

AULA 3

| | |
|--|----|
| 1. Cinética de Processos de Eletrodo | 2 |
| 1.1 Introdução | 2 |
| 1.2 Cinética de Eletrodo | 3 |
| 1.2.1 Tipos de Polarização | 4 |
| 1.2.2 Reação Eletroquímica | 4 |
| 1.2.3 Equação Geral da Cinética | 4 |
| 2. Polarização de Eletrodo | 6 |
| 2.1 Polarização e Sobretensão | 6 |
| 2.2 Polarização de Ativação e a Equação de Butler-Volmer | 7 |
| 2.3 Simplificações e Equação de Tafel | 11 |
| 2.4 Representação Gráfica – Curvas de Polarização | 12 |
| 2.5 Polarização por Concentração | 15 |
| 2.6 Teoria do Potencial Misto | 17 |
| 2.6.1 Reações Anódicas e Catódicas | 17 |
| 2.7 Levantamento das Curvas de Polarização | 20 |
| 2.8 Como a Velocidade de Corrosão é afetada | 22 |
| 2.8.1 Quanto maior a diferença de potencial reversível (equilíbrio) entre reações anódicas e catódicas, maior será i_{corr} | 22 |
| 2.8.2 Polarização catódica aumentada, diminui a velocidade de corrosão, i_{corr} | 22 |
| 2.8.3 Polarização anódica aumenta, diminui a velocidade de corrosão | 23 |
| 2.8.4 Queda ôhmica ou resistência de películas | 24 |
| 2.8.5 Efeito da velocidade do meio corrosivo na velocidade de corrosão | 24 |

Aula 3

Cinética de Processos de Eletrodo Equações de Butler-Volmer e de Tafel

Teoria de potencial misto

Curvas de polarização

Influência da cinética na velocidade de corrosão

1. Cinética de Processos de Eletrodo

1.1 Introdução

A passagem de uma corrente elétrica através de um sistema eletrolítico é associada não só com as reações químicas correspondentes mas também com a mudança nas características elétricas, ou seja, com os valores de f.e.m. e de potenciais de eletrodos, comparados com os valores iniciais, na ausência de corrente.

Se o sistema é uma célula eletrolítica, a voltagem através dela, para uma dada densidade de corrente, será maior que a f.c.e.m. do mesmo sistema.

$$E(i) \text{ (c.e.)} > E_{eq} \text{ (f.c.e.m.)}$$

Contrariamente, num sistema eletroquímico que gera corrente, como uma célula eletroquímica ou galvânica - pilha ou acumulador tem-se que:

$$E_i \text{ (c.g.)} < E_{eq}$$

A termodinâmica de sistemas eletroquímicos é incapaz de elucidar as causas dessa alteração da f.e.m. na transição para o estado irreversível e nem a velocidade da reação eletroquímica (representada pela densidade de corrente).

Deve-se, então, assumir possibilidades de natureza não termodinâmica.

1ª Possibilidade Assumida - a variação se deve a perdas ôhmicas de voltagem.

Célula Eletrolítica, deve-se impor uma voltagem maior para superar essas perdas. Ocorre que na prática, obtém-se:

$$E_i \text{ (c.e.)} > E_{eq} + E_{ohm}$$

Nas células galvânicas, parte da f.e.m. gerada é consumida para sobrepor a resistência interna da célula. Na prática, obtém-se:

$$E_i \text{ (c.g.)} < E_{eq} - E_{ohm}$$

Assim, na maioria dos casos:

$$|E_i - E_{eq}| \gg E_{ohm}$$

Desse modo, a queda ôhmica não é a causa principal da variação no potencial dos eletrodos.

2ª: Possibilidade Assumida : admite-se que há uma polarização, E_{pol} , correspondente à variação do potencial de eletrodo, em circuito fechado. assim:

$$\begin{aligned} E_i (c.e.) &= E_{eq} + E_{ohm} + E_{pol} \\ E_i (c.g.) &= E_{eq} - E_{ohm} - E_{pol} \end{aligned}$$

Para se consumir o mínimo de energia na célula eletrolítica e se produzir o máximo de energia a partir de uma célula galvânica, é preciso saber a causa da polarização bem como saber a variação do potencial de eletrodo com a intensidade de corrente - isso é feito pela cinética de processos de eletrodo.

1.2 Cinética de Eletrodo

Sua principal tarefa é estabelecer o número, natureza e seqüência de estágios que compõem um processo de eletrodo.

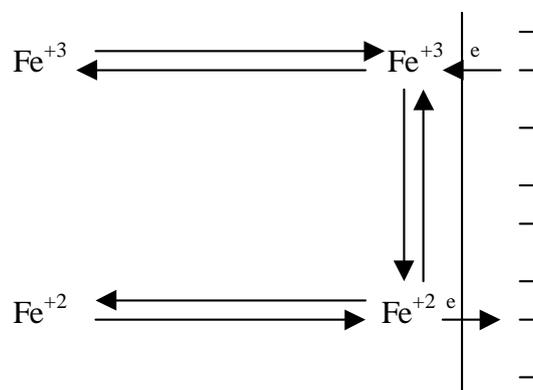
Se um processo tem vários estágios, a velocidade global do processo vai ser determinada pelo estágio mais lento (de menor velocidade).

Se houver estágios paralelos, o mais provável será o menos inibido para ocorrer.

Assim, a elucidação da natureza do estágio mais lento, ou seja, o determinante da velocidade global, é tarefa da cinética de eletrodo.

A natureza e o número de estágios de um processo eletroquímico depende do tipo de reação envolvida. Ex.: redução de íons Fe^{+3} a Fe^{+2} .

Figura 1 – Redução de Fe^{+3} a Fe^{+2}



O estágio mais lento é o limitante do processo e é diretamente responsável pela polarização do eletrodo.

1.2.1 Tipos de Polarização

O grau de polarização de um eletrodo é medido pela sobretensão ou sobrevoltagem:

$$\eta = E_i - E_{eq}, \eta > 0 \rightarrow \text{ânodo}; \eta < 0 \rightarrow \text{cátodo}$$

$$\Delta E_i = \eta_{\text{difusão}} + \eta_{\text{reação}} + \eta_{\text{eletr.}} + \eta_{\text{fase}}$$

$$\Delta E_i = \eta_{\text{concentração}} + \eta_{\text{ativação}}$$

1.2.2 Reação Eletroquímica



A velocidade dessa reação, expressa em densidade de corrente é representada por:

$$\vec{i} - \text{redução}$$

$$\overleftarrow{i} - \text{oxidação}$$

1.2.3 Equação Geral da Cinética

A verificação de ordem da reação é feita derivando-se a expressão da velocidade da reação, com relação à concentração, e se o resultado for um ou uma constante

$$\Rightarrow \frac{\partial i}{\partial c} = 1$$

A reação é de 1ª ordem e pode ser escrita como:

$$\vec{i} = z \cdot F \cdot k_1 \cdot C_{ox}$$

$$\overleftarrow{i} = z \cdot F \cdot k_2 \cdot C_r$$

onde k_1 e k_2 são constantes de velocidade de reação e dependem do potencial do eletrodo.

