



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Química

LEC - Laboratório de Eletroquímica e Corrosão

**PQI 2406 – CORROSÃO E SELEÇÃO DE
MATERIAIS**

3a. Aula

Ministrado por: Idalina Vieira Aoki

Aula 3

Cinética de Processos de Eletrodo

Equações de Butler-Volmer e de Tafel

Teoria de potencial misto

Curvas de polarização

Velocidade de corrosão

FATOS CONCRETOS

célula eletroquímica ou galvânica - pilha ou acumulador tem-se que:

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

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

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

POSSÍVEIS EXPLICAÇÕES:

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

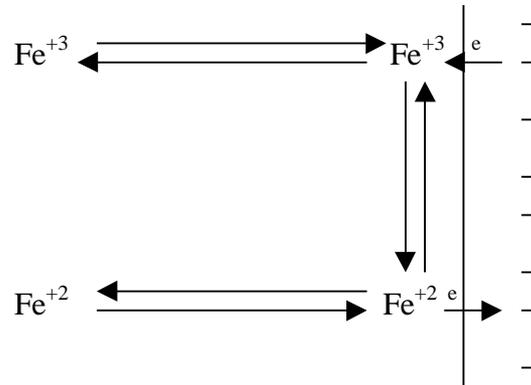
$$E_i (\text{c.g.}) < E_{\text{eq}} - E_{\text{ohm}}$$

$$E_i (\text{c.eletrolitica}) = E_{\text{eq}} + E_{\text{ohm}} + E_{\text{pol}}$$

$$E_i (\text{c.galvânica}) = E_{\text{eq}} - E_{\text{ohm}} - E_{\text{pol}}$$

Cinética de Eletrodo

ETAPAS



Reação Eletroquímica



\rightarrow
 i - redução
 \leftarrow
 i - oxidação

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

$$\rightarrow i = z \cdot F \cdot k_1 \cdot C_{Ox}$$

$$\leftarrow i = z \cdot F \cdot k_2 \cdot C_r$$

No Equilíbrio:

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

onde i_0 = densidade de corrente de troca

Fora do Equilíbrio:

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

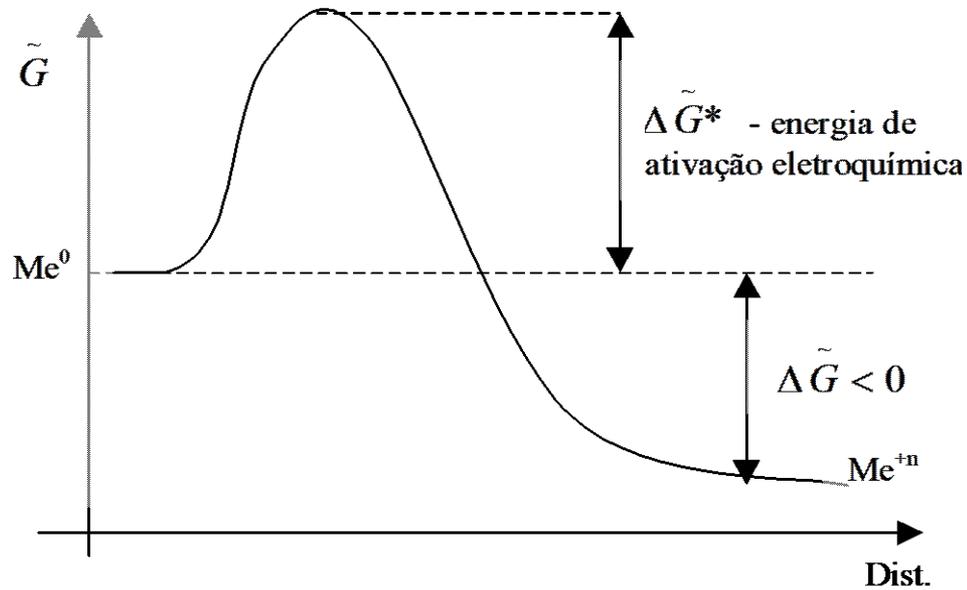
$$i_c = \overleftarrow{i} - |\vec{i}| < 0 \therefore i_c < 0$$

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

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

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

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

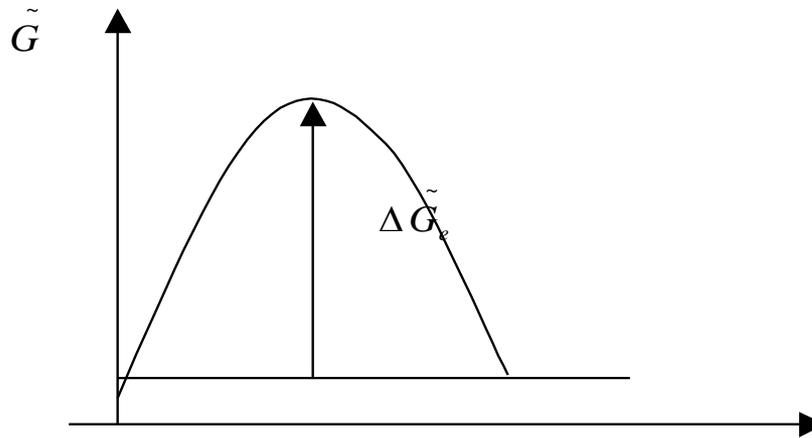


$$\tilde{G} = G + q.\phi = G + z.F.\phi$$

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.



