

PÁGINA RESERVADA À EDUSP

PÁGINA RESERVADA À EDUSP

PÁGINA RESERVADA À EDUSP

PÁGINA RESERVADA À EDUSP

PÁGINA RESERVADA À EDUSP

PÁGINA RESERVADA À EDUSP

SUMÁRIO

Prefácio.....	11
1 Noções Básicas de Eletroquímica: Equilíbrio	13
1.1 Introdução	13
1.2 Reações Eletroquímicas.....	14
1.3 Experiência da Gota Salina	14
1.4 Energia Livre Eletroquímica.....	17
1.5 Energia de Ativação.....	18
1.6 Dissolução do Metal.....	19
1.7 Eletrodo.....	20
1.8 Potencial de Eletrodo	21
1.9 Potencial de Equilíbrio.....	24
1.10 Influência da Concentração	25
1.11 Série Eletroquímica.....	26
1.12 Aplicações da Equação de Nernst.....	26
1.13 Efeito dos Complexantes.....	29
1.14 Densidade de Corrente de Troca	30
1.15 Potencial de Carga Nula.....	32
2 Noções Básicas de Eletroquímica: Cinética.....	35
2.1 Introdução	35
2.2 Polarização e Sobre-tensão	35
2.3 Polarização de Ativação.....	36
2.4 Curvas de Polarização	40
2.5 Reações por Etapas	42
2.6 Efeito da Concentração sobre a Densidade de Corrente de Troca	47
2.7 Efeito da Adsorção Específica	49
2.8 Efeito dos Complexantes.....	50
2.9 Polarização de Concentração	50
2.10 Polarização de Cristalização	53
2.11 Polarização de Resistência	54
3 Corrosão Eletroquímica.....	57
3.1 Introdução	57
3.2 Potencial de Corrosão	57
3.3 Tendência à Corrosão.....	60
3.4 Efeito da Resistência Elétrica do Eletrolito e do Eletrodo Catódico.....	63

3.6	Corrosão de um Metal que Pode Sofrer Passivação.....	64
3.7	Cálculo do Potencial e da Taxa de Corrosão.....	65
4	Potencial de Corrosão e Curvas de Polarização	71
4.1	Introdução	71
4.2	Potencial de Corrosão	71
4.3	Aplicações do Potencial de Corrosão.....	73
4.4	Curvas de Polarização Experimentais	77
4.5	Levantamento das Curvas de Polarização Experimentais.....	81
4.6	Limitações das Curvas de Polarização Experimentais.....	83
4.7	Curvas de Polarização <i>Verdadeiras</i>	88
5	Determinação da Taxa de Corrosão e de outros Parâmetros.....	93
5.1	Introdução	93
5.2	Equação de Wagner-Traud.....	93
5.3	Método de Extrapolação da Reta de Tafel	95
5.4	Método dos Três Pontos.....	97
5.5	Método de Polarização Linear	99
5.6	Erros do Método de Polarização Linear.....	101
5.6.1	Erros Devidos à Aproximação Linear.....	101
5.6.2	Erros Devidos ao Desconhecimento das Constantes de Tafel	102
5.7	Simplificações do Método de Polarização Linear.....	103
5.7.1	Método do Eletrodo Duplo	103
5.7.2	Método de Eletrodo Duplo Direto	105
5.8	Constantes de Tafel no Método de Polarização Linear	106
5.8.1	Método Gráfico de Mansfeld.....	106
5.8.2	Método de Mansfeld para Computador	106
5.8.3	Método de Walter para Computador.....	107
5.9	Efeito da Queda Ôhmica no Método de Polarização Linear	108
6	Técnicas de Impedância Eletroquímica.....	112
6.1	Introdução	112
6.2	Corrente Alternada.....	112
6.3	Medida da Impedância AC em Sistemas Eletroquímicos	113
6.4	Análise dos Resultados de Impedância Eletroquímica.....	114
6.5	Representações Gráficas	115
6.5.1	Representação de Nyquist.....	115
6.5.2	Representação Linear.....	116
6.5.3	Representação Monologarítmica	118
6.5.4	Representações de Bode	119
6.6	Outros Circuitos	121
6.7	Impedância Faradaica.....	125
6.8	Interpretação Física dos Elementos do Circuito Equivalente.....	126
6.8.1	Capacitor da Dupla Camada Clétrica (C_{dc}).....	127
6.8.2	Pseudocapacitor de Adsorção (C_{θ}).....	127
6.8.3	Impedância de Warburg.....	129
6.9	Algumas Aplicações.....	131
6.9.1	Revestimentos Poliméricos.....	131
6.9.2	Estudo de Mecanismo de Corrosão.....	134
6.9.3	Revestimentos de Conversão	135
6.9.4	Corrosão Localizada	136
6.10	Comentários Finais	138

7	Principais Ensaios Eletroquímicos Utilizados em Corrosão	141
7.1	Introdução	141
7.2	Corrosão Generalizada	141
7.3	Corrosão por Pite	142
7.3.1	Técnica Potenciocinética ou Potenciodinâmica	143
7.3.2	Técnica Potenciodinâmica Cíclica	144
7.3.3	Técnica Potenciostática	145
7.3.4	Método de “Raspagem Eletroquímica”	146
7.3.5	Método Galvanostático	146
7.3.6	Temperatura Crítica de Pite	147
7.4	Corrosão em Frestas	147
7.5	Corrosão Intergranular	148
7.5.1	Ensaio de Ciclo Simples (SL- EPR)	149
7.5.2	Ensaio de Ciclo Duplo (DL-EPR)	151
7.5.3	Ensaio Simplificado (S-EPR)	152
7.6	Corrosão Galvânica	152
7.6.1	Determinação da Série Galvânica	153
7.6.2	Medida da Corrente Galvânica	154
7.6.3	Superposição das Curvas de Polarização	156
	Índice Remissivo	159
	Sobre o Autor	163

PREFÁCIO

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo. São os casos, por exemplo, da medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada, ou da determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite por meio de curvas de polarização anódica.

O presente livro procura fornecer as noções conceituais básicas necessárias para a compreensão dos diferentes tipos de ensaios eletroquímicos utilizados em corrosão, bem como para a adequada interpretação dos resultados obtidos nesses ensaios. Ele não se preocupa em fornecer detalhes de equipamentos utilizados nesses ensaios, que podem ser encontrados em outras publicações ou nos próprios manuais de uso desses equipamentos. Acreditamos que ele será útil tanto para aqueles que lidam rotineiramente com os ensaios de corrosão como para aqueles que pretendem envolver-se ou que já estejam envolvidos em pesquisa da corrosão.

O livro é composto por sete capítulos. Nos Capítulos 1 e 2 são apresentadas as noções básicas da eletroquímica, e no 3 são revistos os principais conceitos da corrosão eletroquímica. Os conhecimentos apresentados nesses capítulos são essenciais para a compreensão dos fundamentos em que se baseiam os diferentes ensaios eletroquímicos. Nos Capítulos 4 e 5 são abordados os ensaios eletroquímicos que utilizam

corrente contínua, enquanto no Capítulo 6 são examinados os ensaios de impedância eletroquímica que utilizam corrente alternada. Finalmente, no último capítulo são des-

critos os principais ensaios eletroquímicos utilizados em avaliações e investigações da corrosão de metais.

O presente livro foi o coroamento de notas de aula da disciplina de pós-graduação *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, ministrada desde 1989 no Curso de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Stephan Wolyneç

Junho 2002

NOÇÕES BÁSICAS DE ELETROQUÍMICA: EQUILÍBRIO

1.1 INTRODUÇÃO

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos, a saber:

- Corrosão em meios aquosos (90%).
- Oxidação e corrosão quente (8%).
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%).
- Corrosão por metais líquidos (0,2%).

Entre os parêntesis está indicada, de forma estimada, a incidência de cada um dos tipos de corrosão. Nota-se que, de longe, a corrosão em meios aquosos é a mais comum, e isto é esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, que é uma das de maior incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal.

Atualmente aceita-se que os dois primeiros grupos são caracterizados por processos essencialmente eletroquímicos. Já a natureza dos processos que ocorrem nos dois últimos grupos não pode ser precisada, uma vez que os seus mecanismos ainda não foram devidamente estabelecidos.

Na presente obra, a preocupação básica é com a corrosão em meios aquosos. Dessa forma, para a sua compreensão, é essencial o conhecimento dos fundamentos de eletroquímica em meio aquoso, a seguir apresentados.

1.2 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Uma reação é considerada *eletroquímica* se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons, ou ambos. Dessa forma, na maioria das reações, que se manifestam em presença de uma superfície metálica, ocorre esta passagem de corrente através do metal, e a reação é eletroquímica em sua natureza. Como na corrosão de um metal a superfície metálica está sempre presente, as reações básicas responsáveis pela corrosão são eletroquímicas. De outro lado, a neutralização de uma solução alcalina por um ácido não é eletroquímica, pois mesmo que a reação possa ser expressa em termos de íons, a reação entre H^+ e OH^- não envolve passagem de corrente por uma distância maior do que aquela entre essas duas partículas.

A distância que a corrente elétrica percorre numa reação eletroquímica pode variar bastante, desde uma dimensão da ordem de um tamanho de grão (microns), como no caso da dissolução de um metal numa solução ácida, até quilômetros de distância, como no caso da corrosão por correntes de fuga de tubulações enterradas nas vizinhanças de uma estrada de ferro eletrificada.

Na maioria das reações eletroquímicas, os íons se movimentam através de eletrólito líquido, normalmente aquoso. No entanto, em reações de oxidação (por exemplo, reação a temperatura elevada entre um metal e o oxigênio atmosférico) não se tem eletrólito líquido e o movimento de íons ocorre através da película de óxido metálico que se forma na superfície do metal. Este óxido funciona como um eletrólito sólido e garante a natureza eletroquímica da reação.

1.3 EXPERIÊNCIA DA GOTA SALINA

A natureza eletroquímica da corrosão em meio aquoso foi confirmada de forma inquestionável na década de 1920 por Evans. Uma de suas experiências clássicas, que ilustra de forma bem clara as reações eletroquímicas envolvidas num processo corrosivo, é a da *gota salina* (Evans, 1926).

Nessa experiência, uma gota de uma solução 3% NaCl é vertida sobre a superfície finamente lixada de ferro. A solução também contém uma pequena quantidade do indicador ferricianeto de potássio, que se torna azul em presença de íons ferrosos (azul-da-prússia), e do indicador fenolftaleína, que se torna rosa em presença de OH^- . Olhando a gota de cima (Evans, 1981), observa-se que logo de início aparecem pequenas áreas tanto de coloração azul como rosa, distribuídas ao acaso sobre a superfície do ferro (distribuição primária), conforme ilustrado na Figura 1.1(a). Passado um certo tempo, no entanto, a distribuição dessas áreas altera-se, como é mostrado na Figura 1.1(b), ficando a área rosa na periferia da gota, a área azul no centro, e aparecendo

entre as duas áreas um precipitado de coloração marrom (distribuição secundária).

As reações que ocorrem dentro da gota estão indicadas esquematicamente na Figura 1.2, que representa a gota vista de lado (Scully, 1975).

O aparecimento da área azul deve-se à formação de íons ferrosos segundo a reação:



Trata-se de uma *reação anódica*, que é uma reação de *oxidação*, visto que os elétrons são produtos na reação.

O aparecimento da área rosa, por sua vez, é devido à formação do íon hidroxila a partir do oxigênio dissolvido na solução segundo a reação:

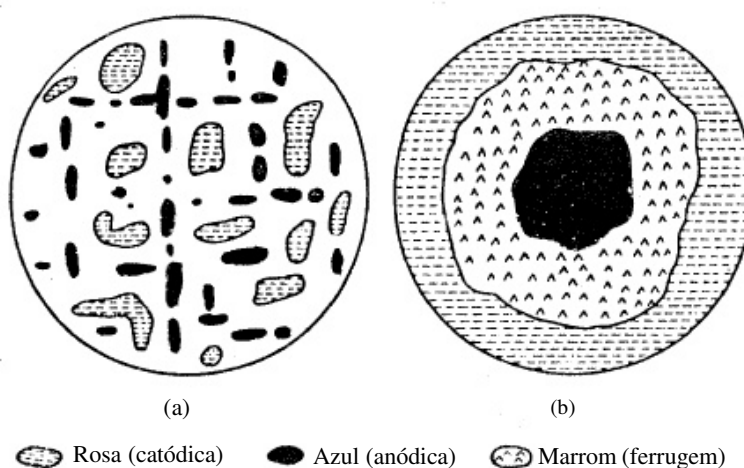


Figura 1.1 Aspecto da gota salina vista de cima logo no início do ensaio (a) (distribuição primária) e um certo tempo depois (b) (distribuição secundária) (Evans, 1981).

A reação (1.2) é uma *reação catódica*, isto é, uma reação de *redução*, uma vez que os elétrons são reagentes na reação. Ela é mais conhecida como *reação de redução do oxigênio*. Esta reação ocorre graças aos elétrons que são gerados pela reação anódica e que se deslocam através do metal da região azul para a região rosa, isto é, da *região anódica* para a *região catódica*, conforme indicado na Figura 1.2.

Assim, as duas reações acima ocorrem simultaneamente graças à passagem através do metal de corrente elétrica da região em que ocorre a dissolução do metal (região anódica) para a região em que ocorre a redução do oxigênio (região catódica). Estas reações, de natureza eletroquímica, constituem-se em reações básicas do processo corrosivo que tem lugar dentro da gota salina.

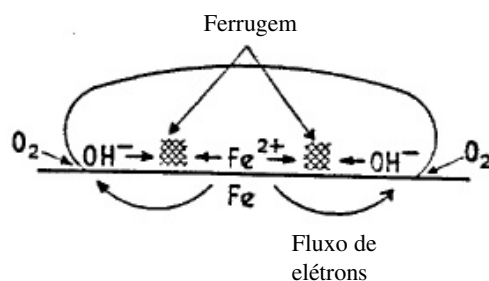


Figura 1.2 Gota salina vista de lado na distribuição secundária, com indicação das reações que nela ocorrem (Scully, 1975).

As reações acima, no entanto, não são únicas e elas, à medida que prosseguem, desencadeiam uma série de outros processos.

A reação (1.2) consome o oxigênio dissolvido na gota. Este fato é responsável pela passagem da distribuição primária para a secundária, pois, à medida que o oxigênio originalmente dissolvido na gota vai sendo consumido, novo oxigênio se dissolve na gota a partir da atmosfera. Com isso ocorre um gradual deslocamento das áreas catódicas para a periferia da gota, pois é nesta região que o oxigênio fica mais facilmente disponível. As áreas anódicas, por sua vez, concentram-se na região central da gota onde o acesso do oxigênio é o mais difícil. Cria-se, assim, uma situação de separação quase completa entre os dois tipos de áreas.

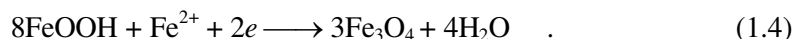
O consumo do oxigênio pela reação catódica é responsável pelo aparecimento dos seguintes processos, que podem desempenhar um importante papel no desenvolvimento do processo corrosivo:

- Dissolução do oxigênio na gota (passagem do oxigênio do ar para a solução através da interface eletrólito-atmosfera).
- Transporte do oxigênio através da solução por difusão e convecção.

Uma outra consequência das duas reações eletroquímicas básicas é a precipitação do produto marrom. Trata-se de um produto final do processo corrosivo, mais conhecido como *ferrugem*. Ele tem uma composição complexa, porém basicamente é constituído por compostos da forma FeOOH e Fe₃O₄. A formação do primeiro composto ocorre por uma reação não eletroquímica do tipo:

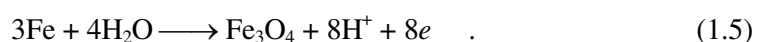


enquanto o segundo seria formado a partir do primeiro por uma reação eletroquímica catódica do tipo:



Conforme indicado pela equação (1.3) a ferrugem é resultante da reação entre o íon ferroso formado na área anódica e a hidroxila formada na área catódica, razão por que a sua precipitação ocorre entre as duas áreas em consequência do encontro dos dois íons.

Finalmente, ocorre mais uma reação em consequência das duas reações eletroquímicas básicas. Na região periférica, devido à elevação do pH provocada pela produção de íons hidroxila, criam-se condições favoráveis à formação de uma película de óxido na superfície do metal de acordo com a reação:

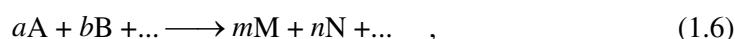


Esta película, que é aderente ao metal e é extremamente fina (da ordem de 4 nm), é conhecida como *película passiva*, enquanto a reação (1.5) é designada como

reação de passivação. Na região em que se forma a película passiva o metal praticamente não é corroído devido às propriedades protetoras dessa película, no entanto, ela não evita a passagem dos elétrons, necessários para a ocorrência da reação (1.2), pois se trata de um óxido semicondutor.

1.4 ENERGIA LIVRE ELETROQUÍMICA

Sabe-se que, do ponto de vista termodinâmico, a ocorrência de uma reação química está associada à variação da *energia livre química* ΔG . Para uma reação do tipo:



a variação de energia livre química é dada por:

$$\Delta G = (mG_M + nG_N + \dots) - (aG_A + bG_B + \dots) \quad , \quad (1.7)$$

onde $G_A, G_B, \dots, G_M, G_N, \dots$ são as energias livres químicas dos reagentes A, B, ... e dos produtos M, N, ..., respectivamente, da reação (1.6). Para que esta reação ocorra espontaneamente é necessário que $\Delta G < 0$. Se $\Delta G = 0$, a reação estará em equilíbrio dinâmico, isto é, a velocidade da reação nos dois sentidos será idêntica. E se $\Delta G > 0$, a reação procederá no sentido inverso ao indicado na equação (1.6).

Consideremos agora uma reação eletroquímica do tipo:



A variação da energia livre química ΔG desta reação é também dada pela equação (1.7), no entanto, a sua espontaneidade ou equilíbrio não são mais determinadas por ΔG .

Se uma dada entidade química, possuindo uma energia livre química G , é carregada eletricamente, então ela possuirá também uma energia elétrica $q\phi$, onde q é carga elétrica e ϕ é o potencial elétrico no ponto em que esta carga se encontra. Assim, a energia total de uma entidade química carregada eletricamente será:

$$G_{el} = G + q\phi \quad . \quad (1.9)$$

A quantidade G^{el} é chamada *energia livre eletroquímica* e para uma substância não carregada eletricamente ela será igual à sua energia livre química.

Dessa forma, uma reação eletroquímica do tipo (1.8), na qual ocorre uma nítida separação de cargas através da produção ou eliminação de íons ou elétrons, será dependente da *variação de energia livre eletroquímica*, de modo que, quando:

- $\Delta G_{el} < 0$, a reação (1.8) será espontânea;
- $\Delta G_{el} = 0$, a reação (1.8) estará em equilíbrio; e
- $\Delta G_{el} > 0$, a reação (1.8) ocorrerá espontaneamente no sentido oposto ao indicado.

1.5 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Se, do ponto de vista termodinâmico, para a ocorrência espontânea de uma reação química é suficiente que a variação de energia livre seja negativa, do ponto de vista cinético, esta condição é insuficiente. De fato, para que uma reação ocorra, é necessário que as espécies reagentes tenham suficiente energia para superar uma ou mais barreiras energéticas, conforme ilustrado na Figura 1.3. No caso de haver várias barreiras, a reação ocorre em etapas, com formação de produtos intermediários meta-estáveis. A etapa controladora da velocidade da reação será aquela com maior barreira energética. A energia que as espécies reagentes necessitam para que a reação se processe é chamada de *energia de ativação* e é designada por ΔG^* .

Em qualquer sistema de átomos ou moléculas estas estão em constante movimento e vibração, a não ser que a temperatura seja de zero absoluto (zero graus Kelvin). A energia cinética associada a esse movimento e vibração é conhecida como *energia térmica* e a temperatura nada mais é do que o valor médio dessa energia. Assim, um átomo ou molécula num dado sistema poderá ter uma energia térmica menor, igual ou maior do que a energia que define a temperatura desse sistema. Boltzmann mostrou que, se o número N de átomos ou moléculas num sistema for muito grande, o número n tendo uma energia igual ou superior a E é dado por:

$$n = N \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad , \quad (1.10)$$

onde k é a *constante de Boltzmann* e T é a temperatura absoluta.

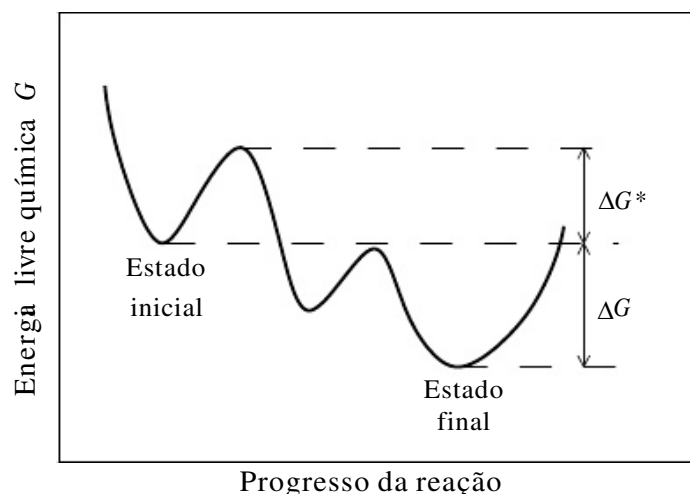


Figura 1.3 Variação da energia livre química de um sistema isolado durante o progresso de uma reação química.

