2}/Fe} = -0,44V \text{ (anódico)}; \quad E^{\circ}_{2H^+/H_2} = 0,0V$$

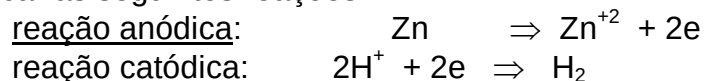
Com os valores dos potenciais-padrão de eletrodo, para o ferro e para o cobre e, conhecendo-se as concentrações dos íons  $Cu^{+2}$  e  $Fe^{+2}$  nessa água acidulada, basta aplicar a equação de Nernst para determinar o potencial de equilíbrio de cada eletrodo e identificar qual deles é o anodo e qual é o catodo. Neste caso, onde apenas se diz que o

meio é água acidulada, onde em princípio não há íons, devem-se considerar as concentrações de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  como sendo  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ .

Mas, ao se mergulhar **um só metal**, como uma chapa de zinco, em meio ácido, é preciso analisar melhor o nosso sistema.



O zinco irá se corroer, pois se a sua massa for monitorada, haverá constatação de que diminuirá com o passar do tempo de imersão e também será verificada a liberação de um gás sobre a sua superfície. O **mecanismo de corrosão do zinco é eletroquímico** e podem-se identificar as seguintes reações:



Então é preciso perguntar, por que aparecem regiões anódicas e catódicas na superfície de um único metal? Essas regiões aparecem em consequência da falta de homogeneidade na microestrutura dos metais. As causas mais frequentes para essa falta de homogeneidade são:

- deformação superficial
- composição variável (liga não homogênea)
- precipitados, segregações e inclusões
- gradientes de temperatura
- gradientes de concentração
- regiões mais ativas (contornos de grão e inclusões)
- regiões passivas ou nobres (regiões ou precipitados ricos no elemento mais nobre da liga).

Em vista dos metais apresentarem estrutura cristalina com ordem de longo alcance, e se apresentarem como material policristalino, constituído por pequenos cristais (grãos), durante o processo de resfriamento de um metal, a partir de sua temperatura de fusão, os cristalitos são nucleados em toda a massa metálica que resfria e crescem com a velocidade que o resfriamento permite, até que a temperatura de solidificação seja atingida e toda a massa tenha que passar para o estado sólido. Como em qualquer outro processo de cristalização, ocorre a formação de cristais típicos da estrutura do metal em questão, e os elementos estranhos à rede cristalina do metal são segregados nas superfícies externas dos cristais ou grãos. Assim, a massa sólida formada terá grãos que cresceram até onde os grãos vizinhos permitiram e a região fronteira entre grãos (contornos de grão) estará rica em impurezas, presentes na composição do metal. Esses contornos de grão, são, na realidade, as regiões mais ativas (o ponto fraco) da microestrutura dos metais e que os leva a corroer, mesmo os metais mais puros possuem esse tipo de região. Nesse sentido, os chamados **vidros metálicos**

são ligas que contém elementos formadores de vidro (boro e silício) em sua composição e, se resfriados em altíssimas velocidades, da ordem de  $10^{13} \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ , resultam ligas com propriedades metálicas (excelente condutividade elétrica, brilho característico e ausência de histerese durante ciclos de magnetização) e ausência de cristais (grãos) na estrutura (material não cristalino) e, portanto, ausência de contornos de grão, o que aumenta sensivelmente a resistência à corrosão desses materiais.

Considerando a corrosão do zinco, em meio de água acidulada, tem-se a seguinte reação global de corrosão:  $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ .

Na prática, não se pode separar e identificar as meias-reações que ocorrem sobre a peça de zinco, ou seja, sobre a superfície do zinco existirão várias regiões ativas (micro anodos), distribuídas aleatoriamente, e várias regiões catódicas (micro catodos).

Mas, é possível separar, numa montagem hipotética de laboratório, os eletrodos dessa pilha de corrosão, formada de um eletrodo de  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  e um eletrodo  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ . O arranjo é mostrado abaixo.

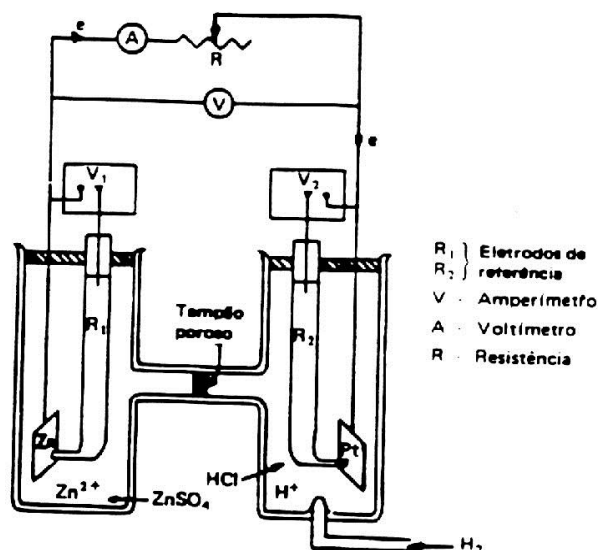


Figura 1 - Esquema mostrando a montagem hipotética da pilha que representa o caso real de corrosão de zinco em meio ácido (Ramanathan, 1988).

A velocidade de transferência de cargas (corrente) pode ser controlada com uma resistência e um cursor, no circuito, e os potenciais dos dois eletrodos podem ser medidos individualmente, utilizando dois eletrodos de referência.

Para melhor se entender essa pilha de corrosão, é interessante traçar as curvas Potencial-Corrente para cada um dos eletrodos, que mostrarão o comportamento cinético de cada eletrodo, a partir da situação de equilíbrio.

### Considerem-se as seguintes situações:

I) A resistência  $R$ , colocada no circuito, é elevada, não permitindo o fluxo de elétrons, passagem de corrente líquida entre os eletrodos. Tem-se:

$R \rightarrow \infty$ ;  $I = 0$  (eletrodos no equilíbrio)

$$V_1 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76\text{V}$$

$$V_2 = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0,0\text{V}$$

$$V = \text{fem}_{\text{pilha}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{anodo}} = 0,0 - (-0,76) = +0,76\text{V} \Rightarrow \text{fem} > 0, \text{ processo}$$

## espontâneo

Essa situação é caracterizada pelos pontos marcados com X na figura 2.

II) A **resistência do circuito é diminuída**, permitindo a transferência de carga (passagem de corrente) entre os eletrodos à velocidade  $I^*$ . Assim, o eletrodo se afastará da condição de equilíbrio, tornando-se **polarizado**. A polarização do eletrodo decorre da lentidão com que os processos de transferência de carga ocorrem. Assim, a corrente  $I^*$  se estabelece em função da resistência total do circuito e o eletrodo de zinco (anodo) estará enviando um fluxo de elétrons (os elétrons livres do metal) através do condutor eletrônico que une os dois eletrodos, para o eletrodo de hidrogênio (catodo). Para que o eletrodo de zinco permaneça em equilíbrio é preciso que ele reponha esses elétrons, que enviou para o circuito, oxidando, na interface com a solução, um número tal de átomos de zinco que gere a carga elétrica equivalente à corrente que está circulando. Mas, se a cinética da reação de transferência é lenta, ele não conseguirá repor todos os elétrons que ele enviou para o circuito, e dessa forma haverá um déficit em elétrons (o metal assumirá uma carga mais positiva que aquela que tinha no equilíbrio), que se traduzirá na mudança de seu potencial, assumindo valores mais positivos que aquele valor

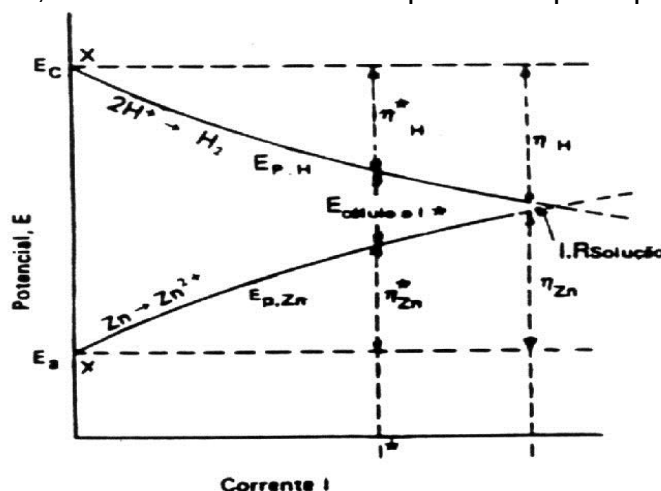


Figura 2 - Curvas de potencial-corrente para os eletrodos que constituem a pilha de corrosão do zinco.

característico da situação de equilíbrio do eletrodo. A variação de potencial do eletrodo entre a situação de equilíbrio e aquela onde há uma corrente líquida atravessando-o, dá-se o nome de **sobretensão**, que passa a ser a medida do **grau de polarização do eletrodo**. Se a **sobretensão é positiva**, o eletrodo está sendo **polarizado anodicamente**, ou seja, sobre ele estão ocorrendo, preferencialmente, as *reações de oxidação*. Se a **sobretensão é negativa**, o eletrodo está **polarizado catodicamente**, e sobre ele estão ocorrendo, preferencialmente, as *reações de redução*. No caso do eletrodo de hidrogênio, catodo da pilha de corrosão considerada, ele assumirá um potencial mais negativo que aquele seu de equilíbrio, porque não consegue escoar o fluxo de elétrons que chega até ele, vindo do anodo, reduzindo espécies do meio de maneira rápida, portanto, haverá um excesso de elétrons nesse eletrodo que acarretará na mudança de seu potencial, assumindo valor mais negativo que aquele do equilíbrio. Assim, na situação II os novos valores medidos na pilha montada serão:

$$R \neq 0 ; I = I^*$$

$$V_{1II} > V_{1I}$$

$$\begin{aligned} V_{2II} &< V_{2I} \\ V_I &< V_{II} \end{aligned}$$

III) Permite-se o **curtocircuitamento dos dois eletrodos**. Assim, a velocidade torna-se máxima nos dois eletrodos (I) e a diferença de potencial entre os dois eletrodos cai para um valor mínimo, que depende da resistividade do eletrólito. Os potenciais dos dois eletrodos não serão iguais porque o eletrólito sempre apresenta algum valor de resistência, de modo que sempre haverá uma queda ôhmica entre eles igual a  $R_{xl}$ .

Essa situação III simula o caso real de se ter zinco corroendo num meio ácido, e essa corrente máxima  $I$ , que pode ser alcançada pelo sistema é chamada de  $I_{corr}$ , corrente de corrosão. O potencial em que isso ocorre é chamado de potencial de corrosão do metal,  $E_{corr}$ .

Assim, toda a superfície do zinco apresentará um só valor de potencial, ou **equipotencial**, ou ainda **potencial misto** igual ao **potencial de corrosão**,  $E_{corr}$ , pois esse valor representará o valor a que todos os microcatodos e microanodos foram polarizados na situação de cortocircuitamento, como de fato se tem no metal, que é um material condutor eletrônico.

Para a situação III, os valores medidos na pilha montada seriam:

$$\begin{aligned} R &= 0; \quad I = I_{max} = I_{corr} \\ V_{1III} &= V_{2III} \\ V &\cong 0 \end{aligned}$$

### Potencial de Corrosão

Como foi visto acima, o **potencial de corrosão** também chamado de **potencial misto**, ou **equipotencial**, ou ainda de **potencial de circuito aberto** é o potencial correspondente ao ponto em que a reação catódica (redução) de uma espécie do meio tem praticamente a mesma velocidade da reação anódica do metal (oxidação). Esse potencial está afastado do potencial de equilíbrio do metal, pois este foi polarizado anodicamente, assumindo, portanto, um valor mais positivo que o valor do equilíbrio. Assim, o potencial de corrosão é chamado de **potencial de estado estacionário**, onde se tem a reação anódica de uma espécie (metal) e a reação catódica de uma outra espécie presente no meio (oxidante). Nessa situação de equivalência de processos anódico e catódico (ambos ocorrem com igual velocidade) o potencial não mais é o de equilíbrio, pois este exige velocidades iguais de reações anódicas e catódicas para uma só espécie, ex.:  $Zn \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2e$ .

### Corrente de Corrosão

É a corrente máxima que se estabelece no cortocircuitamento de todas regiões anódicas e catódicas do metal em contato com o eletrólito, e que representa a velocidade com que cada um dos processos, anódico e catódico, está ocorrendo, sendo, pois, a **medida da velocidade de oxidação ou corrosão** do metal. Nesse processo eletroquímico vale a Lei de Faraday e, portanto, pode-se determinar a  $I_{corr}$  a partir do levantamento de curvas de polarização ( $E \times I$ ), de ensaios de imersão com medida de perda de massa do metal, ou ainda da análise dos íons metálicos que passam para o meio agressivo.

## Verificação da possibilidade de ocorrência de corrosão

Sendo a corrosão metálica um processo eletroquímico, é possível verificar a possibilidade, do ponto de vista termodinâmico, de um certo metal corroer num meio, bastando para isso calcular a fem das possíveis pilhas de corrosão. Para tanto, calcula-se o potencial de equilíbrio para o anodo de interesse (oxidação do metal) utilizando a equação de Nernst e o potencial de equilíbrio para todas as possíveis reações catódicas, o que depende do meio agressivo considerado. Se a fem,  $E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$  for maior que zero ( $>0$ ) indicará que a corrosão poderá ocorrer, não se podendo prever a velocidade do processo, pois isso exigiria o conhecimento da cinética de cada uma das reações de eletrodo. Ex.: Dizer se é possível ocorrer a corrosão de cobre quando imerso numa solução 0,5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , desaeurada.

### Reação anódica de interesse: oxidação de cobre

Determinação do potencial de equilíbrio de cobre nesse meio:

Aplicando a equação de Nernst:



$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Cu}}} \right)$$

$a_{\text{Cu}} = 1$  (metal puro)  
 $R = 8,31 \text{ J}$   
 $T = 298 \text{ K}$   
 $n = 2$   
 $F = 96500 \text{ C}$   
 $E^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}} = 0,337 \text{ V}$   
 **$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,17 \text{ V}$**

Reação catódica de interesse: se o meio é ácido, a possível reação catódica seria a redução do íon  $\text{H}^+$  segundo a reação de equilíbrio do eletrodo:

$$2 \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$$

Determinação do potencial de equilíbrio para essa reação catódica:

Aplicando a eq. de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}}$$

onde  $a_{\text{H}_2} \cong [\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}$   
 $a_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$   
 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$   
 $E = -0.059 \text{ pH}$   
 **$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0 \text{ V}$**

A fem da pilha de corrosão é dada por :  $\text{fem} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$ .

$E = 0,0 - 0,17 = -0,17 \text{ V} \Rightarrow \text{fem} < 0$ , portanto o processo não é espontâneo e, **portanto não ocorrerá corrosão**. É necessário considerar a existência de outro oxidante no meio.

Caso a **fem seja positiva**, haverá a possibilidade do metal corroer, mas não se sabe com que velocidade, pois não estamos levando em conta parâmetros cinéticos. Desta forma, nestes casos, deve-se dizer que **o metal poderá corroer**.



## MEDIDA DA VELOCIDADE DE CORROSÃO

### A partir de ensaios de perda de massa

A forma mais simples e direta de se determinar a velocidade de corrosão generalizada ou uniforme é pela medida da variação de massa de um corpo-de-prova metálico imerso no meio corrosivo, conhecendo-se a área exposta do metal ao meio agressivo e o tempo de imersão ou exposição do mesmo, pode-se calcular a velocidade de corrosão pela seguinte expressão:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{A \times \Theta}$$

onde:

$\Delta m$  = perda de massa do corpo-de-prova

$A$  = área exposta ao meio

$\Theta$  = tempo de imersão

Essa velocidade de corrosão em termos de perda de massa pode ser expressa em termos de perda de espessura com o tempo para que se possa prever a vida útil de um equipamento ou estrutura. Como já visto anteriormente, no item sobre corrosão generalizada, para se fazer essa transformação basta dividir a velocidade de corrosão em termos de perda de massa por unidade de área e por unidade de tempo pela massa específica do metal dada em massa por unidade de volume. Assim, por uma análise dimensional, tem-se:

$$\frac{\frac{M}{L^3} \times \frac{L^3}{M}}{L^2 \cdot \Theta} = \frac{L}{\Theta}$$

$\downarrow$                        $\downarrow$                        $\swarrow$   
 $V_{corr}$      $1/\rho$                       perda de espessura

Para fins de comparação dos resultados de várias técnicas, para se expressar a velocidade de corrosão é interessante utilizar a densidade de corrente de corrosão,  $i_{corr}$ . O valor de  $i_{corr}$  pode ser determinado pelo emprego de técnicas eletroquímicas (levantamento de curvas de polarização) ou a partir de dados de perda de massa ou mesmo de análise do íon metálico em solução, ou ainda medida do volume de hidrogênio desprendido( quando for o caso). Nos três últimos casos, para se chegar a  $i_{corr}$  é preciso aplicar a lei de Faraday como segue:

$$\begin{array}{ccc} 1F & \longrightarrow & 1 \text{ Eq}_g \\ I \times t & \longrightarrow & \Delta m \end{array}$$

$$\Delta m = \frac{I \times t \times E_q}{F} \Rightarrow I = \frac{\Delta m \times F}{\Theta \times E_q}$$

$$\frac{I}{A} = \frac{\Delta m \times F}{A \times \Theta \times E_q}$$

$$i_{corr} = v_{corr} \frac{96500}{E_q}$$

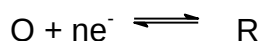
## Determinação de $i_{\text{corr}}$

Em vista do fato de, na situação de corrosão, a corrente líquida que atravessa o eletrodo ser nula, não há possibilidade de se medir a densidade de corrente de corrosão, pois os amperímetros só conseguem medir correntes líquidas. Desta forma, o parâmetro densidade de corrente de corrosão só pode ser determinado gráfica ou analiticamente, por meio de equações que representem a cinética dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo.