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

$$i_o = z.F.k_a.a_R \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right) = z.F.k_c.a_{ox} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right)$$

POLARIZAÇÃO

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:

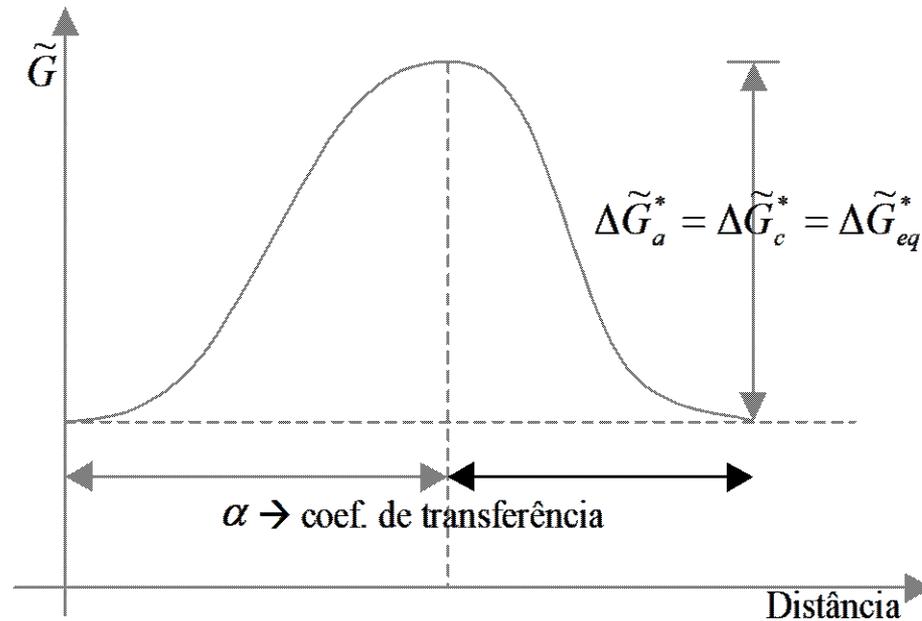
$$\eta = E_i - E_e$$

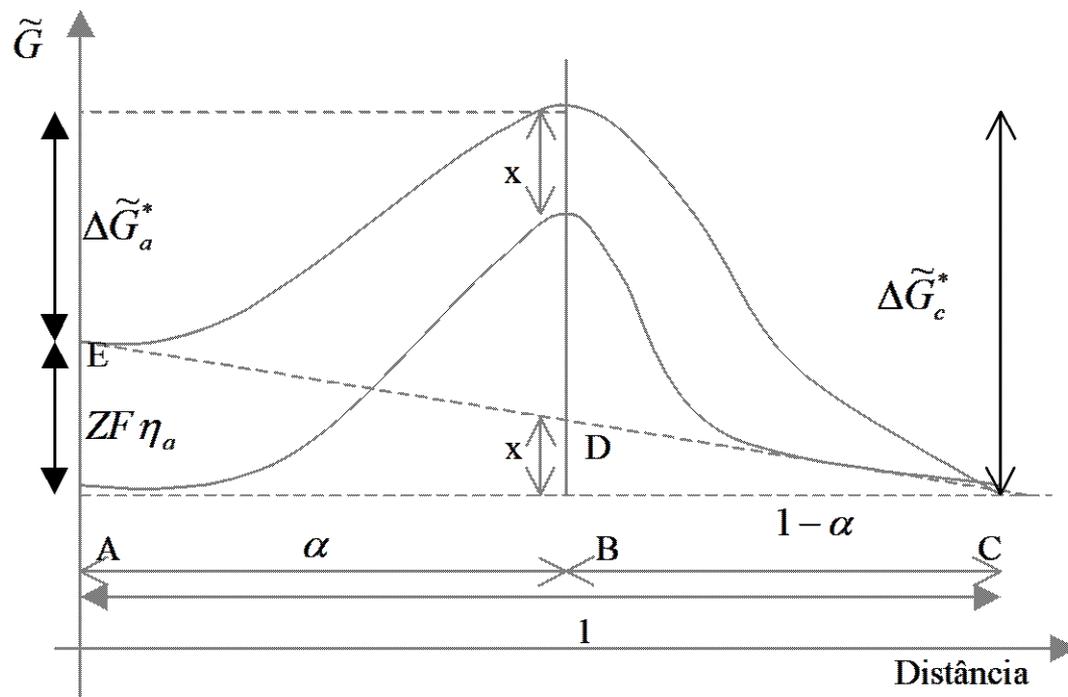
Se: $\eta > 0 \rightarrow$ sobretensão anódica – medida da polarização anódica

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

$$i_a = i^{\leftarrow} - i^{\rightarrow}, \text{ positiva.}$$

$$i_c = i^{\leftarrow} - i^{\rightarrow}, \text{ negativa.}$$





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

$$AC = 1$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A corrente anódica:

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

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

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

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

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

A corrente catódica:

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

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

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

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

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

Como $i_a = i - \left| \vec{i} \right|$ teremos a **corrente anódica resultante** dada por:

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

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: $i_c = i - \left| i \right|$

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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:

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

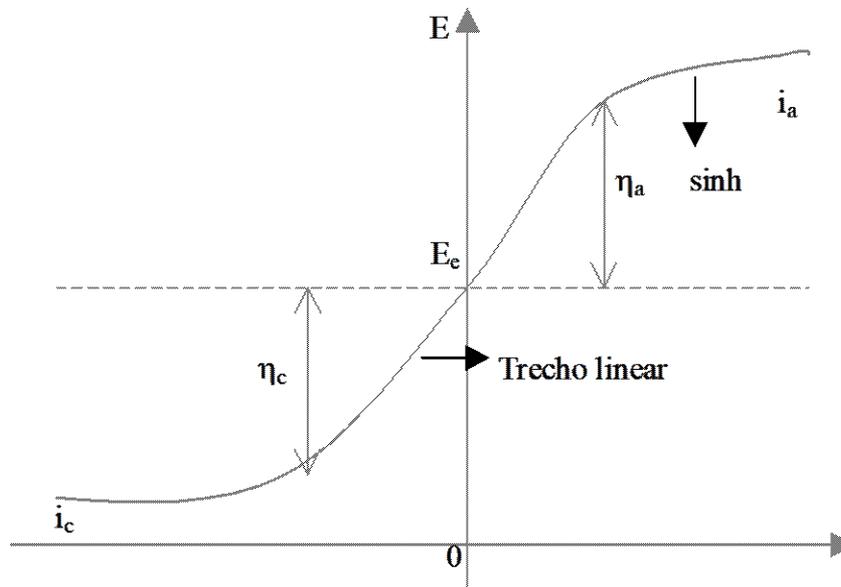
Representação gráfica - curvas de polarização