A equação (1.10) pode ser utilizada também para determinar o número de átomos ou moléculas reagentes que possuem energia superior à energia de ativação ΔG^* .

Como a velocidade v de uma reação é proporcional a esse número, a dependência de v com a temperatura T é dada por:

$$v = B \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad , \quad (1.11)$$

conhecida como *equação de Arrhenius*, onde B é uma constante e R é a constante universal dos gases ($R = 8,31 \text{ J/mol.K} = 8,7 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$). O valor de R está relacionado à constante de Boltzmann pela relação:

$$R = N_0 k \quad , \quad (1.12)$$

onde N_0 é o número de Avogadro ($N_0 = 6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol).

A equação de Arrhenius é também aplicável a equações eletroquímicas. Contudo, como numa reação eletroquímica ocorre consumo ou formação de carga elétrica, a sua velocidade de reação é normalmente expressa em termos de *densidade de corrente elétrica* i . De fato, para uma equação do tipo (1.8) a velocidade da reação pode ser expressa como:

$$v = \frac{dq}{A dt} = \frac{I}{A} = i \quad , \quad (1.13)$$

onde dq é a quantidade de carga elétrica consumida no tempo dt e A é a área da superfície em que a reação ocorre. Pela lei de Faraday a carga q está relacionada com a carga do elétron pela relação:

$$q = zF \quad , \quad (1.14)$$

onde $F = N_0 e$ e é chamada de *constante de Faraday* ($F = 96,494 \text{ kC/mol}$).

Dessa forma, a equação de Arrhenius aplicada a uma equação eletroquímica é expressa como:

$$i = zFK \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad , \quad (1.15)$$

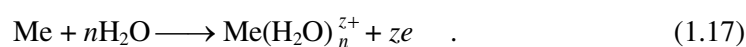
onde K é uma constante.

1.6 DISSOLUÇÃO DO METAL

A dissolução de um metal é normalmente representada como:



contudo, a forma mais correta seria:



A razão para esta última representação está no fato de as moléculas de água serem *polares*, isto é, apresentarem o centro de gravidade das cargas positivas distinto

do das cargas negativas. Dessa forma, as moléculas de água acabam sendo agregadas ao íon metálico pela ação das forças do campo eletrostático por ele criado quando se passa do metal para a solução. Um íon, portanto, é um agregado do metal, despojado dos seus elétrons de valência, e de um certo número de moléculas de água, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 1.4.

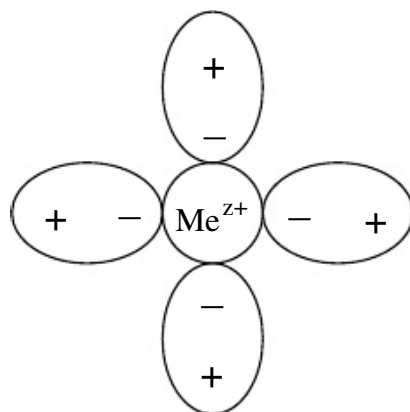


Figura 1.4 Representação esquemática de um íon metálico. Os componentes ovais representam as moléculas polares de água.

A rigor a configuração verdadeira de um íon é espacial, sendo do tipo *tetraédrico* quando $n = 4$ e do tipo *octaédrico* quando $n = 6$. As moléculas de água que participam do íon formam a *bainha de solvatação primária* e cada molécula constitui um *ligante*.

Em algumas soluções o ligante pode ser uma outra molécula que não água (p. ex. NH_3) ou mesmo um íon (p. ex. CN^-). É o caso dos *íons complexos* como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ou $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. No primeiro caso as quatro moléculas de água foram substituídas pelas moléculas de amônia, enquanto no segundo apenas duas moléculas de água foram substituídas pelo íon cianeto. Uma forma mais completa de representar o último íon seria $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_2^-$.

Qualquer que seja a constituição da bainha de solvatação primária, a sua função é a de proteger as moléculas de água ou íons vizinhos do intenso campo elétrico produzido pelo íon metálico e, além disso, prover ao próprio íon um entorno eletrônico o mais semelhante possível àquele existente na superfície do metal.

1.7 ELETRODO

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação (1.17), com formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, com que faz que os íons, que são carregados positi-

vamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto (fração de segundo) estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizada pela formação da chamada *dupla camada*. A estrutura mais aceita de uma dupla camada elétrica (West, 1970) é a indicada na Figura 1.5.

Nota-se nesta configuração a presença da *dupla camada de Helmholtz*, a qual se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa, conhecida como *camada de Gouy-Chapman*, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micron ($1 \mu\text{m}$). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de *plano de Helmholtz externo*, enquanto o plano Q, que forma a região em que os íons não solvatados (sem a bainha de solvatação) ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o *plano de Helmholtz interno*. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores tais como: o grau de agitação da solução, quais outros íons além de Me^{z+} estão presentes e em qual quantidade, e outros.

Um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamado de *eletrodo*.

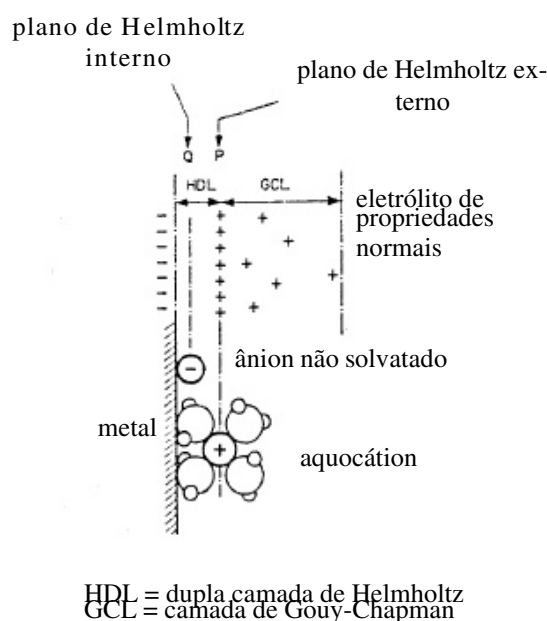


Figura 1.5 Estrutura da dupla camada elétrica (West, 1970).

1.8 POTENCIAL DE ELETRODO

O exame de uma dupla camada elétrica mostra claramente que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. A magnitude dessa diferença de potencial é

dependente do sistema em consideração e a sua determinação apresenta interesse tanto de ordem científica como técnica.

Seja ϕ^{M^0} o potencial do metal e ϕ^{M^+} o potencial num ponto remoto dentro da solução. Assim, a diferença de potencial através da dupla camada elétrica será:

$${}^0\Delta^+\phi_M = \phi_{M^0} - \phi_{M^+} \quad , \quad (1.18)$$

ou

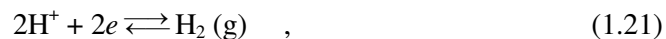
$${}^+\Delta^0\phi_M = \phi_{M^+} - \phi_{M^0} \quad , \quad (1.19)$$

donde

$${}^0\Delta^+\phi_M = -{}^+\Delta^0\phi_M \quad . \quad (1.20)$$

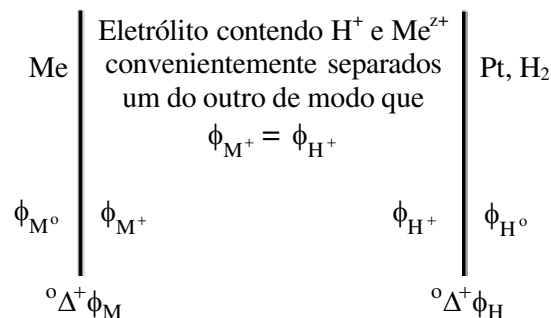
A medida do valor absoluto dessa diferença de potencial é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará a imersão dentro da solução de um terminal metálico que irá dar origem a um outro eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial *relativa* com relação a um *eletrodo de referência*.

Convencionou-se, assim, definir um *eletrodo de referência padrão*, de potencial “zero”, com relação ao qual todas as medidas de potencial seriam referidas, porém não necessariamente medidas. Trata-se do *eletrodo padrão de hidrogênio*, que consiste em uma barra de platina platinizada imersa numa solução ácida padrão (1,2 M HCl, para a qual a *atividade* do íon H^+ é unitária, isto é, $a_{H^+} = 1$), mantida a 25 °C e através da qual se borbulha hidrogênio purificado a 1 atm de pressão. Nessas condições é possível levar ao equilíbrio a reação:



a qual provoca uma separação de cargas elétricas na superfície inerte da platina, estabelecendo uma diferença de potencial ${}^0\Delta^+\phi_M$ entre o gás de hidrogênio adsorvido no metal e os íons de hidrogênio dissolvidos.

Dessa forma, a medida do potencial de um eletrodo qualquer Me com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio pode ser esquematizada como:



Tem-se, assim, uma célula entre cujos eletrodos existe uma *fem* (força eletromo-

triz) E que pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} E &= \phi_{M^0} - \phi_{H^0} \\ &= (\phi_{M^0} - \phi_{M^+}) - (\phi_{H^0} - \phi_{H^+}) \\ &= {}^0\Delta^+\phi_M - {}^0\Delta^+\phi_H \end{aligned} \quad (1.22)$$

Como, por convenção, ${}^0\Delta^+\phi_H = 0$, resulta:

$$E = {}^0\Delta^+\phi_M \quad , \quad (1.23)$$

isto é, a diferença de potencial entre o metal Me e a solução é numericamente igual à *fem* E medida entre Me e o eletrodo de referência.

A platinização da platina, isto é, a eletrodeposição de platina em forma de finas partículas sobre a barra de platina, tem por objetivo produzir uma superfície com área efetiva grande, e com isso se consegue rapidamente o equilíbrio da reação (1.21).

Nas medidas com eletrodo padrão de hidrogênio é essencial o emprego de uma *ponte salina* entre o recipiente que contém a solução ácida padrão e aquele em que se encontra o eletrodo cujo potencial se deseja medir.

Na prática, devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Utilizam-se, em seu lugar, eletrodos de referência *secundários*, tais como:

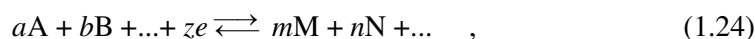
- *Eletrodo de calomelano*, o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg^2Cl^2 , imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl. No eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrólito está saturado com KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,242 V a 25 °C. É o eletrodo preferido em ensaios de laboratório.
- *Eletrodo de prata-cloreto de prata*, o qual consiste de prata revestida de AgCl. Este eletrodo pode dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos traços de íons cloreto na solução. Uma outra vantagem é a possibilidade de se utilizar um eletrodo de dimensões reduzidas (p. ex., um fio fino de prata). O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,2225 V a 25 °C.
- *Eletrodo de cobre-sulfato de cobre*, o qual consiste numa barra de cobre eletrolítico imersa numa solução saturada de sulfato de cobre. É muito utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, tais como os oleodutos, os aquedutos e outras. O contato do eletrodo com o solo se faz através de uma tampa de madeira suficientemente porosa. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,316 V a 25 °C.

Qualquer potencial de um eletrodo cuja medida tenha sido feita em relação a um eletrodo de referência, tanto primário como secundário, é designado como *potencial de eletrodo*. Costuma-se indicar entre parêntesis ou como subscrito o símbolo do eletrodo de referência ao qual esse potencial é referido; assim, um potencial de eletro-

do de $-0,345 \text{ V(H)}$ ou $-0,345 \text{ V}_H$ significa que o mesmo é referido ao eletrodo padrão de hidrogênio, enquanto na escala do eletrodo de calomelano saturado esse potencial seria expresso como $-0,587 \text{ V(ECS)}$ ou $-0,587 \text{ VECS}$.

1.9 POTENCIAL DE EQUILÍBRIO

Se a dupla camada elétrica formada sobre um eletrodo for dependente de uma única reação eletroquímica e se esse eletrodo não estiver ligado eletricamente a nenhum outro eletrodo ou fonte elétrica, então, essa reação atingirá numa fração de segundo o *equilíbrio*, isto é, a velocidade dessa reação nos dois sentidos será idêntica. Assim, a reação eletroquímica genérica (1.8) nas condições de equilíbrio será indicada como:



ou



onde Ox e Red representam, de forma genérica, os componentes da reação (1.24) que se encontram no estado oxidado e reduzido, respectivamente.

Um eletrodo nessas condições estará em *equilíbrio* e o seu potencial de eletrodo é designado como *potencial de equilíbrio* ou *potencial reversível*, sendo indicado como E_e .

Na prática são poucos os eletrodos capazes de estar em equilíbrio. Contudo, o conceito de potencial de equilíbrio é estendido a qualquer reação eletroquímica como sendo o potencial de eletrodo que o eletrodo assumiria se apenas essa reação fosse responsável pela formação da dupla camada elétrica.

Um caso particular e importante é o equilíbrio da reação (1.16), que é representado como:



e cuja dupla camada elétrica está esquematizada na Figura 1.5. A semelhança da convenção que se adotou para o potencial elétrico [ver as equações (1.18) a (1.20)], seja G_{M^0} a energia livre química de um mol do metal na superfície e G_{M^+} a energia livre química de um mol de Me^{z+} em solução num ponto remoto da solução. De acordo com essa convenção, pode-se escrever:

$${}^0\Delta^+ G_M = G_{M^0} - G_{M^+} \quad (1.27)$$

$${}^+\Delta^0 G_M = G_{M^+} - G_{M^0} \quad (1.28)$$

$${}^0\Delta^+ G_M = -{}^+\Delta^0 G_M \quad (1.29)$$

Para as condições de equilíbrio da reação (1.26), a variação da energia livre ele-

troquímica deverá ser nula, isto é, $G_{\text{elM}^0} = G_{\text{elM}^+}$. Lembrando (1.9), pode-se escrever:

$$G_{\text{M}^0} + zF\phi_{\text{M}^0} = G_{\text{M}^+} = zF\phi_{\text{M}^+} \quad , \quad (1.30)$$

ou

$$G_{\text{M}^0} - G_{\text{M}^+} = -zF(\phi_{\text{M}^0} - \phi_{\text{M}^+}) \quad , \quad (1.31)$$

donde

$${}^0\Delta^+G_{\text{M}} = -zF \cdot {}^0\Delta^+\phi_{\text{M}} \quad . \quad (1.32)$$

Considerando que ${}^0\Delta^+G_{\text{M}}$ é a variação da energia livre química que acompanha a *deposição* de 1 mol de Me^{z+} sobre a superfície do metal, de agora em diante representada simplesmente por ΔG , e levando em conta a relação (1.23), a equação (1.32) pode ser reescrita como:

$$\boxed{\Delta G = -zFE_e} \quad . \quad (1.33)$$

Esta equação, que pode ser estendida a qualquer reação eletroquímica do tipo (1.25), estabelece a relação entre o potencial de equilíbrio e a variação de energia livre química dessa reação sofrendo redução. Assim, por exemplo, se na oxidação de ferro a Fe^{2+} a variação de energia livre química for de $-84,8$ kJ/mol, o potencial de equilíbrio será:

$$E_e = -\frac{+84800}{2 \times 96494} = -0,44 \text{ V} \quad ,$$

pois, na redução de Fe^{2+} a Fe, essa variação é de sinal oposto [ver a equação (1.29)].

1.10 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO

Consideremos uma reação química do tipo (1.6) em equilíbrio. Para esta reação é válida a *isoterma de van't Hoff* (Darken & Gurry, 1953):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{M}}^m \cdot a_{\text{N}}^n \dots}{a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b \dots} \quad , \quad (1.34)$$

onde a_{A} , a_{B}, \dots , a_{M} , a_{N}, \dots são as atividades (isto é, concentrações efetivas) de A, B, ..., M, N, ..., respectivamente, e ΔG^0 é o valor que ΔG assume quando essas atividades assumem valor unitário. Esta equação é válida também para a reação (1.24) ou (1.25), podendo ser escrita como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad , \quad (1.35)$$

onde $[\text{Ox}] = a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b \dots$ e $[\text{Red}] = a_{\text{M}}^m \cdot a_{\text{N}}^n \dots$

Considerando a equação (1.33), resulta:

$$-zFE_e = -zFE^o + RT \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}, \quad (1.36)$$

onde E^o é o potencial de equilíbrio quando as atividades dos reagentes e dos produtos são unitárias, designado como *potencial de eletrodo padrão*.

De (1.36) resulta:

$$E_e = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (1.37)$$

conhecida como *equação de Nernst*.

Para 25 °C, ou seja, $T = 298 \text{ K}$, esta equação pode ser escrita como:

$$E_e = E^o + \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{volts}) \quad (1.38)$$

A aplicação da equação de Nernst para a reação (1.26) conduz a:

$$E_e = E^o + \frac{0,059}{z} \log a_{\text{Me}^{z+}} \quad (\text{volts}) \quad (1.39)$$

uma vez que $a_{\text{Me}} = 1$.

1.11 SÉRIE ELETROQUÍMICA

O conjunto de valores dos potenciais de eletrodo padrão E^o das diferentes reações eletroquímicas constitui a *série eletroquímica*. Na Tabela 1.1 estão reunidos os valores das principais reações. Esses valores foram determinados por medidas experimentais diretas ou indiretas, ou mesmo a partir de valores da energia livre química através da equação (1.33).

1.12 APLICAÇÕES DA EQUAÇÃO DE NERNST

O exame da equação (1.37) indica que, uma vez conhecido o valor de E^o para uma dada temperatura, é possível determinar para essa temperatura o potencial de equilíbrio de uma reação eletroquímica em função das atividades dos produtos e reagentes. Assim, para cálculos do potencial de equilíbrio a 25 °C podem ser utilizados os valores de E^o da Tabela 1.1.

Para outras temperaturas os valores de E^o deverão ser procurados em manuais de química ou na própria literatura eletroquímica. Como em alguns casos a variação de E^o com a temperatura é pouco significativa, podem-se utilizar os valores da Tabela 1.1 para um cálculo aproximado do potencial de equilíbrio numa temperatura qualquer, desde que não seja muito afastada de 25 °C.

A seguir, serão apresentados alguns exemplos de aplicação da equação de

Nernst:

(1) Determinar o potencial de equilíbrio do eletrodo de ferro a 25 °C quando imerso numa solução 0,1 M FeSO₄.

Tabela 1.1 Série eletroquímica das principais reações a 25 °C.

Reação	E° (V _H)
$\text{Al(OH)}_4^- + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,34
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67
$\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
$\text{Zn(NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,03
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,762
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,402
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,35
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,16
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,53
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,06
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,22
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,35
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,42
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{PbO}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,05
$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85

Para a reação $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$, tem-se $z = 2$ e, segundo a Tabela 1.1, $E^\circ = -0,440$ V; assim, assumindo $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1$ M e usando a equação (1.39), resulta:

$$E_e = -0,440 + 0,03 \log 10^{-1} = -0,47 \text{ V}_H$$

(2) Determinar o potencial de equilíbrio do ferro a 25 °C quando imerso em água destilada.

A atividade do ferro em água destilada não é nula pois, por melhor que seja o processo de purificação, qualquer substância se apresenta contaminada por todos os elementos da tabela periódica. Além disso, no próprio momento de imersão do ferro ocorrerá uma certa contaminação da água com íons ferrosos. Por esse motivo, conveniona-se que o nível de contaminação num dado elemento de qualquer substância considerada “pura” é de 10^{-6} M.

Assim, em água destilada, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$ M e, portanto:

$$E_e = -0,440 + 0,03 \log 10^{-6} = -0,62 \text{ V}_H$$

(3) Determinar o potencial de equilíbrio a 25 °C da reação de redução do hidrogênio em função do pH.
Por convenção, o valor de E° para essa reação é nulo, pois ela constitui a base do eletrodo padrão de hidrogênio [ver equação (1.21)]. Assim, aplicando a equação (1.38), resulta:

$$E_{\text{H}/\text{H}^+} = \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}},$$

onde p_{H_2} é a pressão parcial de hidrogênio. Desenvolvendo, obtém-se:

$$E_{\text{H}/\text{H}^+} = 0,059 \log a_{\text{H}^+} - 0,03 \log p_{\text{H}_2}.$$

Como $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$, vem:

$$E_{\text{H}/\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH} - 0,03 \log p_{\text{H}_2}. \quad (1.40)$$

Na maioria dos casos, o segundo termo é desprezível com relação ao primeiro, pois o valor de p_{H_2} é próximo de 1 atm. Somente em situações de elevada pressão como, por exemplo, as encontradas no fundo do mar, é que o segundo termo deve ser mantido. Assim, em situações comuns, tem-se:

$$E_{\text{H}/\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}. \quad (1.41)$$

(4) Determinar o potencial de equilíbrio a 25 °C da reação de redução do oxigênio em função do pH.