Um detalhamento da cinética de processos de eletrodo foge aos objetivos deste curso, analisaremos, apenas, o caso mais simples.

Vamos, em primeiro lugar, considerar que estamos empregando uma técnica estacionária. Por exemplo: vamos aplicar um potencial constante à interfase e aguardar o tempo suficiente para que a resposta, na forma de densidade de corrente seja também constante, isto é, não mais dependa do tempo.

Vamos admitir a reação genérica:



onde: as espécies O e R são reagentes (espécie oxidada) e produto (espécie reduzida), respectivamente.

A equação que representa a cinética da reação de eletrodo é a equação de Butler - Volmer, que relaciona a densidade de corrente  $i$  com a sobretensão  $\eta$  aplicada ao eletrodo:

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\}$$

onde:

$i_o$  é a densidade de corrente de troca, definida anteriormente, que depende da natureza da reação, da natureza do metal, da concentração das espécies eletroativas e da temperatura.

$\alpha$  é chamado fator de simetria e define a posição do plano do complexo ativado em relação aos planos do metal e da solução dentro da dupla camada elétrica.

Na equação acima a 1a. parcela representa a densidade de corrente catódica,  $i_c$  e a 2a. parcela representa a densidade de corrente anódica,  $i_a$ .

Em processos de corrosão, a referida equação pode ser útil principalmente quando analisada e simplificada como fez **Tafel** para **sobretensões elevadas**, isto é, para ( $\eta \gg RT/\alpha n F > 30\text{mV}$ ). Neste caso uma das exponenciais se torna muito importante e a outra é desprezível. As equações simplificadas passam a ser:

$$i = i_o \exp\left(\frac{-n\alpha F \eta}{RT}\right) \text{ para elevadas sobretensões catódicas}$$

$$i = i_o \exp\left[\frac{n(1-\alpha) F \eta}{RT}\right] \text{ para elevadas sobretensões anódicas}$$

As equações acima podem ser representadas na forma logarítmica e corresponderão às **equações empíricas de Tafel**.

$$\eta_c = b_c \log i/i_0 \quad \text{processo catódico} \quad b_c < 0$$

$$\eta_a = b_a \log i/i_0 \quad \text{processo anódico} \quad b_a > 0$$

### Retas de Tafel para processo anódico e catódico

Como será visto, em processos de corrosão as reações catódica e anódica são diferentes em sua natureza e a análise das retas de Tafel será útil na elucidação dos parâmetros cinéticos das reações de redução do oxidante e de oxidação do metal, bem como na determinação da corrente de corrosão. Assim, para o processo anódico de dissolução do metal pode-se escrever:

$$E_{corr} = Eeq_a + b_a \log \frac{i_{corr}}{i_{0,a}}$$

Para o **processo catódico de redução da espécie oxidante do meio**, tem-se:

$$E_{corr} = Eeq_c + b_c \log \frac{i_{corr}}{i_{0,c}}$$

Na situação de corrosão, as equações acima podem ser igualadas, pois o  $E_{corr}$  e o  $i_{corr}$  são o ponto de encontro das retas catódica e anódica. Conhecendo-se os valores de  $i_{0,c}$  e  $i_{0,a}$ , pode-se determinar a  $i_{corr}$  e o  $E_{corr}$ , analiticamente, ou graficamente, como se mostra na Figura 3.

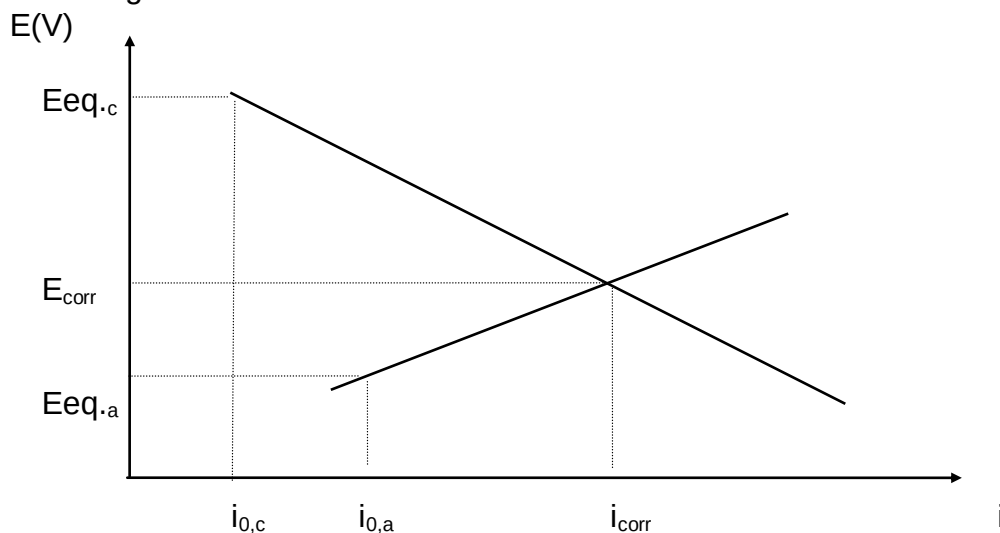


Figura 3 – Esquema de curvas de polarização indicando a densidade de corrente de corrosão,  $i_{corr}$  e o potencial de corrosão,  $E_{corr}$

## FENÔMENO DE PASSIVAÇÃO

### Introdução

Um metal ao se corroer pode seguir uma das seguintes reações:

a) dissolução do metal gerando cátions hidratados, em solução. No equilíbrio, tem-se:

$$Me \rightleftharpoons Me^{+n} + ne^{-}$$

$$E_{eq} = E^0_{Me^{+n}/Me} + \frac{0,059}{n} \cdot \log a_{Me^{+n}}$$

b) dissolução do metal gerando produtos de corrosão pouco solúveis, como óxidos, por exemplo. No equilíbrio, tem-se:

$$Me + yH_2O \rightleftharpoons Me_xO_y + 2yH^{+} + 2ye^{-}$$

$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} - \frac{0,059}{2y} \cdot \log \frac{(a_{Me})^x \cdot (a_{H_2O})^{2y}}{(a_{H^{+}})^{2y} \cdot (a_{Me_xO_y})}$$

$a(Me_xO_y) = a(Me) = a(H_2O) = 1$  e portanto:

$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} + 2y \cdot \frac{0,059}{2y} \cdot \log a_{H^{+}}$$

$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} - 0,059 \cdot \log a_{H^{+}}$$

Assim, se o produto de corrosão for pouco solúvel, aderente e permanecer na superfície do metal, irá retardar o processo corrosivo de dissolução do metal e este será dito “passivado”.

A verificação do fenômeno de passivação é atribuída a vários cientistas, entre eles destacamos Lomonosov em 1738, Schonbeim em 1836 e Faraday em 1840. Esses três reportaram a passivação do ferro em ácido nítrico concentrado, de forma natural, ou seja, a passivação química. Mais tarde, com possibilidade do levantamento de curvas de polarização anódica potencioestática, constatou-se que o fenômeno também se verificava em condições extremamente impostas.

O fenômeno de passivação é de vital importância no estudo da corrosão, e o engenheiro corrosionista deve sempre procurar situações (meios e metais) em que o fenômeno possa ocorrer, para manter, assim, o metal livre da corrosão.

A importância da passivação pode ser ainda verificada no comportamento previsto pela escala de nobreza termodinâmica para os metais e a mudança que ocorre em decorrência da passivação, numa chamada escala de nobreza prática (vide Tabela 2).

### Definições para o Estado Passivo

a) um metal ativo, na série eletroquímica, ou liga composta de tal metal, é considerado passivo quando seu comportamento eletroquímico torna-o apreciavelmente menos ativo (mais nobre). Ex.: Cr, Ni, Mo, Ti, Zr, aços inoxidáveis, ligas de cobre e Al, ao ar.

b) um metal é considerado passivo se resiste à corrosão num meio onde a passagem do estado metálico para os produtos de corrosão é termodinamicamente favorável ( $\Delta G < 0$ ). Ex.: Pb em  $H_2SO_4$ , Mg em água e aço em concreto ou argamassa.

### Características Desejáveis da Película Passivadora

a) Espessura: a espessura mínima, para garantir uma eficiente passivação, varia muito de metal para metal. Ex.: no caso do metal ser Au, Pt, Ni ou Fe, uma monocamada de óxido é suficiente para a passivação em solução alcalina. No caso de Cu e Ag, são necessárias quatro camadas de óxido em solução alcalina. Em Pb, há uma camada visível de passivação em solução de ácido sulfúrico.

b) Alta Compaticidade: é necessária para que a película funcione como barreira física entre metal e meio. Aliada a essa propriedade tem-se uma baixa porosidade, que impede o ataque do meio ao metal.

c) Elevada Aderência: é propriedade fundamental para a proteção ocorrer, pois aumenta o tempo de proteção ao metal.

d) Baixa Condutividade Iônica: impedindo a chegada de espécies agressivas até o metal e contribuindo para a polarização por resistência no sistema, tendo-se assim, menores valores de corrente de passivação ( $i_p$ ).

e) Elevada Condutividade Eletrônica: poderá permitir que o metal funcione como eletrodo inerte, em elevados potenciais positivos, de modo a favorecer processos como o desprendimento de  $O_2$  ou  $Cl_2$ , retardando uma transpassividade, ou destruição da camada em potenciais altamente anódicos (oxidantes).

f) Baixa Solubilidade: garantindo a ação de barreira física protetora da camada de passivação. Ex.: Pb se apassiva em  $H_2SO_4$  20% e se corrói em  $H_2SO_4$  70% pois o  $PbSO_4$  se dissolve neste meio.

g) Estabilidade Termodinâmica: deve apresentar numa larga faixa de potencial, garantindo uma maior região de passividade para o metal.

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

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

Metals não-nobres      Metals nobres

A      B

Nobreza Termodinâmica      Nobreza Prática

Imunidade      Imunidade e Passivação

Na tabela 2 algumas alterações significativas podem ser destacadas para o Ti, Al, Sn e Zr.

### Características Desejáveis da Película Passivadora

a) Espessura: a espessura mínima, para garantir uma eficiente passivação, varia muito de metal para metal. Ex.: no caso do metal ser Au, Pt, Ni ou Fe, uma monocamada de óxido é suficiente para a passivação em solução alcalina. No caso de Cu e Ag, são necessárias quatro camadas de óxido em solução alcalina. Em Pb, há uma camada visível de passivação em solução de ácido sulfúrico.

b) Alta Compaticidade: é necessária para que a película funcione como barreira física entre metal e meio. Aliada a essa propriedade tem-se uma baixa porosidade, que impede o ataque do meio ao metal.

c) Elevada Aderência: é propriedade fundamental para a proteção ocorrer, pois aumenta o tempo de proteção ao metal.

d) Baixa Condutividade Iônica: impedindo a chegada de espécies agressivas até o metal e contribuindo para a polarização por resistência no sistema, tendo-se assim, menores valores de corrente de passivação ( $i_p$ ).

e) Elevada Condutividade Eletrônica: poderá permitir que o metal funcione como eletrodo inerte, em elevados potenciais positivos, de modo a favorecer processos como o desprendimento de  $O_2$  ou  $Cl_2$ , retardando uma transpassividade, ou destruição da camada em potenciais altamente anódicos (oxidantes).

f) Baixa Solubilidade: garantindo a ação de barreira física protetora da camada de passivação. Ex.: Pb se apassiva em  $H_2SO_4$  20% e se corrói em  $H_2SO_4$  70% pois o  $PbSO_4$  se dissolve neste meio.

g) Estabilidade Termodinâmica: deve apresentar numa larga faixa de potencial, garantindo uma maior região de passividade para o metal.

### Curvas de Polarização Anódica Mostrando Passivação

A passivação pode ocorrer por reação espontânea como a imersão de Fe em ácido nítrico concentrado (passivação química natural), ou por imposição de potenciais mais nobres ao metal, fazendo-o funcionar como ânodo (passivação por polarização anódica).

Ao se levantar a curva de polarização anódica para estes metais ou ligas passiváveis, obtém-se curva parecida com a Fig. 4.

A partir do potencial estacionário ou potencial de corrosão natural, nota-se que para valores crescentes de potencial, obtêm-se valores crescentes de corrente de dissolução até que se atinge um valor máximo de corrente de dissolução, chamada corrente crítica de passivação ( $i_{crítica}$ ).

A esta região de potenciais denomina-se região ativa, pois nela o metal corrói, agindo como ânodo solúvel. Depois de atingido o valor crítico de corrente de dissolução, verifica-se que para potenciais mais positivos há um decréscimo significativo na corrente de dissolução, até que se atinge um valor mínimo de corrente, denominada corrente passiva ou de passivação ( $i_p$ ). O potencial no qual se tem a corrente mínima de dissolução é chamado de potencial de passivação ou potencial de Flade. Vale notar que ao se levantar a curva no sentido catódico, o potencial de ativação do metal diferirá em  $\pm 30mV$  do potencial de passivação. Assim, se o metal passa do estado ativo para o estado passivo (varredura anódica) o potencial é chamado de potencial de passivação; se o metal passa do estado passivo para o ativo (varredura catódica), o potencial é chamado de potencial de ativação.

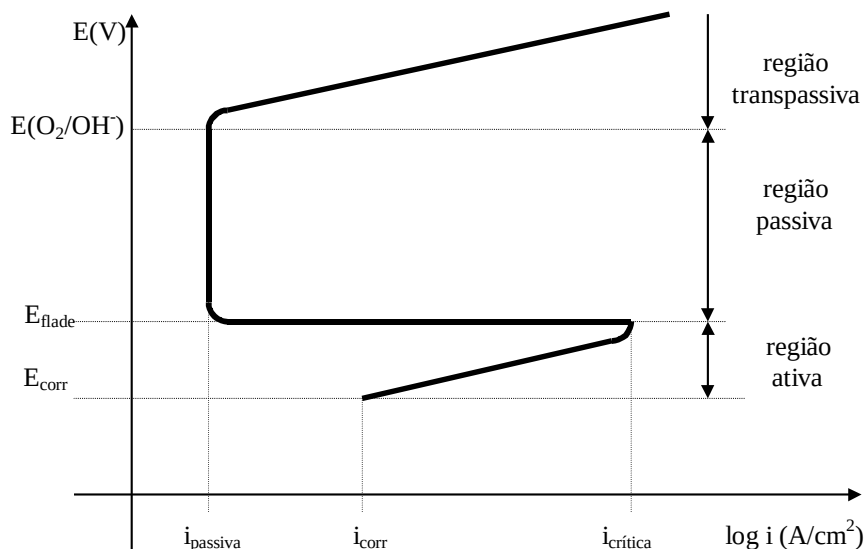


Figura 4 - Curva de Polarização Anódica

Para potenciais mais positivos que o potencial de passivação, verifica-se que a corrente passiva se mantém, praticamente constante, e essa região de potenciais é denominada de região passiva.

Nessa região de potenciais, a corrente se mantém constante a custa de um crescimento constante da camada passivadora. O campo elétrico é mantido constante, mesmo para aumentos de potencial, porque a película tem a sua espessura aumentada.

$$E = \frac{V}{d} = cte. \text{ e se } V \text{ aumenta, } d \text{ aumenta}$$

Para potenciais crescentes, no sentido positivo, se a película é boa condutora eletrônica, agirá como eletrodo inerte, havendo o desprendimento de  $O_2$  (eletrólise da água), caracterizando a chamada região transpassiva, com aumento da corrente, sem a corrosão do metal. Isso ocorre com os seguintes metais: Al, Ti, Zr e Nb (ver Figura 5)

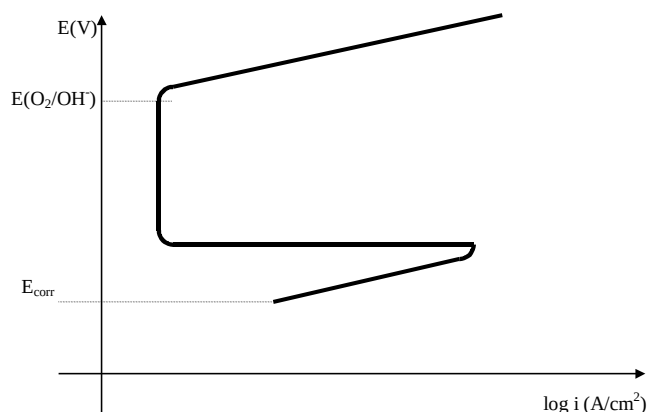


Figura 5 – Curva de polarização anódica para metais que agem como eletrodos inertes



Se a película não é tão boa condutora eletrônica, ou não é termodinamicamente estável em potenciais tão positivos, pode haver a destruição da película, até mesmo antes do desprendimento de  $O_2$ .