A função gráfica é a função senohiperbólico:

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

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

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



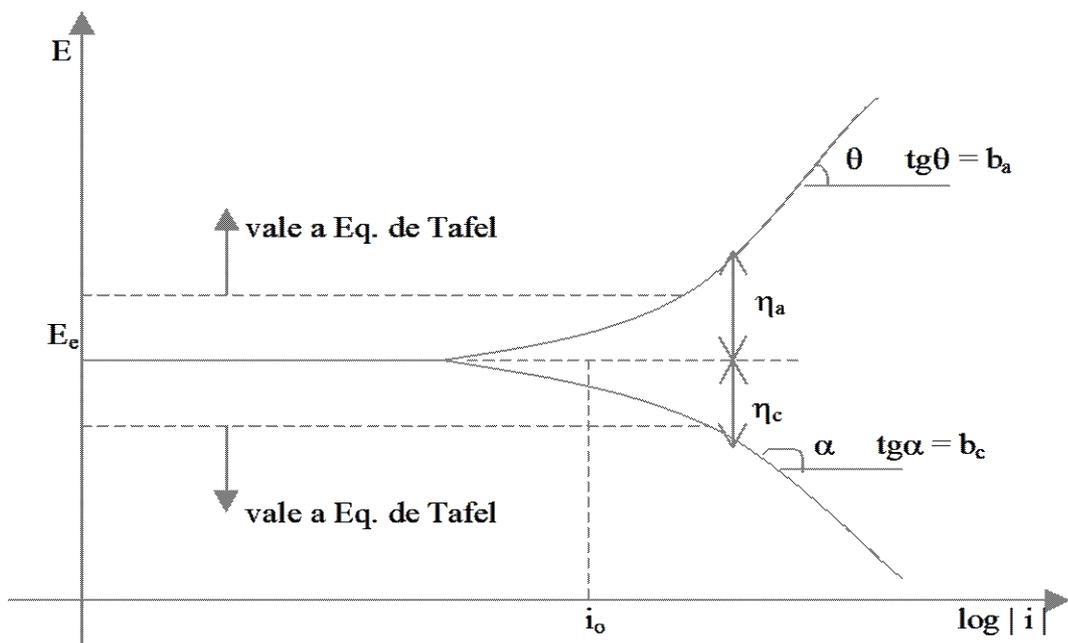
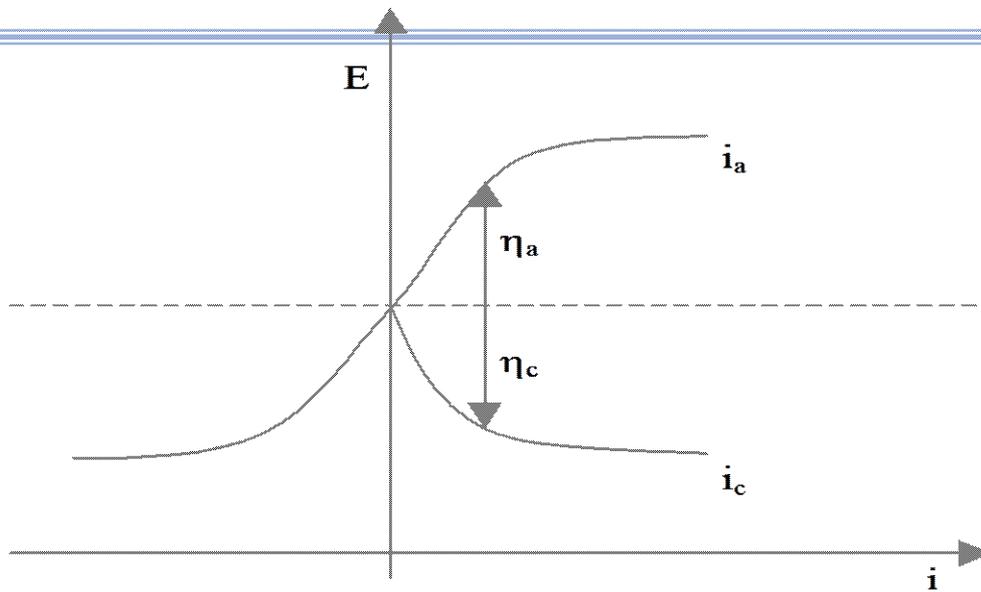


Figura 8 – Curvas de polarização catódica de desprendimento de H_2 sobre (1) chumbo e (2) estanho para uma corrente i