Segundo a Tabela 1.1, o valor de E° para essa reação [reação (1.2)] é igual a +0,401 V. Assim, de acordo com a equação (1.38) e tendo em vista que $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, resulta:

$$E_e = 0,401 + \frac{0,059}{4} \log \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad ,$$

onde p_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio. Desenvolvendo, resulta:

$$E_e = 0,401 - 0,059 \log a_{\text{OH}^-} + 0,015 \log p_{\text{O}_2} \quad .$$

Lembrando que para a reação $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ a constante de dissociação é igual a 10^{-14} , ou seja:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \quad ,$$

resulta:

$$\log a_{\text{H}^+} + \log a_{\text{OH}^-} = -14 \quad ,$$

ou:

$$\log a_{\text{OH}^-} = \text{pH} - 14 \quad ,$$

uma vez que $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$. Substituindo na expressão de E_e tem-se:

$$E_e = 1,227 - 0,059 \text{pH} + 0,015 \log p_{\text{O}_2} \quad . \quad (1.42)$$

Por considerações semelhantes às feitas com relação à p_{H_2} no exemplo anterior, na maioria dos casos, o último termo pode ser desprezado, resultando:

$$E_e = 1,227 - 0,059 \text{pH} \quad . \quad (1.43)$$

Verifica-se, assim, que o potencial de equilíbrio da reação de redução do oxigênio varia com pH de modo semelhante ao da redução de hidrogênio, porém o seu valor é 1,227 V maior.

1.13 EFEITO DOS COMPLEXANTES

Como se sabe as moléculas de água não se constituem nos únicos ligantes disponíveis para a formação dos íons em meios aquosos. Diversos ânions, como CN^- , OH^- e $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, e moléculas, como NH_3 , podem participar da bainha de solvatação primária, levando à formação de *íons complexos*, que podem ser mais estáveis que os correspondentes *aquoíons*. É o caso, por exemplo, do cobre em soluções que contêm cianetos, cujo íon complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ é 147 kJ/mol mais estável que o corresponden-

te aquoión $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^+$.

O efeito dos complexantes sobre o perfil de variação da energia livre química G através da interface metal-eletrólito é ilustrado na Figura 1.6. Observa-se que o nível energético do íon complexo M_{complex}^{z+} é ΔG_{stab} mais baixo do que o do aquoión M_{aq}^{z+} , com:

$$\Delta G_{\text{complex}} = \Delta G_{\text{aq}} + \Delta G_{\text{stab}} \quad , \quad (1.44)$$

onde $\Delta G_{\text{complex}}$ é a variação de energia livre para formar o íon complexo, ΔG_{aq} é a variação de energia livre para formar o aquoión, e ΔG_{stab} é a *energia de estabilização* do íon complexo.

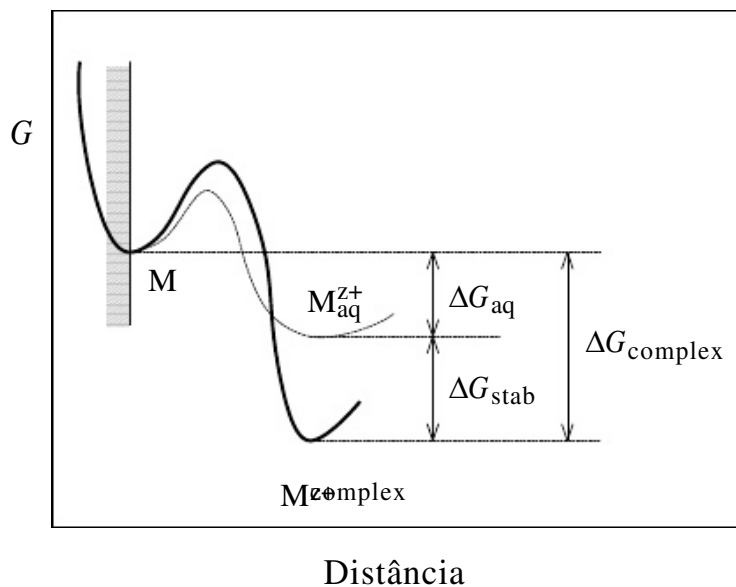


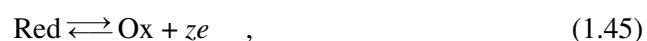
Figura 1.6 Efeito do complexante sobre o perfil de variação da energia livre química G através da interface metal-eletrólito. Linha cheia: íon complexo; linha interrompida: aquoión.

Os valores da energia de estabilização para diferentes íons complexos são dados na Tabela 1.2. Quando o íon complexo e o complexante residual estão presentes em concentrações unimolares, o potencial de equilíbrio fica mais negativo do que o correspondente potencial de eletrodo padrão do aquoión, por uma quantidade (em V) igual ao valor indicado na última coluna (eV).

Em resumo, a complexação desloca as curvas de polarização para potenciais mais básicos.

1.14 DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA

Para uma reação eletroquímica genérica do tipo:



sejam i_{ox} a velocidade dessa reação no sentido Red \longrightarrow Ox e i_{red} a sua velocidade no sentido oposto. No equilíbrio, essas duas velocidades serão iguais em valor absoluto e a este valor comum dá-se o nome de *densidade de corrente de troca*, a qual é designada por i_0 . Assim:

$$i_0 = i_{ox} = -i_{red} \quad (1.46)$$

Tabela 1.2 Energia de estabilização ΔG_{stab} para diferentes íons complexos (West, 1970).

Complexante	Íon	Íon complexo	ΔG_{stab} (kJ/mol)	ΔG_{stab} (eV)
CN ⁻	Ag ⁺	Ag(CN) ₂ ⁻	122	1,26
	Cu ²⁺	Cu(CN) ₃ ²⁻	147	1,52
		Cd(CN) ₄ ²⁻	108	0,56
	Zn ²⁺	Zn(CN) ₄ ²⁻	116	0,60
	Fe ²⁺	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	139	0,72
	Fe ³⁺	Fe(CN) ₆ ³⁻	179	0,62
OH ⁻	Zn ²⁺	Zn(OH) ₄ ²⁻	87	0,45
NH ₃	Cu ⁺	Cu(NH ₃) ₂ ⁺	63	0,65
	Cu ²⁺	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	79	0,41
P ₂ O ₇ ⁴⁻	Cu ²⁺	Cu(P ₂ O ₇) ₂ ⁶⁻	62	0,32
	Zn ²⁺	Zn(P ₂ O ₇) ₂ ⁶⁻	39	0,20

A variação da energia livre eletroquímica numa interface metal-solução em equilíbrio está representada na Figura 1.7. Como no equilíbrio $\Delta G_{el} = 0$, os níveis energéticos dos poços energéticos terminais são iguais, e com isso a energia de ativação nos dois sentidos da reação será a mesma, sendo designada como *energia de ativação de equilíbrio* ΔG_e^* .

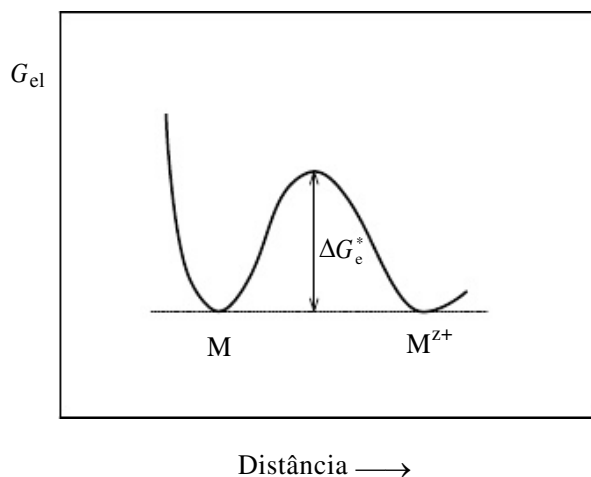


Figura 1.7 Variação da energia livre eletroquímica através de uma interface metal-solução em equilíbrio.

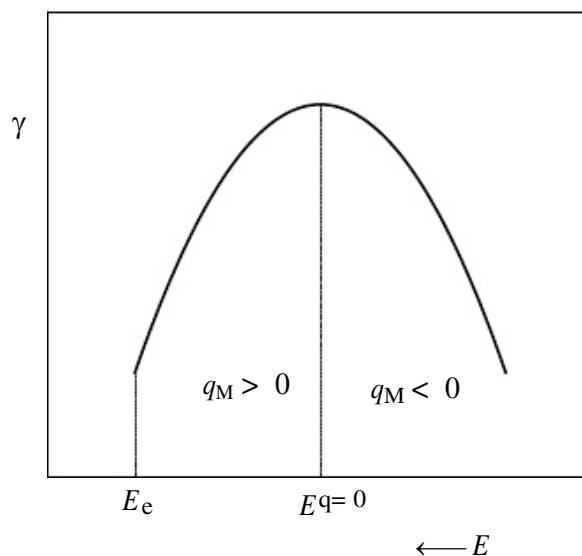
Desse modo, de acordo com a equação (1.15), a dependência de i_0 com a temperatura será dada por:

$$i_0 = zFK \exp \frac{-\Delta G_e^*}{RT} \quad (1.47)$$

1.15 POTENCIAL DE CARGA NULA

Na dupla camada elétrica indicada na Figura 1.5, o metal está carregado com cargas elétricas negativas (elétrons que permaneceram no metal após a passagem dos íons para a solução). No entanto, se a solução já estivesse com uma concentração elevada dos íons metálicos, a formação da dupla camada elétrica poderia ocorrer por um processo de deposição dos íons metálicos e, neste caso, o metal ficaria carregado com cargas elétricas positivas. É evidente, então, que deverá existir uma concentração tal que durante a formação da dupla camada não há carregamento do metal e, neste caso, ele ficará com carga nula.

A variação da carga do metal pode ser obtida também pela variação do seu potencial de eletrodo, uma vez que neste caso serão removidos ou adicionados elétrons ao metal. Num certo potencial, a carga do metal será nula e, neste caso, ele é designado como *potencial de carga nula* $E^q=0$. Uma evidência experimental do potencial de carga nula está ilustrada na Figura 1.8.

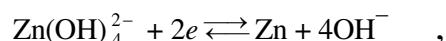
Figura 1.8 Variação da tensão superficial γ do mercúrio em função do potencial de eletrodo E .

Nessa figura está apresentada a variação da tensão superficial γ do mercúrio, que como se sabe é líquido a temperatura ambiente, em função do potencial de eletrodo. Essa variação ocorre com um máximo, o qual corresponde exatamente ao potencial de carga nula. Quando o mercúrio está carregado, seja com cargas positivas seja com negativas, a repulsão que existe entre estas tende a diminuir o valor da tensão superficial.

A importância do potencial de carga nula está associada aos fenômenos de adsorção de diversas espécies no plano de Helmholtz interno, em particular dos inibidores solúveis de corrosão.

EXERCÍCIOS

1. Determine os potenciais de eletrodo padrão dos eletrodos Mg/Mg^{2+} , Fe/Fe^{2+} , Al/Al^{3+} e Ag/Ag^+ , sabendo-se que as variações da energia livre padrão das correspondentes reações de oxidação são $-456,9 \text{ kJ/mol}$, $-84,9 \text{ kJ/mol}$, $-479,9 \text{ kJ/mol}$ e $+76,9 \text{ kJ/mol}$, respectivamente.
2. Determine os potenciais de equilíbrio dos eletrodos do exercício anterior a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e para atividades iônicas de 10^{-3} M e 10^{-6} M , respectivamente.
3. Calcule, para o eletrodo Ni/Ni^{2+} numa solução $0,05\text{M NiCl}_2$, os potenciais de equilíbrio a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Admitir que o potencial de eletrodo padrão deste eletrodo é invariante com a temperatura.
4. Determine a dependência entre o potencial de equilíbrio e o pH para a reação:

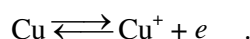


numa solução contendo $0,5 \text{ M}$ dos íons complexos de zinco.

5. Calcule a pressão de hidrogênio necessária para que o potencial de equilíbrio de H^+/H_2 numa solução $0,1\text{M FeCl}_2$ de $\text{pH} = 8,5$ seja igual ao potencial de equilíbrio do eletrodo de ferro.
6. Sendo:



determine E° para a reação



7. (a) Calcule os potenciais de eletrodo padrão do zinco em KCN e $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, sabendo-se que as energias de estabilização dos íons complexos $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ são, respectivamente, 116 kJ/mol e 39 kJ/mol .

(b) Determine os potenciais de equilíbrio do zinco nas soluções $0,1\text{M KCN}$ e $0,5\text{M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DARKEN, L. & GURRY, R. *Physical Chemistry of Metals*. Tóquio, McGraw Hill, 1953, pp. 212 e ss.
- EVANS, U. R. "The Ferroxyl Indicator in Corrosion Research". *Metal Ind.* (Londres), 29:481-482, 507-508, 1926.
- _____. *An Introduction to Metallic Corrosion*. 3rd edition. Londres, Edward Arnold, 1981, pp. 35-36.
- SCULLY, J. C. *The Fundamentals of Corrosion*. 2nd edition. Oxford, Pergamon Press, 1975, p. 57.
- WEST, J. M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. 2nd edition. Londres, Van Nostrand Reinhold, 1970, pp. 1-47.

NOÇÕES BÁSICAS DE ELETROQUÍMICA: CINÉTICA

2.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo serão estudados os processos que ocorrem num eletrodo quando este não se encontra nas condições de equilíbrio, examinadas no capítulo anterior. A cinética desses processos será discutida em detalhe e serão examinadas as principais reações de eletrodo.

2.2 POLARIZAÇÃO E SOBRETENSÃO

Foi visto no capítulo anterior que, quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede, tanto no sentido de oxidação como no de redução, com a mesma velocidade i_0 (densidade de corrente de troca) e que, através dessa camada, se estabelece um potencial de equilíbrio E_e característico dessa reação. Se, por um processo qualquer (por exemplo, por imposição de um potencial externo) este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu *polarização*. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de *sobretensão* ou *sobrepotencial*, e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E , então:

$$\eta = E - E_e \quad . \quad (2.1)$$

Se η for positivo tem-se uma *polarização anódica* e, se η for negativo, uma *polarização catódica*, sendo as correspondentes sobretensões designadas por *sobreten-*

são anódica (η_a) e sobretensão catódica (η_c), respectivamente. Os dois tipos de polarização estão indicados na Figura 2.1, que é uma representação do eixo dos potenciais de eletrodo E .

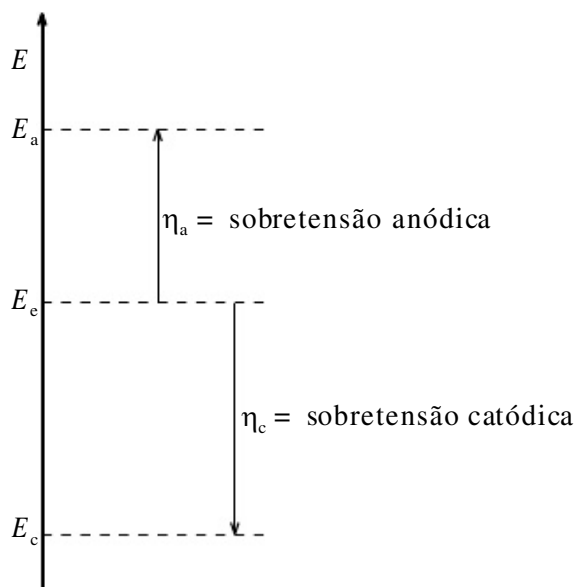


Figura 2.1 Polarização anódica e catódica de um eletrodo.

A distinção entre sobretensão e polarização é semelhante à que existe entre a área e a superfície, sendo a primeira uma medida da segunda. Porém, do mesmo modo como se costuma confundir os termos área e superfície, também são confundidos os termos sobretensão e polarização, um assumindo o significado do outro, e vice-versa. Na maioria das aplicações, esta distinção é na realidade pouco importante.

2.3 POLARIZAÇÃO DE ATIVAÇÃO

Para as considerações que se seguem vamos utilizar o eletrodo cuja dupla camada elétrica está esquematizada na Figura 1.5, isto é, o eletrodo correspondente à reação (1.26). No entanto, as relações deduzidas poderão facilmente ser estendidas a um eletrodo qualquer representativo da reação genérica (1.25).

Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas. Se a polarização for anódica, isto é, se o potencial do metal for tornado mais nobre, então criam-se condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação (1.26) e, com isso, essa reação procederá no sentido de *dissolução anódica*, com uma densidade de corrente:

$$i_a = i_{\text{ox}} - |i_{\text{red}}| > 0 \quad . \quad (2.2)$$

Do mesmo modo, se a polarização for catódica, isto é, se o potencial do metal

for tornado menos nobre, tem-se um suprimento de elétrons e a reação (1.26) procederá no sentido de *deposição catódica*, com uma densidade de corrente:

$$i^c = i^{ox} - |i^{red}| < 0 \quad . \quad (2.3)$$

A questão que se põe agora é como essa densidade de corrente i (i_a ou i_c) varia com a sobretensão η (η_a ou η_c).

Quando ocorre uma polarização, a configuração da variação de energia livre eletroquímica na interface metal-solução, correspondente às condições de equilíbrio, sofre uma alteração, conduzindo a um desequilíbrio entre as barreiras energéticas dos processos anódico e catódico. Essa alteração está ilustrada na Figura 2.2, para um caso de polarização anódica.

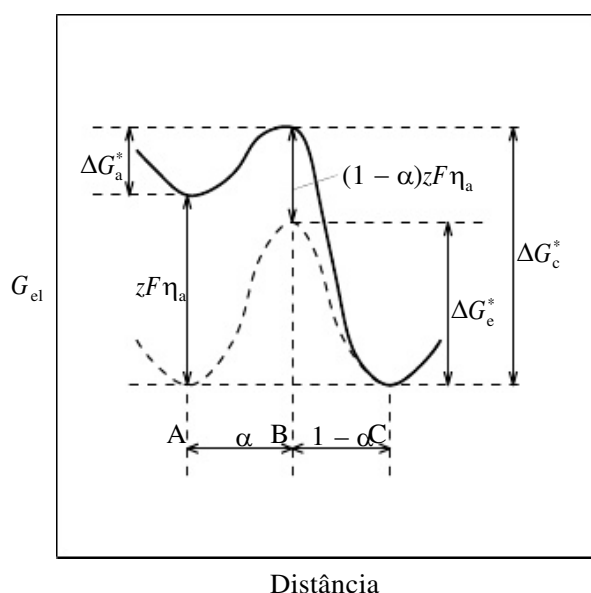


Figura 2.2 Perfil de variação da energia livre eletroquímica G_{el} de um metal polarizado anódicamente de η_a , sendo α o coeficiente de transferência ou de simetria.

Nessa figura a linha tracejada ilustra a situação de equilíbrio e é equivalente à mostrada na Figura 1.7. Observa-se que o pico da barreira energética ocorre dentro da dupla camada elétrica a uma fração de distância α a partir da superfície metálica. Esta fração α é designada como *coeficiente de transferência* ou de *simetria* e é igual à relação entre a distância AB do pico da barreira à superfície do metal e a distância AC dos íons mais próximos dentro da dupla camada à superfície do metal. AC é na realidade a distância entre o plano de Helmholtz externo e o metal.

A nova configuração, resultante da aplicação de uma sobretensão η_a , é indicada na Figura 2.2 com a linha cheia. Verifica-se que, com isso, o nível da energia livre eletroquímica na superfície do metal sofre um acréscimo de $zF\eta_a$, enquanto no plano de Helmholtz externo ele permanece inalterado. Entre esses extremos, o acréscimo energético com relação à curva tracejada é uma fração de $zF\eta_a$ proporcional à distân-

cia da superfície do metal. Assim, no ponto B, esse acréscimo será $(1 - \alpha)zF\eta_a$.