Há a decomposição eletroquímica da película e isso ocorre para: cromo em  $H_2SO_4$  e aço inoxidável em  $HNO_3$  ou  $H_2SO_4$  (Figura 6).

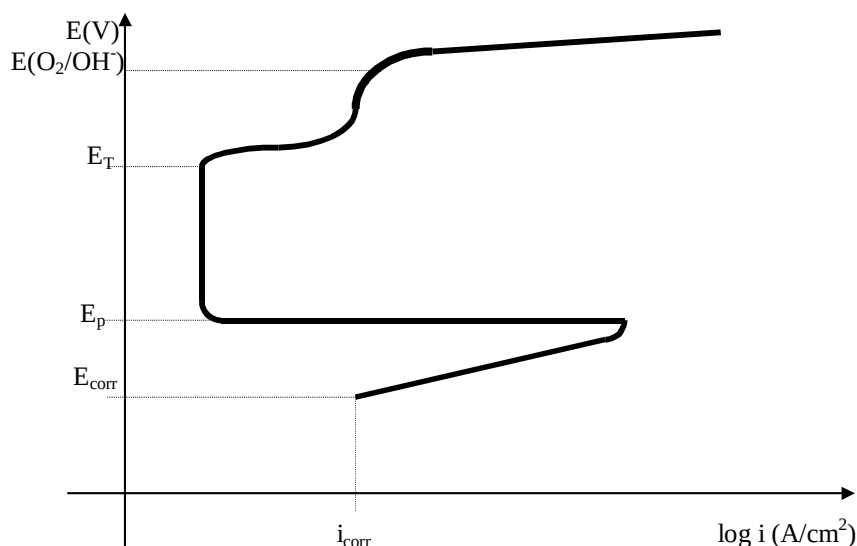


Figura 6 – Curva de polarização anódica de cromo em meios ácidos com destruição da camada passiva.

O potencial em que há transição passivo-ativa é chamado de potencial de transpassivação e a região de potenciais acima desse é chamada de região transpassiva.

### Mecanismos de Passivação

A passivação cria uma barreira física impedindo o contato do metal com o meio agressivo. Há várias teorias sobre a formação do filme passivo sobre os metais, mas as duas mais aceitas são as seguintes:

#### 1) Teoria da Formação de um Filme de Óxido ou Produto de Corrosão

Esse filme tem uma espessura de várias camadas moleculares (uma cela unitária) e é encarado como uma fase de óxidos (tridimensional). Quanto mais perfeita a estrutura do óxido e menor o número de trincas e defeitos dessa camada, melhores as qualidades do filme com relação à proteção oferecida. A validade dessa teoria é provada pelo fato de que para vários metais como o cobre, chumbo, prata e platina, os potenciais de passivação e de ativação estão próximos dos valores de potencial de eletrodo metal/óxido. Os dados de difração eletrônica e investigação óptica confirmam a existência de um filme na superfície do metal passivo.

#### 2) Teoria da Adsorção

O filme passivo é uma película monomolecular (bidimensional), quimicamente adsorvida, de oxigênio ou qualquer outra espécie passivante (inibidores). As espécies

passivadoras desalojam moléculas de água ou íons  $\text{OH}^-$  necessários para a dissolução anódica (solvatação), retardando o processo corrosivo.

### Influência do Poder Oxidante do Meio na Transição Ativo-Passiva

Quando se deseja que um metal apresente um potencial de corrosão mais positivo, naturalmente, é preciso imergí-lo num meio mais oxidante. Assim, quanto mais oxidante o meio, mais positivo será o potencial de corrosão. Dessa forma é útil o levantamento da curva de polarização anódica (pelo potenciostato) para um metal num determinado meio, pois dependendo do potencial de corrosão (natural) do metal no meio, poderemos saber se o referido metal estará passivado ou não.

Vamos analisar um caso prático como o da corrosão de aço inoxidável em três diferentes meios:

- (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sem  $\text{O}_2$  - pouco oxidante
- (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com pouco  $\text{O}_2$  - mais oxidante
- (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com muito  $\text{O}_2$  - muito oxidante

Podemos verificar na curva de polarização anódica do aço inoxidável, em ácido sulfúrico, Figura 7, que na situação (a) ele apresentará uma velocidade de corrosão ( $i_{\text{corr a}}$ ) pequena e um potencial de corrosão  $E_{\text{corr a}}$ ; na situação (b) apresentará um potencial de corrosão  $E_{\text{corr b}} > E_{\text{corr a}}$  e uma velocidade de corrosão  $i_{\text{corr b}} > i_{\text{corr a}}$ . Essa situação (b) é uma situação instável em que há duas possibilidades para  $E_{\text{corr b}}$ , e ele assumirá o menor valor, inferior ao potencial de Flade, corroendo com grande intensidade; a situação (c) mostra que o potencial de corrosão  $E_{\text{corr c}}$  já se situa acima do potencial de Flade para o metal em questão, na região passiva. Portanto, este não irá se corroer; a corrente de corrosão é a corrente de passivação, indicando que a película, nesse potencial, tem uma espessura característica e apresenta uma velocidade de dissolução igual à de formação da película, daí o  $i_p$  ser constante.

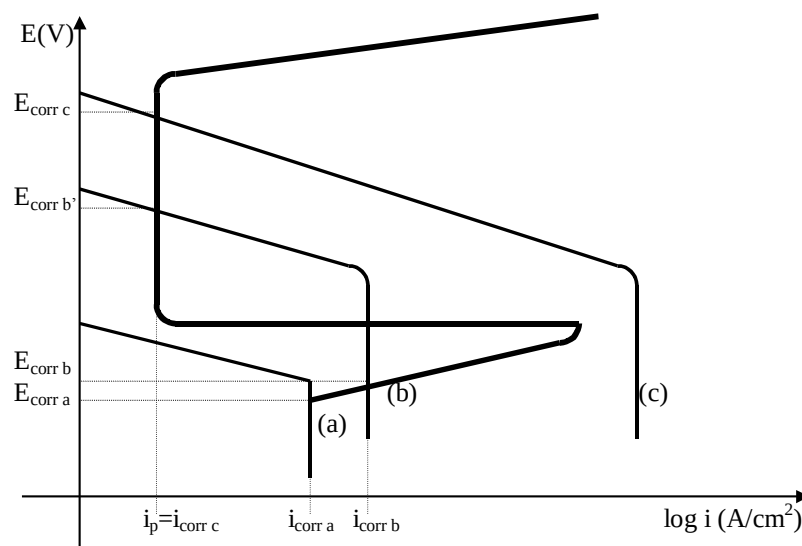


Figura 7 – Esquema de polarização anódica do metal passivável e da polarização catódica de espécie do meio que se reduz mostrando as diferentes situações de atividade e passividade.

## Outros Processos de Passivação

a) Uso de Inibidores de Corrosão: chamados inibidores anódicos, que são substâncias fortemente oxidantes como cromatos, nitritos e molibdatos que apassivam o metal a ser protegido, isto é, levam-no para valores de potenciais dentro da região passiva.

b) Anodização: promove o crescimento da película passiva naturalmente formada ao ar, através de imersão em soluções oxidantes e imprimindo um potencial anódico (bastante positivo) na peça, fazendo-a funcionar como ânodo, numa cuba eletrolítica. Ex.: anodização de Al e de aço inoxidável.

Os metais de transição apresentam elétrons  $d$  desemparelhados e por isso uma grande interação com moléculas de oxigênio, envolvendo grande energia de adsorção.

Se a energia de adsorção é inferior a 6 kcal/mol, a adsorção é física; se a energia de adsorção é superior a 6 kcal/mol a adsorção é química.

A tabela 3 abaixo apresenta os valores de potencial de Flade para alguns metais a  $pH=0$ .

Tabela 3- Potencial de Flade em  $pH=0$

| <b>Metal</b> | <b>Potencial de Flade</b> | <b>Observações</b>                                  |
|--------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|
| Au           | +1,36                     | $\approx Au/Au_2O_3$                                |
| Pt           | +0,87                     | = Pt/PtO                                            |
| Fe           | +0,58                     | 0,62V acima de<br>Fe/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Ag           | +0,40                     | = Ag/Ag <sub>2</sub> O                              |
| Ni           | +0,36                     | 0,24V acima de Ni/NiO                               |
| Cr           | -0,22                     | 0,54V acima de<br>Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Ti           | -0,24                     | 0,94V acima de Ti/TiO <sub>2</sub>                  |

Conclui-se, por essa tabela, que para Au, Pt e Ag, a teoria de formação de filme é aceita e para os demais, fica difícil explicá-la. A tabela 4 apresenta os valores de densidade de corrente crítica de passivação e potencial de Flade ou de passivação para ligas Fe-Cr para diferentes teores de cromo nas ligas, onde se verifica que o aumento de cromo leva a menores valores de  $i_{crit}$  e de Flade, o que representa a facilidade de ocorrência da passivação.

Tabela 4 - Valores de  $i_{\text{crítica}}$  para passivação e potencial de Flade para liga Fe-Cr

| <b>Composição<br/>% peso Cr</b> | <b><math>i_{\text{crít.}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}</math></b> | <b><math>E_{\text{flade}} \text{ (V, ENH)}</math></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                                                 |

## DIAGRAMAS DE POURBAIX

A aplicação da termodinâmica ao fenômeno de corrosão foi generalizada pelos diagramas de potencial-pH. Esses diagramas são chamados de Diagramas de Pourbaix, pois foi quem primeiro sugeriu o seu uso. Tais diagramas são constituídos a partir de cálculos baseados em equilíbrios eletroquímicos (quando a reação envolver transferência de elétrons) ou de dados de solubilidade para vários óxidos ou compostos do metal (para equilíbrio puramente químico).

Assim é possível delinear áreas em que o metal, o óxido do metal, ou seus íons são termodinamicamente estáveis.

São diagramas de fase isotérmica que representam o equilíbrio do metal-íon-óxido em função do pH e do potencial, em água destilada a 25°C.

No diagrama, de uma forma geral, são reconhecidas quatro regiões, a saber:

- 1) meios redutores e ácidos – baixos valores de potencial e de pH;
- 2) meios redutores e alcalinos – baixos valores de potencial e elevados de pH;
- 3) meios oxidantes e ácidos – elevados valores de potencial e baixos de pH;
- 4) meios oxidantes e alcalinos – elevados valores de potencial e altos valores de

pH

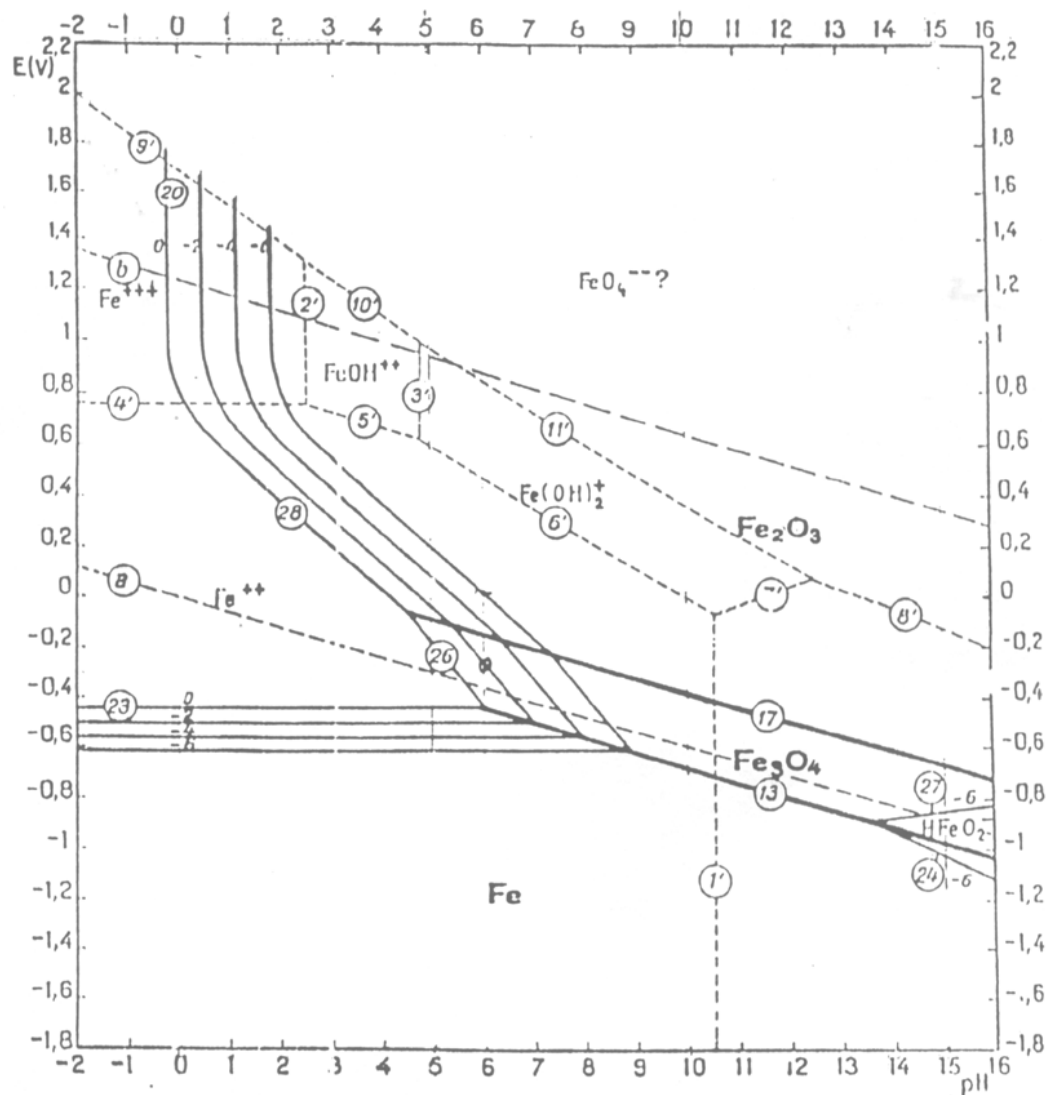
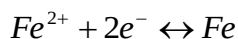


Figura 8 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C

Neste diagrama da Figura 8 considera-se como únicas substâncias sólidas o Fe, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . As linhas do diagrama representam o equilíbrio entre as entidades estáveis nas regiões delimitadas por essas linhas. As linhas horizontais representam o equilíbrio de reações não dependentes do pH e dependentes somente do potencial. São reações eletroquímicas envolvendo a transferência de elétrons. Para o diagrama ferro-água podemos mostrar o cálculo para se chegar na linha horizontal nº23. Essa linha representa o equilíbrio:



O potencial de equilíbrio é dado pela equação de Nernst:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{a_{\text{Fe}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

como  $a(\text{Fe})=1$ , então:

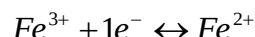
$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 + 0,0295 \cdot \log a_{\text{Fe}^{2+}} \text{ (V)}$$

Assim esse equilíbrio independe do pH e apenas do potencial que variará com diferentes  $a_{Fe^{2+}}$ . Para  $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}M$ :

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + 0,0295 \cdot (-6) = -0,440 - 0,177 = -0,617V$$

Assim o equilíbrio será representado por uma linha horizontal no valor de  $-0,617V$ . Para diferentes atividades em  $Fe^{2+}$ , se obterão outras linhas paralelas a essa. Para atividades crescentes, linhas paralelas em valores maiores de potencial.

A linha horizontal nº4' representa o equilíbrio:



O potencial de equilíbrio é dado por:

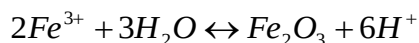
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

se  $a(Fe^{2+}) = a(Fe^{3+})$ , então  $\log 1 = 0$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,771V$$

As linhas verticais representam equilíbrios químicos independentes do potencial e dependentes do pH.

No diagrama para ferro-água, a linha vertical nº20 representa o equilíbrio químico abaixo:



Sua constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{(a_{H^{+}})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2} \cdot \frac{(a_{Fe_2O_3})}{(a_{H_2O})^3} \text{ e como } a(H_2O) = a(Fe_2O_3) = 1, \text{ então:}$$

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2}$$

$$e - \log a_{H^+} = pH$$

$$\log K = 6 \cdot \log a_{H^+} - 2 \cdot \log a_{Fe^{3+}}$$

$$1,43 = -6 \cdot pH - 2 \log a_{Fe^{3+}}$$

$$\text{fixando } [Fe^{3+}] = 10^{-6} M$$

$$pH = \frac{(-1,43 + 2 \cdot 6)}{6}$$

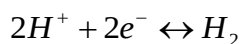
$$\boxed{pH = 1,76}$$

As linhas inclinadas representam equilíbrio eletroquímico dependentes de potencial e de pH.