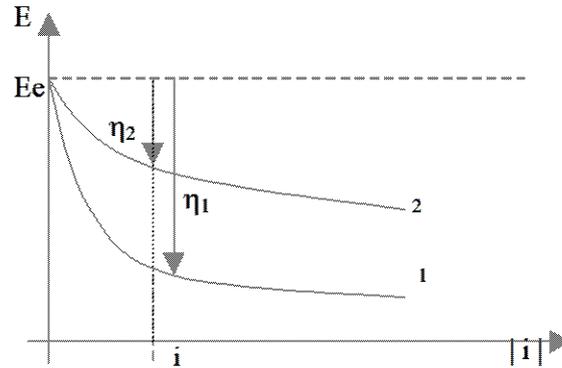
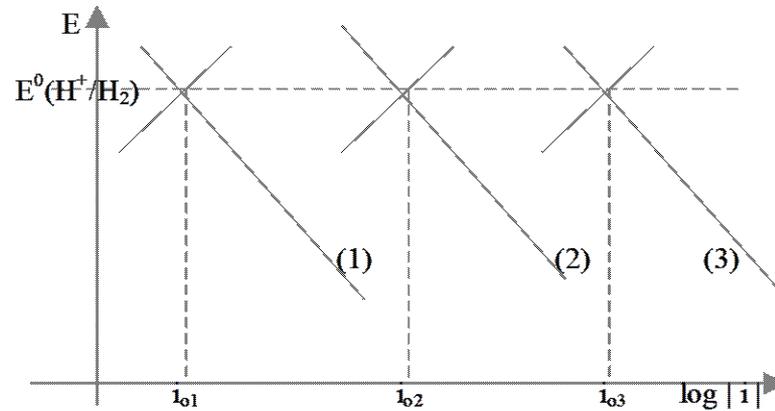
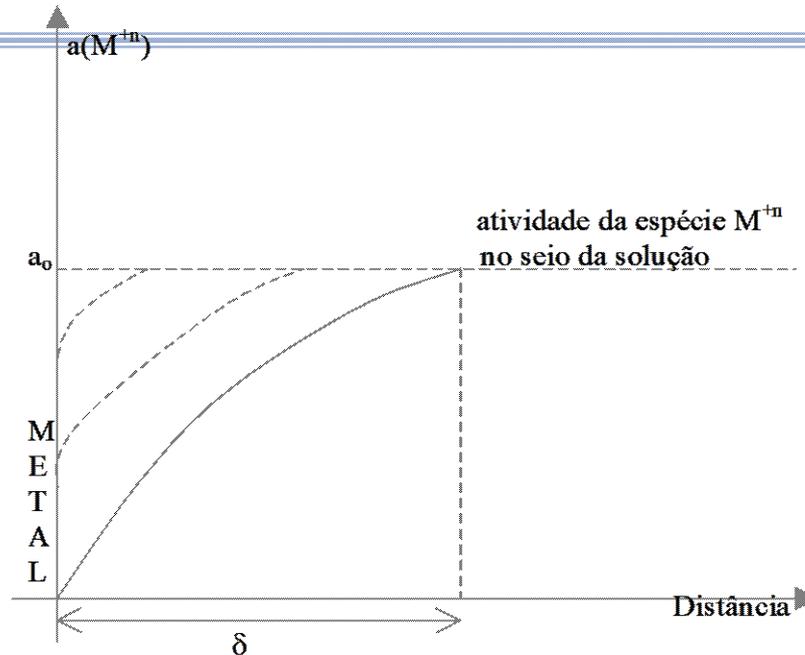


Figura 9 – Desprendimento de H_2 sobre (1) chumbo, (2) estanho e (3) platina



Polarização por concentração



Assim, o processo passará a ser independente do potencial e atingirá uma corrente limite dada por:

$$i_L = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot a_0}{(1 - t) \cdot \delta}$$

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:

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

Teoria do Potencial Misto

Mecanismo eletroquímico

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.

Reações catódicas

H⁺)

(a) Meios não Aerados: neutro ou básico: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}$
ácido: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (redução de íons oxidantes)

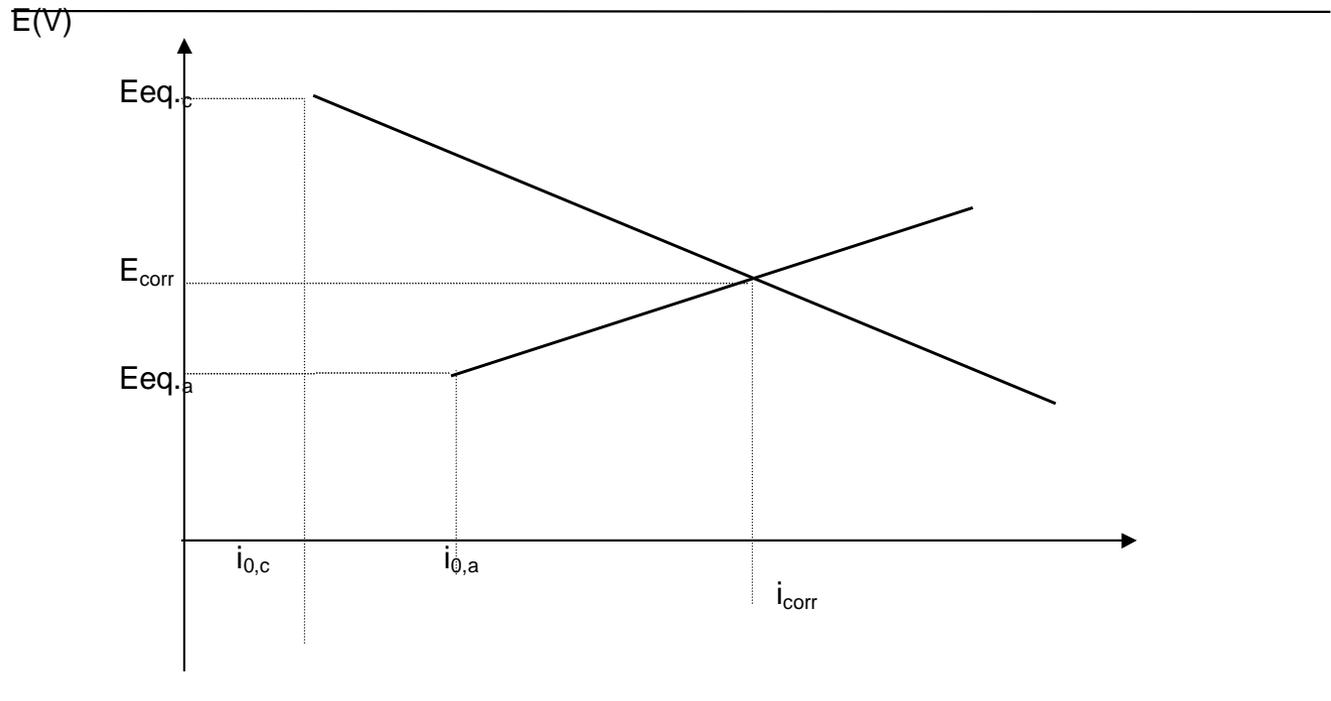
(b) Meios Aerados: neutro ou básico: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
ácido: $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

(c) Redução de Íons Metálicos Oxidantes: $\text{M}^{+n} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{M}^{+(n-1)}$

(d) Deposição de Metal mais Nobre: $\text{M}^{+n} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$