No Equilíbrio:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = z \cdot F \cdot k_1 \cdot C_{ox} = z \cdot F \cdot k_2 \cdot C_r = i_0$$

onde i_0 = densidade de corrente de troca

Fora do Equilíbrio:

$$i_a = \overleftarrow{i} - |\vec{i}| > 0 \therefore i_a > 0$$

$$i_c = \overleftarrow{i} - |\overrightarrow{i}| < 0 \therefore i_c < 0$$

Equação de Arrhenius para velocidade de reação química com barreira de energia de ativação a ser transposta:

$$v = k \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$$

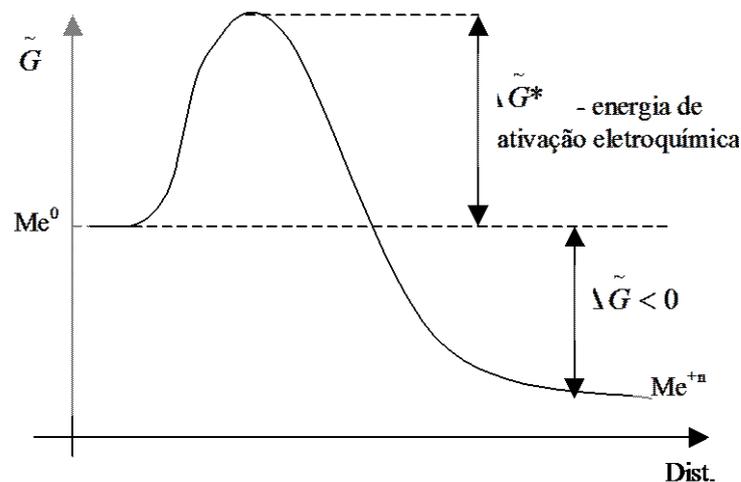
onde ΔG^* é a energia mínima da espécie para que ocorra a reação.

Assim, as velocidades de reações eletroquímicas de oxidação e de redução, que possuem barreira de energia de ativação eletroquímica (envolve a energia livre química e mais o trabalho realizado contra o campo elétrico para movimentação de espécies iônicas dentro da dupla camada elétrica), devem ser expressas por:

$$\overrightarrow{i} = z \cdot F \cdot k_c \cdot a_{ox} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta \tilde{G}_c^*}{RT}\right)$$

$$\overleftarrow{i} = z \cdot F \cdot k_a \cdot a_R \cdot \exp\left(\frac{-\Delta \tilde{G}_a^*}{RT}\right)$$

Figura 2



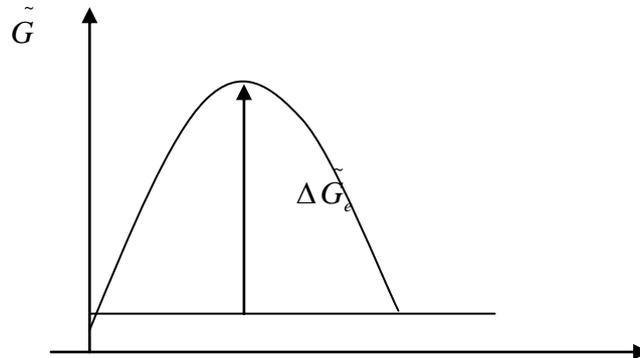
$$\tilde{G} = G + q \cdot \phi = G + z \cdot F \cdot \phi$$

A reação de oxidação ocorrerá com maior intensidade e no sentido dos cátions metálicos deixarem a rede cristalina do metal e passarem para a solução. Como se estabelece uma dupla camada elétrica decorrente da oxidação dos átomos do metal de forma que este ficará carregado negativamente, o prosseguimento da reação nesse sentido da oxidação vai se tornar mais difícil e lento, pois os cátions terão que vencer o campo elétrico que se dirige da solução para o metal. Esse fato fará com que a barreira de energia de ativação cresça no sentido da oxidação e diminua no sentido da redução, até que se igualem quando a reação atingir o equilíbrio:

No Equilíbrio:

$$\Delta \tilde{G}_e^* = \Delta \tilde{G}_a^* = \Delta \tilde{G}_c^*$$

$\Delta \tilde{G}_e$ envolve o potencial químico e o potencial elétrico.



$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_o$$

$$i_o = Z.F.k_a.a_R \cdot \exp\left(\frac{-\Delta \tilde{G}_c^*}{RT}\right) = Z.F.k_c.a_{ox} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta \tilde{G}_a^*}{RT}\right)$$

$$\boxed{a_R.k_a = k_c.a_{ox}}$$

2. Polarização de Eletrodo

2.1 Polarização e Sobretenção

No equilíbrio de um eletrodo metálico, na interface metal/eletrólito, forma-se uma dupla camada elétrica através da qual ocorre a reação:



Essa reação ocorre com igual velocidade tanto no sentido de oxidação (reação anódica) como no sentido de redução (reação catódica). Essas velocidades podem ser medidas pelas densidades de corrente:

$$\begin{array}{l} \overleftarrow{i} \quad - \text{densidade de corrente anódica} \\ \overleftarrow{i} \quad - \text{densidade de corrente catódica} \end{array}$$

No equilíbrio:

$$\overleftarrow{i} = |\overrightarrow{i}| = i_0$$

onde i_0 = densidade de corrente de troca.

Ainda, no equilíbrio, estabelece-se, através da dupla camada, um potencial de equilíbrio ou reversível, que caracteriza o eletrodo.

Se o potencial de equilíbrio é alterado (naturalmente ou por imposição de um potencial externo), havendo fluxo de corrente líquida por ele, o eletrodo se diz polarizado (sofreu polarização). A medida de polarização em relação ao potencial de equilíbrio é chamado de sobretensão, ou sobrevoltagem (η).

Sendo E_i o potencial resultante da polarização e E_e , o potencial de equilíbrio:

$$\eta = E_i - E_e$$

Se: $\eta > 0 \rightarrow$ sobretensão anódica – medida da polarização anódica

$\eta < 0 \rightarrow$ sobretensão catódica – medida da polarização catódica

2.2 Polarização de Ativação e a Equação de Butler-Volmer

Qualquer situação fora do equilíbrio, o eletrodo estará polarizado.

Se o eletrodo for polarizado a um potencial mais positivo, a reação ocorrerá no sentido da dissolução anódica com uma densidade de corrente resultante:

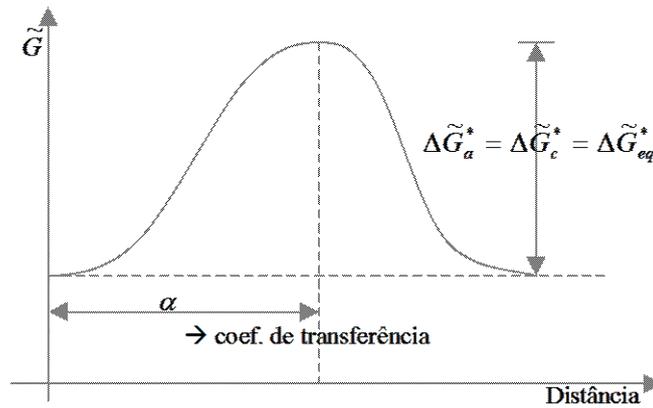
$$i_a = \overleftarrow{i} - |\overrightarrow{i}|, \text{ positiva .}$$

Se o eletrodo for polarizado a um potencial mais negativo, a reação ocorrerá no sentido da deposição catódica com uma densidade de corrente resultante:

$$i_c = \overleftarrow{i} - |\overrightarrow{i}|, \text{ negativa .}$$

No equilíbrio, a energia de ativação $\Delta \tilde{G}^*$, tanto para o processo catódico quanto para o processo anódico, são iguais.