Essa equação representa uma linha inclinada dependente do potencial, do pH e da atividade do  $Fe^{2+}$ .

As linhas inclinadas pontilhadas (a) e (b) estão presentes em todos os diagramas e representam a linha de desprendimento de hidrogênio (a) e a de desprendimento de oxigênio (b).

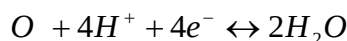
A linha (a) representa o equilíbrio:



$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{pH_2}{(a_{H^+})^2}$$

$$\boxed{E_{H^+/H_2} = 0,0 - 0,0295 \log pH_2 - 0,0590 pH}$$

A linha (b) representa o equilíbrio:



$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{0,059}{4} \log \frac{(a_{H_2O})^2}{pO_2 \cdot (a_{H^+})^4} = 1,228 + \frac{0,059}{4} \log pO_2 + \frac{4 \cdot 0,059}{4} \log a_{H^+}$$

$$\boxed{E_{O_2/H_2O} = 1,228 - 0,059 pH + 0,0147 \log pO_2}$$

A região entre as duas linhas pontilhadas (a) e (b) representa a região de estabilidade da água, onde ocorre a maioria dos casos, a menos que o metal esteja

imerso em solução mais oxidante que a água, seja ligado a um metal mais ou menos ativo ou seja polarizado artificialmente.

As regiões do diagrama em que uma entidade (metal, íon ou óxido) é estável são chamadas domínios de estabilidade e originam os chamados domínios de comportamento. O domínio de imunidade se localiza onde o metal é a entidade estável; domínio de corrosão, onde os íons são estáveis e o domínio de passivação, onde os óxidos ou hidróxidos são estáveis.

Os diagramas potencial-pH estão sujeitos as mesmas limitações que quaisquer cálculos termodinâmicos. Eles representam condições de equilíbrio e nunca devem ser usados para prever a cinética de uma reação. Servem, no entanto, como uma primeira fonte de informação sobre o comportamento de um metal em água a diferentes pH's e potenciais.

A presença de íons agressivos à películas protetoras (apassivantes) como o  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , oxalatos e  $\text{HCO}_3^-$  podem aumentar o domínio de corrosão, no diagrama de Pourbaix.

Na figura 9 são apresentados os diagramas potencial-pH para os diferentes metais em água destilada, a 25°C e para concentração de espécies iônicas de  $10^{-6}\text{M}$  (a concentração de espécies ativas em água destilada).

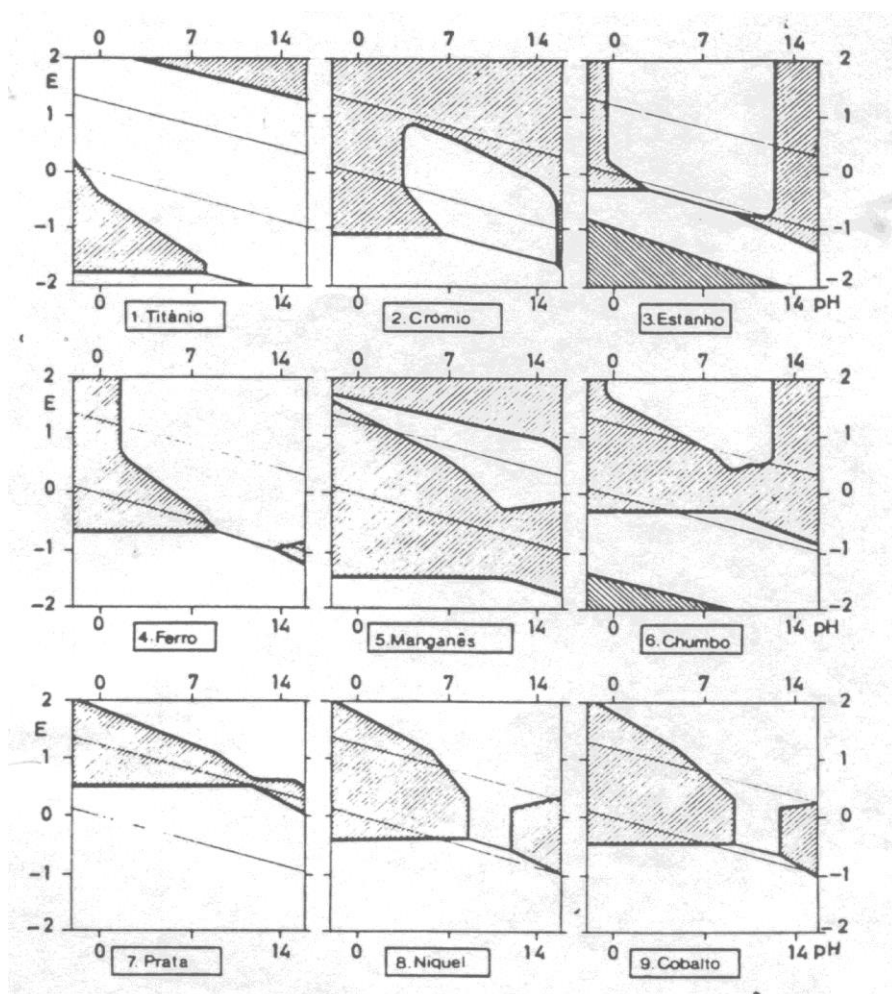


Figura 9 – Metais Passiváveis e Activáveis



Hachurado → domínios teóricos de corrosão; Não hachurado → domínios teóricos de imunidade e de passivação

## TIPOS DE CORROSÃO

### CORROSÃO GALVÂNICA

A corrosão galvânica é um tipo de corrosão com mecanismo essencialmente eletroquímico que resulta do **acoplamento de metais com diferentes potenciais de corrosão** (“metais diferentes formando um par galvânico) num eletrólito. Tem-se, assim, a formação de uma macro pilha galvânica, ocorrendo ataque localizado no material mais ativo (menos nobre) do par, próximo à região de contato. Os metais, quando acoplados, serão polarizados de modo que cada um corroerá com uma nova velocidade. O metal menos ativo (mais nobre) terá sua velocidade de corrosão diminuída e o mais ativo corroerá mais intensamente que se estivessem isolados no mesmo meio. Esse fato revela dois importantes aspectos: 1) revela que é preciso evitar ou tomar cuidado com a formação de pares galvânicos quando o metal menos nobre do par é aquele que não pode sofrer ataque; 2) mostra um método de proteção quando se acopla, intencionalmente, um metal mais ativo àquele que se deseja proteger (esta é a chamada proteção catódica galvânica).

### Considerações teóricas sobre corrosão galvânica

Uma das mais importantes aplicações da teoria de potencial misto (Wagner e Traud, 1938) a sistemas em corrosão é o tratamento de metais galvanicamente acoplados. Na Figura 10 são mostrados o potencial de corrosão e os parâmetros de polarização para os metais A e B, não acoplados. O metal A é menos ativo que o metal B, ou seja, seu potencial de equilíbrio é menos negativo.

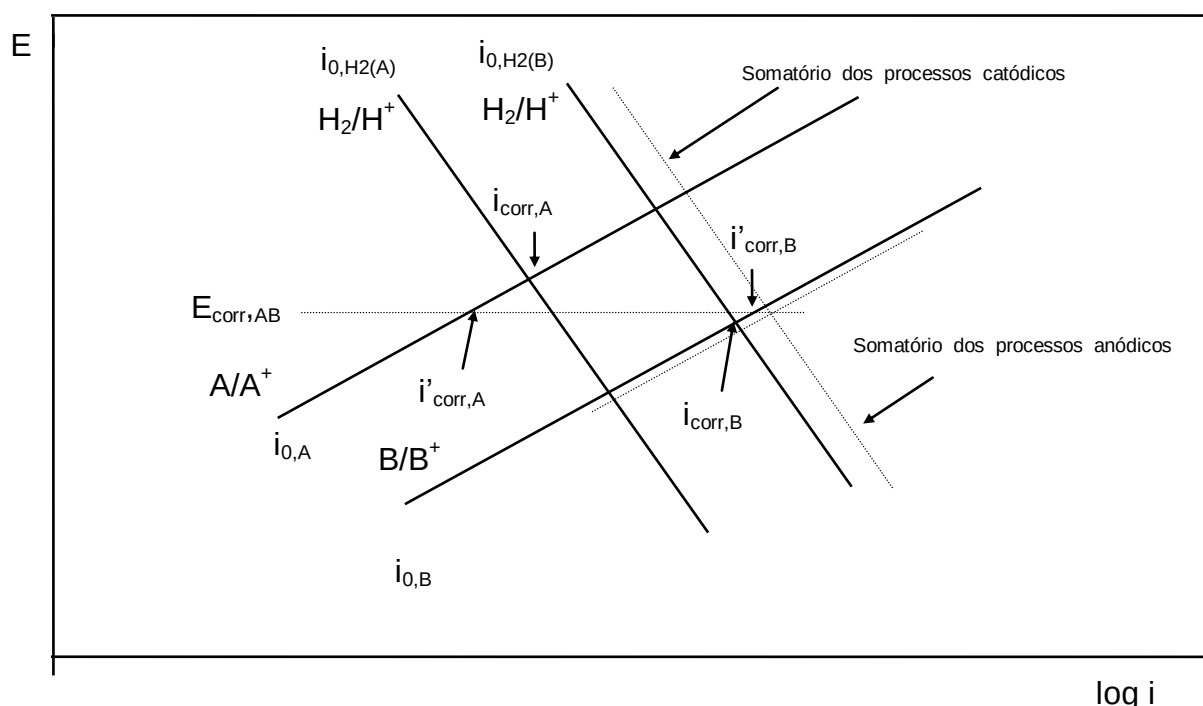


Figura 10 - Comportamento de potencial misto ou equipotencial para metais acoplados galvanicamente.

Aplicando-se a teoria de potencial misto às reações de eletrodo individuais ( $A/A^+$ ,  $H_2/H^+$ ;  $B/B^+$  e  $H_2/H^+$ ), as velocidades de corrosão para os metais não acoplados são:  $i_{corr,A}$  para o metal A e  $i_{corr,B}$  para o metal B.

Fazendo-se o acoplamento de áreas iguais do metal A e do metal B, o potencial misto resultante do sistema (par galvânico),  $E_{corr,AB}$ , é determinado na intersecção onde a velocidade total de oxidação se iguala à velocidade total de redução. Esse potencial também pode ser medido experimentalmente. A velocidade de oxidação dos metais individuais, acoplados, é tal que o metal A corrói a uma velocidade menor,  $i'_{corr,A}$  e o metal B corrói a uma velocidade maior,  $i'_{corr,B}$ . Isso porque o metal A é polarizado catodicamente, ficando protegido da corrosão, enquanto o metal B é polarizado anodicamente, corroendo com maior intensidade do que se estivesse sozinho no meio. Essa situação foi considerada com áreas iguais de A e B, acoplados. Caso a área de A seja aumentada em relação à área de B, o metal B será polarizado a um potencial bem mais positivo, em polarização anódica e, a intensidade da velocidade de corrosão será bem maior.

### Técnicas para prever e medir corrosão galvânica

Pode-se empregar para **medir a corrosão galvânica** as técnicas:

- gravimétrica com medida de perda de massa dos corpos-de-prova acoplados;
- medida da corrente galvânica entre dois metais acoplados com a montagem de um circuito especial ou uso de um potenciostato em cela com três eletrodos.

Para se **prever a corrosão galvânica** de um par bimetálico pode-se usar as técnicas eletroquímicas:

- medidas de potencial misto ou de circuito aberto de cada metal e do par galvânico no meio considerado; levantamento da chamada série galvânica no meio considerado, obtida pelo ordenamento dos potenciais de circuito aberto ou de corrosão de diferentes metais no meio, podendo-se classificar qual é mais nobre ou mais ativo no referido meio, podendo-se fazer associações entre eles de modo que a diferença de potencial seja a menor possível.
- levantamento de curvas de polarização de cada metal individual do meio e a determinação da velocidade de oxidação quando este for polarizado ao potencial do par galvânico de interesse.

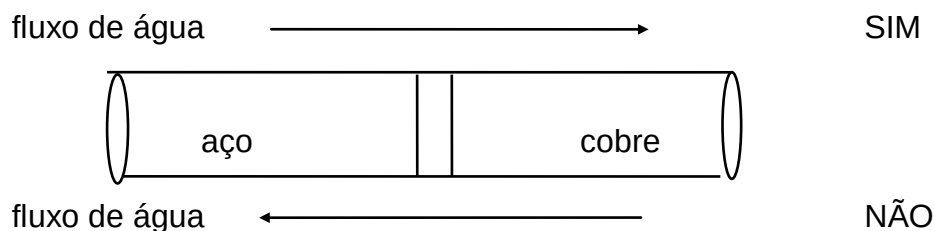
### Considerações de ordem prática

A corrosão galvânica é um tipo de corrosão localizada que ocorre próximo à região de contato dos metais com profundas perfurações ou desgaste do metal que funciona como anodo (mais ativo) do par.

### Casos práticos em que ocorre:

1. Acoplamento direto de metais diferentes (já discutido)
2. Presença de íons metálicos oxidantes no meio onde se insere o metal (deslocamento galvânico)





Ex: em caldeiras, é preciso ter cuidado com a presença de íons  $\text{Cu}^{+2}$  provenientes, em geral, de: bombas com rotores de bronze e tubulações de cobre em trocadores de calor.

Com o fluxo de água no sentido proibido, alguns íons de  $\text{Cu}^{+2}$  irão estar presentes na tubulação de aço e ocorrerá a reação de deslocamento galvânico que resulta na redução dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  a cobre metálico que se deposita sobre a tubulação e, concomitantemente, há a oxidação do ferro da tubulação, ou zinco (se for galvanizada). Com a deposição do cobre metálico, haverá formação de pilhas galvânicas localizadas, podendo provocar a perfuração da tubulação de aço, nos pontos onde houve a deposição das partículas de cobre metálico.

### Fatores importantes a considerar

#### Relação entre área anódica e área catódica

Quando o acoplamento galvânico é inevitável, é preciso trabalhar com uma relação de áreas favorável, de modo a evitar que se tenha pequenas áreas anódicas em contato com grandes áreas catódicas, para prevenir altas densidades de corrente nas pequenas áreas anódicas, o que as levaria à falha em curto espaço de tempo. Um exemplo mnemônico é aquele que se pede para nunca colocar rebites de aço para prender chapas de cobre, pois, afinal, os rebites seriam destruídos rapidamente, e eles têm função de sustentação na estrutura. Portanto UTILIZAR sempre

**ÁREAS ANÓDICAS >> ÁREAS CATÓDICAS.**

#### Inversão de polaridade

É preciso estar atento para possíveis inversões de polaridade entre metais que estão galvanicamente acoplados, pois em algumas situações isso pode ocorrer e o metal que se deseja proteger poderá sair da condição inicial de catodo do par galvânico e passar a ser o anodo, sofrendo desgaste intenso. A seguir são colocadas algumas situações em que essa inversão de polaridade ocorre.

#### Presença de complexantes como cianeto, EDTA e ácidos orgânicos:

- Estanho da folha de flandres é catódico em relação ao ferro do substrato de aço, mas na presença de complexantes o equilíbrio :

$\text{Sn}^{+2} + 2\text{e} \Rightarrow \text{Sn}$  é deslocado para a esquerda pois os complexantes retiram o íon  $\text{Sn}^{+2}$  do meio, e o potencial de equilíbrio do estanho é deslocado para valores mais negativos, tornando-se mais ativo que o ferro, nesse meio.

- Cobre é catódico em relação ao zinco, na presença de cianeto,  $\text{CN}^-$ , o íon cuproso,  $\text{Cu}^{+1}$  é complexado formando o complexo  $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  e o equilíbrio:  $\text{Cu}^{+1} + 1\text{e}^- \Rightarrow \text{Cu}$  é deslocado para a esquerda e o cobre torna-se mais ativo que o zinco. Esse fenômeno ocorre na eletrodeposição de latão (liga de cobre e zinco).

### Formação de películas protetoras

- sobre metais que se passivam em meios específicos ou em contato com o ar. Ex.: o alumínio é mais ativo que o ferro (na série eletroquímica) mas, em exposição atmosférica, é mais nobre; o zinco é mais ativo que o ferro quando o par é imerso em água fria, mas em água quente o zinco se passiva (formação de óxido e carbonatos protetores) e passa a ser o mais nobre, por isso as tubulações de aço galvanizado, comumente empregadas para o transporte de água fria, apresentam perfurações quando transportam água quente.