Potencial misto

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



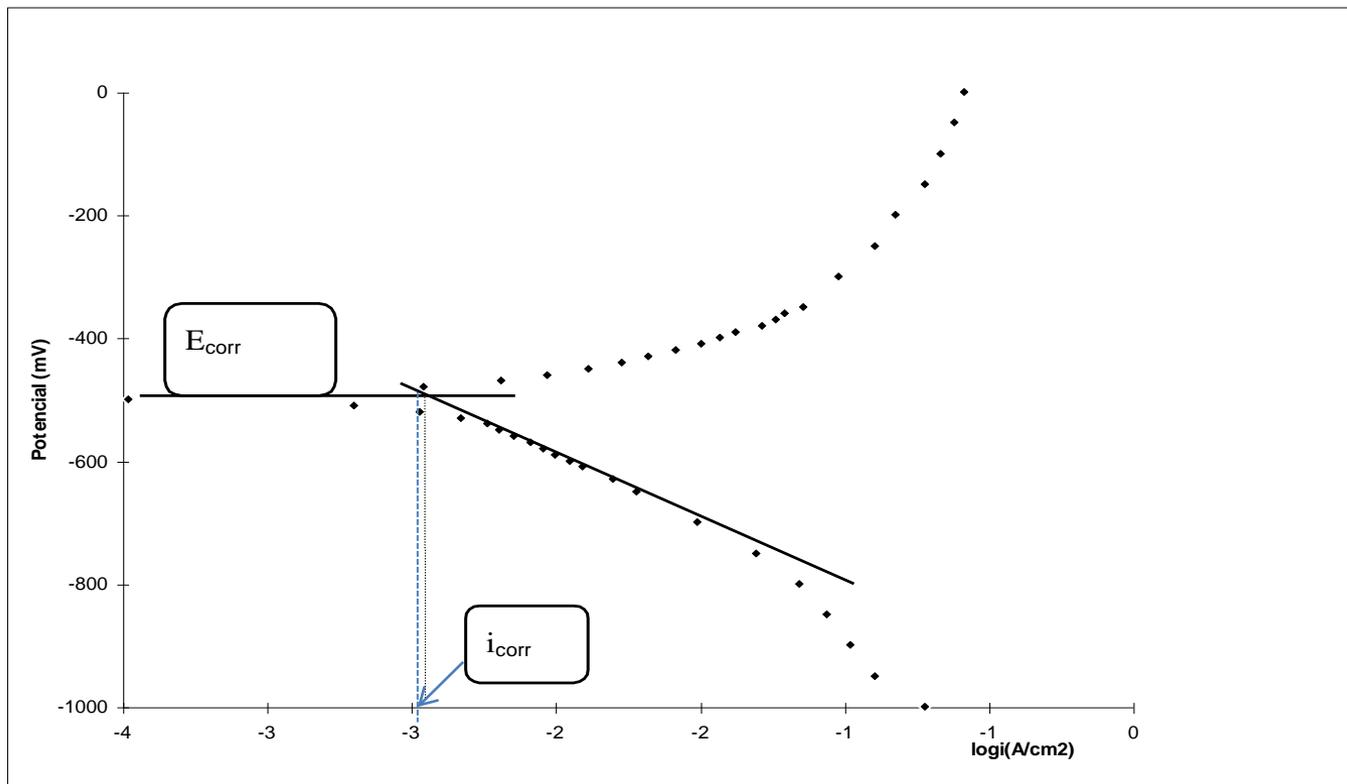


Figura 13 - Curvas de polarização anódica e catódica para o ferro Armco, em meio de ácido sulfúrico 0,5M.

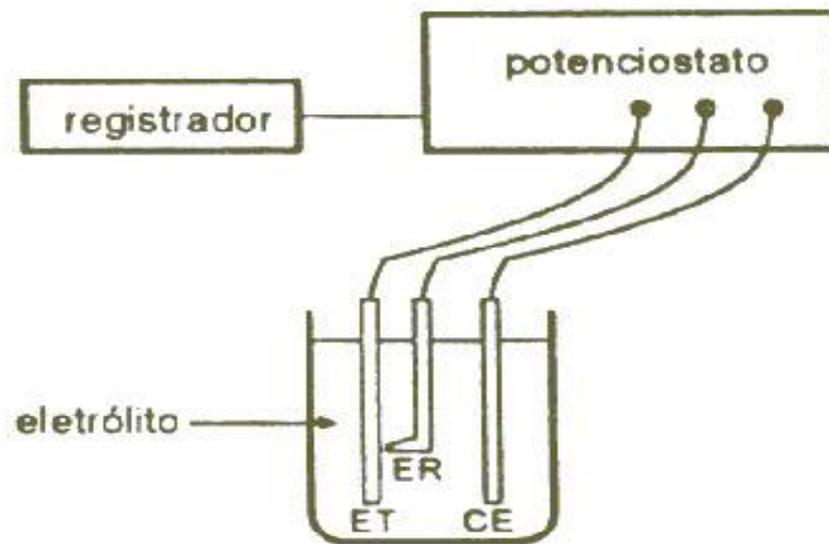


Figura 14- Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET – eletrodo de trabalho ; ER – eletrodo de referência ; EC – contra eletrodo.