Figura 3



Lembrando a Lei de Arrhenius para a velocidade de reação:

$$i_0 = k \cdot \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{G}_{eq}^*}{RT}\right)$$

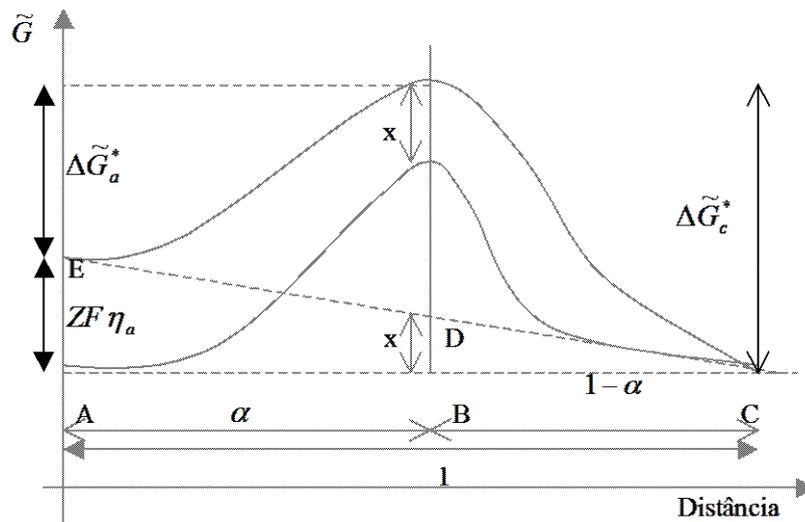
Equação geral da cinética de 1ª ordem:

$$\vec{i} = z \cdot F \cdot k_c \cdot C_{ox}$$

$$\overleftarrow{i} = z \cdot F \cdot k_a \cdot C_r$$

Se, a partir do equilíbrio, for incentivado o processo anódico, → ocorrerá a polarização anódica do eletrodo → com decréscimo da energia de ativação para ocorrência do processo anódico no valor de $\alpha z F \eta_a$, e um acréscimo da energia de ativação para o processo catódico de $x = (1-\alpha) z \cdot F \cdot \eta_a$, em relação à energia de ativação no equilíbrio. Vide Figura 4.

Figura 4



O coeficiente de transferência ou de simetria α , é definido por:

$$\alpha = \frac{\text{distância estado ativo} - \text{estado inicial}}{\text{distância total (final - inicial)}} \quad \text{ou por}$$

$$\alpha = \frac{\text{Variação de energia de ativação}}{\text{Variação de energia elétrica}}$$

$$\Delta \tilde{G}_a^* = \Delta \tilde{G}_{eq}^* - \alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a$$

$$\alpha = \frac{\Delta \tilde{G}_a^* - \Delta \tilde{G}_{eq}^*}{z F \eta_a}$$

Pela Figura 4, usando da semelhança de triângulos:

$$\alpha = \frac{AB}{AC}$$

$$AC = 1$$

$$\frac{x}{z \cdot F \cdot \eta_a} = \frac{1 - \alpha}{1}$$

$$x = (1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_a$$

Assim sendo:

$$\Delta \tilde{G}_c^* = \Delta \tilde{G}_{eq}^* + (1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_a$$

$$\Delta \tilde{G}_a^* = \Delta \tilde{G}_c^* - z \cdot F \cdot \eta_a$$

Substituindo $\Delta \tilde{G}_c^*$:

$$\Delta \tilde{G}_a^* = \Delta \tilde{G}_{eq}^* + (1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_a - z \cdot F \cdot \eta_a$$

$$\Delta \tilde{G}_a^* = \Delta \tilde{G}_{eq}^* - \alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a$$

A corrente anódica:

$$\overset{\leftarrow}{i} = z \cdot F \cdot k_a \cdot a_R \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_a^*}{RT}\right)$$

$$\overset{\leftarrow}{i} = z \cdot F \cdot k_a \cdot a_R \cdot \exp\left[-\left(\frac{\Delta \tilde{G}_{eq}^* - \alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a}{RT}\right)\right]$$

$$\overset{\leftarrow}{i} = z \cdot F \cdot k_a \cdot a_R \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_{eq}^*}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a}{RT}\right)$$

$$\overset{\leftarrow}{i} = i_o \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a}{RT}\right) \rightarrow \text{corrente anódica}$$

$$\text{onde } i_o = z \cdot F \cdot k_a \cdot a_R \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_{eq}^*}{RT}\right)$$

A corrente catódica:

$$\vec{i} = z.F.k_c.a_{ox} \cdot \exp\left(\frac{\Delta\tilde{G}_c^*}{RT}\right)$$

$$\vec{i} = z.F.k_c.a_{ox} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\Delta\tilde{G}_{eq}^* + (1-\alpha).z.F.\eta_a}{RT}\right)\right]$$

$$\vec{i} = z.F.k_c.a_{ox} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{G}_{eq}^*}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha).z.F.\eta_a}{RT}\right)$$

$$\boxed{\vec{i} = i_o \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha).z.F.\eta_a}{RT}\right)} \rightarrow \text{corrente catódica}$$

onde $i_o = z.F.k_c.a_{ox} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{G}_{eq}^*}{RT}\right)$

Como $i_a = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i}$ teremos a **corrente anódica resultante** dada por:

$$\boxed{i_a = i_o \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha.z.F.\eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha).z.F.\eta_a}{RT}\right) \right\}}$$

Pode-se demonstrar que, seguindo as mesmas passagens anteriores, considerando que ao sair do equilíbrio se facilita a reação catódica, a corrente catódica resultante será: $i_c = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i}$

$$\boxed{i_c = -i_o \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha.z.F.\eta_c}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha).z.F.\eta_c}{RT}\right) \right\}}$$

Pode-se, assim, generalizar que a corrente resultante num eletrodo, independente do tipo de reação resultante que esteja ocorrendo é dada por:

Equação geral da cinética de eletrodo – Equação de Butler-Volmer

$$\boxed{|i_{resultante}| = -i_o \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha.z.F.\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha).z.F.\eta}{RT}\right) \right\}}$$

2.3 Simplificações e Equação de Tafel

- Para sobretensões, em valores absolutos, superiores a 0,03V ou 30mV.

Para sobretensão anódica $\eta_a > 30 \text{ mV}$, o segundo termo da expressão geral torna-se desprezível.

Se $\alpha=1/2$, a expressão para a corrente anódica resultante torna-se:

$$i_a = i_o \cdot \exp(\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a / RT)$$

$$\ln i_a = \ln i_o + \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a}{RT}$$

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \frac{i_a}{i_o} \Rightarrow \eta_a = \frac{2,303 \cdot RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \log \frac{i_a}{i_o}$$

$$b_a = \frac{2,303 \cdot RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \rightarrow \text{Declive de Tafel Anódico}$$

$$\eta_a = b_a \cdot \log \frac{i_a}{i_o} \rightarrow \text{Equação de Tafel}$$

$$\eta_a = a_a + b_a \cdot \log i_a \quad \text{onde } a_a = -b_a \cdot \log i_o$$

Para sobretensão catódica $\eta_c < -30 \text{ mV}$, o primeiro termo da equação geral torna-se desprezível e a expressão para a corrente catódica resultante torna-se:

$$i_c = i_o \cdot \exp[-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_c / RT]$$

$$\ln i_c = \ln i_o + \frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_c}{RT}$$

$$\eta_c = \frac{RT}{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \ln \frac{i_c}{i_o} \Rightarrow \eta_c = -\frac{2,303 \cdot RT}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \log \left| \frac{i_c}{i_o} \right|$$

$$b_c = -\frac{2,303 \cdot RT}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \rightarrow \text{Declive de Tafel catódico}$$

$$\eta_c = b_c \cdot \log \left| \frac{i_c}{i_o} \right| \rightarrow \text{Equação de Tafel}$$

Se o valor de $\alpha = 1/2$ teremos $b_c = b_a$ (simétricos).

Se b_c for diferente de b_a , então α será diferente de $1/2$.