### Formas de proteção contra a corrosão galvânica

- **Uso de materiais de nobrezas próximas** (próximos na série galvânica). Ex.: para chapas de alumínio, usar parafusos ou rebites de aço cadmiados.
- **Manter a relação área anódica/área catódica  $\gg 1$** . Ex.: alguns trocadores de calor são construídos com tubos de cobre mandrilados num espelho de aço de grande espessura e a carcaça do trocador também é em aço de grande espessura.
- **Promover se possível, o isolamento elétrico entre os metais de natureza diferente**, usando gaixetas, arruelas, O'rings de materiais como neoprene, teflon, náilon e outros.
- **Usar um metal de sacrifício**, mais anódico que os metais do par galvânico considerado, para que ele sofra desgaste.
- **Aplicação de revestimentos como pinturas**, que deve ser aplicada para ambos os metais do par, ou somente para o mais nobre. Nunca pintar apenas o mais ativo!
- A corrosão galvânica só ocorre quando se tem o par galvânico em contato com um eletrólito ou em ambiente de elevada umidade relativa. Na ausência dessas condições, ela não é preocupante.

## CORROSÃO POR PITES

### Definição

A corrosão por pite é uma forma de corrosão extremamente localizada, caracterizada por ataques profundos de pequeno diâmetro e grande profundidade (em geral, a profundidade é de 2 vezes o diâmetro). É um tipo de corrosão eletroquímica, pois o mecanismo de corrosão que se estabelece é eletroquímico.

É um processo corrosivo onde não se verifica perda de massa considerável, mas de características prejudiciais aos equipamentos, pois as perfurações podem ocorrer em

pequeno período de utilização devido à perda rápida de espessura do material metálico, diminuindo a resistência mecânica. A Figura 11 traz as imagens de pites segundo a classificação pela norma ASTM G46.

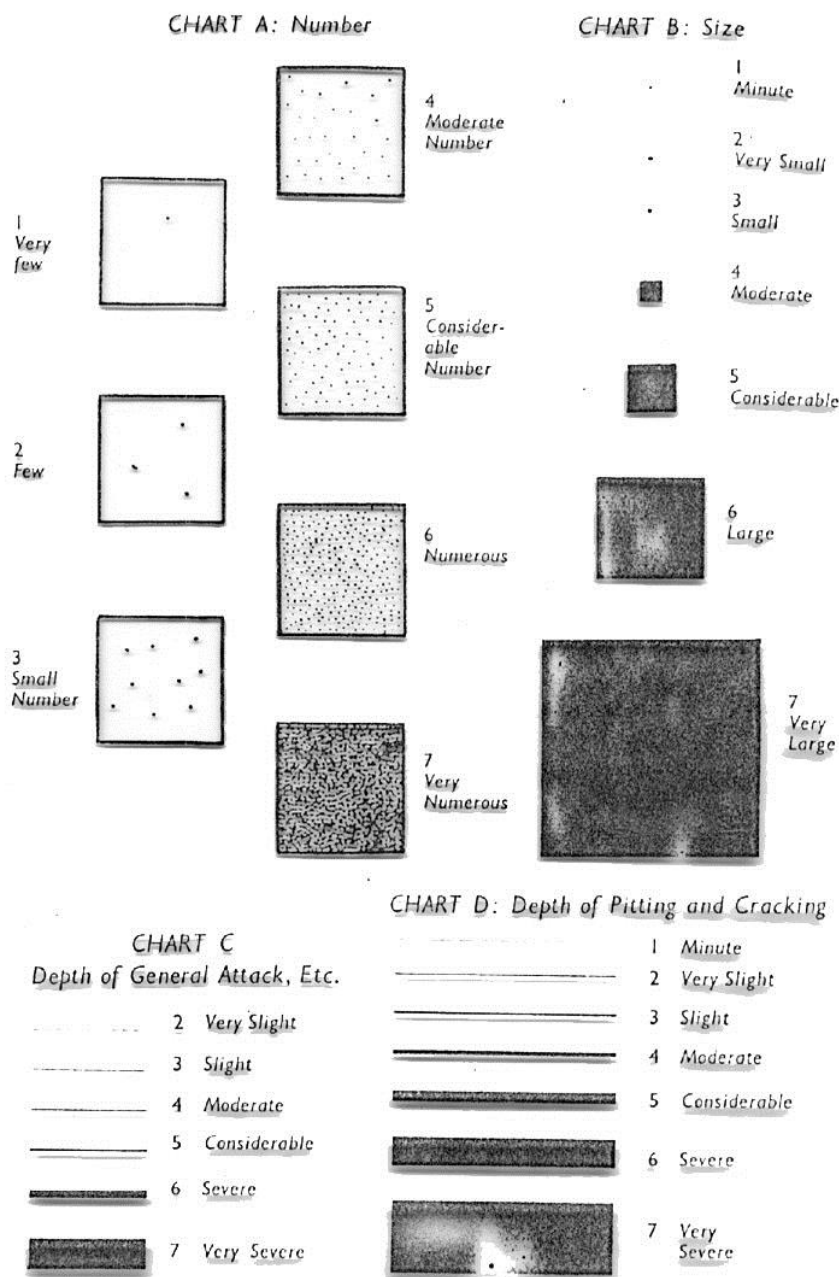


FIG. 41.— Standard charts for microscopic and macroscopic examination (Champion).

(Facing p. 201)

Figura 11 - Características de exames microscópicos e macroscópicos de corrosão por pites

Esse tipo de corrosão manifesta-se, principalmente, em metais ou ligas do tipo passiváveis tais como: alumínio, aços inoxidáveis, cobre, níquel e outros. Os metais ou ligas passiváveis, quando no estado passivo, se caracterizam por terem sua superfície coberta por uma película protetora. Ex.: Al ao ar está recoberto por uma camada fina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; o cromo e os aços inoxidáveis estão recobertos por uma camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; aço galvanizado em argamassa com  $\text{pH} < 11$  forma-se  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  e em  $\text{pH} > 11$  o hidróxido se

dissolve gerando  $\text{ZnO}_2^{-2}$  mas este pode formar um composto insolúvel de cálcio que passiva o zinco.

A passivação de um metal ou liga pode ser mais bem visualizada pela curva de polarização anódica num determinado meio (Figura 12).

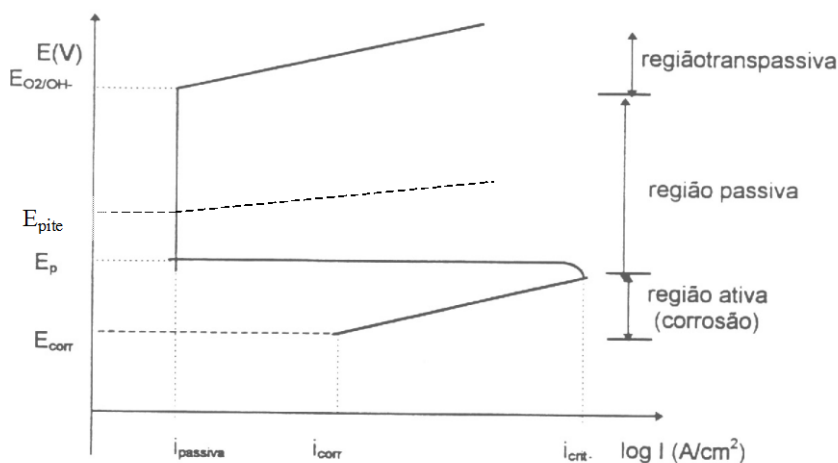


Figura 12 – Curva de polarização mostrando a passivação de um metal ou liga

Na região passiva, o material não se corrói, ou o faz numa velocidade muito baixa, a menos que algum fator intervenha e favoreça a quebra da película ou que o metal atinja o potencial de pite,  $E_{pite}$ .

### Mecanismos propostos para a iniciação de pites

A iniciação de pites exige a presença, no meio, de ânions agressivos como: cloreto, hipoclorito, brometo e tiosulfato que por diferentes mecanismos conseguem quebrar a película passiva de forma localizada. As teorias são três e admitem:

#### 1a. teoria: adsorção competitiva

Ocorre adsorção competitiva entre o ânion agressivo ( $Cl^-$ ) e a espécie responsável pela passivação. É um fenômeno probabilístico. A comprovação se tem no fato de que ânions sulfato e nitrato inibem a corrosão por pites na presença de cloretos, pois competem com ele na adsorção sobre o metal, inibindo o início de pites. Teoria boa para explicar a quebra de filmes finos

#### 2a. teoria: aumento da condutividade iônica

Um aumento da condutividade iônica da película passiva, em função do ânion agressivo adsorvido penetrar na camada, difundindo através dos defeitos da sua rede cristalina, aumentando o campo elétrico para a saída de cátions do metal, o que caracteriza ataque local e início de pites. Teoria boa para explicar quebra em películas de alta espessura

#### 3a. teoria: diminuição da força de coesão da película

A diminuição da força de coesão da película pela adsorção do ânion agressivo gera diminuição da tensão superficial em decorrência da adsorção, enfraquecendo a película

localmente e o pite tem seu início. Esta teoria explica a quebra de películas de média espessura.

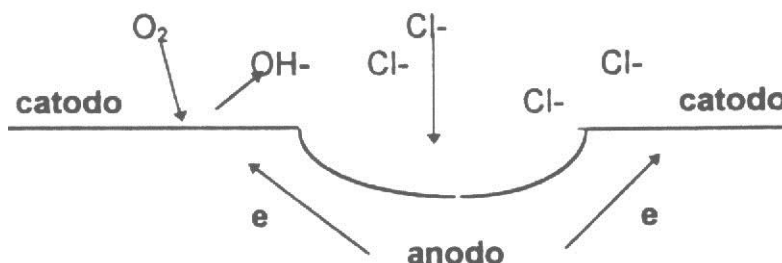
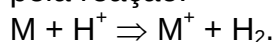
Os pites tem um **tempo de indução** para sua nucleação e este depende de: concentração do ânion agressivo (maior concentração, menor tempo de indução); concentração de possíveis espécies inibidoras; potencial metal/meio (maior esse potencial, menor o tempo de indução) e temperatura (maior a temperatura do meio, menor o tempo de indução).

### Mecanismo autocatalítico envolvido na propagação de pites

O mecanismo autocatalítico pode ser melhor entendido analisando a figura abaixo, onde se tem um metal M corroendo numa solução aerada de NaCl. Dentro do pite (anodo) há uma dissolução rápida do metal, enquanto a redução de  $O_2$  ocorre nas superfícies adjacentes (óxido protetor) que funcionam como catodo. Esse processo é autoestimulado, pois a dissolução rápida do metal dentro do pite produz um excesso de cargas positivas nessa área, resultando na migração dos íons cloreto para lá, a fim de manter a neutralidade de cargas. Assim, dentro do pite, passa a existir uma elevada concentração de cloreto do metal e como resultado de sua hidrólise:



tem-se elevada concentração de íons  $H^+$  (pH baixo) o que torna o mecanismo autocatalítico pois ocorre ataque mais intenso ao metal sob maior acidez dentro do pite pela reação:



### Fatores do meio que intervêm na quebra da película

1) Presença de ânions agressivos como  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ . A tabela 5 mostra as concentrações mínimas para se iniciarem os pites em diferentes ligas de Fe-Cr com diferentes teores de Cromo. Fica claro que na presença de maior teor de cromo na liga, é preciso ter mais cloretos para ocorrer o rompimento da camada passiva.

Tabela 5 – Concentração mínima de  $Cl^-$  necessária para iniciar Pite

| Liga       | $Cl^-(N)$ |
|------------|-----------|
| Fe         | 0.0003    |
| 5.6 Cr-Fe  | 0.017     |
| 11.6 Cr-Fe | 0.069     |
| 20 Cr-Fe   | 0.1       |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 24.5Cr-Fe       | 1.0 |
| 29.4Cr-Fe       | 1.0 |
| 18.6Cr-9.9Ni-Fe | 0.1 |

2) Presença de espécies oxidantes:  $O_2$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  que elevam o potencial do metal ( $E_{corr}$ ) acima do potencial de pite  $E_p$ .

O potencial de pite depende de:

→ tipo de ânion agressivo (>agressividade,  $<E_{pite}$ )

→ concentração do ânion agressivo (>concentração,  $<E_{pite}$ )

→ tipo de metal ou liga (+Cr, +Ni, +Mo  $\leftrightarrow$   $>E_{pite}$ )

3) Composição de eletrólito – ânions não agressivos como o  $NO_3^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $ClO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$  inibem o início do pite. O  $E_{pite}$  fica mais positivo na presença destes inibidores como mostra a Figura 13.

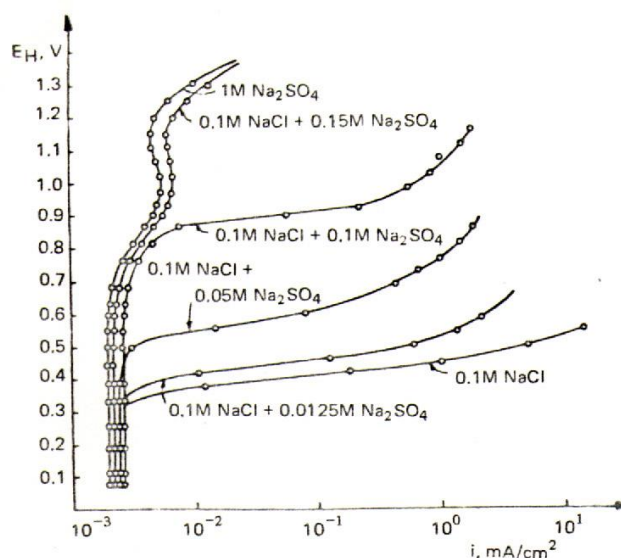


Figura 13 - Curvas de polarização anódica para a liga de aço 18Cr-8Ni em solução 0,1M de NaCl com adições diferentes de  $Na_2SO_4$  [1].

Uhlig determinou a mínima concentração necessária de ânions agressivos para que houvesse formação de pites na presença destes inibidores, através das seguintes equações:

- $\log [Cl^-] = 1,62 \log [OH^-] + 1,84$
- $\log [Cl^-] = 1,88 \log [NO_3^-] + 1,18$
- $\log [Cl^-] = 0,85 \log [SO_4^{2-}] - 0,05$
- $\log [Cl^-] = 0,83 \log [ClO_4^-] - 0,44$
- $\log [Cl^-] = 1,13 \log [acetate] + 0,06$

4) efeito do pH – via de regra, a região de pH entre 4-8, leva a ataque localizado, formando pites. Em pH's acima de 11 não ocorrem pites e abaixo de 4 ocorre uma corrosão generalizada;



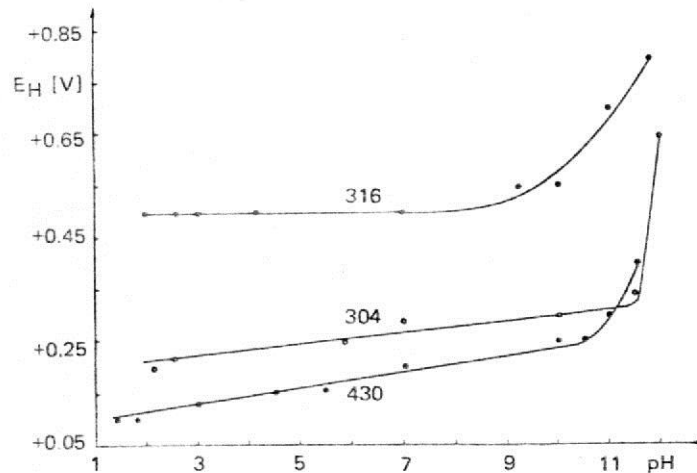


Figura 14 - Dependência do potencial com o pH para os aços 304, 316 e 430 em solução 3% de NaCl [1]

5) ausência de O<sub>2</sub> o que pode não permitir uma possível repassivação da liga dentro do pite.

6) baixas velocidades relativas entre meio e metal e que favoreçam a presença de depósitos e permanência de solução em frestas (aeração diferencial). Velocidades maiores permitem que haja renovação do eletrólito dentro do pite, diminuindo a acidez criada no mecanismo autocatalítico.

7) efeito da temperatura - o aumento da temperatura leva à diminuição do potencial de pite (valores mais negativos) e maior número de pites. Para o Al não há muita variação de E<sub>pite</sub> com a temperatura.

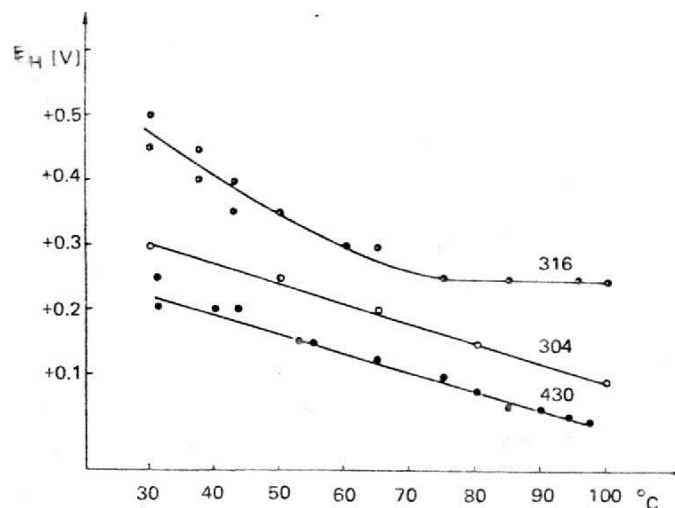


Figura 15 - Potencial de pite dos aços 304, 316 e 430 variando a temperatura de 30 a 90°C em solução 3% de NaCl [1].