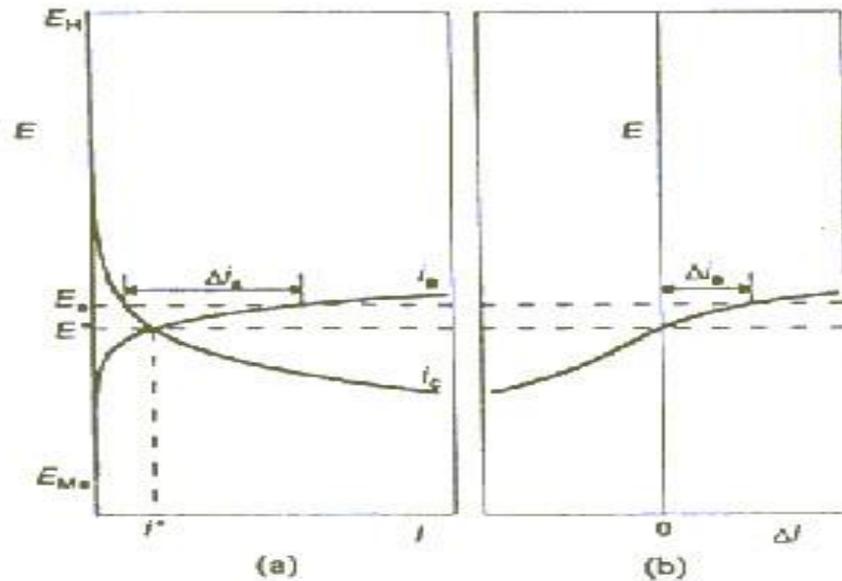
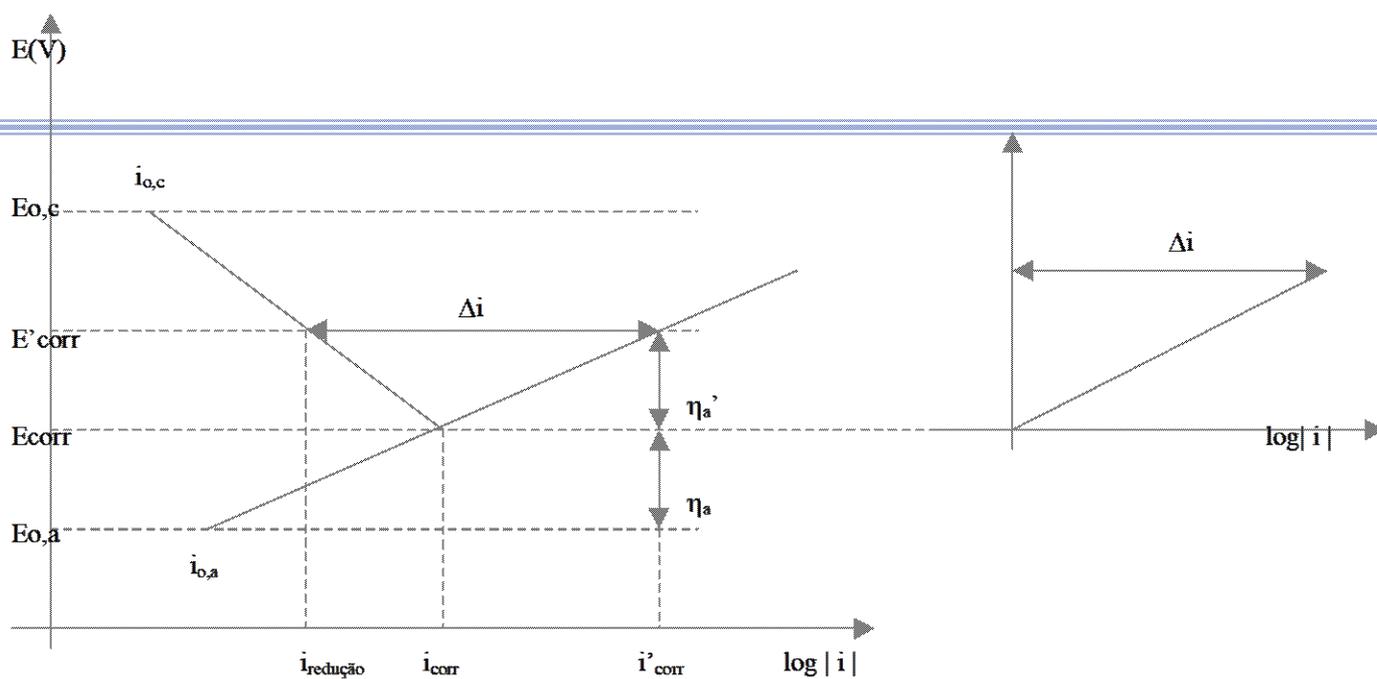


Figura 15. Curva de polarização (b) obtida num potenciostato para um caso de corrosão simples (a).

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



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

a) dissolução do metal

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

b) para a redução da espécie catódica

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

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

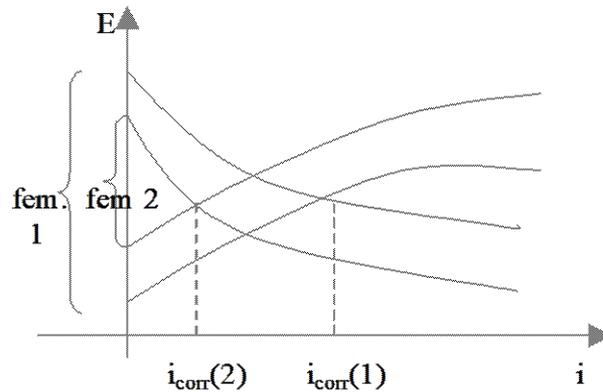
$$E'_{corr} = E_a^0 + b_a \log \frac{i_{corr}}{i_{0,a}} = E_a^0 + b_a \log \frac{\Delta i + i_R}{i_a^0}$$