Dessa forma, a energia de ativação catódica ΔG_c^* será igual a:

$$\Delta G_c^* = \Delta G_e^* + (1 - \alpha)zF\eta_a \quad ,$$

enquanto a anódica ΔG_a^* assumirá o valor:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_c^* - zF\eta_a \quad ,$$

ou seja:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_e^* - \alpha zF\eta_a \quad .$$

Verifica-se, assim, que, com relação à energia de ativação de equilíbrio, a energia de ativação anódica diminuiu de $\alpha zF\eta_a$, enquanto a catódica aumentou de $(1 - \alpha)zF\eta_a$. Desse modo, tendo em vista a equação (1.15), tem-se:

$$i_{ox} = zFK \exp \frac{-\Delta G_a^*}{RT} = zFK \exp \frac{-\Delta G_e^*}{RT} \cdot \exp \frac{\alpha zF\eta_a}{RT} \quad ,$$

e, lembrando a equação (1.47), resulta:

$$i_{ox} = i_o \exp \frac{\alpha zF\eta_a}{RT} \quad . \quad (2.4)$$

De modo semelhante, pode-se mostrar que:

$$i_{red} = i_o \exp \frac{-(1 - \alpha)zF\eta_a}{RT} \quad . \quad (2.5)$$

Substituindo as equações (2.4) e (2.5) na equação (2.2) resulta:

$$i_a = i_o \left[\exp \frac{\alpha zF\eta_a}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha)zF\eta_a}{RT} \right] \quad . \quad (2.6)$$

Utilizando procedimento idêntico, demonstra-se que a relação entre i_c e η_c é do mesmo tipo, de modo que, independentemente do tipo de polarização (anódica ou catódica), a equação geral que correlaciona a densidade de corrente resultante i (i_a ou i_c) com a sobretensão aplicada η (η_a ou η_c) é dada por:

$$i = i_o \left[\exp \frac{\alpha zF\eta}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad . \quad (2.7)$$

Esta equação constitui a *equação geral da cinética de eletrodo*, sendo conhecida também como *equação de Butler-Volmer*. Ela é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . No entanto, ela pode ser simplificada para valores de sobretensão, em valor absoluto, superiores a 0,03 volts, situação em que um dos termos exponenciais da equação se torna desprezível com relação ao outro. De fato, quando $\eta_a > 0,03$ volts, o segundo termo torna-se desprezível com relação ao primeiro (o valor da primeira exponencial cresce com η_a enquanto o da segunda decresce) e a equação (2.7) reduz-se a:

$$i_a = i_o \exp \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \quad , \quad (2.8)$$

ou

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad , \quad (2.9)$$

com

$$b_a = \frac{2,303 RT}{\alpha z F} \quad . \quad (2.10)$$

Do mesmo modo, quando $\eta_c < -0,03$ volts, o primeiro termo da equação torna-se desprezível com relação ao segundo e a equação (2.7) reduz-se a:

$$i_c = i_o \exp -\frac{(1-\alpha)zF\eta_c}{RT} \quad , \quad (2.11)$$

ou

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_o} \quad , \quad (2.12)$$

com

$$b_c = -\frac{2,303 RT}{(1-\alpha)zF} \quad . \quad (2.13)$$

As equações (2.9) e (2.12) são formalmente semelhantes e podem ser representadas de maneira única por meio da equação:

$$\eta = b \log \frac{|i|}{i_o} \quad , \quad (2.14)$$

que é a *equação de Tafel*. Os coeficientes b_a e b_c são chamados de *declives de Tafel anódico e catódico*, respectivamente.

Uma outra maneira de se escrever a equação de Tafel é a seguinte:

$$\eta = a + b \log i \quad , \quad (2.15)$$

com

$$a = -b \log i_o \quad . \quad (2.16)$$

No entanto, a primeira forma [equação (2.14)] é mais conveniente quando se faz a representação gráfica da polarização e, também, na avaliação da influência da densidade de corrente de troca sobre a sobretensão: *quanto maior o valor de i_o , menor será o valor de η para uma dada corrente i .*

A equação geral (2.7) e, em conseqüência, a própria equação de Tafel derivam da suposição de que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão por que a

sobretensão que aparece nessas equações é chamada de *sobretensão de ativação* (representada por η^A), e a correspondente polarização de *polarização de ativação*.

2.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i). As curvas que se obtêm são chamadas de *curvas de polarização*. A Figura 2.3 ilustra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, i_a assume valores positivos, e i_c , valores negativos. Observe-se que no potencial de equilíbrio E_e a densidade de corrente i assume valor nulo.

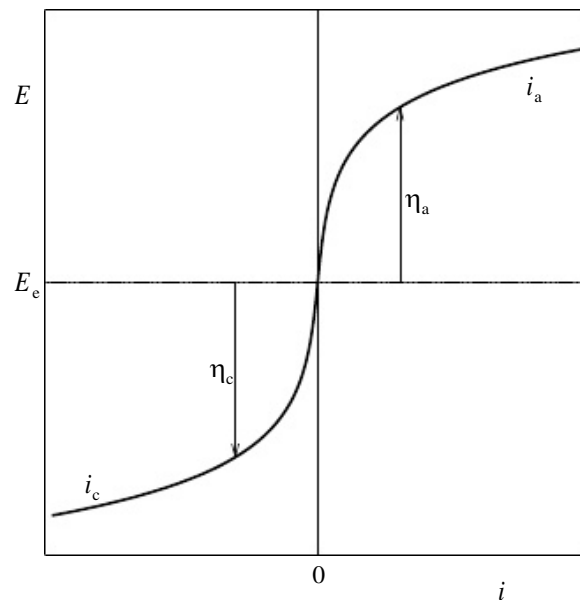
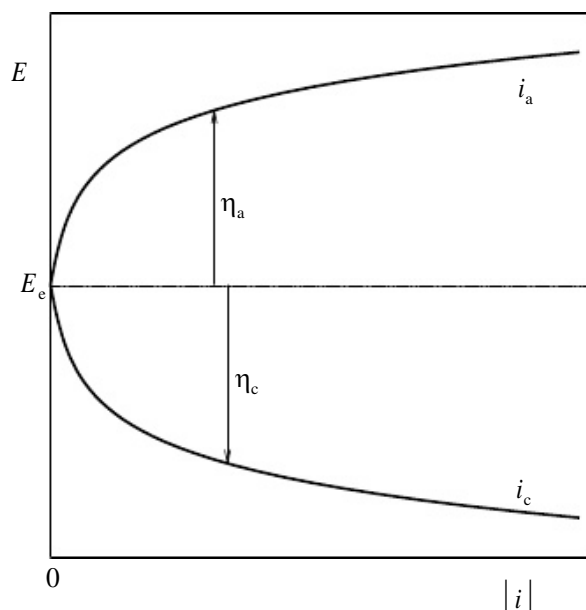


Figura 2.3 Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_e = potencial de equilíbrio.

É bastante comum representar as densidades de corrente em valor absoluto e, neste caso, têm-se curvas de polarização como as mostradas na Figura 2.4.

Figura 2.4 Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama de densidades de corrente absolutas. $E_e =$



potencial de equilíbrio.

Contudo, lembrando que a equação de Tafel é de natureza logarítmica, uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é num diagrama E vs. $\log |i|$ (Figura 2.5). A vantagem desse diagrama está em que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é reta. Além disso, aparecem no diagrama todos os coeficientes da equação: os declives de Tafel são os declives das retas, enquanto a densidade de corrente de troca i_0 é o intercepto das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e ($\eta = 0$ para $i = i_0$).

Convém lembrar que a equação de Tafel só é válida para sobretensões (em valor absoluto) superiores a aproximadamente 0,03 volts. Para sobretensões (em valor absoluto) inferiores a esse valor é válida somente a equação geral da cinética de eletrodo [equação (2.7)] e, conforme ilustrado na Figura 2.5, as curvas de polarização neste trecho de potenciais de eletrodo tendem assintoticamente para o potencial de equilíbrio E_e à medida que a densidade de corrente i tende para zero.

O efeito da densidade de corrente de troca i_0 sobre a sobretensão η , conforme ressaltado no item anterior, também pode ser mais bem visualizado através da representação gráfica. Este efeito está ilustrado na Figura 2.6, na qual estão indicadas as curvas de polarização catódicas para uma dada reação, porém com valores de i_0 diferentes. Nota-se que, para uma mesma densidade de corrente i' , a polarização para um i_0 pequeno (η_1) é maior do que para um i_0 grande (η_2). Quando, para uma dada reação, ocorre um aumento no valor de i_0 , com a conseqüente alteração nas curvas de polari-

zação conforme indicado na Figura 2.6, tem-se a chamada *despolarização*.

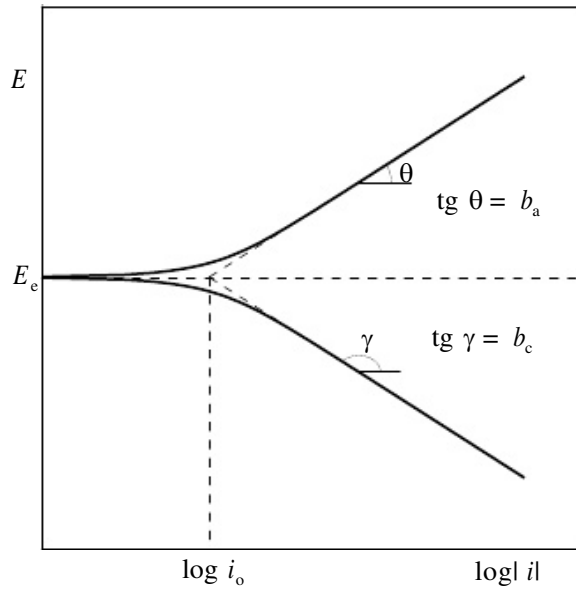


Figura 2.5 Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca.

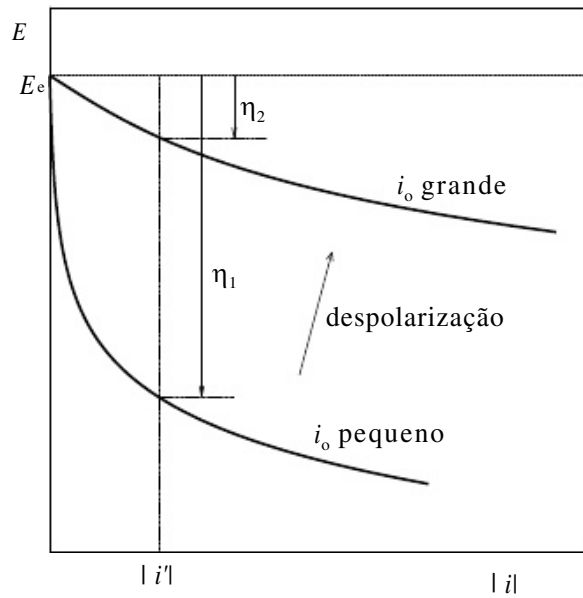


Figura 2.6 Efeito da densidade de corrente de troca i_0 sobre as curvas de polarização.

2.5 REAÇÕES POR ETAPAS

Na dedução da equação (2.7) e, em consequência, da própria equação de Tafel

(2.14), admitiu-se que a reação de transferência de cargas (íons) através da barreira energética ocorre numa única etapa. Para esse tipo de reações, os declives de Tafel anódico e catódico, conforme indicado pelas equações (2.10) e (2.13), assumem, em geral, valores submúltiplos inteiros de $\frac{2,303 RT}{\alpha F}$ e $-\frac{2,303 RT}{(1-\alpha)F}$, respectivamente. Para $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$ e $\alpha = 1/2$, tem-se:

$$\frac{2,303 RT}{\alpha F} = \frac{2,303 RT}{(1-\alpha)F} = 0,118 \text{ V} \quad (2.17)$$

Assim, para diferentes valores de z , os valores dos declives de Tafel seriam:

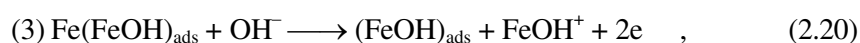
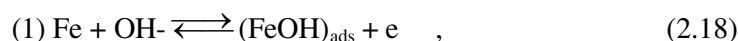
z	$b \text{ (V)}$
1	0,118
2	0,059
3	0,039
...	...

e toda vez que um desses valores for encontrado experimentalmente e o mesmo for compatível com o número de cargas elétricas transferidas (z), pode-se afirmar que o processo ocorre numa única etapa.

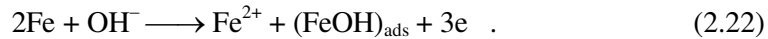
Contudo, nem sempre isso se observa, pois a reação, tanto de dissolução anódica como de deposição catódica, pode ocorrer em diversas etapas e, nesse caso, os valores das correspondentes constantes de Tafel assumem valores distintos daqueles indicados atrás.

Assim, por exemplo, enquanto em soluções neutras e levemente alcalinas a dissolução do ferro parece ocorrer numa única etapa, segundo a reação (1.1), com um declive de Tafel anódico de 0,059 V, em soluções ácidas observam-se experimentalmente valores da constante de Tafel inferiores e, além disso, nota-se que existe uma dependência entre a sobretensão e o pH, o que não está indicado na equação (1.1).

A razão para essa discrepância está no fato de a reação de dissolução do ferro proceder em diversas etapas sucessivas, com formação de compostos intermediários, que desaparecem após a conclusão da última etapa. Entre os diversos modelos propostos, cita-se aqui, à guisa de ilustração, aquele de Heusler (1958):



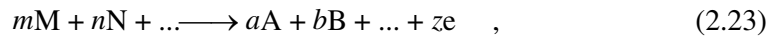
Adicionando-se essas quatro etapas resulta a equação global:



A etapa mais lenta é a terceira e é, portanto, a que controla a reação global.

A determinação da dependência da sobretensão com a densidade de corrente anódica e o pH para esta reação complexa pode ser feita empregando-se as equações de Christiansen da cinética química. No entanto, a dependência pode ser também determinada aplicando à etapa mais lenta a equação (2.6) modificada e assumindo que as demais reações procedem nas duas direções bem rapidamente, de modo a se poder admitir que elas estejam em equilíbrio (Skorchelletti, 1976).

Para uma reação anódica



a equação (2.6) pode ser reescrita como segue:

$$i_a = k_a a_{\text{M}}^m \cdot a_{\text{N}}^n \dots \exp \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \quad (2.24)$$

Assim, no presente exemplo, para a terceira etapa, tem-se:

$$i_a = k_3 a_{\text{Fe}(\text{FeOH})_{\text{ads}}} \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \exp \frac{2\alpha F \eta_a}{RT} \quad (2.25)$$

Para a segunda etapa, que não é uma reação eletroquímica, diante da suposição de equilíbrio e assumindo $a_{\text{Fe}} = 1$, tem-se:

$$\frac{a_{\text{Fe}(\text{FeOH})_{\text{ads}}}}{a_{(\text{FeOH})_{\text{ads}}}} = k_2 \quad (2.26)$$

ou

$$a_{\text{Fe}(\text{FeOH})_{\text{ads}}} = k_2 a_{(\text{FeOH})_{\text{ads}}} \quad (2.27)$$

Para a primeira etapa, que é eletroquímica, pode-se aplicar a equação de Nernst:

$$E = E_1^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{(\text{FeOH})_{\text{ads}}}}{a_{\text{OH}^-}} \quad (2.28)$$

ou

$$E - E_e = (E_1^o - E_e) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{(\text{FeOH})_{\text{ads}}}}{a_{\text{OH}^-}} \quad (2.29)$$

onde E_e é o potencial de equilíbrio da reação global (2.22). Lembrando a equação (2.1) e fazendo:

$$E_1^o - E_e = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{k_1} \quad (2.30)$$

resulta:

$$\eta_a = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{(\text{FeOH})_{\text{ads}}}}{k_1 a_{\text{OH}^-}} \quad , \quad (2.31)$$

ou

$$a_{(\text{FeOH})_{\text{ads}}} = k_1 a_{\text{OH}^-} \cdot \exp \frac{F\eta_a}{RT} \quad . \quad (2.32)$$

Substituindo (2.32) em (2.27), e esta em (2.25), resulta:

$$i_a = k a_{\text{OH}^-}^2 \cdot \exp \frac{(2\alpha + 1)F\eta_a}{RT} \quad , \quad (2.33)$$

onde

$$k = k_1 k_2 k_3 \quad . \quad (2.34)$$

Como $\log a_{\text{OH}^-} = \text{pH} - 14$ (V. p. 18), a equação (2.33) pode ser reescrita como:

$$\eta_a = K - \frac{2 \times 2,303 RT}{(2\alpha + 1)F} \text{pH} + \frac{2,303 RT}{(2\alpha + 1)F} \log i_a \quad , \quad (2.35)$$

onde

$$K = \frac{2,303 RT}{(2\alpha + 1)F} (28 - \log k) \quad . \quad (2.36)$$

Para $T = 298 \text{ K}$ e $\alpha = 1/2$, tem-se:

$$\eta_a = K - 0,059 \text{pH} + 0,029 \log i_a \quad , \quad (2.37)$$

que é a equação que correlaciona a sobretensão com o pH e a densidade de corrente. Observe-se que, nesse caso, o declive de Tafel é igual a 0,029 V e não 0,059 V, se a dissolução do ferro ocorresse numa única etapa segundo a reação (1.1).

Para uma reação catódica ocorrendo em várias etapas, os procedimentos para determinar a dependência da sobretensão com a densidade de corrente catódica e o pH são idênticos, só que, agora, para a etapa mais lenta aplica-se a equação (2.11) modificada. Assim, para uma reação catódica do tipo (1.8), a equação (2.11) pode ser reescrita como segue:

$$i_c = k_c a_A^a \cdot a_B^b \dots \exp \left[- \frac{(1 - \alpha)zF\eta_c}{RT} \right] \quad . \quad (2.38)$$

Seja, por exemplo, o caso da reação de redução do hidrogênio [equação (1.21)]. Esta reação não ocorre numa única etapa e um dos mecanismos propostos é o seguinte:



Se a primeira etapa for mais lenta, então:

$$i_c = k_1 a_{H^+} \cdot \exp \left[-\frac{(1-\alpha)F\eta_c}{RT} \right], \quad (2.41)$$

ou

$$\eta_c = K - \frac{2,303 RT}{(1-\alpha)F} \text{pH} - \frac{2,303 RT}{(1-\alpha)F} \log|i_c|, \quad (2.42)$$

com

$$K = \frac{2,303 RT}{(1-\alpha)F} \log|k_1|. \quad (2.43)$$

Para $T = 298 \text{ K}$ e $\alpha = 1/2$, resulta:

$$\eta_c = K - 0,118 \text{pH} - 0,118 \log|i_c|, \quad (2.44)$$

o que implica um declive de Tafel $b_c = -0,118 \text{ V}$. Para a maioria dos metais é este o valor observado experimentalmente, no entanto, para metais como platina e paládio são obtidos valores de b_c bem inferiores (em valor absoluto). Assim, admitindo-se que é a segunda etapa a reação mais lenta, tem-se:

$$i_c = k_2 a_{\text{H}_{\text{ads}}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \exp \left[-\frac{(1-\alpha)F\eta_c}{RT} \right]. \quad (2.45)$$

Para a primeira etapa aplicam-se as condições de equilíbrio, donde:

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_{\text{ads}}}}, \quad (2.46)$$

ou

$$\eta_c = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1 a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_{\text{ads}}}}, \quad (2.47)$$

onde $\eta_c = E - E_e$ e $E_1^0 - E_e = (RT/F) \ln k_1$, com E_e sendo o potencial de equilíbrio da reação global (1.21). Segue-se, então:

$$a_{\text{H}_{\text{ads}}} = k_1 a_{\text{H}^+} \cdot \exp \left(-\frac{F\eta_c}{RT} \right). \quad (2.48)$$

Substituindo-se em (2.45) tem-se:

$$i_c = k a_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp \left[-\frac{(2-\alpha)F\eta_c}{RT} \right], \quad (2.49)$$

com $k = k_1 k_2$. Resulta, então:

$$\eta_c = K - \frac{2 \times 2,303 RT}{(2-\alpha)F} \text{pH} - \frac{2,303 RT}{(2-\alpha)F} \log|i_c|, \quad (2.50)$$

com

$$K = \frac{2,303 RT}{(2 - \alpha)F} \log |k| \quad . \quad (2.51)$$

Para $T = 298 \text{ K}$ e $\alpha = 1/2$, tem-se:

$$\eta_c = K - 0,079 \text{ pH} - 0,039 \log |i_c| \quad (2.52)$$

e, neste caso, o valor da constante de Tafel $b_c = -0,039 \text{ V}$.

Segue-se, pois, que uma discrepância entre os valores experimentais dos declives de Tafel com os calculados diretamente pelas equações (2.10) e (2.13) pode implicar que a reação não ocorre numa etapa simples. No entanto, essa discrepância pode implicar, também, um valor de coeficiente de transferência α diferente de $1/2$.

2.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO SOBRE A DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA

A densidade de corrente de troca i_0 de uma reação varia com a concentração dos reagentes e produtos envolvidos. Examinemos o caso da reação (1.26) de dissolução/deposição de um metal. Segundo as equações (2.24) e (2.38), as dependências das densidades de corrente anódica i_a e catódica i_c com a sobretensão para esta reação serão iguais a:

$$i_a = k_a \exp \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \quad (2.53)$$

e

$$i_c = k_c a_{\text{Me}^{z+}} \cdot \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) z F \eta_c}{RT} \right] \quad , \quad (2.54)$$

respectivamente. Percebe-se, pois, que a curva de polarização anódica independe da concentração do íon metálico, mas a catódica depende dessa concentração. Assim, para duas concentrações diferentes (expressas como atividades), $a_{\text{Me}^{z+}}$ e $a'_{\text{Me}^{z+}}$, ter-se-ão as curvas mostradas na Figura 2.7, onde i_a , i_c , i_0 e E_e correspondem a $i_a^{\text{Me}^{z+}}$, $i_c^{\text{Me}^{z+}}$, $i_0^{\text{Me}^{z+}}$ e $E_e^{\text{Me}^{z+}}$, e i'_a , i'_c , i'_0 e E'_e correspondem a $i_a^{\text{Me}^{z+}}$.