8) tempo de indução de formação de pites – depende da concentração de Cl<sup>-</sup>, o que pode ser visto pela equação de Engell e Stolice:

$$\frac{1}{\tau} = k[Cl^-]$$

O tempo de indução depende também do potencial de corrosão, sendo menor o tempo de indução para potenciais crescentes. Um aumento da concentração de cloreto, diminui o tempo de indução, o que é facilmente observado pela equação acima.

9) condições relativas ao metal:

- influência da natureza do metal

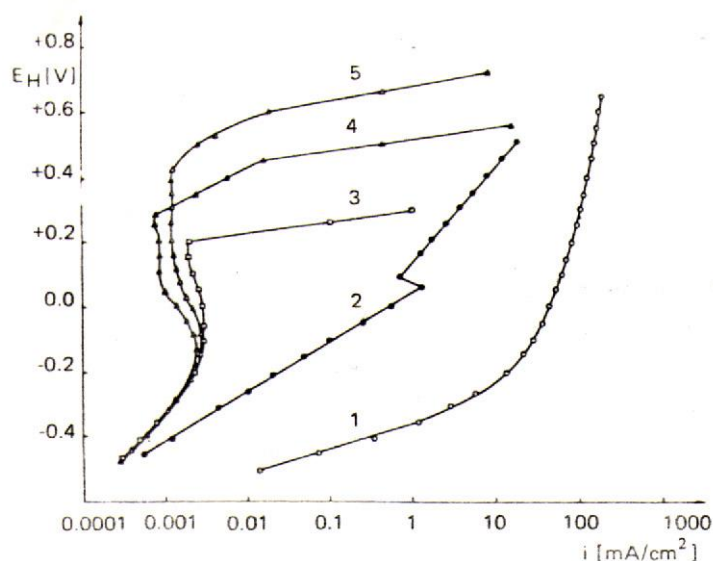


Figura 16 - Curvas de polarização anódica quasi-estacionárias (50 mV/3 min) em solução 3%NaCl a 30°C para diferentes metais e ligas  
1. aço 2. níquel 3. aço inox 430 4. aço inox 304 e 5. aço inox 316 [1]

- microestrutura – homogeneidade da superfície, tamanho do grão, distribuição de impurezas e precipitados etc. como se vê na figura 17. Na faixa de temperatura onde se precipitam carbonetos de cromo em contornos de grão de aços inoxidáveis, o número de pites é muito maior, mas com menor profundidade.

- tratamento térmico – após têmpera é mais resistente a pites.

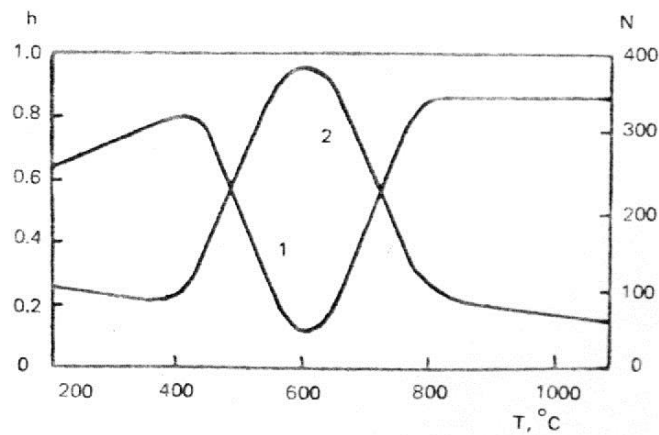


Figura 17 - Efeito do tratamento térmico na susceptibilidade da corrosão por pite do aço 18Cr-9Ni-Ti em  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  2% +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3% onde h é profundidade dos pites em mm e N o número de pites em  $1 \text{ dm}^2$  [1].

- tamanho da peça – quanto maior a área exposta, maior a possibilidade de ocorrência de pites.
- condição da superfície – mais polida, mais homogênea → maior resistência a pites.

#### Fatores relativos ao metal que intervêm na quebra da película

- condição superficial do metal: numa superfície polida ocorre menos ataque por pites do que numa superfície rugosa;
- presença de fases secundárias como ferrita delta e sigma (em aços inoxidáveis) ou precipitados como carbonetos de cromo em contorno de grão, promovem uma maior incidência de pites;
- elementos de liga como Cr, Ni, Mo, Cu e N aumentam a resistência à corrosão por pites, ao passo que Mn e S diminuem, pois se forma inclusões de MnS que são preferencialmente atacadas.

#### Avaliação de corrosão por pite

Não se podem usar ensaios de perda de massa. É preciso medir a frequência de ocorrência de pites, bem como sua forma e profundidade. Há uma classificação de 1 a 7 de acordo com normas da ASTM para classificar o pite (vide figura 5.8). Quando o número de pites é muito grande, coloca-se a média da profundidade dos dez mais profundos.

As medidas podem ser feitas com o auxílio de um micrômetro de ponta de agulha associada a um paquímetro ou calibre. Pode-se usar microscópio óptico calibrado, focalizando-se a borda e depois o fundo, sabendo-se assim a profundidade. É possível se fazer um corte transversal na peça e com o aumento conhecido do microscópio, chega-se ao tamanho deles.

## Ensaio de corrosão por pite

1) ASTM G46 → imersão de amostras em solução contendo íon agressivo (por exemplo  $\text{Cl}^-$ ). A inspeção é visual e a classificação é dada pela norma da ASTM.

2) Técnicas potenciométricas: polarização anódica das amostras nas soluções agressivas para determinação de seu  $E_c$  ( $E_{\text{pite}}$ ) e de seu  $E_p$  ( $E$  crítico de proteção).

## Prevenção contra a corrosão por pite

É conseguida ao se evitar que os fatores relativos ao meio corrosivo ou ao material metálico, que aceleram essa corrosão, estejam presentes. Ao se fazer a escolha de um material adequado, ou seja, não suscetível a este tipo de corrosão no meio em que será exposto. Os seguintes metais estão colocados em ordem crescente de resistência à corrosão por pite em água do mar:

aço inoxidável AISI 304 < aço inoxidável AISI 316 < hastelloy F < hastelloy C < titânio

## MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Os métodos de controle do processo de corrosão ou de proteção contra ele podem ser classificados em:

Método termodinâmico – altera-se o potencial do metal de modo que ele não possa corroer.

### ➤ Proteção catódica

Proteção por barreira – o metal é protegido recobrimo-o com uma camada não metálica que funciona como barreira física entre ele e o meio agressivo.

- Revestimentos cerâmicos
- **Revestimentos orgânicos**
  - camadas espessas (lining)
  - tintas
- Revestimentos de conversão
  - Fosfatização
  - Anodização
  - Cromatização

Proteção por revestimentos metálicos -

- De sacrifício
- Nobres
- Alta dureza e resistência à abrasão

Proteção por cuidados em projeto – na fase de projetar uma planta ou equipamento pode-se tomar alguns cuidados para evitar a corrosão no futuro como:

- Seleção de materiais
- Desenho de estruturas e componentes

Controle da agressividade do meio

- Remoção de  $\text{O}_2$ , partículas sólidas, acerto de pH e uso de outros aditivos como antiincrustantes e emulsificantes
- Uso de inibidores de corrosão

## PROTEÇÃO CATÓDICA

O método de proteção foi estudado em 1823 por Sir Humphray Davy (trabalhava com Faraday) no intuito de desenvolver método para proteger a frota da marinha mercante inglesa – chapas de cobre dos cascos dos navios - da corrosão provocada pela água do mar.

**Ele percebeu que ao ligar pedaços de ferro aos cascos de cobre, estes eram protegidos da corrosão**

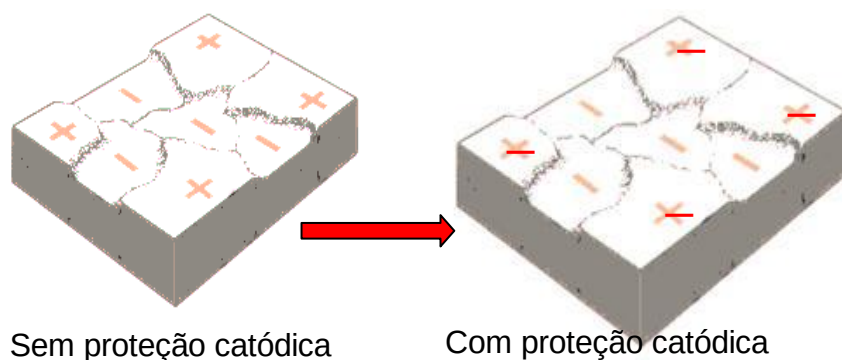
**No Brasil** o método passou a ser utilizado em larga escala com o início das atividades da **Petrobrás**, ao instalar oleodutos e gasodutos, na **década de 60**.

### O que se protege com esse método?

Tanques de aço com aterramento de cobre, oleodutos e gasodutos, adutoras para abastecimento de água potável, sistema de tubulações para distribuição de GLP e gás natural, tanques de combustível em postos de serviço, etc

### Princípio do método

Trata-se de método termodinâmico em que o metal tem a sua tendência natural a corroer alterada, por modificação do seu potencial no meio agressivo, de modo que na sua superfície só existam sítios catódicos.



O metal deve ter seu potencial alterado no sentido catódico, de modo que atinja valor abaixo da linha de equilíbrio  $M^+/M$ , saindo do domínio de corrosão e entrando no domínio de imunidade à corrosão como se pode ver no diagrama de Pourbaix da Figura 18.

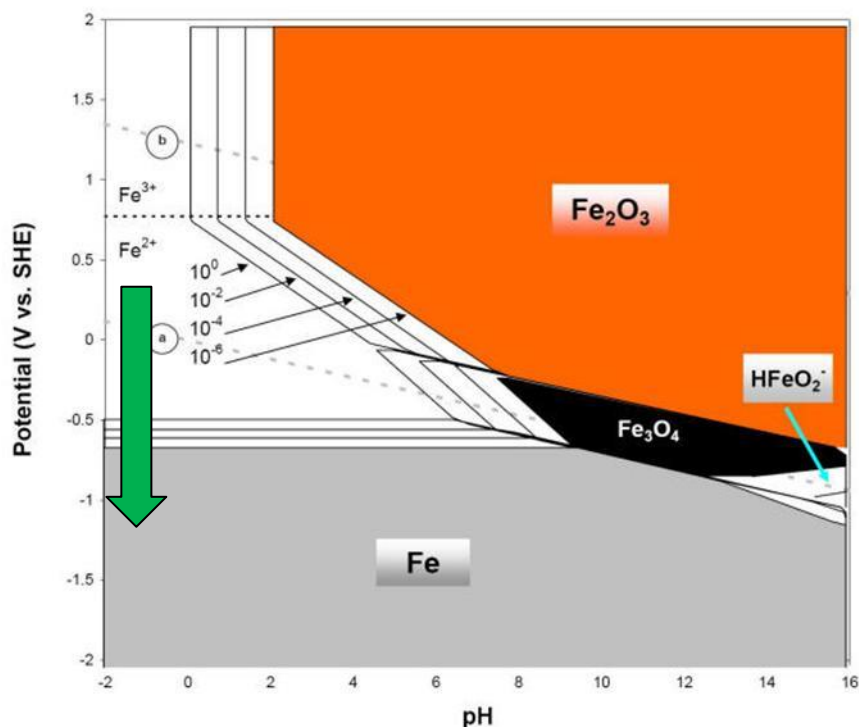


Figura 18 - Diagrama de Pourbaix do ferro em água destilada.

### Critério de proteção

A estrutura a ser protegida deve ser polarizada catódicamente a potencial abaixo do seu potencial de corrosão, mas para estar totalmente protegida deve ir até o potencial de equilíbrio do metal a ser protegido, no meio em questão, segundo mostrado na figura 19.

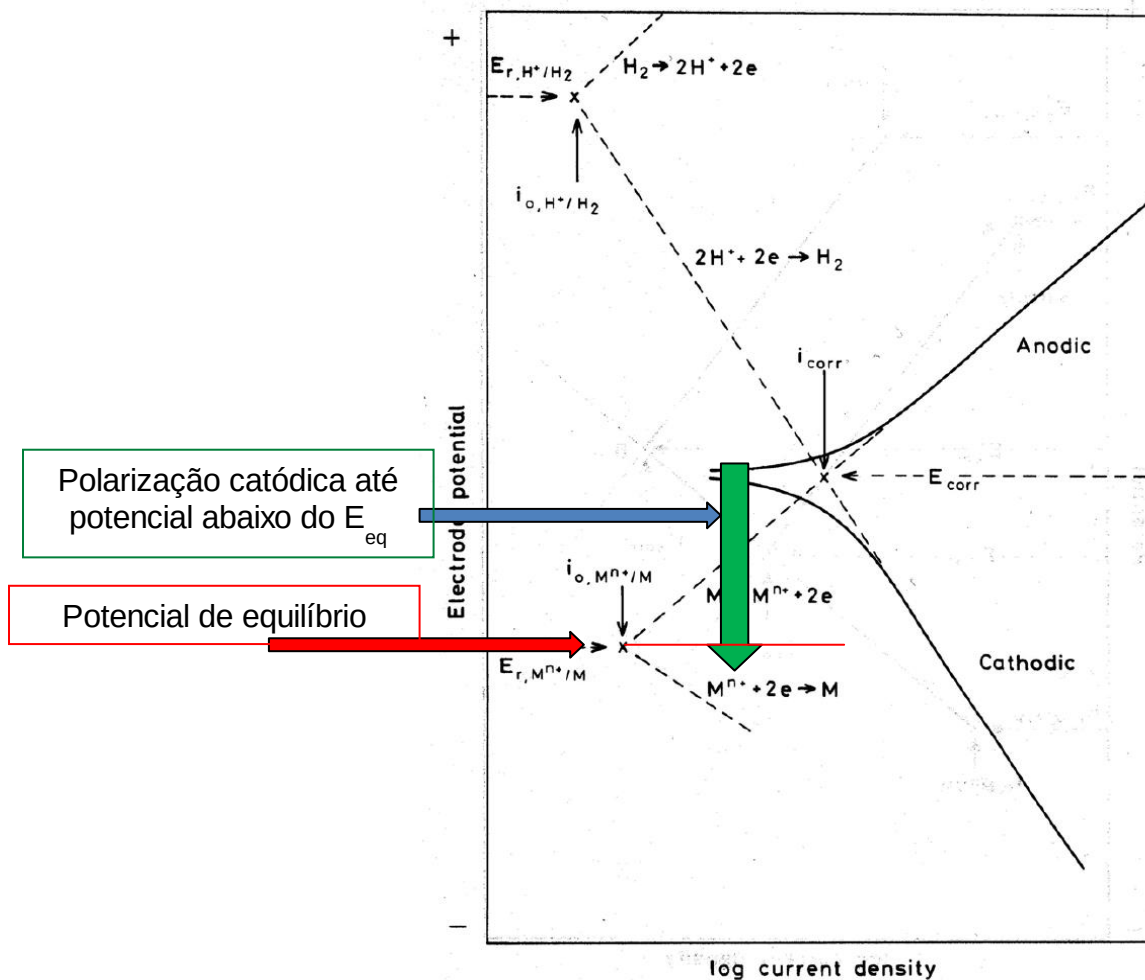


Figura 19 – Critério de proteção do aço sob proteção catódica.

$$E_{\text{proteção}} \text{ para aço} = -0,850V_{\text{Cu/CuSO}_4}$$

### Condição necessária

Contato direto da estrutura a ser protegida com um eletrólito, no qual se instalam os anodos.

### Tipos de proteção catódica

- (a) Galvânica ou por anodos de sacrifício;
- (b) Por corrente impressa

#### Galvânica

A corrente de proteção se origina na diferença de potencial entre o metal a ser protegido e o metal do anodo.

Anodos mais usados: magnésio, zinco e alumínio. São chamados de anodos de sacrifício

Motivo:

- maior diferença de potencial entre anodo e o metal a ser protegido;
- menor polarização anódica (dissolve com facilidade).