Para $\alpha = 1/2$ e uma temperatura de 25°C teremos:

$$b_a = \frac{0,059}{0,5 \cdot z} = \frac{0,118}{z}$$

$$b_c = \frac{-0,118}{z}$$

$$\therefore b_a = |b_c|$$

- Para baixas sobretensões (potenciais próximos ao de equilíbrio), a expressão geral pode ser simplificada para:

$$i = i_0(e^x - e^{-x})$$

Lembrando que $\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$, por analogia com a equação de Butler-Volmer, para baixas sobretensões, pode-se escrever:

$$\sinh\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \cong \frac{z F \eta}{2RT} \quad \text{para } \alpha = 1/2;$$

Logo, i é função linear de η (sobretensão), como segue:

$$i = 2 \cdot i_0 \cdot \frac{z F \eta}{2RT} \rightarrow \boxed{i = i_0 \cdot \frac{z F \eta}{RT}}$$

2.4 Representação Gráfica – Curvas de Polarização

As curvas de polarização são obtidas pela representação gráfica do potencial de eletrodo (E) versus a densidade de corrente líquida (i) que atravessa o eletrodo.

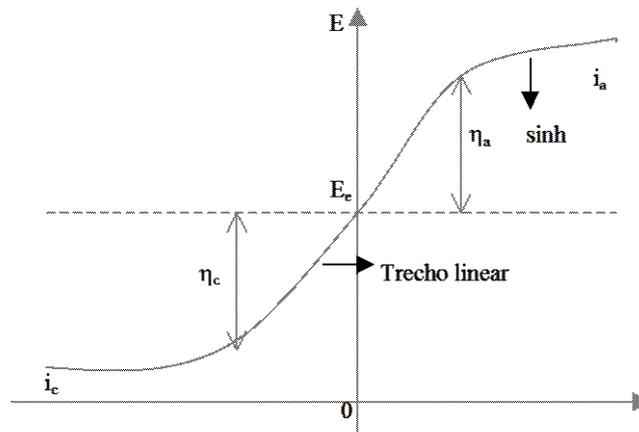
A função gráfica é a função senohiperbólico:

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

E para $\alpha = 1/2$, quando há simetria:

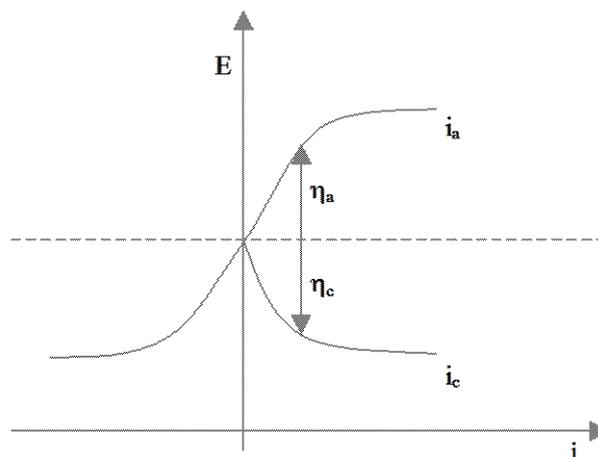
$$\boxed{i = 2 \cdot i_0 \cdot \sinh\left(\frac{ZF\eta}{2RT}\right)}$$

A representação gráfica de uma curva de polarização é apresentada na Figura 5.

Figura 5

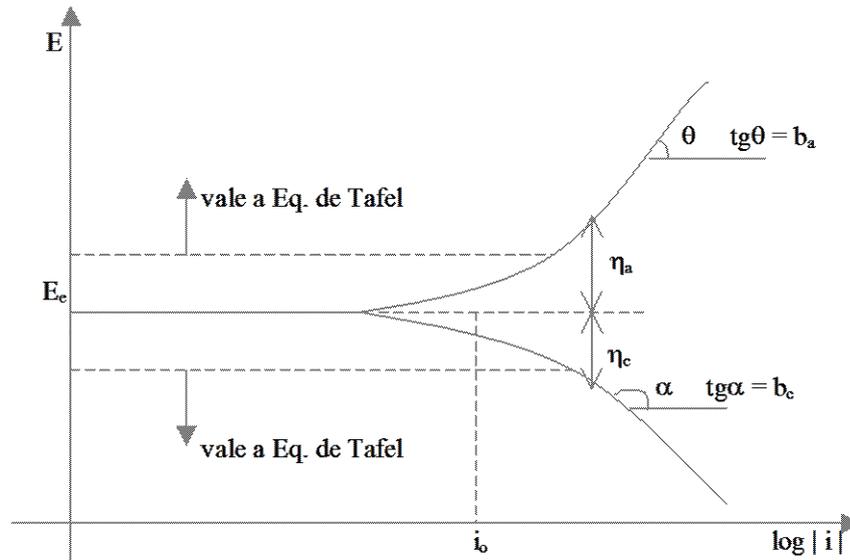
É importante frisar que as correntes catódicas são sempre negativas!

Os corrosionistas representam, comumente, os valores absolutos de densidade de corrente e , dessa forma as curvas de polarização assumem o aspecto apresentado na Figura 6.

Figura 6

Lembrando que a Equação de Tafel é logarítmica, uma representação conveniente das curvas de polarização é a de E vs. $\log |i|$, com o apresentado na Figura 7.

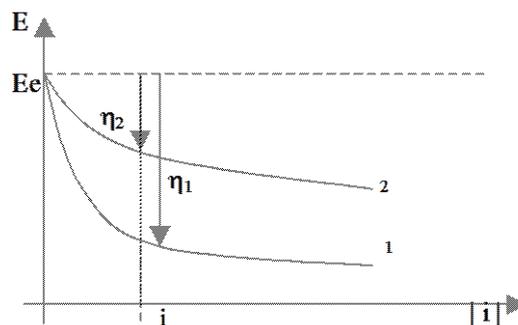
Figura 7



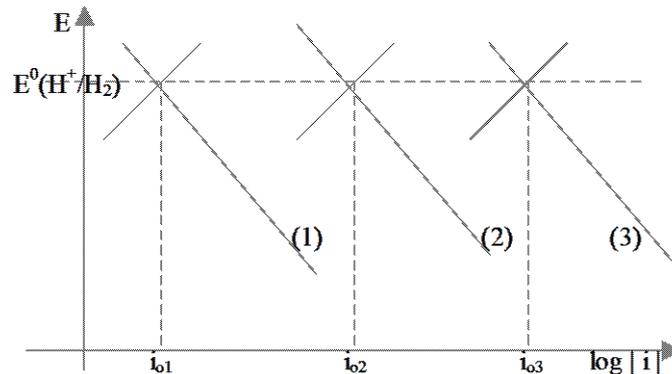
A curva da Figura 7 não existe para $i = 0$ pois $\log 0 \rightarrow \infty$, tendendo assintoticamente para E_c (potencial de equilíbrio).

O grau de polarização ou de despolarização pode ser visualizado a partir da representação gráfica das curvas de polarização (veja exemplos nas Figuras 8 e 9).

Figura 8 – Curvas de polarização catódica de desprendimento de H_2 sobre (1) chumbo e (2) estanho para uma corrente i



Quanto maior i_0 , menos polarizado estará o eletrodo, pois sua sobretensão será menor, para uma dada corrente líquida que atravessa esse eletrodo.

Figura 9 – Desprendimento de H₂ sobre (1) chumbo, (2) estanho e (3) platina

Os valores de i_0 são: Platina: 10^{-3} A/cm^2 ; Estanho: 10^{-6} A/cm^2 ; Chumbo: 10^{-10} A/cm^2 .

Verifica-se uma maior facilidade na liberação de H₂ sobre a platina do que sobre estanho e chumbo, observando-se os valores de i_0 , sendo que o maior i_0 ocorre para o desprendimento de H₂ sobre platina. Para um dado potencial aplicado nesses eletrodos, a corrente de resposta será proporcional aos valores de i_0 , no equilíbrio. Portanto, cinética de eletrodo trata-se de uma corrida em que aquele que tem i_0 maior, já sai na frente com uma grande vantagem.