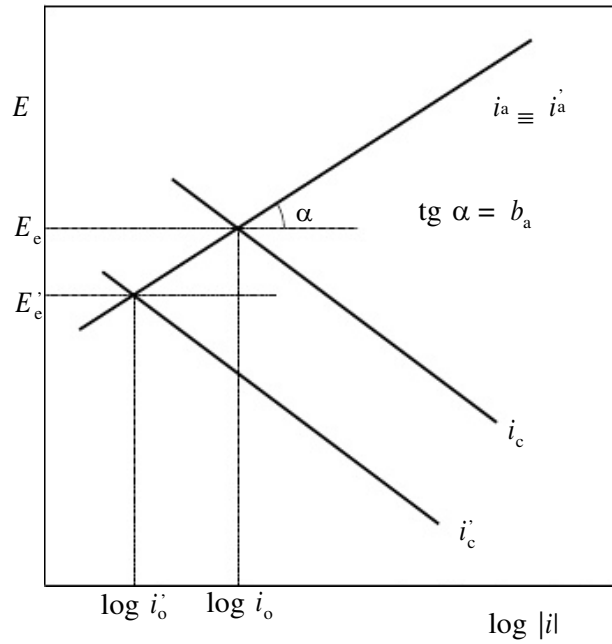


Figura 2.7 Efeito da concentração sobre a densidade de corrente de troca i_0 da reação $\text{Me}^{z+} + z\text{e} \longleftrightarrow \text{Me}$.

Pela equação de Nernst, tem-se:

$$E_c = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (2.55)$$

e

$$E'_c = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a'_{\text{Me}^{z+}} \quad , \quad (2.56)$$

ou

$$E_e - E'_e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a'_{\text{Me}^{z+}}} \quad , \quad (2.57)$$

enquanto da Figura 2.7 resulta:

$$E_e - E'_e = b_a \log \frac{i}{i'_0} \quad . \quad (2.58)$$

Comparando (2.58) com (2.57) e lembrando (2.10), obtém-se:

$$\log \frac{i_0}{i'_0} = \frac{2,303 RT}{zF} \log \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a'_{\text{Me}^{z+}}} \quad , \quad (2.59)$$

ou seja:

$$\frac{i_0}{i'_0} = \left(\frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a'_{\text{Me}^{z+}}} \right)^\alpha \quad , \quad (2.60)$$

expressão que permite calcular o valor de i_0 a partir de i_c .

2.7 EFEITO DA ADSORÇÃO ESPECÍFICA

Todas as expressões apresentadas até agora são válidas se não há uma adsorção específica de íons não solvatados na superfície do metal. Se esta adsorção ocorre, a variação do potencial através da dupla camada elétrica se altera e, em consequência, ocorre uma alteração na relação entre a sobretensão e a densidade de corrente.

O efeito da adsorção sobre a variação do potencial através da dupla camada elétrica é ilustrado, de forma simplificada, na Figura 2.8.

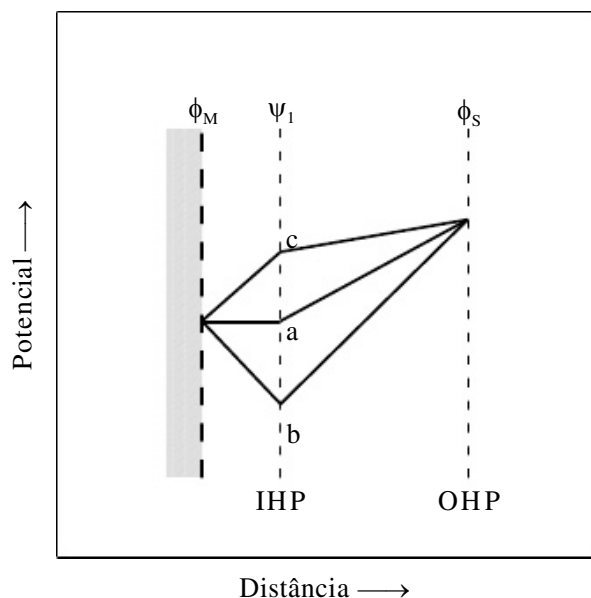


Figura 2.8 Modelo simplificado da variação do potencial através da dupla camada de Helmholtz em ausência de adsorção específica (a), e em presença de ânions (b) e de cátions (c) adsorvidos especificamente no IHP (West, 1970).

Na ausência de adsorção específica, o potencial ψ_1 , no plano de Helmholtz interno (IHP), é o mesmo que o potencial ϕ^M do metal [caso (a)]. Já em presença de íons adsorvidos especificamente têm-se as situações (b) e (c), com ψ_1 menor que ϕ_M , no caso de adsorção aniônica, e com ψ_1 maior que ϕ_M , no caso de adsorção catiônica.

É possível demonstrar (West, 1970) que nesses casos a dependência entre a sobretensão e a densidade de corrente para a polarização catódica é dada por:

$$\eta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln \frac{|i_c|}{i_0} - \frac{\alpha}{1-\alpha} \psi_1 \quad , \quad (2.61)$$

desde que $\eta_c < -0,03$ V (condição para a validade da equação de Tafel). Assim, para uma adsorção específica catiônica ($\psi_1 > 0$), η_c se torna mais negativa, ou seja, a sobre-

tensão aumenta. Para adsorção aniônica ($\psi_1 < 0$), por sua vez, a sobretensão diminui, ou seja, tem-se um efeito despolarizante.

Para a polarização anódica, obtém-se uma expressão análoga:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i_a}{i_0} - \psi_1 \quad , \quad (2.62)$$

com a adsorção catiônica ($\psi_1 > 0$) diminuindo a sobretensão e com a adsorção aniônica ($\psi_1 < 0$) aumentando a sobretensão.

Resumindo, pode-se afirmar que ânions adsorvidos especificamente tendem a inibir a dissolução e facilitar a deposição, enquanto os cátions adsorvidos especificamente tendem a facilitar a dissolução e inibir a deposição.

Na prática, a situação é complicada pelos íons fortemente adsorvidos que acabam limitando a área efetiva, como HS^- , que quando adsorvido diminui o potencial ϕ_s no plano de Helmholtz externo (OHP) e, desse modo, catalisa a dissolução anódica.

2.8 EFEITO DOS COMPLEXANTES

Conforme pode ser observado na Figura 1.6, a complexação também afeta a barreira energética. Normalmente a energia de ativação para o íon complexo é maior do que para o aquoíon, o que determina um decréscimo no valor da densidade de corrente de troca i^0 e, em consequência, um aumento na sobretensão de ativação. Desse modo, conforme ilustrado na Figura 2.9, a complexação desloca as curvas de polarização para potenciais mais básicos e aumenta a sua sobretensão de ativação.

2.9 POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

De acordo com a equação de Tafel, à medida que aumenta a sobretensão ocorre um aumento na velocidade da reação. No entanto, esse aumento não pode ocorrer indefinidamente. Assim, num processo muito rápido de dissolução anódica, o número de moléculas de água ou outros ligantes dentro da dupla camada elétrica pode tornar-se insuficiente para solvatar todos os íons metálicos à medida que eles saem do metal. Em consequência, atinge-se uma situação em que a concentração dos ligantes dentro da dupla camada é nula e o processo passa a ser controlado exclusivamente pelo transporte desses ligantes do seio da solução para a interface metal-eletrólito.

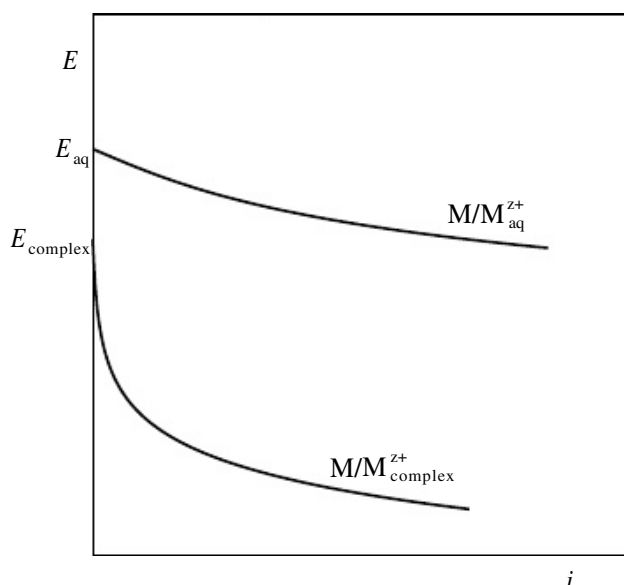


Figura 2.9 Curvas de polarização de um metal M formando um aquoión e um íon complexo.

Uma situação análoga é atingida num processo muito rápido de deposição catódica. Neste caso, a concentração dos íons metálicos dentro da dupla camada atinge um valor nulo e o processo fica controlado pelo transporte desses íons do seio da solução para a interface metal-eletrólito. Ambas as situações estão ilustradas na Figura 2.10, que mostra a variação da atividade dos ligantes ou íons metálicos com a distância em relação à interface metal-eletrólito. Observa-se que em ambos os casos forma-se uma *camada de difusão*, em que a atividade dos ligantes ou íons metálicos varia de zero no lado do metal até o valor a_0 , correspondente à atividade própria da solução, no outro lado (lado da solução).

O efeito dessas situações sobre as curvas de polarização está ilustrado na Figura 2.11. Observa-se que a partir de uma determinada sobretensão a curva desvia-se da relação linear de Tafel. Esse desvio constitui a *sobretensão de concentração* η^C , e o fenômeno em si é chamado de *polarização de concentração*. A Figura 2.12 mostra com mais detalhe o desvio devido a essa polarização. Assim, no ponto P da curva, a sobretensão de concentração é igual a η^C , enquanto a sobretensão total é igual a $\eta^A + \eta^C$, onde η^A é a sobretensão de ativação.

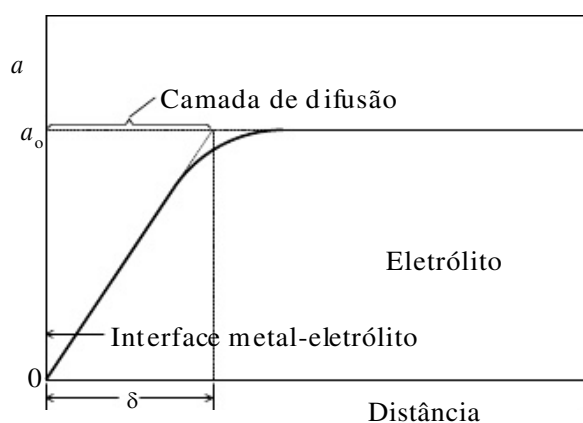


Figura 2.10 Variação da atividade a dos ligantes ou íons metálicos dentro do eletrólito com a distância em relação à interface metal-eletrólito, no caso em que a atividade nessa interface é nula.

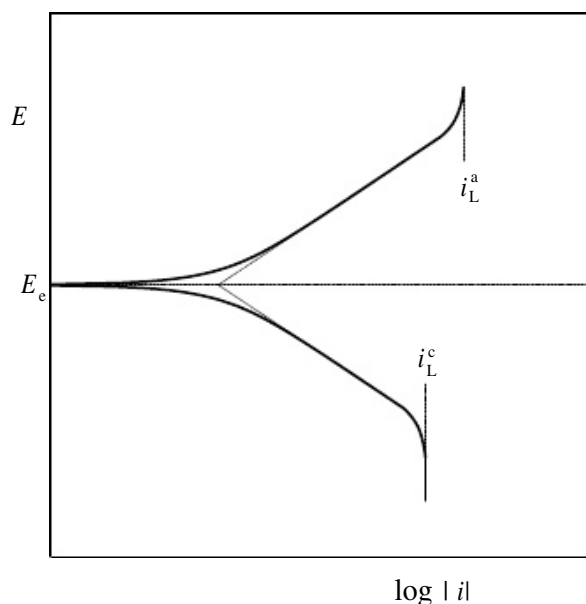


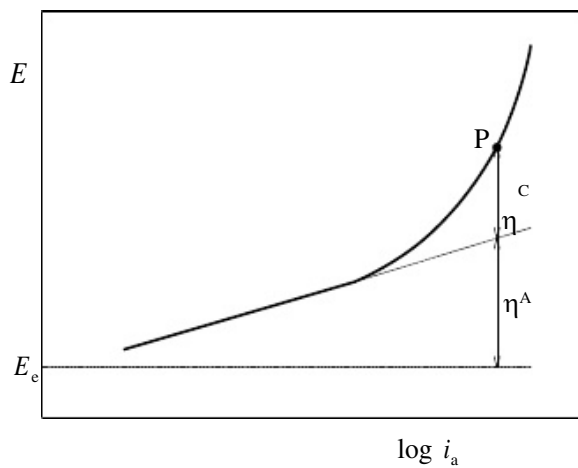
Figura 2.11 Polarização de concentração num eletrodo metálico, mostrando as densidades de corrente limite anódica (i_L^a) e catódica (i_L^c).

Quando a atividade dos ligantes ou íons metálicos na interface metal-eletrólito atinge valor nulo, o processo passa a ser controlado integralmente pelo transporte das espécies correspondentes e torna-se independente do potencial. Nessas condições, tanto o processo de dissolução anódica como de deposição catódica passam a ter densidades de corrente invariantes com o potencial, designadas como *densidade de corrente limite anódica* (i_L^a) e *densidade de corrente limite catódica* (i_L^c), respectivamente (ver Figura 2.11). Não importa qual a sobretensão aplicada, estes valores limites não poderão ser ultrapassados.

É possível demonstrar que o valor da densidade de corrente limite para um processo de deposição catódica é dado por:

$$i_L^c = \frac{zFDa_0}{(1-t)\delta}, \quad (2.63)$$

onde D é o *coeficiente de difusão* médio dos íons Me^{z+} , a_0 é a atividade desses íons dentro do eletrólito afastado da interface (ver Figura 2.10), t é o seu *número de transporte* (que leva em conta a velocidade de migração dos íons Me^{z+} devido à corrente elétrica), e δ é a espessura da camada de difusão (ver Figura 2.10). Normalmente t é



pequeno e pode ser desprezado.

Figura 2.12 Curva de polarização anódica, mostrando a extensão das sobretensões de ativação e de concentração.

A expressão (2.63) indica que o valor da densidade de corrente limite pode ser aumentado de três modos, a saber:

1. Pelo aumento da temperatura, a qual aumenta o valor do coeficiente de difusão D .
2. Pelo aumento da concentração dos íons metálicos, o que irá determinar um aumento no valor de a_0 .
3. Pela agitação da solução (ou qualquer outro método que cause um movimento relativo do líquido com relação ao eletrodo), a qual irá diminuir a espessura δ da camada de difusão.

É preciso ressaltar que os três parâmetros D , a_0 e δ não são independentes e que um aumento excessivo de a_0 pode causar uma diminuição no valor de D e alterar o valor de δ .

A dependência da sobretensão de concentração η^C com a densidade de corrente para um processo de deposição catódica é a seguinte:

$$\eta_c^C = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i_c}{i_L^c} \right) \quad . \quad (2.64)$$

Nota-se que, quando i_c tende para i_L^c , η_c^C tende para $-\infty$.

2.10 POLARIZAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO

No processo de eletrodeposição existem duas possibilidades para a deposição de um íon metálico (Gerischer, 1960), ambas ilustradas na Figura 2.13. No primeiro caso, o íon é depositado diretamente num sítio estável, como, por exemplo, a borda de um plano atômico em crescimento e aí fica integrado à camada depositada.

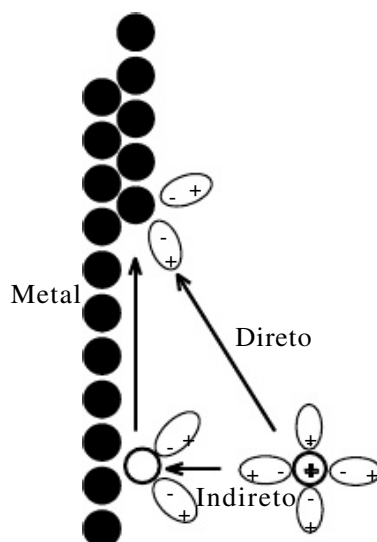


Figura 2.13 Os dois possíveis modos de deposição de um íon metálico. Adaptado de Gerischer (1960).

No segundo caso, o íon é depositado num sítio ativo, isto é, uma posição em que ele não fica em contato com outros átomos do mesmo plano, mas apenas com os átomos do plano sobre o qual ele foi descarregado. Nessas condições, ele fica livre para movimentar-se ao acaso ao longo desse plano até encontrar uma descontinuidade, como a borda de um plano em crescimento, e aí ficar integrado à camada depositada.

Quando a cinética do processo de deposição não é muito grande, essa migração ou difusão superficial do íon descarregado pode passar a controlar o processo de deposição e, em caso extremo, ser a etapa mais lenta e, portanto, controladora integral desse processo. Nessas condições, a dependência da sobretensão com a densidade de corrente será de natureza distinta das anteriores, sendo designada de *sobretensão de cristalização* (representada por η^x), com o fenômeno em si sendo designado de *polarização de cristalização*.

2.11 POLARIZAÇÃO DE RESISTÊNCIA

Quando uma superfície metálica possui uma película condutora de alguma espécie, como, por exemplo, uma monocamada de gás ou uma película substancial de óxido, ela não irá alterar o potencial de equilíbrio E_e do eletrodo, pois este não envolve nenhuma passagem de corrente anódica ou catódica. No entanto, se o eletrodo estiver polarizado de modo a se ter uma corrente resultante i_a ou i_c , então, inevitavelmente, ter-se-á uma queda de potencial através da película, pois nenhuma película tem resistividade elétrica nula. A sobretensão total fica então aumentada desse valor, que é designado por *sobretensão de resistência* (representada por η^R).

Uma outra fonte desse tipo de sobretensão, e que experimentalmente não pode ser separada da anterior, é a devida à queda de potencial entre a superfície do eletrodo e a ponta do eletrodo de referência que se utiliza na medida do potencial do eletrodo. Essa queda de potencial inexistente quando o eletrodo não está polarizado, porém, quando uma corrente circula através da solução na vizinhança do eletrodo, um erro iR é introduzido na medida. Esse erro é tanto maior quanto mais afastada estiver a ponta do eletrodo de referência da superfície do eletrodo e, em muitos casos, é preciso lançar mão de processos apropriados para eliminá-lo.

Assim, pode-se dizer que a sobretensão total num eletrodo metálico no qual ocorre deposição é dada por:

$$\eta = \eta^A + \eta^C + \eta^X + \eta^R \quad (2.65)$$

e, dependendo das condições, apenas uma é significativa, as demais sendo desprezíveis. No entanto, sob certas condições as contribuições de dois ou mais tipos de sobretensões podem ser equivalentes e, nesse caso, a separação das contribuições de cada uma delas pode ser bastante difícil.

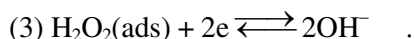
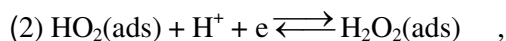
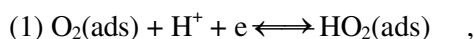
EXERCÍCIOS

1. Qual a densidade de corrente de troca do ferro em solução 4% NaCl, sabendo-se que para uma sobretensão anódica de 10 mV a corrente anódica é igual a $4,25 \times 10^{-6}$ A/cm²? Admitir para o coeficiente de transferência o valor 0,5.

2. (a) Sendo b_a para o zinco igual a 0,0295 V, calcule a sua corrente anódica numa solução com atividade do íon Zn²⁺ unitária quando o potencial de eletrodo é igual a -0,6 V. Para essa atividade $i_o = 3 \times 10^{-5}$ A/cm².

(b) Qual é a corrente anódica nesse mesmo potencial quando o zinco é imerso em água do mar a 25 °C? Admitir que o b_a permanece inalterado.

3. Um dos mecanismos propostos para a reação de redução do oxigênio envolve três etapas, a saber:



Se o declive catódico b_c fosse igual a -20 mV, qual seria a etapa controladora do processo?

4. O valor de i_o para a reação de redução do hidrogênio sobre o ferro a 25 °C é igual a 10^{-6} A/cm² para pH = 0. Qual será o valor de i_o dessa reação numa solução neutra, sabendo-se que o declive de Tafel catódico dessa reação sobre o ferro é igual a -0,118 V?

5. Calcule a sobretensão de concentração que acompanha a eletrodeposição da prata a 18 mA/cm² a partir de uma solução de Ag(CN)₂⁻ a 25 °C, sabendo-se que a densidade de corrente limite $i_L = 20$ mA/cm². A que densidade de corrente a sobretensão de concentração será igual a -0,5V?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GERISCHER, H. "Kinetik der elektrolytischen Abscheidung und auflösung von Metallen in wässriger Lösung". *Electrochim. Acta*, 2(1-3):1-21, fev. 1960.
- HEUSLER, K. E. "Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische Verhalten des aktiven Eisens in sauren Lösungen. Der Mechanismus der Reaction $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2e$ ". *Z. Electrochem.*, 62(5):582-587, 1958.
- SKORCHELLETTI, V. V. *Theory of Metal Corrosion*. Jerusalém, Israel Program for Scientific Translations, 1976, pp. 82-146.
- WEST, J. M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. 2nd edition. Londres, Van Nostrand Reinhold, 1970, pp. 33-35.

CORROSÃO ELETROQUÍMICA

3.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo serão estudados os processos de corrosão em meio aquoso através dos conceitos apresentados nos capítulos anteriores. Conforme foi ressaltado no Capítulo 1, através da descrição da experiência da gota salina, as reações básicas da corrosão em meio aquoso são de natureza essencialmente eletroquímica e, no caso específico da gota, envolvem uma reação anódica de dissolução do metal e uma outra de natureza catódica que ocorre simultaneamente. Assim, a corrosão representa, ao contrário do que se assumia no Capítulo 2, uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas distintas ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e uma outra de natureza catódica.