### Como é instalada

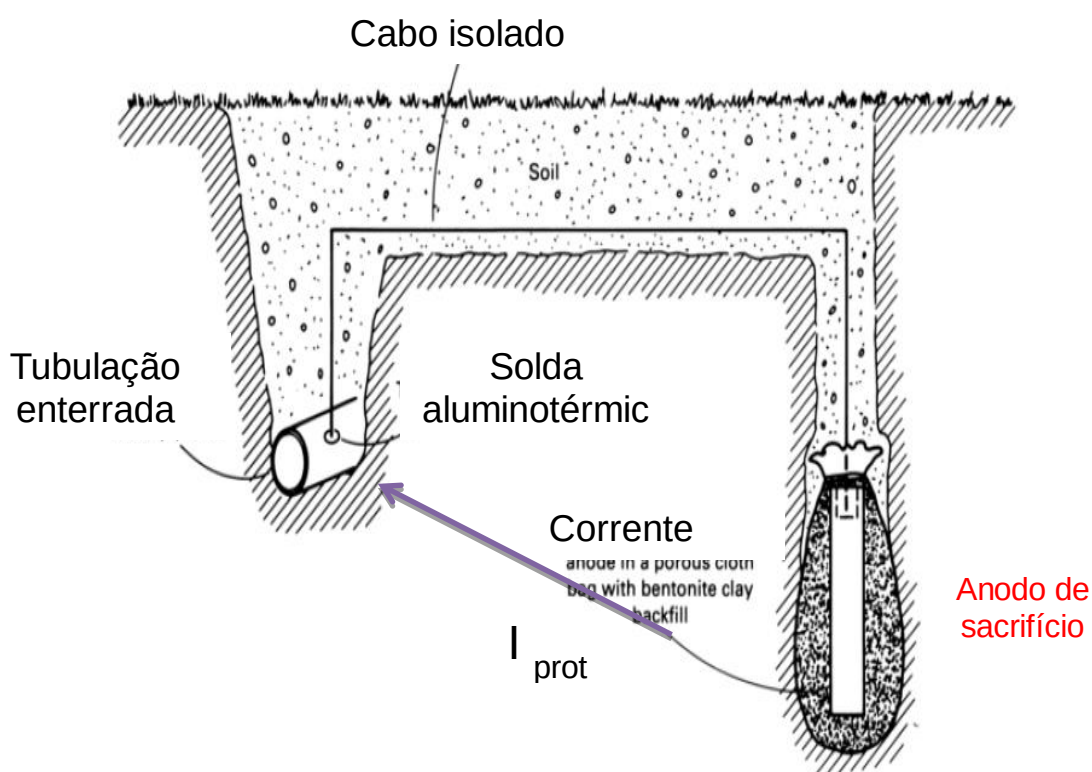


Figura 20 - Sistema de proteção catódica galvânica em tubulação enterrada usando anodos de sacrifício, de magnésio, com enchimento condutor.

Os anodos galvânicos ou de sacrifício drenam a corrente e esta adentra a tubulação que se sentirá o cátodo.

Sobre a estrutura ocorrerão reações catódicas: redução de  $O_2$  ou de  $H^+$ , deixando a região fortemente alcalina, por isso algumas tintas precisam resistir ao que é chamado de descolamento catódico.

### Características dos anodos de sacrifício

#### Limitação:

- Diferença de potencial é pequena, no máximo 1,2 V, logo é preciso ter baixa resistência no circuito.

**Mg**  $\Rightarrow$  usado em meios de resistividade,  $\rho$ , até 6.000  $\Omega \cdot \text{cm}$ . (água doce ou solo)

**Zn**  $\Rightarrow$  usado em meios de resistividade,  $\rho$ , até 1.500  $\Omega \cdot \text{cm}$ . (água do mar)

**Anodos galvânicos:** são distribuídos ao longo da estrutura para manter boa distribuição de corrente. São usados com enchimento condutor v para evitar contato direto com o solo natural (formação de macropilhas de corrosão) e para baixar a resistência do circuito.

Tabela xx – Composição de Enchimentos Condutores para anodos galvânicos

| Tipo | Gesso Hidratado<br>( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) % | Bentonita (%) | Sulfato de sódio(%) | Resistividade<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) |
|------|---------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------|-----------------------------------------------|
| 1    | 25                                                                  | 75            | -                   | 250                                           |
| 2    | 50                                                                  | 50            | -                   | 250                                           |
| 3    | 75                                                                  | 20            | 5                   | 50                                            |

Tipo 1 – usado em solos de baixa umidade, pois bentonita retém água.

Tipo 2 – usado em condições gerais.

Tipo 3 – usado em solos de alta resistividade.

Tabela 6 – Características dos anodos de sacrifício

| Material do anodo | Massa específica<br>(g.cm-3) | Potencial $\times$<br>$\text{Cu/CuSO}_4$ | Corrente drenada<br>A.h/kg | Densidade de corrente típica<br>do anodo |
|-------------------|------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------|
| Zn                | 7,1                          | -1,10                                    | 780                        | 0,5-2,0                                  |
| Al                | 2,7                          | -1,15                                    | 2700                       | 0,6-2,5                                  |
| Mg                | 1,7                          | -1,55                                    | 1230                       | 1,5-5,6                                  |



### Usos dos anodos de sacrifício:

Anodos de Zn – em água doce ou em água do mar

Anodos de Al – em água do mar (não pode ser liga passiva!!!!)

Anodos de Mg – em solos ou em água doce

### Características da proteção catódica galvânica

- ✓ Reposição de anodos após o consumo;
- ✓ Não funciona quando há correntes de interferência;
- ✓ Para meios de baixa resistividade;
- ✓ Não permitem regulagem da corrente injetada;
- ✓ Para correntes de até 5 A (pequenas estruturas).

### Proteção catódica – por corrente impressa

#### Como funciona?

A corrente provém de uma fonte externa geradora de corrente contínua (retificador, bateria ou gerador), usando um sistema dispersor de corrente no meio, por meio de anodos inertes.

#### Como é realizada

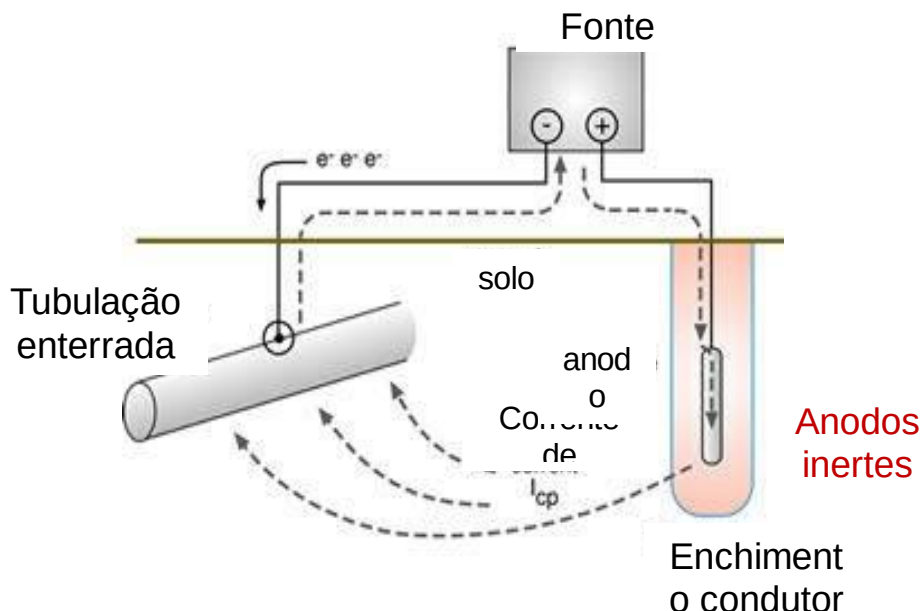


Figura 21 – Esquema de implementação da proteção catódica por corrente impressa de tubulação enterrada.

Os anodos inertes têm o papel de drenar a corrente que adentrará a estrutura a ser protegida e esta se sentirá protegida, ou seja, se sentirá como sendo o cátodo do sistema.

Os anodos inertes são colocados formando um leito (para diminuir a resistência de aterramento) e têm o papel de drenar a corrente que adentrará a estrutura a ser protegida e esta se sentirá protegida, ou seja, se sentirá como sendo o cátodo do sistema.

É preciso ter energia elétrica disponível

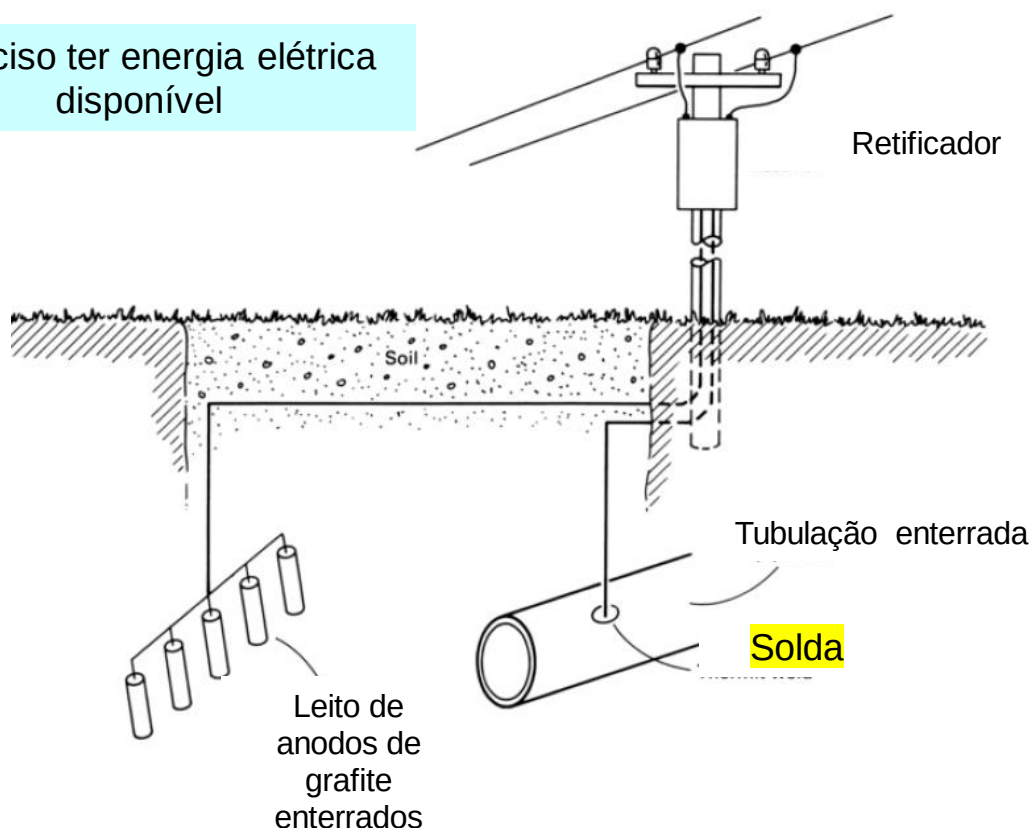


Figura 22 – Detalhes da instalação da proteção catódica por corrente impressa.

#### Características dos anodos inertes

| Material do Anodo  | Para uso em                     | Densidade de Corrente drenada pelo anodo ( $A/m^2$ ) | Desgaste (kg/ A. ano) |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------|
| Grafite            | Solos, água doce e água do mar. | 3 – 5                                                | 0,4                   |
| Fe-Si              | Solos e água doce.              | 10 – 15                                              | 0,2                   |
| Fe-Si-Cr           | Solos, água doce e água do mar. | 10 – 15                                              | 0,4                   |
| Pb-Sb-Ag           | Água do mar                     | 50 – 100                                             | 0,1                   |
| Ti platinizado     | Água do mar                     | Ampla faixa                                          | Desprezível           |
| Nióbio platinizado | Água do mar                     | Ampla faixa                                          | Desprezível           |

## Monitoramento do potencial da estrutura

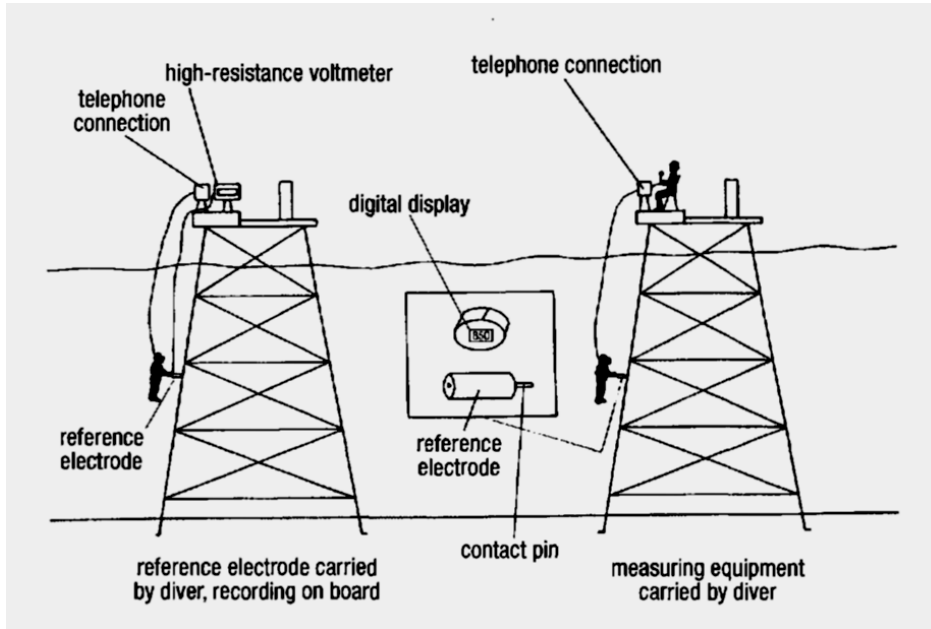


Figura 23 - Monitoramento do potencial da estrutura em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl feito por um mergulhador

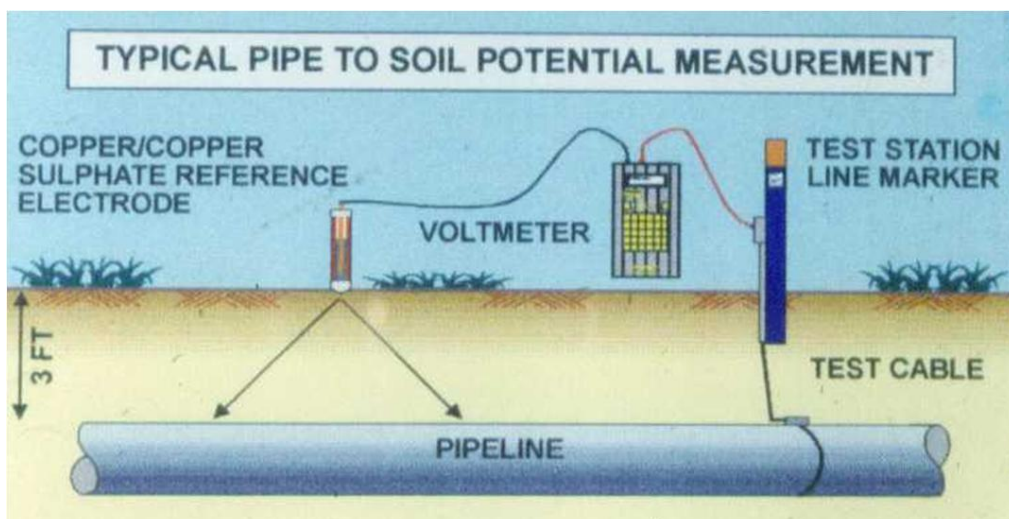


Figura 24 - Monitoramento do potencial da estrutura em relação ao eletrodo de referência Cu/CuSO<sub>4</sub>, no solo.

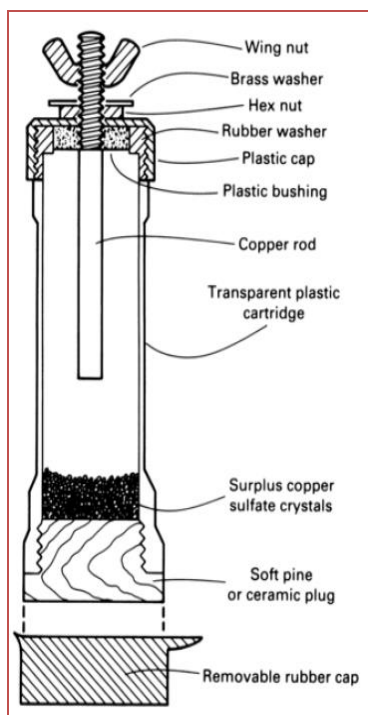


Figura 25 - Detalhe do eletrodo de referência usado de Cu/CuSO<sub>4</sub>.

#### Densidades de corrente necessárias para proteção de aço carbono

| Meio             | Densidade de corrente/<br>$A.m^{-2}$ |
|------------------|--------------------------------------|
| Soluções ácidas  | 350 - 500                            |
| Soluções salinas | 0,3 - 10                             |
| Água do mar      | 0,05-0,15                            |
| Lama salina      | 0,025-0,05                           |

Distribuição de potencial ao longo da tubulação quando a proteção catódica está operando, ou não.