2.5 Polarização por Concentração

Pela equação de Tafel, à medida que aumenta a sobretensão, aumenta a velocidade de reação (i). Esse aumento não pode ocorrer indefinidamente.

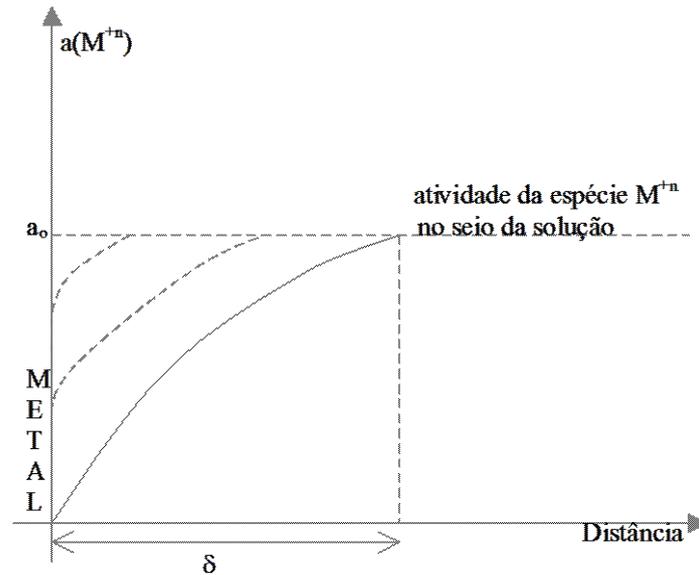
Se o processo anódico for muito rápido, faltarão moléculas de solvente para solvatação dos cátions metálicos que se liberam do ânodo.

Se o processo catódico for muito rápido - faltarão cátions ou íons para se reduzirem na superfície do cátodo.

A concentração das espécies, dentro da dupla camada será nula e o processo ficará controlado pelo transporte desses íons do seio da solução para a interface metal/eletrólito, criando-se uma camada de difusão de espessura δ .

A atividade da espécie varia desde o valor zero, na interface metal/solução até a atividade a_0 , no seio da solução (vide Figura 10).

Figura 10



Assim, o processo passará a ser independente do potencial e atingir-se-á uma corrente limite dada por:

$$i_L = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot a_o}{(1-t) \cdot \delta}$$

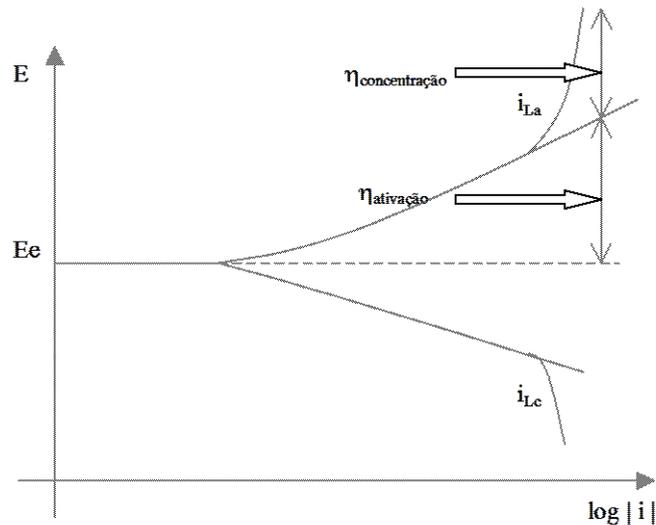
onde D é o coeficiente de difusão e t , o número de transporte da espécie eletroativa de interesse.

A polarização por concentração é dada por:

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(1 - \frac{|i_c|}{i_{Lc}} \right)$$

As curvas de polarização para processos em que há o controle por transporte e o aparecimento de corrente limite, apresentam a forma mostrada na Figura 11.

Figura 11



2.6 Teoria do Potencial Misto

O mecanismo eletroquímico está presente na corrosão de metais em contato com a maioria dos meios agressivos. Esse mecanismo se caracteriza pela formação de uma pilha espontânea e para tal é preciso que se verifique:

1) Processo Anódico: oxidação do metal ou formação de seus íons passando para a solução, na área de potencial mais anódico (menos nobre).

2) Processo Catódico: recepção de elétrons pelos íons ou moléculas da solução, na área catódica, reduzindo-se; é preciso haver um oxidante no meio agressivo.

3) Deslocamento dos Elétrons e Íons: transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions, na solução, em sentidos opostos.

Num processo corrosivo, os processos anódico e catódico são equivalentes, ou seja, envolvem a mesma quantidade de carga elétrica.

É seguida a Lei de Faraday ($m = q \cdot E / F$). As reações anódica e catódica são reações de interface.

2.6.1 Reações Anódicas e Catódicas

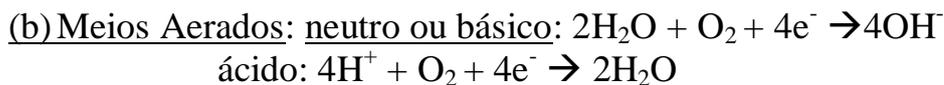
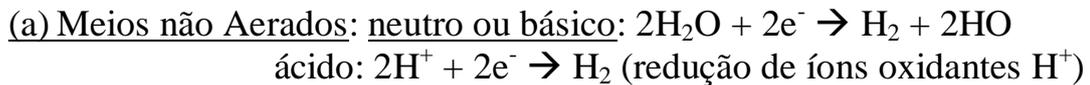
A reação anódica (oxidação) ocorre na área anódica (região menos nobre) e se caracteriza pela corrosão ou desgaste do elemento metálico.

Ex.: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^-$

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

A reação catódica (redução) ocorre na área catódica (região mais nobre), que recebe os elétrons gerados anodicamente, levando à redução de espécies oxidantes presentes no meio corrosivo.

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

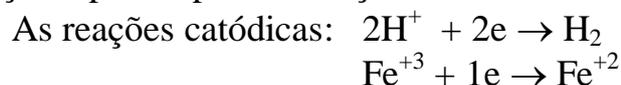


A Teoria do Potencial Misto foi formulada em 1938 por Wagner e Traude e segundo ela, sobre o metal ocorrem reações de oxidação e de redução nos chamados sítios anódicos e catódicos, respectivamente. As velocidades somadas de todas as reações catódicas igualam as velocidades somadas de todas as reações anódicas, sobre a superfície do metal que está sendo corroído. Essa teoria propõe, em suma, que todos os elétrons gerados anodicamente (pelas reações anódicas de oxidação) sejam consumidos pelas reações catódicas. As reações catódicas mais comumente encontradas nos casos de corrosão já foram citadas acima.

Assim, toda a área exposta do metal deve ser considerada como disponível para a ocorrência das reações anódicas e também para as reações catódicas.

Durante a corrosão pode ocorrer mais de uma reação anódica e mais de uma reação catódica. Ex.: corrosão de aço inoxidável em solução de HCl contaminada por íons férricos.

As **reações anódicas**: todos os componentes da liga, Fe, Cr, Ni e Mo podem sofrer oxidação e passar para a solução em forma de cátions.



Assim, se removermos uma espécie catódica, estaremos diminuindo a velocidade de corrosão. Tanto é verdade, que HCl puro é muito menos agressivo para o aço inox que o HCl contaminado por íons férricos.