3.2 POTENCIAL DE CORROSÃO

Vamos admitir um processo de corrosão de um metal Me numa solução desae-rada envolvendo basicamente a reação anódica de dissolução do metal [equação (1.16)] e a reação catódica de redução do hidrogênio [equação (1.21)]. Vamos admitir também que a solução é de elevada condutividade (p. ex., solução 4% NaCl) de modo que possam ser desprezados os efeitos de eventual queda ôhmica. Nessas condições, cada uma das reações acima será caracterizada pelo seu respectivo potencial de equilíbrio e as correspondentes curvas de polarização. Para que ocorra corrosão é essencial que o potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal, E^{Me} , seja me-

nor do que o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio, E_H . A situação pode ser mais bem visualizada na Figura 3.1, na qual, além dos potenciais de equilíbrio estão apresentadas também a curva anódica do metal e a curva catódica do hidrogênio.

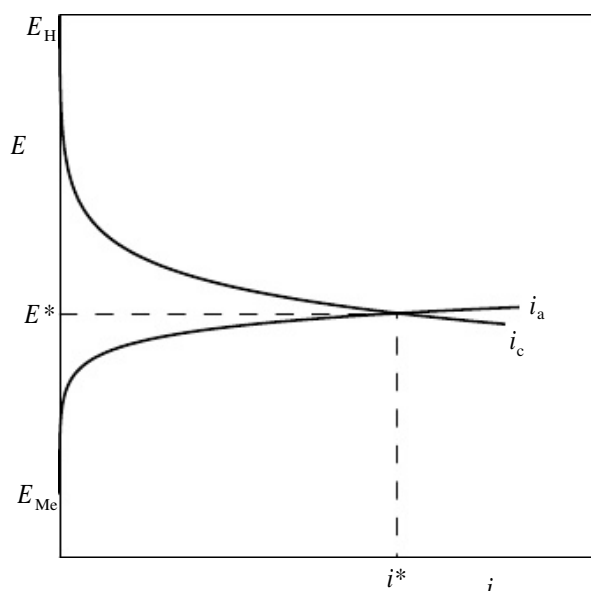


Figura 3.1 Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal Me numa solução aquosa desaejada. E^* = potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão.

Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos pois, do contrário, a mesma tenderá rapidamente ao equilíbrio. Por outro lado, para que a reação de redução de hidrogênio ocorra é necessário que ela receba elétrons. Assim, se esta reação utilizar os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal, ambas as reações terão prosseguimento, ou seja, ocorrerá simultaneamente corrosão do metal e evolução do hidrogênio. Para que isto ocorra é necessário que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da reação anódica seja igual à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica.

Ora, isto somente é possível quando a densidade de corrente anódica i_a da dissolução do metal for igual à densidade de corrente catódica i_c da redução do hidrogênio. Para tanto, o sistema terá que assumir um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio e, mais precisamente, o potencial E^* correspondente à intersecção da curva anódica do metal com a curva catódica do hidrogênio. Genericamente um potencial desse tipo é designado em eletroquímica como *potencial misto*, porém no caso particular de corrosão ele é designado como *potencial de corrosão*. A densidade de corrente i^* correspondente a esse potencial, com $i^* = i_a = i_c$, é a *densidade de corrente de corrosão*, designada também como *taxa de corrosão* ou *velocidade de corrosão*.

Verifica-se, portanto, que, quando sobre um eletrodo ocorrem simultaneamente

duas reações, uma polariza a outra de modo a assumirem ambas um potencial de eletrodo comum.

A taxa de corrosão determinada a partir das curvas de polarização é, normalmente, expressa em A/cm^2 ou suas subunidades mA/cm^2 e $\mu A/cm^2$. No entanto, em alguns casos ela pode ser expressa em outras unidades, tais como mm/ano ou mdd ($mg/dm^2 \cdot dia$). Para converter A/cm^2 nessas unidades, ou vice-versa, lança-se mão da lei de Faraday e de dados, tais como massa atômica e densidade do metal.

Se a solução for aerada, poderemos ter a situação ilustrada na Figura 3.2.

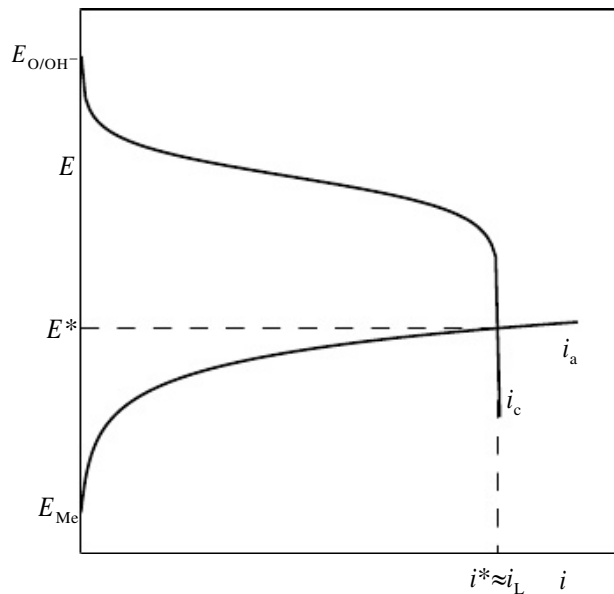
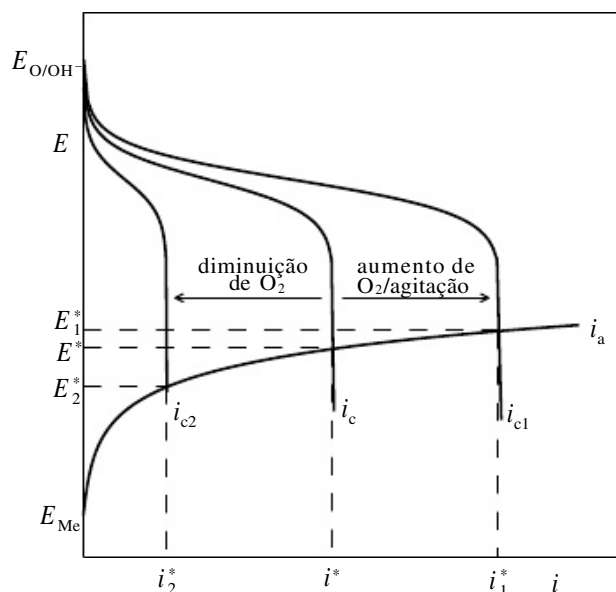


Figura 3.2 Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal Me numa solução aquosa aerada. i_L = densidade de corrente limite da reação de redução do oxigênio.

Neste caso, a reação catódica é a reação de redução do oxigênio [equação (1.2)] e, como o teor de oxigênio dissolvido é normalmente pequeno, a densidade de corrente limite i_L também o é. Assim, a intersecção das duas curvas normalmente se dá no trecho vertical da curva catódica (correspondente ao i_L da reação de redução do oxigênio) e o valor de i^* será praticamente igual a i_L , ou seja, a taxa de corrosão dependerá da velocidade com que o oxigênio é transportado até a superfície do metal.

Conforme foi visto no Capítulo 2, o valor de i_L é dependente do teor de oxigênio dissolvido e também da agitação [ver equação (2.63)]. Assim, um aumento no teor de oxigênio, conseguido, por exemplo, pela adição de água oxigenada à solução, ou uma agitação da solução provocará um aumento do valor de i_L . Por outro lado, uma desaeração parcial, provocada, por exemplo, por um borbulhamento de um gás inerte na solução, determinará uma diminuição do valor de i_L . O efeito dessas variações de i_L



sobre as curvas de polarização está ilustrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 Efeito da variação do teor de oxigênio na solução e da agitação da solução sobre o potencial de corrosão e a taxa de corrosão do metal Me.

Na Figura 3.3, a curva catódica i_c corresponde a uma solução normalmente aerada e estagnada. Nesta situação, o seu potencial de corrosão é E^* e a taxa de corrosão é i^* . O aumento do teor de oxigênio na solução ou a agitação da solução, ou ambos, deslocam a curva i_c para i_{c1} , sem que a curva anódica i_a seja afetada. Com isso, o potencial de corrosão é aumentado para E_1^* e a taxa de corrosão para i_1^* . Já a diminuição do teor de oxigênio na solução desloca a curva i_c para i_{c2} , com o quê o potencial de corrosão é diminuído para E_2^* e a taxa de corrosão para i_2^* .

3.3 TENDÊNCIA À CORROSÃO

Do exposto acima facilmente se percebe que para haver corrosão é necessário que o potencial de equilíbrio da reação catódica seja maior do que o potencial de equilíbrio da reação anódica. Se designarmos genericamente por E_X o potencial de equilíbrio da reação catódica e por E_{Me} o da reação anódica, então poderemos ter ocorrência de corrosão, se $E_X > E_{Me}$.

O processo de corrosão eletroquímica pode facilmente ser identificado com o de

uma pilha galvânica, normalmente designada por *pilha de corrosão*, na qual o cátodo e o ânodo são as regiões em que ocorrem a reação de redução (do hidrogênio ou oxigênio, por exemplo) e a reação de dissolução do metal, respectivamente. A força eletromotriz (*fem*) dessa pilha é igual a $E_X - E_{Me}$ e, conforme pode ser deduzido das Figuras 3.1 e 3.2, tem-se que:

$$fem = E_X - E_{Me} = (E_X - E^*) + (E^* - E_{Me}) \quad . \quad (3.1)$$

Como, no entanto, $E_X - E^* = -\eta_c$ e $E^* - E_{Me} = \eta_a$, resulta:

$$fem = \eta_a + |\eta_c| \quad . \quad (3.2)$$

Como as pilhas de corrosão estão sempre em curto-circuito, não existe muito sentido falar-se em sua força eletromotriz. Assim, em lugar de *fem*, utiliza-se o termo

tendência à corrosão, designado por ε , e definido como:

$$\varepsilon = E_X - E_{Me} \quad . \quad (3.3)$$

O valor da *tendência à corrosão* é utilizado na previsão da possibilidade termodinâmica de ocorrência de corrosão. Assim:

- Se $\varepsilon \leq 0$ então não ocorre corrosão.
- Se $\varepsilon > 0$ então poderá ocorrer corrosão.

Note-se que a última condição não assegura a ocorrência da corrosão mas apenas a sua possibilidade. De fato, metais que se encontram *passivados*, de maneira semelhante à situação provocada pela reação (1.5) no caso da experiência da gota salina, apesar de apresentarem $\varepsilon > 0$, não sofrem praticamente corrosão.

A seguir veremos dois exemplos de previsão de corrosão:

(1) Dentro de uma tubulação de níquel circula uma solução desaeurada 0,1 M de sulfato de níquel de pH = 6,5. Verificar se a tubulação irá sofrer corrosão.

Como a solução é desaeurada, a reação catódica será a de redução de hidrogênio [equação (1.21)]. Assim, o seu potencial de equilíbrio E_H será igual a [ver equação (1.41)]:

$$E_H = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \times 6,5 = -0,3835 \text{ V}_H \quad .$$

Por outro lado, sendo igual a $-0,250 \text{ V}_H$ (ver Tabela 1.1) o potencial de eletrodo padrão do níquel, pela aplicação da equação de Nernst o potencial de equilíbrio da reação do níquel E_{Ni} será igual a:

$$E_{Ni} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-1} = -0,2795 \text{ V}_H \quad .$$

A tendência à corrosão será, portanto:

$$\varepsilon = E_H - E_{Ni} = -0,3835 - (-0,2795) = -0,104 \text{ V} < 0$$

ou seja, a tubulação *não sofrerá corrosão*.

(2) Um reservatório de cobre, aberto ao ar, contém uma solução 0,2 M de sulfato de cobre de pH = 6,7. Verificar se o reservatório irá sofrer corrosão.

Como o reservatório é aberto ao ar, a solução de sulfato de cobre encontra-se aerada. Assim, a reação catódica será a de redução de oxigênio [equação (1.2)] e o seu

potencial de equilíbrio E^{O/OH^-} será igual a [ver equação (1.43)]:

$$E_{O/OH^-} = 1,227 - 0,059 \text{ pH} = 1,227 - 0,059 \times 6,7 = 0,832 \text{ V}_H \quad .$$

Por outro lado, sendo igual a $0,345 \text{ V}_H$ (ver Tabela 1.1) o potencial de eletrodo padrão do cobre, pela aplicação da equação de Nernst o potencial de equilíbrio da reação do cobre E_{Cu} será igual a:

$$E_{Cu} = 0,345 + \frac{0,059}{2} \log 0,2 = 0,324 \text{ V}_H \quad .$$

A tendência à corrosão será portanto:

$$\varepsilon = E^{O/OH^-} - E_{Cu} = 0,832 - 0,324 = 0,508 \text{ V} > 0 \quad ,$$

ou seja, o reservatório *poderá sofrer corrosão*.

3.4 EFEITO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DO ELETRÓLITO

Nas situações atrás examinadas assumiu-se que a resistência elétrica do eletrólito era suficientemente pequena e não interferia nos processos de transferência de carga elétrica entre a reação anódica e a reação catódica. No entanto, em diversos casos (por exemplo, água destilada, solo, ...), o efeito dessa resistência não pode ser desprezado e, através da presença de uma queda ôhmica, as condições de transferência de carga entre as duas reações são afetadas. Esse efeito é ilustrado na Figura 3.4. Verifica-se que, devido a uma resistência R do eletrólito, a densidade de corrente de corrosão i^* é diminuída e não se tem um potencial de corrosão bem definido. Se essa resistência fosse desprezível o E^* e i^* seriam definidos pelo ponto P.

Os *potenciais elétricos* reais tanto nas regiões X como nas regiões Me serão praticamente iguais, pois elas estão conectadas entre si pelo próprio metal, cuja resistência elétrica é desprezível. No entanto, os *potenciais de eletrodo* são agora diferentes e iguais a E_c e E_a , respectivamente, pois existe um fluxo iônico produzindo uma diferença de potencial entre as duas regiões de eletrólito imediatamente adjacentes aos dois eletrodos. Dessa forma, tem-se:

$$i^*R = E_c - E_a \quad ,$$

e com isso o valor da tendência à corrosão passa a ser igual a:

$$\varepsilon = \eta_a + |\eta_c| + i^*R \quad . \quad (3.4)$$

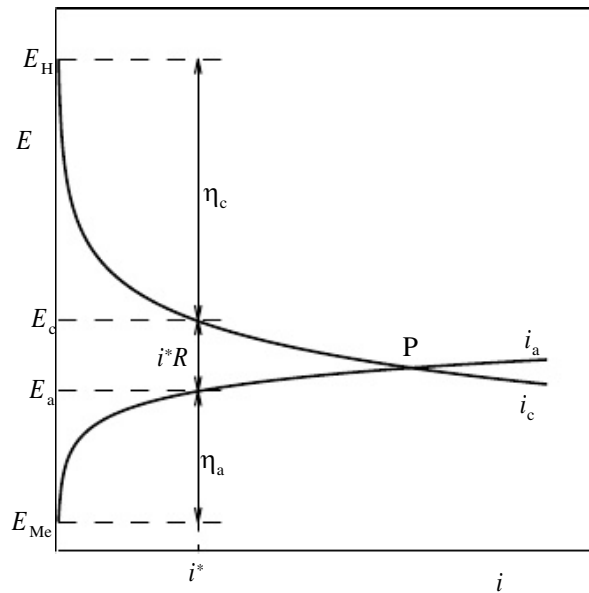


Figura 3.4 Representação esquemática da corrosão de um metal Me em um eletrólito de resistência elétrica apreciável.

3.5 SITUAÇÃO EM QUE SE TEM MAIS DE UMA REAÇÃO CATÓDICA

Os casos em que se tem mais de uma reação catódica disponível para a corrosão de um metal são bastante comuns. De fato, em todas as soluções aquosas aeradas dispõe-se tanto da reação de redução de oxigênio [equação (1.2)] como da de redução do hidrogênio [equação (1.21)], apesar de nem sempre as duas serem utilizadas simultaneamente no processo corrosivo.

Para avaliar o efeito simultâneo de duas reações catódicas num processo corrosivo é necessário somar as suas curvas de polarização. Esta soma se faz fixando um dado potencial de eletrodo e somando as correspondentes densidades de corrente das duas curvas catódicas. Obtém-se, assim, um ponto da curva catódica-soma das duas reações. Fixando-se outros potenciais obtém-se, por procedimento semelhante, outros pontos dessa curva, que unidos fornecem a curva-soma resultante, conforme ilustrado

na Figura 3.5.

Na Figura 3.5 as curvas i_{cO} e i_{cH} são as curvas catódicas das reações de redução de oxigênio e hidrogênio, respectivamente, e a curva $i_{cO}+i_{cH}$ é a curva-soma resultante. Note-se que acima do potencial E_H não se tem a participação da reação de redução de hidrogênio, de modo que a curva-soma é a própria curva i_{cO} .

Numa situação como a ilustrada pela Figura 3.5, o potencial de corrosão E^* e a taxa de corrosão i^* são definidos pela intersecção da curva catódica-soma resultante ($i_{cH}+i_{cO}$) com a curva anódica (i_{aMe}). Verifica-se, assim, que nesse potencial ocorre simultaneamente a redução do oxigênio e do hidrogênio com taxas equivalentes a i_O e i_H , respectivamente, de tal forma que:

$$i^* = i_O + i_H \quad . \quad (3.5)$$

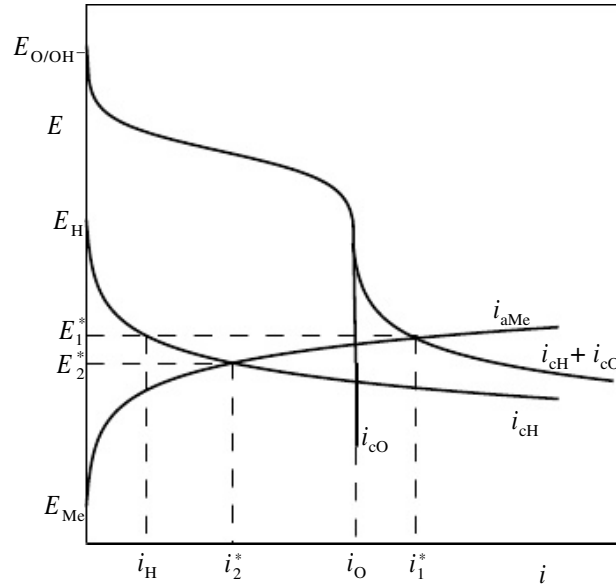


Figura 3.5 Corrosão do metal Me num sistema em que se tem duas reações catódicas: a de redução do oxigênio (i_{cO}) e a de redução do hidrogênio (i_{cH}). O potencial de corrosão E^* é definido pela intersecção da curva catódica-soma resultante ($i_{cH}+i_{cO}$) com a curva anódica (i_{aMe}).

Facilmente se percebe que a desaeração da solução, a qual provocaria a eliminação da curva i_{cO} , determina uma diminuição tanto do potencial de corrosão como da taxa de corrosão, que passariam a ser definidos pela intersecção da curva i_{cH} com a curva i_{aMe} .

As considerações acima podem ser estendidas a qualquer número de curvas, sejam catódicas ou anódicas, com E^* e i^* sendo sempre definidas pela intersecção das curvas-soma resultantes.

3.6 CORROSÃO DE UM METAL QUE PODE SOFRER PASSIVAÇÃO

Os princípios acima expostos são válidos não importa a forma das curvas de polarização. Assim, no caso de um metal que pode sofrer passivação em potenciais mais elevados (por exemplo, ferro imerso em solução de pH menor do que 7), teremos as possibilidades ilustradas na Figura 3.6.

Na Figura 3.6 a curva anódica i_a , típica de um metal que sofre passivação em potenciais mais elevados, é caracterizada por uma *densidade de corrente crítica* i_{cr} e por uma *densidade de corrente passiva* i_{pp} . As curvas catódicas i_{c1} e i_{c2} , por sua vez, são da reação de redução do oxigênio [equação (1.2)] apresentando diferentes valores de densidade de corrente limite. Assim, no caso da curva i_{c1} , cuja densidade de corrente limite é inferior à da i_{cr} , a intersecção com a curva anódica i_a ocorre na *região ativa*,

determinando o potencial de corrosão E_1^* e a taxa de corrosão i_1^* . Neste caso, o metal sofre uma corrosão ativa com taxa igual à da densidade de corrente limite.