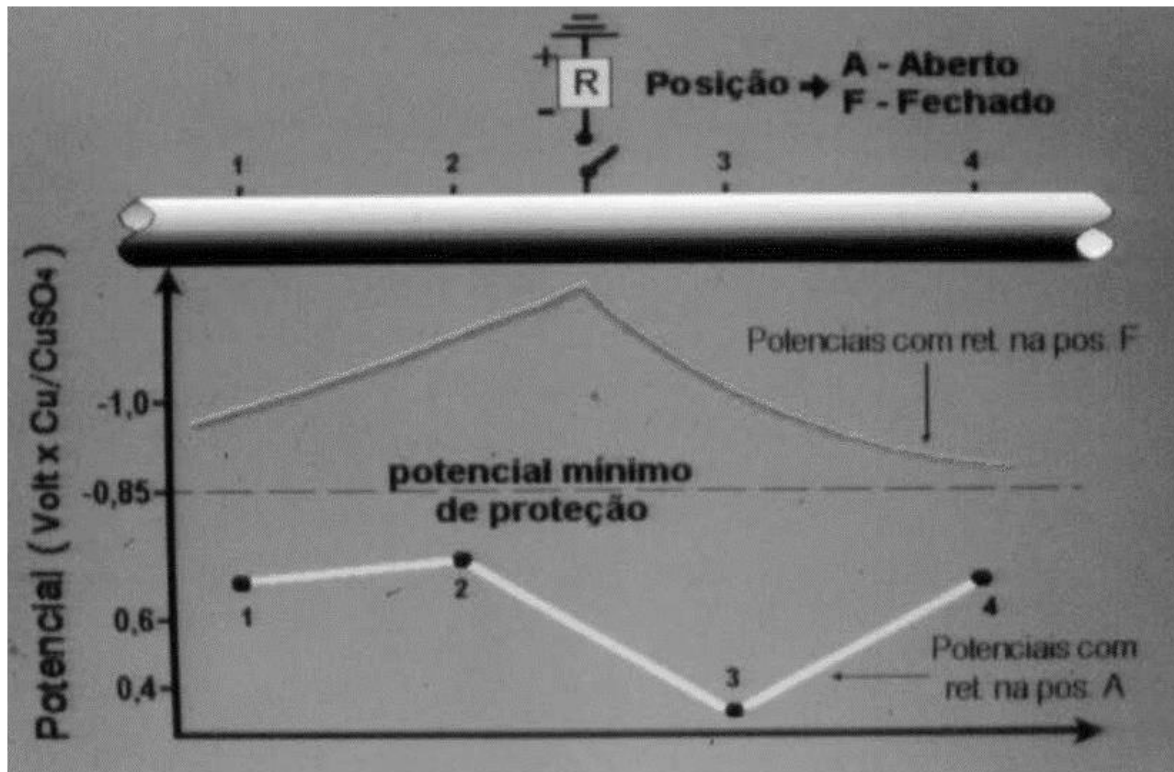


Figura 26 – Esquema mostrando a distribuição de potencial ao longo de tubulação protegida quando o sistema está ligado ou desligado.

Legenda:

**Linha cinza** = distribuição de potencial - ligado

**Linha clara** = distribuição de potencial quando a proteção não está operando - desligado

### Características do sistema de proteção catódica por corrente impressa

- ✓ A resistividade do meio não é entrave;
- ✓ Para estruturas de médio e grande porte;
- ✓ Recomendado quando há correntes de interferência;
- ✓ Permite regulagem;
- ✓ Necessita acompanhamento operacional;
- ✓ Custo inicial maior;
- ✓ Sujeito a interrupção;
- ✓ Pode haver inversão de polaridade (catastrófica).

### Comparação entre os dois tipos de proteção catódica

| Proteção catódica galvânica  | Proteção por corrente impressa |
|------------------------------|--------------------------------|
| Simples                      | Complexa                       |
| Pouca manutenção             | Requer manutenção              |
| Atua bem em meios condutores | Pode atuar em meios resistivos |

|                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Anodos próximos à estrutura                            | Anodos podem ficar longe (remotos)                                                                                                                                                                                                                |
| Grande capital de investimetno para grandes estruturas | Pouco capital de investimento para grandes estruturas                                                                                                                                                                                             |
|                                                        | Pode causar: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Correntes de fuga que interferem em outras estruturas próximas</li> <li>- Descolamento de revestimento da tubulação</li> <li>- Fragilização por hidrogênio (excesso de proteção)</li> </ul> |

## USO DE TINTAS NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Este método de proteção está tratado na apostila de laboratório (experiência número 6-Tintas). Este item deve ser estudado na apostila de laboratório e será cobrado na prova da parte de teoria..

O uso de tintas, lacas e vernizes é, sem dúvida, a forma mais utilizada para proteger metais da corrosão. Conferem proteção por longos períodos sob uma larga faixa de condições agressivas, que vão da exposição atmosférica à imersão total em soluções corrosivas. Devem manter a resistência e a integridade das estruturas.

### Função e princípios de ação

Prevenir que meios agressivos entrem em contato com o substrato reativo.

- Proteção por barreira
  - permeabilidade à água e ao oxigênio
  - alta espessura
  - tintas de alumínio
  - teor de pigmento
- Proteção anódica e por adsorção
  - cromato de zinco
  - tetroxicromato de zinco
  - fosfato de zinco
  - zarcão
- Proteção catódica
  - tintas ricas em zinco

### Tintas: constituintes

- VEÍCULO: RESINA e/ou solvente
- PIGMENTOS: inibidores e/ou carga mineral de reforço
- ADITIVOS

## **Mecanismos de formação de filmes**

- Polimerização sob ação do calor
  - alquídico-melaminas, fenólicas, epóxi-melaminas, acrílicas
- Evaporação do solvente
  - acetatos e nitratos de celulose
  - acrílicas termoplásticas
  - vinílicas, borracha clorada
  - asfaltos e alcatrões
- Oxidação- formação de um peróxido na reação de moléculas com dupla ligação e  $O_2$ 
  - alquídicas e alquídicas modificadas a partir de óleos secativos
  - ésteres de epóxi
- Condensação ou reação entre componentes da tinta
  - ou sistema de dois componentes: resina e agente de cura
    - epoxi e poliaminas
    - poliuretanos e isocianatos
- Coalescência - a resina é dispersa na água e há um solvente verdadeiro da resina para formação do filme contínuo após a evaporação da água
  - emulsões em água de poliacetato de vinila
  - emulsões de copolímeros acrílicos

## **Propriedades básicas do revestimento anticorrosivo**

- Resistência à permeação de água
  - os mecanismos envolvem absorção, osmose e gradiente térmico através do revestimento
  - ocorrência de dano vai depender da aderência
  - as resinas epóxi apresentam os menores valores de permeabilidade à água, e as vinílicas os maiores
- Poder dielétrico
  - quanto maior a resistência elétrica, menor a chance de se estabelecer a pilha de corrosão
- Resistência à passagem de íons
  - os revestimentos epoxi e vinílicos, com grande número de ligações cruzadas, apresentam boa resistência a íons
- Resistência química
  - a ácidos, bases, sais e solventes orgânicos
  - depende das resinas com as quais o revestimento é formulado
  - resinas vinílicas apresentam excelente resistência a ácidos e bases
  - resinas epóxi apresentam boa resistência a bases e à maioria dos solventes orgânicos
- Aderência
  - é, sem dúvida, a principal propriedade de um revestimento resistente à corrosão
  - é promovida por forças físicas e químicas que interagem na interface substrato/revestimento

- a presença de rugosidade, na superfície do substrato, permite a entrada do revestimento, no estado líquido, nas reentrâncias e, na posterior passagem para o estado sólido, a película estará “ancorada”
- a presença de grupos polares na resina, com grande afinidade pela superfície do metal, também promovem adesão da película ao substrato
- Resistência à abrasão
  - filmes elastoméricos apresentam grande resistência a abrasão
- Resistência às intempéries
- Resistência às radiações
- Resistência às temperaturas extremas
  - elevadas
    - compostos inorgânicos de zinco
    - polímeros de silicone
  - baixas
    - borracha butílica e polímeros de poliisobutileno
- Flexibilidade
  - acompanhar a expansão e a contração do substrato
  - suportar ciclos térmicos
  - resinas termoplásticas cumprem esse papel com maior facilidade sem apresentar trincas
  - resinas termofixas tendem a serem mais frágeis e a apresentarem trincamento com a ciclagem de temperatura
- Resistência ao descolamento catódico
  - falha característica de estruturas revestidas sujeitas à proteção catódica
  - uso de potenciais mais negativos que  $-1,1V_{ESC}$ , resultam em possibilidade de desprendimento de  $H_2$  criando um pH altamente alcalino se o revestimento apresentar permeabilidade à água e pobre adesão ao substrato
  - revestimentos mistos de alcatrão (piche de carvão mineral) e epóxi são os mais resistentes.

### Sistema de pintura

- Um revestimento não é uma estrutura auto-suportante. Ele é parte de um sistema global que inclui a base (substrato) que suporta o revestimento.
- É como um edifício que possui três partes principais: fundação, superestrutura e teto.
- Essas três partes análogas são:
  - **primer ou tinta de fundo**: primeira camada em contato direto com o substrato
  - **camada intermediária**: responsável pela espessura e resistência química
  - **camada externa ou de acabamento**: deve promover a selagem do sistema e a boa aparência.



O uso de primer é universal para todas as tintas anticorrosivas e é considerado o componente mais importante do sistema de pintura.

- Suas finalidades são:
  - promover forte adesão ao substrato
  - possuir grande coesão interna
  - possuir pigmentos inibidores de corrosão
  - grande resistência à corrosão
  - ser uma base adequada às camadas subsequentes
  - flexibilidade adequada

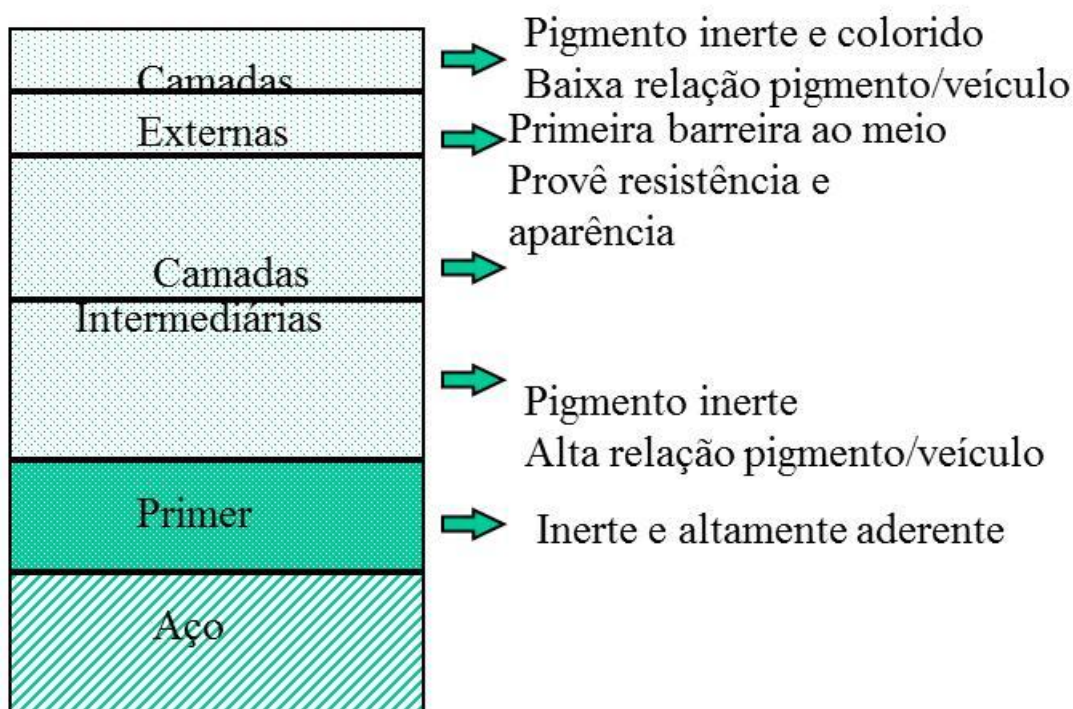


Figura 27 – Esquema de pintura com cinco camadas de tinta

As finalidades das camadas intermediárias são prover:

- espessura para o revestimento global
  - forte resistência química
  - resistência à transferência de vapor d'água
  - elevada resistência elétrica
  - forte coesão
  - forte ligação ao primer e à camada externa
  - resistência física.
- A camada externa deve:
    - prover a selagem do sistema de pintura
    - formar a barreira inicial ao meio agressivo
    - prover resistência a agentes químicos, água e ação climática
    - prover uma superfície resistente ao desgaste

- prover uma aparência agradável com sua textura, cor e brilho
- ser mais densa que a camada intermediária, com menor relação pigmento/veículo.

As principais funções e qualidades das camadas do sistema de pintura são apresentadas na tabela XX.

Tabela 7 - Sumário das funções dos componentes de um sistema de pintura

| <b>Camada</b>            | <b>Função principal</b> | <b>Requisito específico</b>                                         | <b>Requisito geral</b>                                              |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Primer ou de fundo       | Adesão                  | -Adesão ao substrato<br>-Ligação à camada intermediária             | Adesão<br>Coesão<br>Resistência<br>Flexibilidade<br>Ligação interna |
| Intermediária            | Espessura e Estrutura   | Ligação ao primer<br><br>Ligação à camada externa                   | Coesão<br>Ligação entre camadas<br><br>Espessura<br>Resistência     |
| Externa ou de acabamento | Resistência à atmosfera | Resistência à atmosfera e/ou ao meio<br><br>Ligação à intermediária | Selar superfície<br><br>Resistência<br>Flexibilidade<br>Aparência   |

### A boa prática de pintura

Pintura envolve:

- Preparo da superfície
  - retirada de ferrugem, poeira, sais solúveis, óleos, graxas, restos de pinturas e carepa; promoção de rugosidade para ancoragem da tinta
- Escolha do sistema de pintura
  - escolha do primer

- escolha das camadas intermediárias
- escolha da camada externa (topcoat)
- Aplicação (maior custo)
  - imersão, pulverização por pistola; trincha; rolo; em pó; cataforética; anaforética
- Testar corpos-de-prova revestidos.

### **Tratamento da superfície**

- Limpeza com solvente -SSPC - SP1  
remove graxas e óleos da superfície
- Limpeza manual - ST 2 (SSPC -SP2)  
para pequenas superfícies; uso de escovas de fios de aço, lixas - é pouco eficiente
- Limpeza mecânica - ST 3 (SSPC -SP3)  
escovas rotativas, esmeril, pistolas de agulha - mais eficiente que o método anterior
- Limpeza por jateamento - SA  
equipamento sofisticado; mais eficiente; alto rendimento
- Limpeza ligeira (Brush-off) - SA 1 SSPC -SP7) - não aplicável à superfície de grau A de enferrujamento (carepa)
- Jateamento comercial - SA 2 (SSPC - SP6) - remove restos de tinta, carepa solta e ferrugem
- Jateamento quase branco - SA 2.1/2 (SSPC - SP10) - podem restar manchas leves de ferrugem
- Jateamento ao metal branco - SA 3 (SSPC - SP5) - remove por completo todas as impurezas

### **Escolha do sistema de pintura**

- Envolve o conhecimento da resistência dos diferentes tipos de resina ao ataque por diferentes agentes agressivos (ver tabelas em anexo)
- É importante a compatibilidade entre as camadas sucessivas que compõem o sistema de pintura (ver tabela em anexo)
- Envolve o conhecimento dos pigmentos inibidores e de reforço (vide tabela em anexo).

### **Testes dos corpos de prova pintados**

- Aderência - propriedade mais importante com relação à resistência à corrosão
    - corte em grade - ABNT MB 985 e ASTM D 3359
    - corte em X - a fita adesiva filamentosa deverá ser testada segundo a ASTM D 1000
  - Flexibilidade
    - mandril cilíndrico e mandril cônico
- ASTM D 1373, ISO R 1519
- Exposição em meios agressivos
    - testes acelerados
      - Névoa salina (salt spray) - ASTM B 117 e NBR 8094 e DIN 50021
        - com incisões - ASTM D 1654

- Umidade - ASTM D 2247
- Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) - NBR 8095 *Kesternich*- para simular atmosfera industrial
- Intemperismo artificial - sol, chuva, radiações UV e IV - ASTM G 23 e ASTM G 26
- Imersões
  - água destilada - ASTM D 870
  - agentes químicos - ASTM 1308
- testes em campo - demorados, mas confiáveis
  - em estações de corrosão atmosférica

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. **Manual**. Publicação IPT, São Paulo, 1993, 2V., 636p.
02. GENTIL, V. **Corrosão**. 2<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 2007.
03. RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e Seu Controle**. 1<sup>a</sup> ed, São Paulo, Ed. Hemus, 1988.
04. Munger, C. Corrosion Prevention by Protective coatings. NACE, Houston, Texas, 1984.
05. Fazenda, J.M.R. Tintas e Vernizes. ABRAFATI, São Paulo, 1993.
06. A Working Party Report on Practical Corrosion Principles. Publ. by European Federation of Corrosion by The Institute of Metals, London, 1989.