Dessa forma, o potencial de corrosão ou potencial misto é o potencial no qual os processos anódicos apresentam velocidade igual à dos processos catódicos, ou seja, esses processos são equivalentes e o eletrodo está no estado estacionário e não de equilíbrio, pois há duas reações ocorrendo sobre o metal, formando uma pilha de corrosão (processo espontâneo) curto-circuitada. A densidade de corrente no E_{corr} , que é a máxima corrente da pilha curto-circuitada, é chamada de

densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , e é uma medida da velocidade de corrosão do metal.

Como 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:

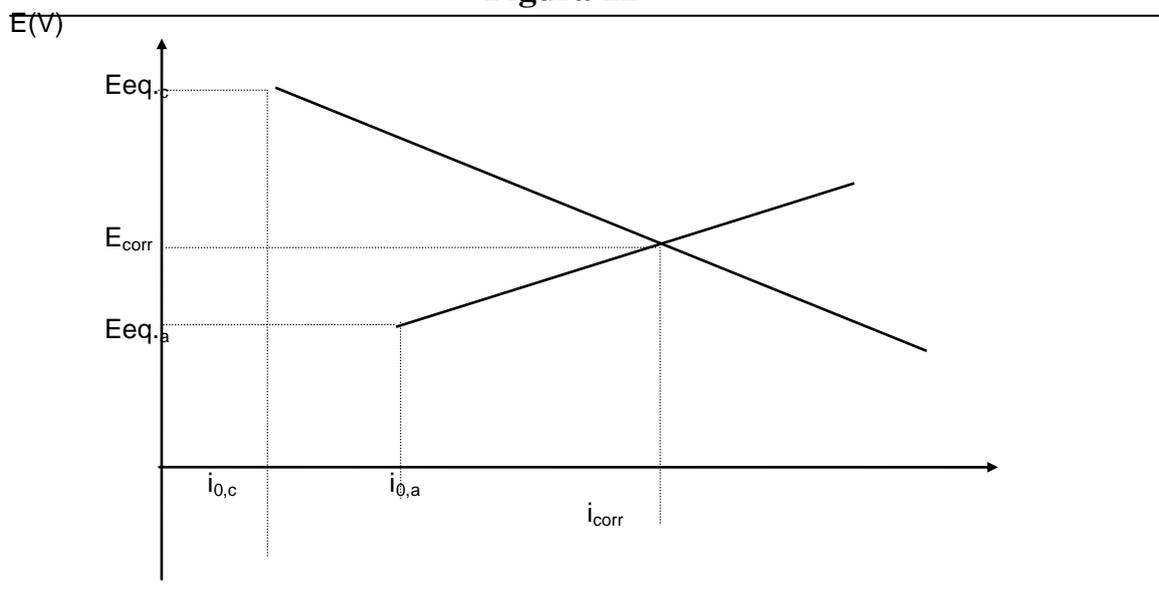
$$E_{\text{corr}} = E_{\text{eq}_a} + b_a \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{0,a}}$$

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

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{eq}_c} + b_c \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{0,c}}$$

Na situação de corrosão, as equações acima podem ser igualadas e 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 12.

Figura 12



A densidade de corrente de corrosão pode ser obtida de curvas de polarização ou a partir de dados de perda de massa, aplicando-se a lei de Faraday. A Figura 13 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica para o ferro Armco, em meio de ácido sulfúrico 0,5M.

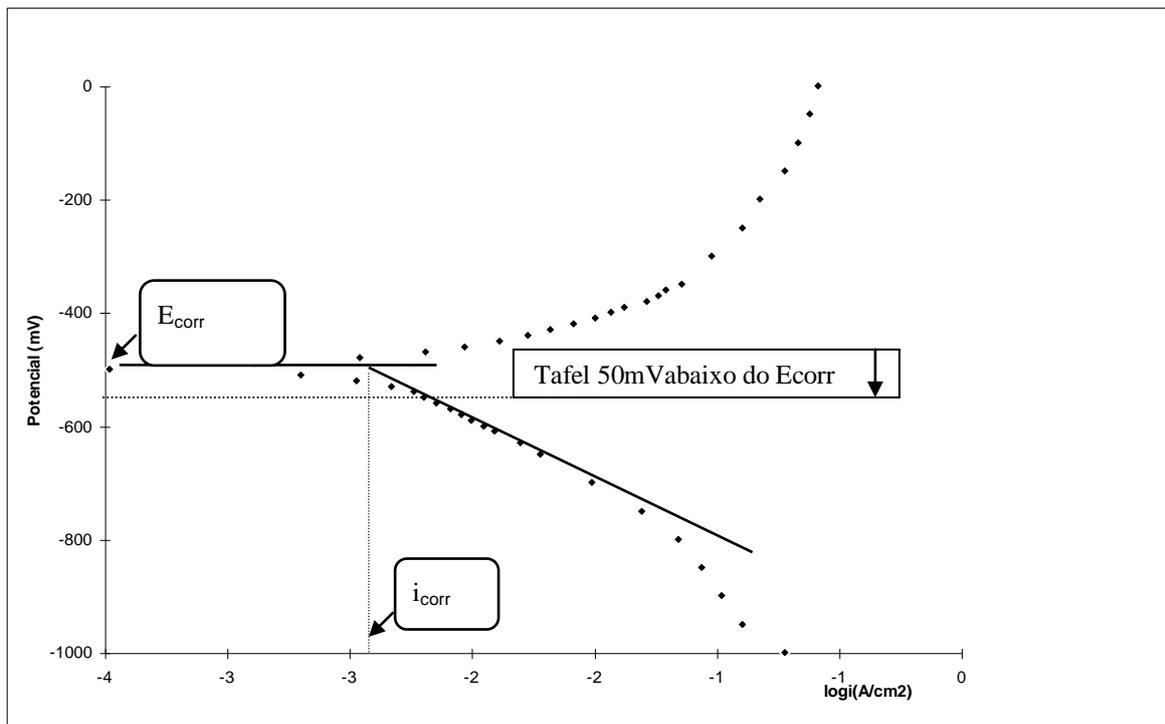


Figura 13 - Curvas de polarização anódica e catódica para o ferro Armco, em meio de ácido sulfúrico 0,5M.

2.7 Levantamento das Curvas de Polarização

Curvas de polarização experimentais

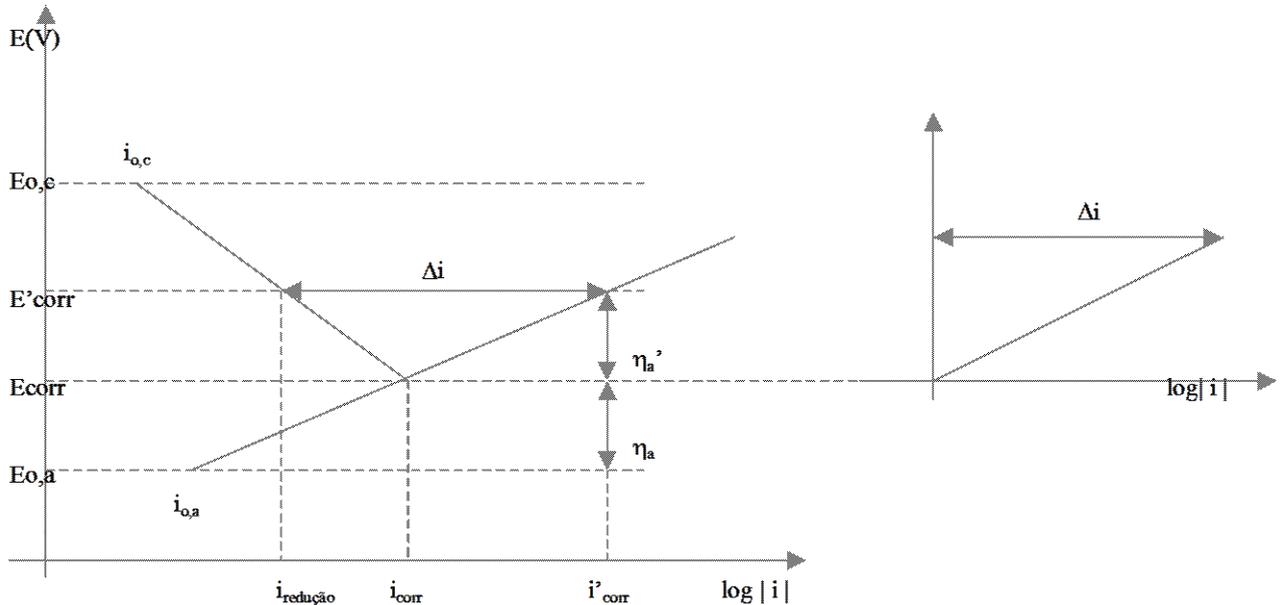
O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão ou daquele de equilíbrio apresenta interesse tanto prático como teórico.

Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial. Nesse caso, no entanto, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente líquida de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial, por meio de um registrador. Pode-se, assim, obter as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. Você irá levantar curvas de polarização nas aulas de laboratório. Leia a introdução teórica da experiência 1 na apostila de laboratório.

Na prática, o levantamento de curvas de polarização é conseguido impondo-se potenciais anódicos ou catódicos a partir do potencial misto ou de corrosão. É bom lembrar que as curvas obtidas não serão as verdadeiras pois podem ocorrer mais de duas reações simultâneas, sobre os eletrodos, de forma que:

$$\Delta i_{\text{Aplicado anodico}} = i_{\text{corr}} - i_{\text{redução}}$$

Figura 16



Até o potencial de corrosão, E_{corr} , vale a seguinte expressão para:

a) dissolução do metal

$$E_{\text{corr}} = E_a^0 + b_a \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{0,a}}$$

b) para a redução da espécie catódica

$$E_{\text{corr}} = E_c^0 + b_c \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{0,c}}$$

Após o E_{corr} , a expressão deve ser:

$$E'_{\text{corr}} = E_a^0 + b_a \log \frac{i'_{\text{corr}}}{i_{0,a}} = E_a^0 + b_a \log \frac{\Delta i + i_R}{i_a^0}$$

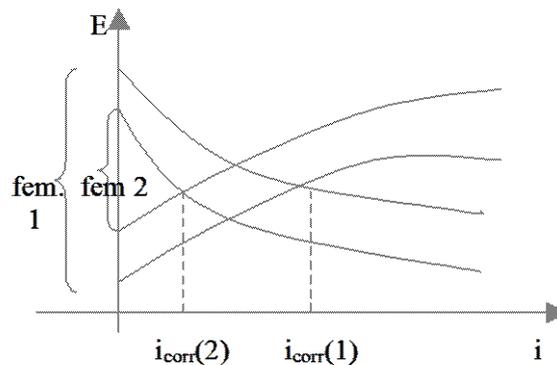
Só será verdadeira quando $\Delta I \gg i_R$

2.8 Como a Velocidade de Corrosão é afetada

2.8.1 Quanto maior a diferença de potencial reversível (equilíbrio) entre reações anódicas e catódicas, maior será i_{corr} .

Quanto maior a fem da pilha de corrosão, maior a velocidade de corrosão, vide Figura 15.

Figura 15



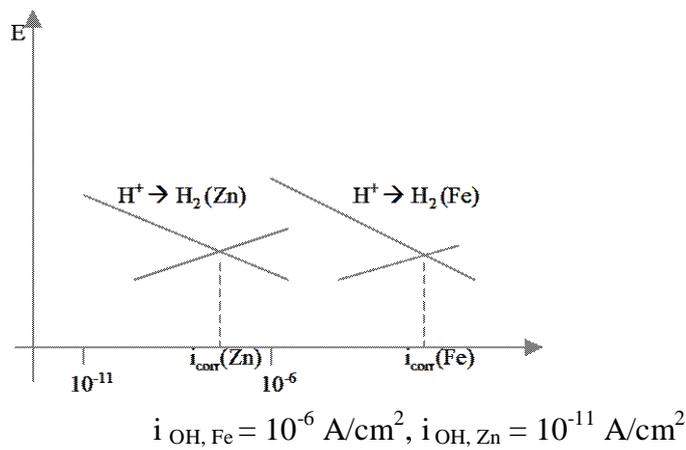
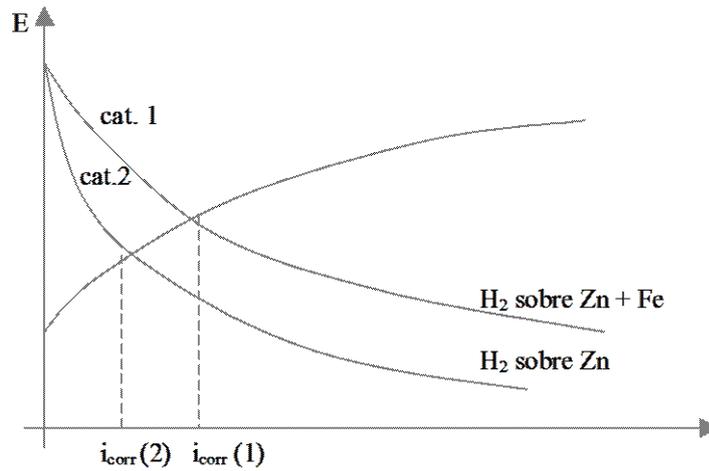
$$\text{dif.1} > \text{dif. 2}$$

$$i_{\text{corr}}(1) > i_{\text{corr}}(2)$$

2.8.2 Polarização catódica aumentada, diminui a velocidade de corrosão, i_{corr}

Se a reação catódica é polarizada, ou dificultada, a velocidade de corrosão do metal será menor. Se for aumentada, a velocidade de corrosão será maior. Vide o exemplo da Figura 16.

Figura 16

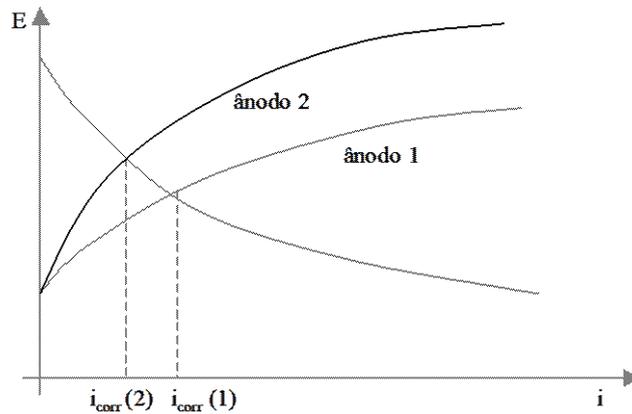


Zinco contendo impurezas de ferro corrói muito mais que zinco puro.

2.8.3 Polarização anódica aumenta, diminui a velocidade de corrosão.

Se a reação anódica é polarizada ou dificultada, a velocidade global de corrosão será menor. Caso a reação anódica seja incentivada, a velocidade de corrosão será maior, como mostrado na Figura 17.

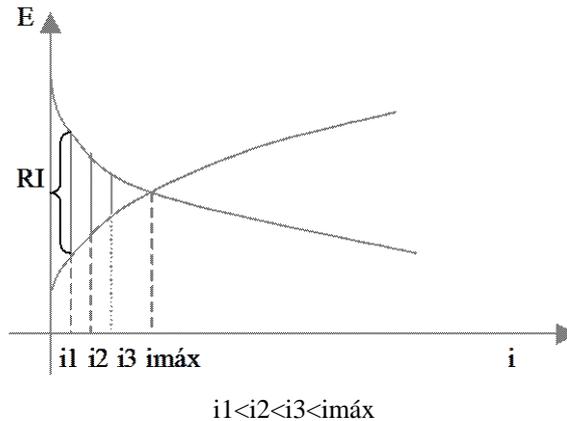
Figura 17



2.8.4 Queda ôhmica ou resistência de películas

Se o meio é muito resistivo ou há a presença de películas não condutoras sobre a superfície do metal, a velocidade de corrosão não será a máxima. Vide Figura 18.