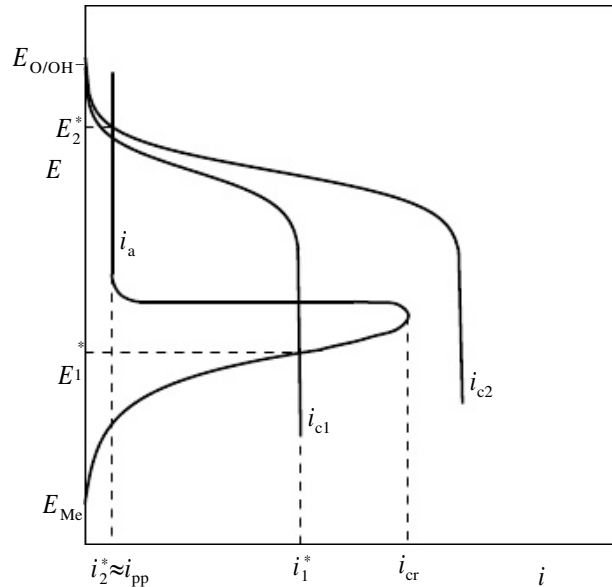


Figura 3.6 Ilustração das possibilidades para um metal Me que apresenta passivação em potenciais mais elevados. Se a densidade de corrente limite da curva catódica for inferior ao i_{cr} (curva i_{c1}), o metal se mantém na região ativa e sofre corrosão com taxa igual à da densidade de corrente limite. No caso contrário, (curva i_{c2}), o metal fica passivado e o seu potencial de corrosão fica na região passiva.

A curva i_{c2} apresenta uma densidade de corrente limite superior à da i_{cr} . Com isso, a intersecção com a curva anódica i_a só pode ocorrer na *região passiva*, determinando o potencial de corrosão E_2^* e a taxa de corrosão i_2^* , que é igual à da i_{pp} . Como esta densidade de corrente é muito pequena (da ordem de 10^{-6} A/cm^2), o metal praticamente não sofre corrosão, ou seja, ele fica *passivado*.

3.7 CÁLCULO DO POTENCIAL E DA TAXA DE CORROSÃO

Conhecendo-se as curvas de polarização das reações envolvidas no processo corrosivo, é possível calcular tanto o valor do potencial de corrosão E^* como o da taxa de corrosão i^* . Todavia, a forma mais conveniente de fazê-lo consiste em utilizar inicialmente a solução gráfica, através da representação das curvas de polarização no diagrama monologarítmico $E \text{ vs. } \log |i|$. Para ilustrar esse tipo de cálculo, resolver-se-á o seguinte exercício:

Determine o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão do ferro numa solução aquosa de $\text{pH} = 6$ (i) aerada, com densidade de corrente limite do oxigênio igual a $5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, e (ii) desaerada. Dados:

$$\text{Fe/Fe}^{2+} : b^a = 59 \text{ mV}; i^o = 3,6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \text{ p/ } a^{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6} \text{ M};$$

H^+/H_2 sobre Fe: $b_c = -120 \text{ mV}$; $i_o = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ para $\text{pH} = 0$.

As reações envolvidas no processo corrosivo desse exercício são a reação de oxidação do ferro [reação (1.1)], a reação de redução do oxigênio [reação (1.2)] e a reação de redução do hidrogênio [reação (1.21)]. Inicialmente, vamos determinar os potenciais de equilíbrio dessas reações, exceto o da reação de redução de oxigênio, que é desnecessário, pois o trecho vertical da curva correspondente à densidade de corrente limite é suficiente para definir o potencial de corrosão.

Sendo E° de Fe/Fe^{2+} igual a $-0,440 \text{ V}$ e sendo $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6} \text{ M}$, uma vez que a solução não contém íons ferrosos, o potencial de equilíbrio do ferro, E_{Fe} , será igual a:

$$E_{\text{Fe}} = -0,440 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-6} = -0,617 \text{ V} \quad .$$

O potencial de equilíbrio do hidrogênio, E^{H} , calculado pela equação (1.41), será igual a:

$$E_{\text{H}} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \times 6 = -0,354 \text{ V} \quad .$$

Para a reação de redução do hidrogênio, é necessário determinar o valor da densidade de corrente de troca i_o para $\text{pH} = 6$. Considerando a equação (2.60), tem-se:

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

onde i'_o é a densidade de corrente de troca para $\text{pH} = 6$; i_o é a densidade de corrente de troca para $\text{pH} = 0$; a_{H^+} é a atividade dos íons H^+ para $\text{pH} = 6$, e a'_{H^+} é a atividade desses íons para $\text{pH} = 0$. Lembrando que $\text{pH} = \log a_{\text{H}^+}$, tem-se:

$$i_o = i'_o \left(\frac{10^{-6}}{10^0} \right)^\alpha \quad .$$

O valor de α pode ser determinado a partir da equação (2.13):

$$b_c = -\frac{2,303 RT}{(1-\alpha)zF} \quad ,$$

ou seja:

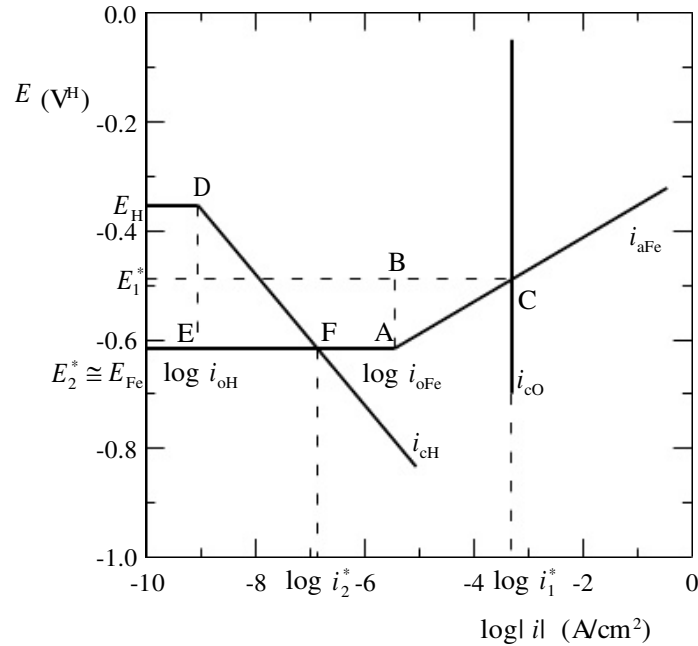
$$\alpha = 1 + \frac{0,059}{b_c z} = 1 + \frac{0,059}{(-0,120) \times 1} = 0,5083 \quad .$$

O valor de i_o será, então:

$$i_o = 10^{-6} \left(\frac{10^{-6}}{10^0} \right)^{0,5083} = 10^{-9,0498} \text{ A/cm}^2 \quad .$$

Temos, assim, todos os dados necessários para traçar as curvas de polarização no gráfico E vs. $\log |i|$, que é mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7 Representação num gráfico E vs. $\log|i|$ das curvas de polarização das reações envolvidas no processo



corrosivo apresentado no exercício.

Como temos duas reações catódicas, as suas respectivas curvas i_{cH} e i_{cO} deveriam ser somadas. Percebe-se, no entanto, que no intervalo de potenciais envolvido os valores de i_{cH} são desprezíveis com relação ao valor de i_{cO} . Desse modo, pode-se assumir que na Figura 3.7 a reta i representa a soma $i_{cH} + i_{cO}$.

O exame da Figura 3.7 mostra que na solução aerada o potencial de corrosão E_1^* cai na região de Tafel da curva i_{aFe} , enquanto na solução desaerada o potencial de corrosão E_2^* coincide praticamente com o potencial de equilíbrio do ferro, uma vez que nessa região a curva tende assintoticamente para o valor de E_{Fe} .

A partir da Figura 3.7 é possível obter uma solução gráfica aproximada dos parâmetros pedidos. Assim, tem-se:

(i) Solução aerada:

- Potencial de corrosão: $E_1^* = -0,49$ V.
- Taxa de corrosão: $i_1^* = \text{densidade de corrente limite da reação de redução do oxigênio} = 5 \times 10^{-4}$ A/cm².

(ii) Solução desaerada:

- Potencial de corrosão: $E_2^* \cong E_{Fe} = -0,617$ V.
- Taxa de corrosão: $\log i_2^* = -6,85 \Rightarrow i_2^* = 0,141$ μ A/cm².

Para a resolução analítica, basta considerar para a solução aerada o triângulo ABC e para a solução desaerada o triângulo DEF. Assim:

(i) Solução aerada:

Sendo $b_a = 59$ mV, no triângulo ABC temos:

$$b_a = \frac{BA}{CB} = \frac{E_1^* - E_{Fe}}{\log i_1^* - \log i_{oFe}} \quad ,$$

donde:

$$\begin{aligned} E_1^* &= E_{Fe} + b_a (\log i_1^* - \log i_{oFe}) \\ &= -0,617 + 0,059 (\log 5 \times 10^{-4} - \log 3,6 \times 10^{-6}) \\ &= -0,491 \text{ V} \quad , \end{aligned}$$

valor este que concorda com o valor obtido diretamente da Figura 3.7.

(ii) Solução desaerada:

Sendo $b_{cH} = -0,120$ V, no triângulo DEF temos:

$$|b_{cH}| = \frac{DE}{FE} = \frac{E_H - E_{Fe}}{\log i_2^* - \log i_{oH}} \quad ,$$

donde:

$$\begin{aligned} \log i_2^* &= \frac{E_H - E_{Fe}}{|b_{cH}|} + \log i_{oH} \\ &= \frac{-0,354 - (-0,617)}{0,120} + \log 10^{-9,0498} \\ &= -6,85813 \quad \Rightarrow \quad i_2^* = 0,139 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \end{aligned}$$

valor este que concorda com o valor obtido diretamente da Figura 3.7.

EXERCÍCIOS

1. Determine o fator de conversão para a velocidade de corrosão:

(a) de A/cm^2 em mm/ano para o cobre: massa atômica = 63,54 e densidade = $8,969 \text{ g}/\text{cm}^3$;

(b) de A/cm^2 em mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{dia}$) para o ferro: massa atômica = 55,847 e densidade = $7,874 \text{ g}/\text{cm}^3$.

2. Verificar a possibilidade de ocorrência de corrosão nos seguintes casos:

(a) uma tubulação de chumbo em cujo interior circula uma solução desaerada de NaCl, de $\text{pH} = 6$;

(b) um reservatório de prata contendo uma solução 0,01 M de nitrato de prata, de $\text{pH} = 4,3$, em contato com o ar atmosférico.

3. Uma amostra de cádmio é imersa em soluções desaeradas de diferentes pH 's a 25°C .

(a) Determine o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão para uma solução de $\text{pH} = 0$.

(b) *Idem*, para uma solução de $\text{pH} = 4$.

(c) Qual deverá ser o pH da solução para que não ocorra corrosão do cádmio?

Dados:



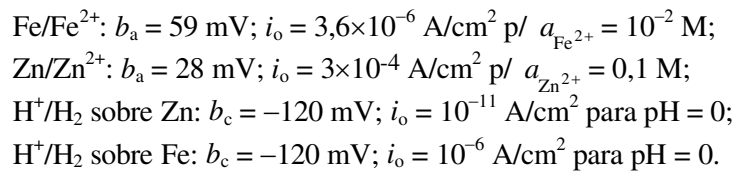
4. Numa solução ácida de pH = 0, a 25 °C, estão imersos dois corpos-de-prova: um de ferro de 100 cm² de área e outro de zinco de 1 cm² de área. A solução está inicialmente aerada, sendo para o oxigênio $i_L = 0,5 \text{ mA/cm}^2$. Determinar para a condição inicial e para a condição que se estabelece após cerca de meia hora de imersão:

(a) os potenciais e as densidades de corrente de corrosão de cada um dos corpos-de-prova isolados;

(b) o potencial de corrosão do par galvânico Fe/Zn formado pela conexão elétrica dos dois corpos-de-prova;

(c) as densidades de corrente de corrosão de cada um dos corpos-de-prova do par galvânico.

Dados:



POTENCIAL DE CORROSÃO E CURVAS DE POLARIZAÇÃO

4.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo será apresentada uma introdução às principais técnicas experimentais para a determinação do potencial de corrosão e das curvas de polarização experimentais, cujo conhecimento é de extrema valia tanto em investigação de processos corrosivos como na avaliação e acompanhamento de sistemas de proteção anticorrosiva.

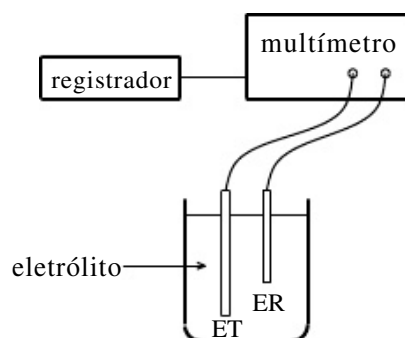
4.2 POTENCIAL DE CORROSÃO

Conforme foi visto no capítulo anterior, um metal, que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica, assume um potencial característico, designado como *potencial de corrosão*. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica ou, no caso de existir mais de uma curva de uma dada espécie, pela intersecção das curvas-soma.

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência, conforme ilustrado na Figura 4.1. Essa medida é também designada como *medida de potencial em circuito aberto*.

Na Figura 4.1 o metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por *eletrodo de trabalho* (ET). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são conectados diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância, e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão. Em muitas aplicações existe interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo. Neste caso é conveniente conectar ao multímetro um registrador e proceder a um registro contínuo da variação do potencial com o tempo.

Figura 4.1 Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER =



eletrodo de referência.

Deve-se notar que nos casos em que o metal não sofre corrosão, isto é, nos casos em que a tendência à corrosão $\varepsilon \leq 0$, o potencial medido pela técnica acima é o próprio potencial de equilíbrio do metal. É o caso, por exemplo, de metais mais nobres do que o hidrogênio, como o cobre e a prata, quando imersos em soluções desaeradas e que não contenham íons oxidantes. Por outro lado, pode-se afirmar que é quase impossível medir diretamente o potencial de equilíbrio de metais ativos, tais como o magnésio e o zinco, uma vez que eles, mesmo em soluções desaeradas, irão apresentar um $\varepsilon > 0$. Todavia, nos casos em que a intersecção da curva catódica da redução de hidrogênio com a curva anódica do metal ocorre em densidades de corrente inferiores à densidade de corrente de troca i_0 do metal, conforme ilustrado na Figura 3.7, o potencial de corrosão praticamente coincide com o potencial de equilíbrio do metal, o que viabiliza a sua medição.

Conforme foi visto no Capítulo 1, os mais importantes eletrodos de referência, utilizados nas medições eletroquímicas, são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre.

O eletrodo de calomelano tem ampla aplicação em ensaios de laboratório, no entanto, ele exige, quase sempre, o emprego de uma ponte salina. Nos ensaios de corrosão é muito utilizado a *capilar de Luggin*, que é uma ponte salina com o formato e características indicadas na Figura 4.2.

O capilar de Luggin pode ser facilmente obtido a partir de um tubo de vidro cujo diâmetro interno seja suficiente para permitir a entrada da extremidade do eletrodo

de calomelano. A configuração mostrada na Figura 4.2 é obtida mediante estiramento a quente de uma das extremidades do tubo, e com isso se consegue produzir o capilar, seguido de dobramento do tubo. Preenche-se, em seguida, esse capilar até um pouco acima da dobra do tubo, com uma suspensão de ágar-ágar em água e espera-se até ela transformar-se num gel. Nessas condições obtém-se uma barreira entre a solução de trabalho do eletrodo de calomelano, que é a solução de KCl, e a solução em que se encontra o eletrodo de trabalho, impedindo que as duas se misturem, mas não impedindo que ocorra transferência de cargas elétricas. A função do capilar é a de reter o gel dentro do tubo. A extremidade do capilar é sempre virada para o lado do eletrodo de trabalho e é, normalmente, mantida bem próxima da sua superfície (1 a 2 mm).

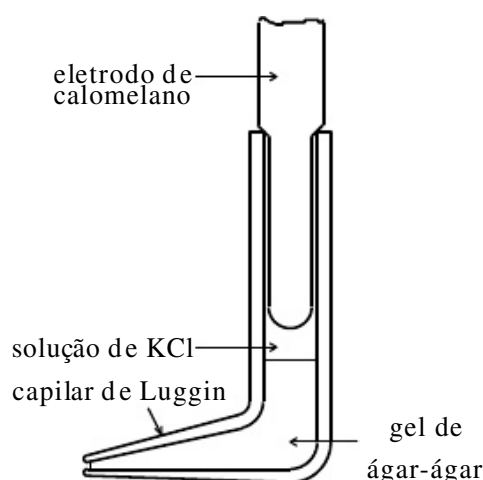


Figura 4.2 Disposição de um eletrodo de calomelano num capilar de Luggin.

O eletrodo de prata-cloreto de prata constitui-se numa opção quando se deseja um eletrodo de dimensões pequenas, uma vez que ele pode ter a forma de um fio bem fino. Ele pode também, conforme já se mencionou no Capítulo 1, dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos traços de íons cloreto na solução.

No caso do eletrodo de cobre-sulfato de cobre, que é utilizado, conforme se viu, na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, a tampa porosa de madeira deve sempre ser mantida umedecida e, durante a medição, essa tampa deve ser colocada em contato com o solo dentro de uma pequena depressão, que foi molhada previamente.

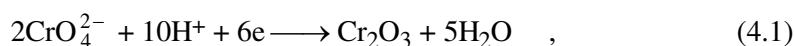
4.3 APLICAÇÕES DO POTENCIAL DE CORROSÃO

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como

nas investigações de processos corrosivos.

Uma das mais antigas aplicações da medida do potencial de corrosão é na avaliação da eficiência da proteção catódica de estruturas enterradas, principalmente dos oleodutos. Após a implantação dessa proteção, efetua-se a medida do *potencial tubo-solo*, que nada mais é do que a medida do potencial de corrosão do tubo. Se, para tubulações de aço, esse potencial com relação ao eletrodo de cobre-sulfato de cobre for inferior a $-0,8$ V, a proteção é considerada satisfatória. Isso significa tão-só que a tubulação de aço se encontra num potencial em que a corrosão é desprezível.

Uma outra aplicação possível da medida do potencial de corrosão é na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão que promovem proteção anódica, como, por exemplo, o cromato que, quando adicionado a uma solução, dá origem à seguinte reação catódica:



cujos potencial de eletrodo padrão é de 1,31 V. O efeito de um inibidor desse tipo está ilustrado na Figura 4.3.

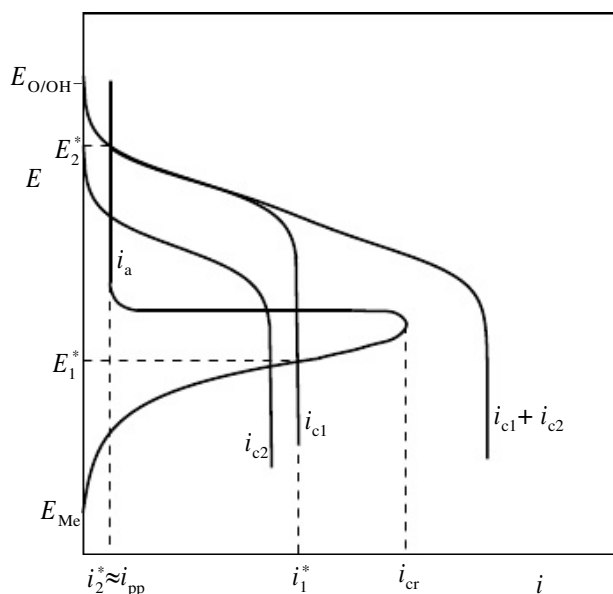


Figura 4.3 Efeito de inibidor que promove proteção anódica. A adição do inibidor provoca o aparecimento da curva catódica i_{c2} e desloca o potencial de corrosão de E_1^* (região ativa) para E_2^* (região passiva).

Conforme se observa na Figura 4.3 a adição do inibidor provoca o aparecimento da curva catódica i_{c2} que, somada à curva catódica i_{c1} de redução do oxigênio, gera a curva catódica-soma $i_{c1} + i_{c2}$. A densidade de corrente dessa curva ultrapassa o i_{cr} e a intersecção com a curva anódica i_a ocorre na região passiva. Dessa forma, a taxa de corrosão diminui de i_1^* para i_2^* , e o potencial de corrosão se desloca de E_1^* (região ativa) para E_2^* (região passiva). Assim, o valor do potencial de corrosão é, neste caso, um indicativo preciso da eficácia do inibidor. Note-se que esse tipo de inibidor deve ser adicionado em quantidade suficiente para viabilizar a ultrapassagem de i_{cr} .

O acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A seguir, serão descritos alguns casos em que

se detecta uma variação acentuada desse potencial ao longo do ensaio:

- *Dissolução da película de óxido.* A maioria dos metais, principalmente dos que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Esta etapa em geral é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão, conforme se pode constatar na Figura 4.4, na qual está apresentada a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% ácido nítrico, para três diferentes condições de preparo da superfície dos corpos-de-prova (Fenili & Wolyneec, 1973).