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

Como a Velocidade de Corrosão é afetada

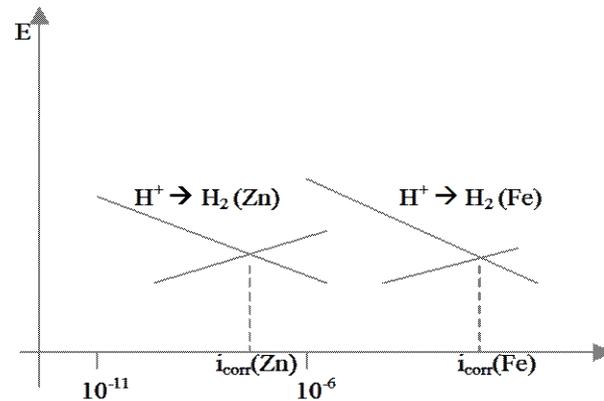
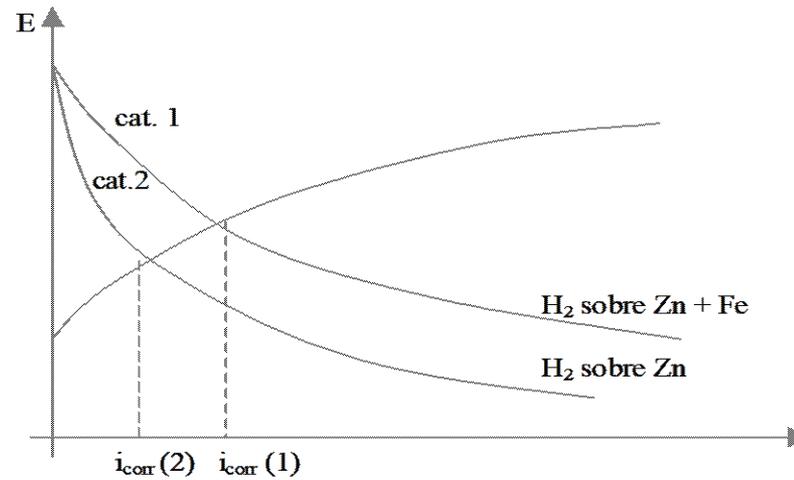
2.8.1 Quanto maior a diferença de potencial reversível (equilíbrio) entre reações anódicas e catódicas, maior será i_{corr} .

Figura 17



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

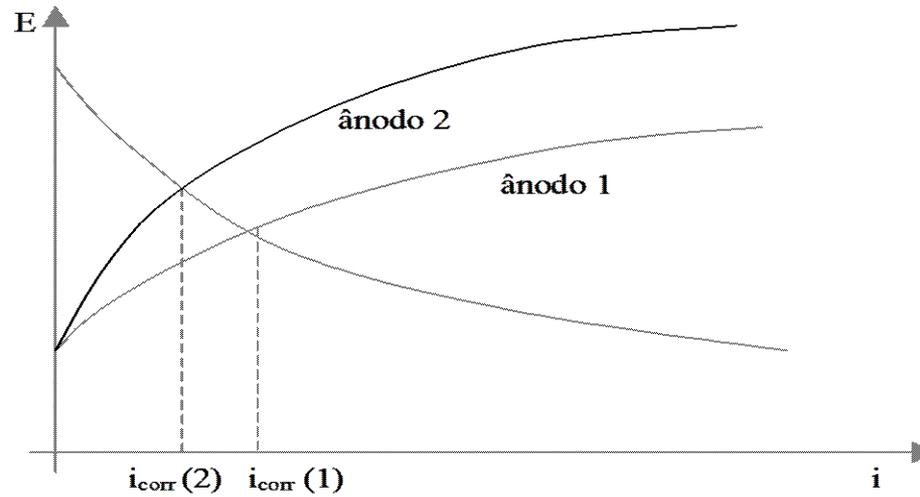
2.8.2 Polarização catódica aumentada, diminui a velocidade de corrosão, i_{corr}



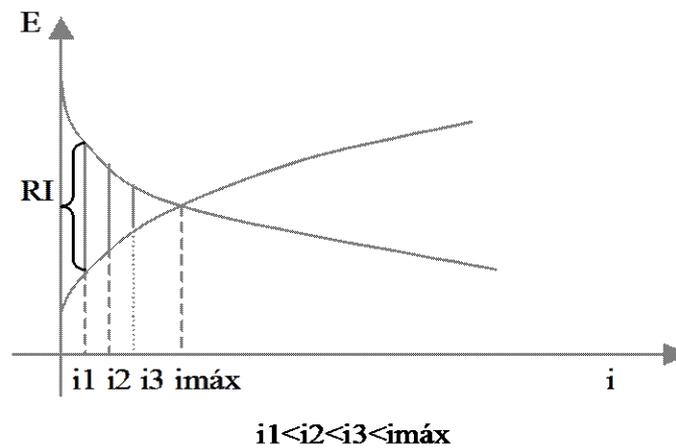
$$i_{OH, Fe} = 10^{-6} \text{ A/cm}^2, i_{OH, Zn} = 10^{-11} \text{ A/cm}^2$$

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

2.8.3 Polarização anódica aumenta, diminui a velocidade de corrosão.



2.8.4 Queda ôhmica ou resistência de películas



2.8.5 Efeito da velocidade do meio corrosivo na velocidade de corrosão

- Se o controle é por difusão:

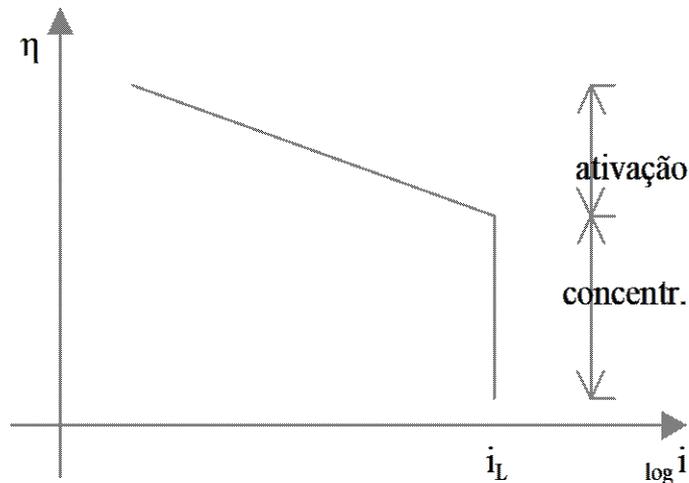
$$i_L = \frac{D \cdot n \cdot F \cdot C_B}{\delta}$$