Figura 18



2.8.5 Efeito da velocidade do meio corrosivo na velocidade de corrosão

- Se o controle é por difusão:

$$i_L = \frac{D.n.F.C_B}{\delta}$$

i_L cresce com o aumento em:

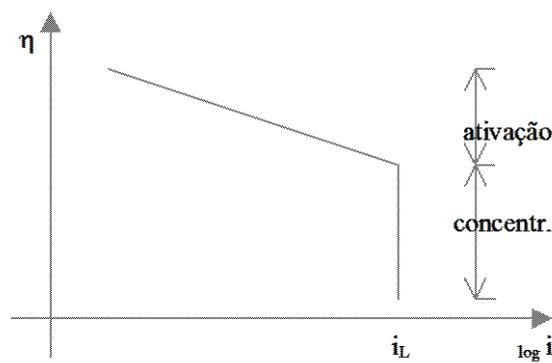
- 1) velocidade do meio
- 2) temperatura
- 3) concentração da espécie oxidada

Controle misto:

$$\eta_c = -\rho \cdot \log \frac{i}{i_0} + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \log \frac{i}{i_L}$$

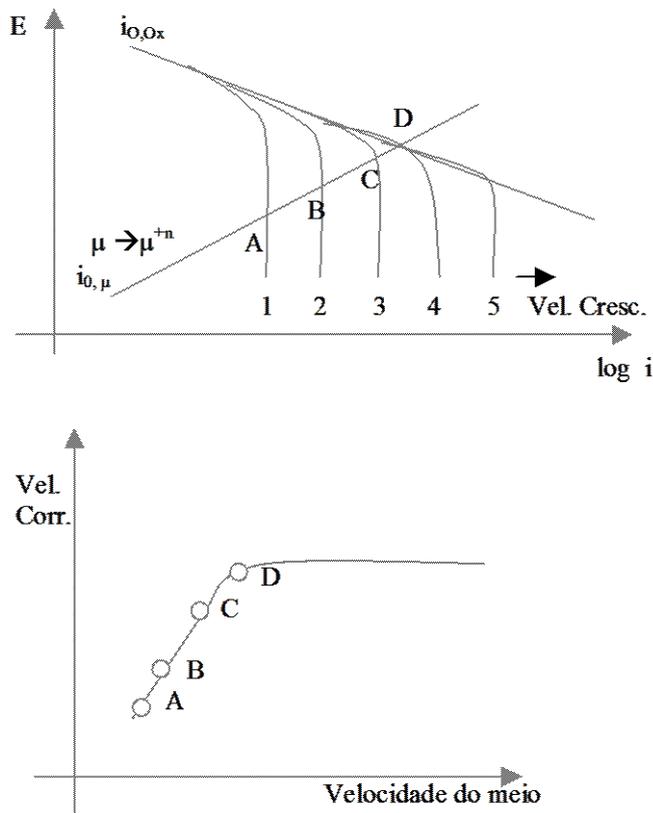
Se a curva de polarização possui trecho controlado por difusão ou transporte, a representação será como aparece na Figura 19.

Figura 19



A velocidade de corrosão é maior para maiores velocidades de fluxo do meio agressivo, conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20



No início, a velocidade cresce até atingir o valor D, a partir do qual, a velocidade de corrosão será constante e igual a D.

a) concentração da espécie oxidante: o aumento na concentração

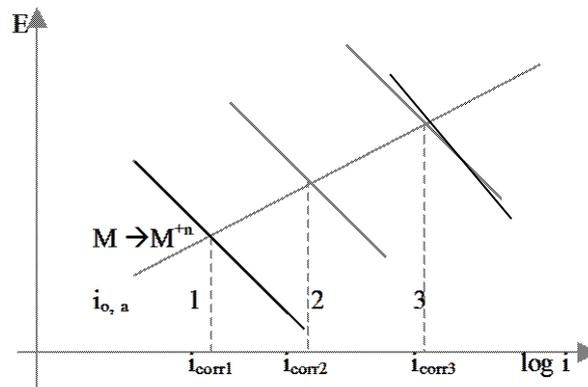
mudará a cinética do processo de redução (i_o , b_c)

$$\frac{i_o'}{i_o} = \sqrt{\frac{a_{Ox'}}{a_{Ox}}}$$

se $\alpha = 1/2$, pois $i_o = k \cdot z F a_{Ox}^\alpha$

Além disso, o $E_{\text{reversível}}$ de equilíbrio (Nernst) se desloca para valores mais positivos (mais nobres), o que acarreta em aumento da velocidade de corrosão, como mostrado na Figura 21.

Figura 21

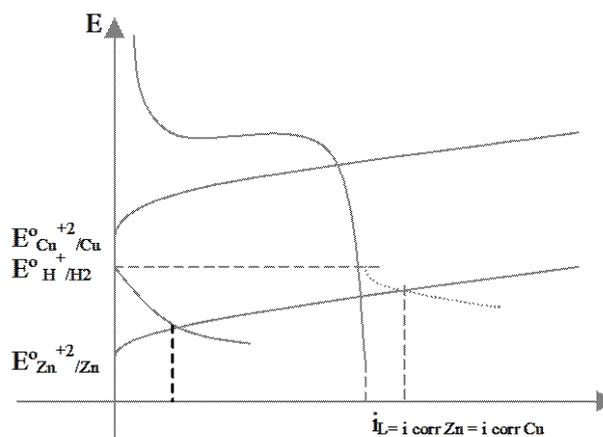


Concentração crescente da espécie oxidante $1 < 2 < 3$

b) tipo de oxidante (natureza)

Os oxidantes mais comuns nos meios agressivos são o íon H^+ e o oxigênio dissolvido nas soluções. Como o potencial de redução de oxigênio é mais positivo que o de H^+ , para os metais mais nobres, a sua corrosão é justificada pela presença de oxigênio, em meios aerados (naturalmente ou de forma forçada). É o caso do cobre que corrói em meio ácido aerado e não sofre ataque em meio ácido (reduzidor) não aerado, como mostrado na Figura 22. Já o zinco, corrói em meio ácido não aerado.

Figura 22



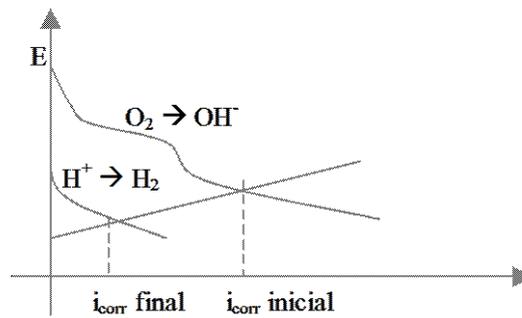
Resumindo:

Meio ácido desaerado: $Cu \rightarrow$ não corrói; $Zn \rightarrow$ corrói com desprendimento de H_2 .

Meio aerado: $Cu \rightarrow$ corrói; $Zn \rightarrow$ corrói se o pH for alto e não houver possibilidade de desprendimento de H_2 .

Meio ácido aerado: após algum tempo, a corrosão passa a ser controlada pela liberação de hidrogênio, pois este elimina o oxigênio da solução (Figura 23).

Figura 23



início: 2 oxidantes (O_2 e H^+); final: 1 oxidante (H^+)