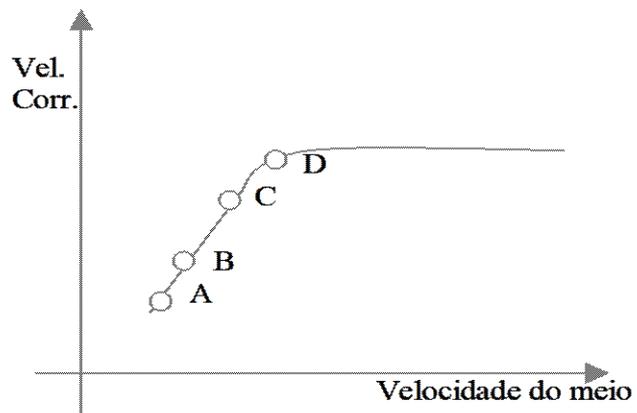
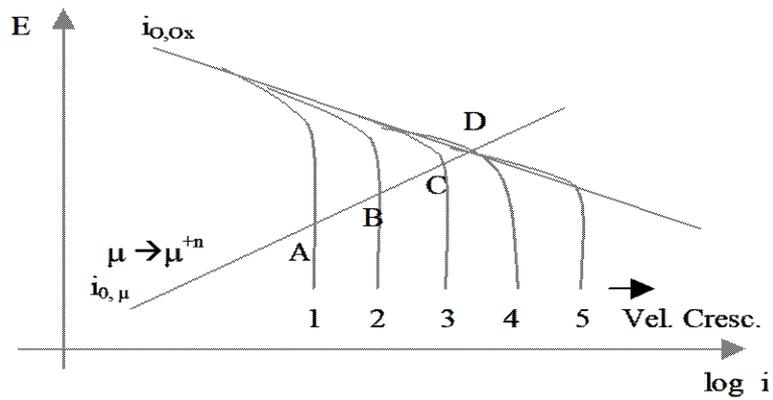
i_L cresce com o aumento em:

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

Controle misto:

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



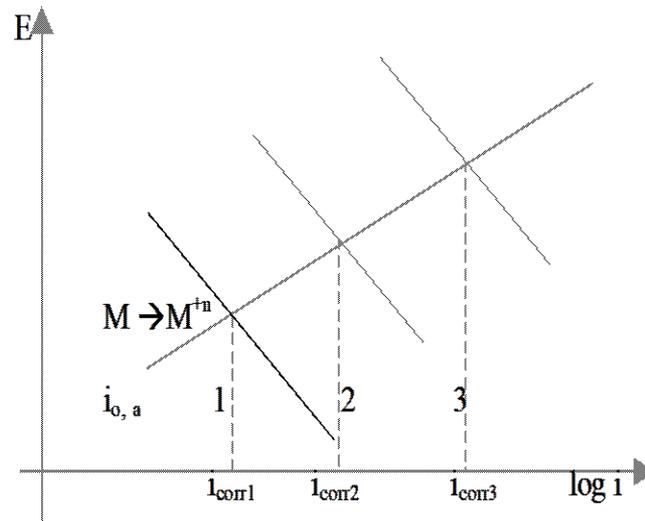


2.8.6 Espécie oxidante

a) concentração da espécie oxidante: o aumento na concentração mudará a cinética do processo de redução (i_o , b_c)

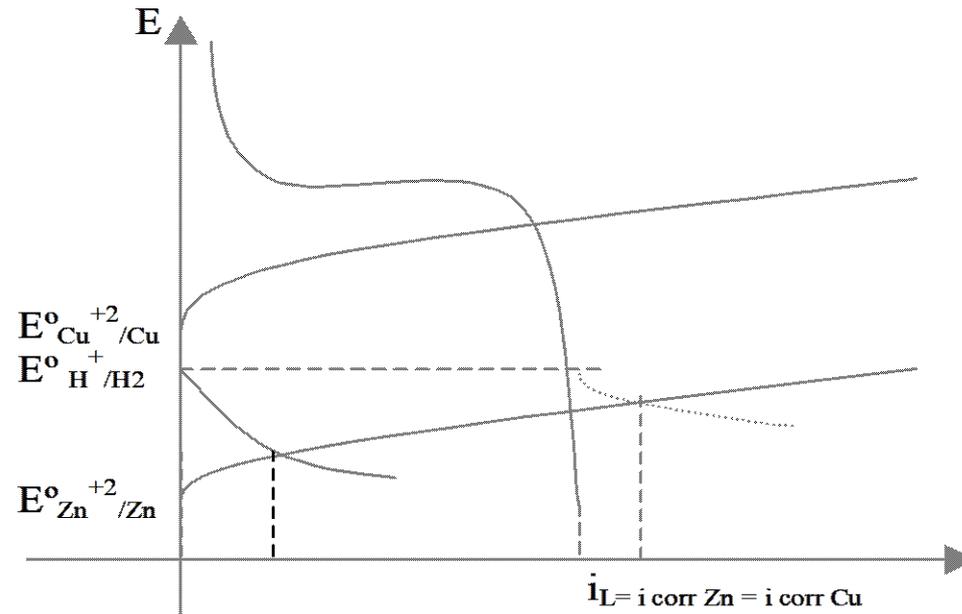
$$\frac{i_o'}{i_o} = \sqrt{\frac{a_{Ox}'}{a_{Ox}}}$$

se $\alpha = 1/2$, pois $i_o = k.zFa_{ox}^\alpha$



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

b) tipo de oxidante (natureza)



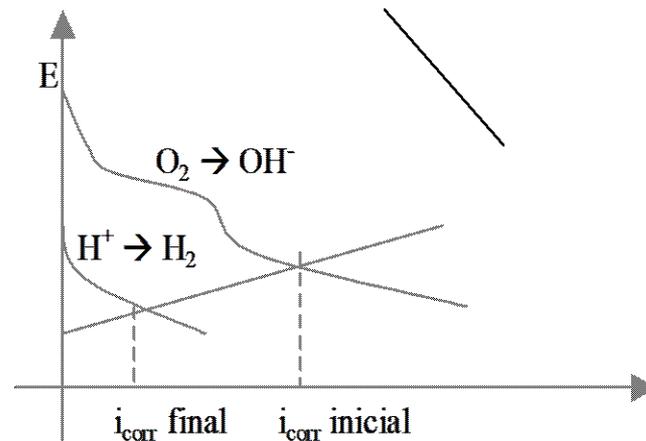
Resumindo:

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

Meio aerado: $\text{Cu} \rightarrow$ corrói; $\text{Zn} \rightarrow$ 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 25).

Figura 25



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

FIM