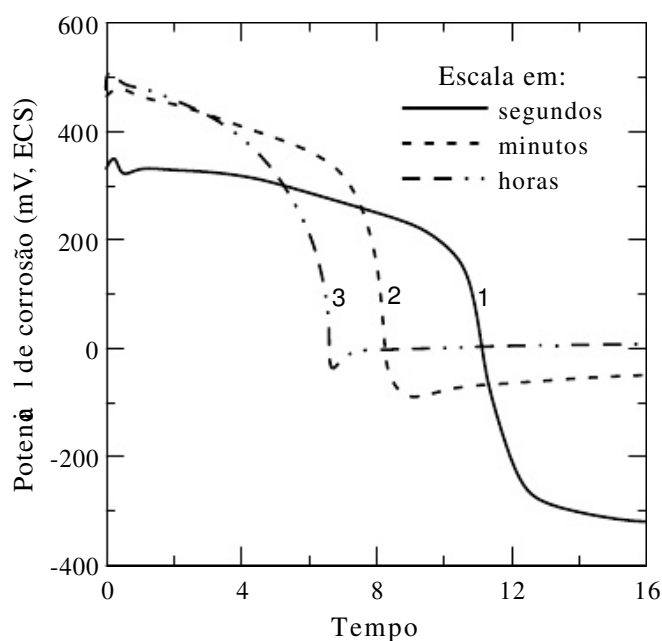
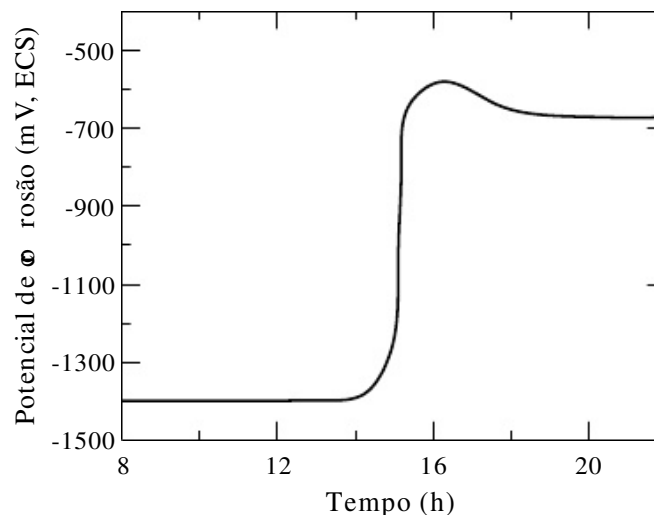


Figura 4.4 Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% HNO_3 . Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: *idem*, por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas (Fenili & Wolyneec, 1973).

Observa-se que, de início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um certo tempo, dependendo do tipo de preparo da superfície, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de *dissolução redutiva*.

- *Formação de película de óxido por precipitação.* Em alguns meios pode-se formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudopassiva pelo mecanismo de precipitação. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, ocorre apenas passado um certo tempo após a imersão, ou seja, isso mostra que existe um tempo de incubação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, conforme se pode constatar na Figura 4.5, na qual está apresentada a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão do zinco na solução de hidróxido de cálcio saturada (Chaves & Wolyneç, 1989). Observa-se que, inicialmente, o potencial de corrosão se mantém estável em torno de -1400 mV (ECS) e, após 15 horas de imersão, sofre um rápido aumento para cerca de -600 mV (ECS). Após essa variação de potencial, a superfície do zinco fica recoberta por uma camada de $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, constituída por plaquetas que se orientam ao acaso.

Figura 4.5 Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio



(Chaves & Wolyneç, 1989).

- *Varição da área anodicamente ativa.* Na corrosão do aço em soluções aeradas e estagnadas de 4% NaCl, a reação catódica de redução do oxigênio provoca passivação de parte da superfície, de modo análogo ao que se observa na experiência da gota salina. Dessa forma, a área anodicamente ativa é diminuída. Além disso, como o transporte de OH^- é determinado por difusão e convecção, a localização e extensão dessa área varia com o tempo de forma caótica. Em contrapartida, o potencial de corrosão também varia com o tempo, porém o seu valor guarda uma correlação com a fração de área anodicamente ativa, conforme ilustrado na Figura 4.6 (Wolyneç & Escalante, 1981). Observa-se que para uma fração de área menor corresponde um potencial de corrosão maior e vice-versa. Conhecendo-se a área anódica efetiva é possível determinar a densidade de cor-

rente de corrosão real e mostrar que a relação entre o potencial de corrosão e essa densidade obedece à equação de Tafel, com declive de Tafel de 0.059 mV.

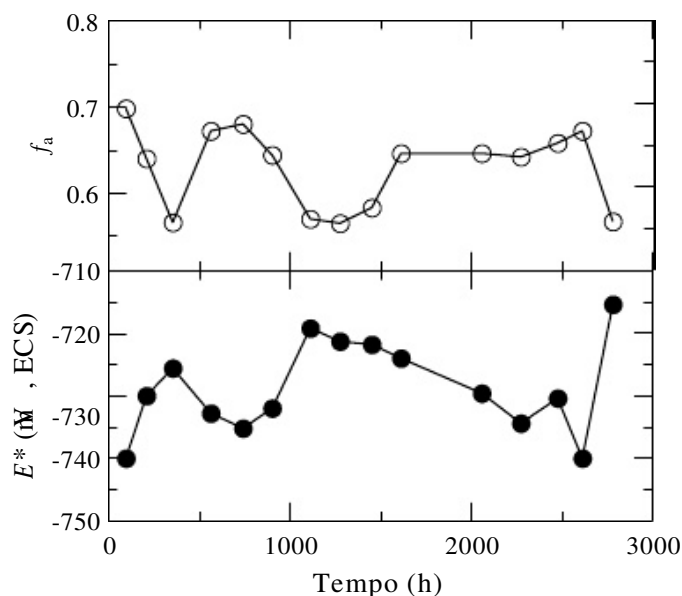


Figura 4.6 Variação com o tempo do potencial de corrosão E^* e da fração de área anódica f_a de um corpo-prova de aço imerso em solução aerada e estagnada de 4% NaCl (Wolyneec & Escalante, 1981).

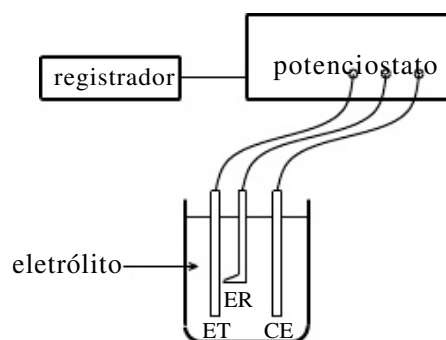
Os casos acima mostram como a medida do potencial de corrosão, além de simples, constitui-se numa potente ferramenta de investigação.

4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO EXPERIMENTAIS

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou 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 como, por exemplo, uma bateria. Neste 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 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. A Figura 4.7 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

Figura 4.7 Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletro-



do de referência; CE = contra-eleto.

Na Figura 4.7 o eletrodo de referência localiza-se dentro de um capilar de Luggin (ver Figura 4.2), cuja extremidade capilar é mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). Isto é importante pois, como durante o levantamento das curvas de polarização se tem um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eleto, se estabelece um gradiente de potencial entre ambos, e o valor do potencial de eletrodo passa a ser afetado pela posição da extremidade do capilar.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. Seus detalhes construtivos podem ser encontrados na literatura técnica [ver, por exemplo, Rooyen (1979)].

Um potenciostato está normalmente equipado para a medida do potencial de corrosão, isto é, ele pode funcionar como o multímetro da Figura 4.1. Neste caso, o contra-eleto é mantido fora do circuito.

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. A Figura 4.8 ilustra um caso simples em que ocorre corrosão de um metal à custa da redução de hidrogênio (ver Figura 3.1).

Se o potencial aplicado pelo potenciostato for igual ao potencial de corrosão E^* , nenhuma corrente será detectada pelo aparelho, pois neste potencial a corrente anódica i_a é totalmente neutralizada pela corrente catódica i_c . Contudo, num potencial E_a maior que E^* , i_a supera em magnitude o valor de i_c e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad . \quad (4.2)$$

De forma análoga, num potencial E_c menor que E^* , i_c supera em magnitude o valor de i_a e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0 \quad . \quad (4.3)$$

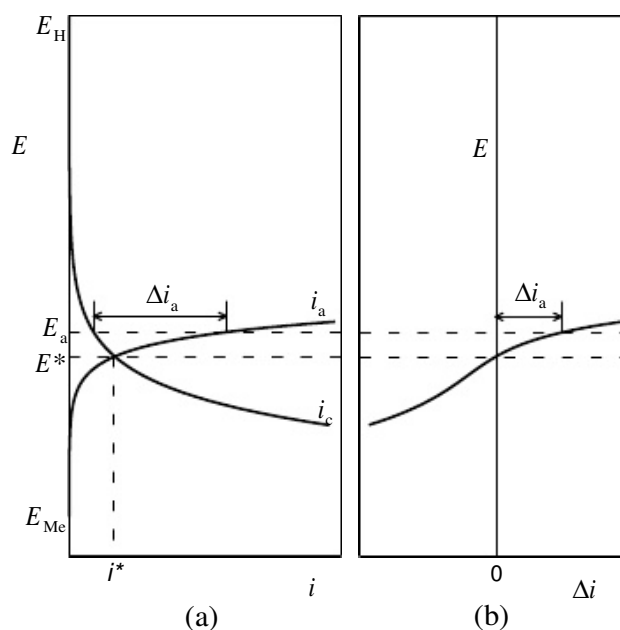


Figura 4.8 Curva de polarização (b) obtida num potenciostato para um caso de corrosão simples (a).

Estendendo esse procedimento a uma faixa de potenciais resulta, num gráfico E vs. Δi , uma curva como a mostrada em (b) na Figura 4.8. Percebe-se, assim, que o potenciostato determina a *curva diferença* entre as curvas de polarização das duas reações envolvidas. Se mais reações estiverem envolvidas, o potenciostato irá determinar uma curva que corresponde à soma algébrica das curvas de polarização correspondentes, ou seja:

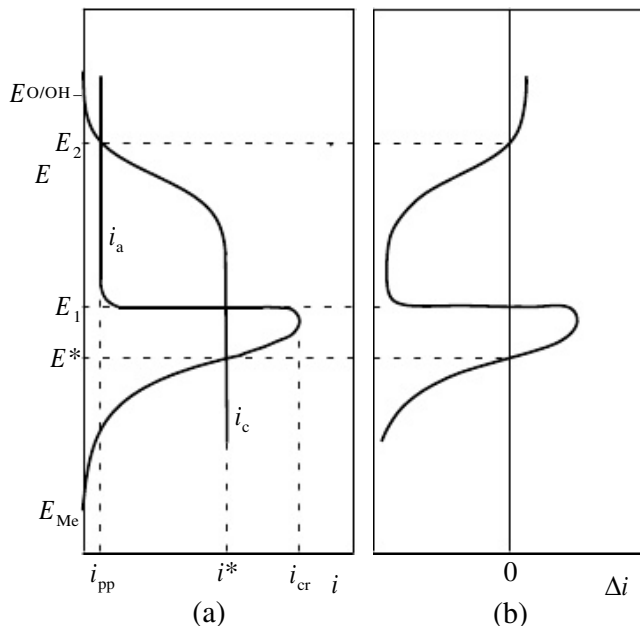
$$\Delta i = \sum i_j \quad , \quad (4.4)$$

onde $i_j = i_a > 0$ para as curvas anódicas e $i_j = i_c < 0$ para curvas catódicas.

Um outro exemplo de curva de polarização obtida num potenciostato está ilustrado na Figura 4.9.

Trata-se neste caso da corrosão num meio aerado de um metal que se passiva em potenciais mais nobres. O trecho vertical, correspondente à densidade de corrente limite da curva catódica i_c da reação de redução do oxigênio, intercepta a curva anódica i_a do metal na região ativa, determinando o potencial de corrosão E^* e a taxa de corrosão i^* . Do mesmo modo que no caso do exemplo anterior, o valor de Δi nesse potencial é nulo. Nota-se, no entanto, que no trecho passivo, entre os potenciais E_1 e E_2 , o Δi assume valores negativos. Percebe-se, assim, que é possível, ao menos qualitativamente, inferir a partir de uma curva experimental do tipo (b) que a mesma representa a *curva diferença* entre curvas de polarização do tipo das indicadas em (a).

Figura 4.9 Curva de polarização (b) obtida num potenciostato para um caso (a) de corrosão num meio aerado de um



metal que se passiva em potenciais mais nobres.

As curvas de polarização experimentais podem apresentar considerável complexidade. A Figura 4.10 mostra as curvas de polarização experimentais anódicas, de quatro diferentes aços inoxidáveis, obtidas numa solução de 40% NaOH a temperatura ambiente (West, 1970).

A Figura 4.10 mostra como as curvas de polarização experimentais são altamente dependentes da microestrutura do material. O pico que aparece no potencial 0.4 V nas curvas C e D é devido à presença da fase sigma na microestrutura desses aços, enquanto o pico que aparece no potencial 0.23 V da curva D é devido à presença de carbonetos Cr_7C_3 . Através de uma análise comparativa dessas curvas é possível inferir, pelo menos qualitativamente, as curvas individuais de cada um dos componentes microestruturais desses aços [ver p. 104 de West (1970)].

Verifica-se, assim, que as curvas de polarização experimentais podem constituir-se numa importante ferramenta de investigação de processos corrosivos. Além disso, conforme será examinado no próximo capítulo, essas curvas podem fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos da corrosão, tais como taxa de corrosão, declives de Tafel, e outros.

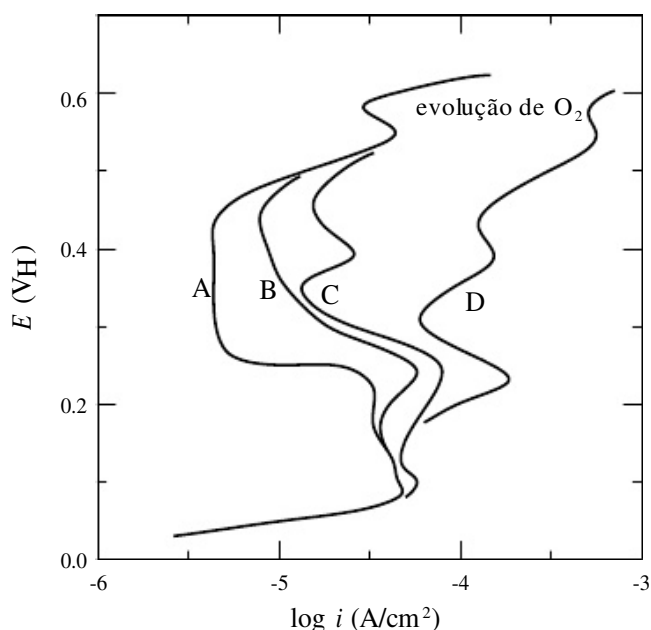


Figura 4.10 Curvas de polarização experimentais anódicas de aços inoxidáveis em solução 40% NaOH a temperatura ambiente. Aço A: 18Cr-25Ni-3Mo (austenita); aço B: 35Cr-30Ni (austenita + ferrita); aço C: 20Cr-12Ni-3Mo (austenita + fase sigma); aço D: 33Cr (ferrita + fase sigma + Cr_7C_3) (West, 1970).

4.5 LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO EXPERIMENTAIS

Para obter uma curva de polarização experimental pode-se lançar mão de um dos seguintes métodos convencionais:

- *Método potencioestático.*
- *Método potenciocinético ou potenciodinâmico.*

No *método potencioestático* aplicam-se valores discretos, crescentes ou decrescentes, ao potencial de eletrodo E e, em cada potencial, determina-se o correspondente valor de Δi , conforme ilustrado na Figura 4.11.

A Figura 4.11 ilustra o levantamento de uma curva de polarização experimental anódica a partir do potencial de corrosão E_c . Ao se levar, através do potencioestado, o potencial ao valor E_1 , a corrente Δi sofre um aumento brusco e depois decai conforme indicado. Após um tempo τ , que é escolhido arbitrariamente, o potencial é levado ao valor E_2 , e a corrente Δi volta a sofrer o aumento brusco seguido de decaimento. O processo é repetido até se atingir o potencial desejado.

Nos potencioestatos mais antigos o incremento dos potenciais era feito manualmente. Nos potencioestatos mais modernos, providos de microprocessador, este incremento e a leitura de Δi são feitos automaticamente através de um programa de computador.

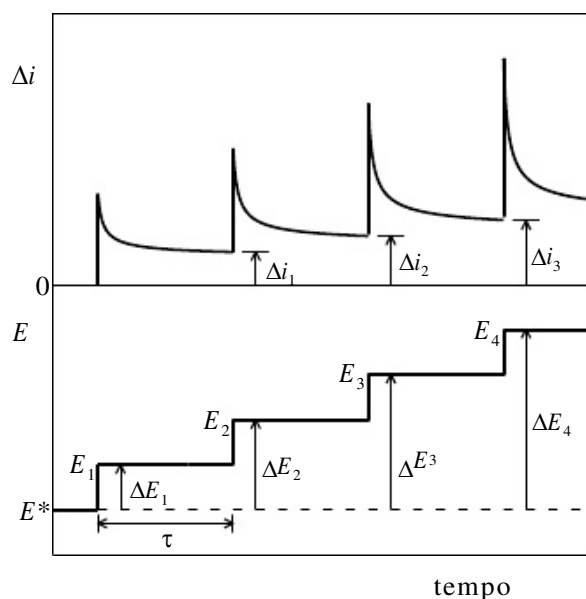


Figura 4.11 Representação esquemática do método potenciostático para levantamento de uma curva de polarização experimental anódica a partir do potencial de corrosão E^* . Os incrementos do potencial são procedidos a cada intervalo de tempo τ .

A escolha de τ é normalmente baseada no tempo que a corrente Δi leva para se estabilizar, isto é, apresentar uma variação desprezível com o tempo. Normalmente τ varia entre 1 min a 10 min. O valor que se toma como medida de Δi é aquele assumido ao fim do intervalo de tempo τ , antes da aplicação do novo potencial. Assim, na Figura 4.11, Δi_1 é a corrente correspondente ao acréscimo de potencial $\Delta E_1 = E_1 - E^*$, Δi_2 é a corrente correspondente ao acréscimo de potencial $\Delta E_2 = E_2 - E^*$, e assim sucessivamente. Com os pares de valores $(\Delta E_j, \Delta i_j)$ constrói-se a curva E vs. Δi ou ΔE vs. Δi .

O decaimento de corrente Δi , indicado na Figura 4.11, é a forma mais comum de variação dessa corrente com o tempo quando se aplica um determinado potencial de eletrodo. No entanto, outras formas de variação são possíveis e elas estão indicadas na Figura 4.12.

Na Figura 4.12 a curva (a) representa um decaimento semelhante ao indicado na Figura 4.11. A curva (b) representa uma variação anômala de Δi com o tempo, na qual se observa inicialmente um decaimento seguido de um aumento. As razões desse tipo de comportamento podem ser várias. Uma possibilidade são as situações em que uma película de óxido ou outro produto está presente na superfície do metal. A dissolução dessa película provocaria exposição da superfície do metal ativo, o que determinaria um aumento nos valores de Δi . Esse tipo de comportamento se observa quando há nucleação de pites. O comportamento ilustrado pela curva (c) é raro, tendo sido observado com amostras de aço imersas em solução de ácido sulfúrico.

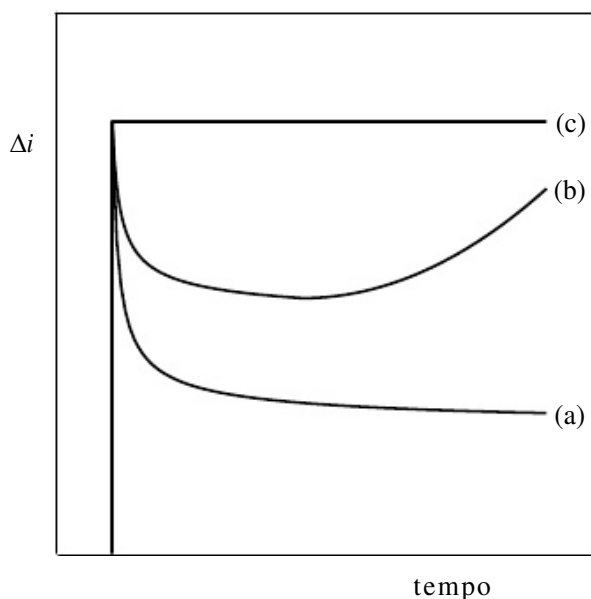


Figura 4.12 Diferentes formas de variação da corrente Δi com o tempo quando se aplica um determinado potencial de eletrodo.

No método *potenciocinético* ou *potenciodinâmico* varia-se continuamente o potencial de eletrodo E e registra-se a variação de Δi , que também varia de uma forma contínua, conforme ilustrado na Figura 4.13.

O declive da reta de variação do potencial de eletrodo com o tempo representa a *velocidade de varrimento*, expressa, por exemplo em mV/min. Este varrimento de potencial é provido por uma unidade específica já contida no potenciostato ou então por uma unidade separada que se conecta ao potenciostato. É possível, em geral, programar a velocidade de varrimento dentro de uma ampla faixa de valores, que pode ir, por exemplo, de 1 mV/min até mais de 200 mV/min. Nos potenciostatos mais modernos, providos de microprocessador, a programação e o armazenamento dos valores de Δi obtidos é feita através de um programa de computador.

4.6 LIMITAÇÕES DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO EXPERIMENTAIS

As curvas de polarização experimentais obtidas pelos métodos descritos acima apresentam como principal limitação o fato de serem dependentes:

- Do sentido em que é feito o levantamento.
- Da velocidade de varrimento no método potenciocinético ou potenciodinâmico, e do tempo τ e do incremento do potencial no método potenciostático.

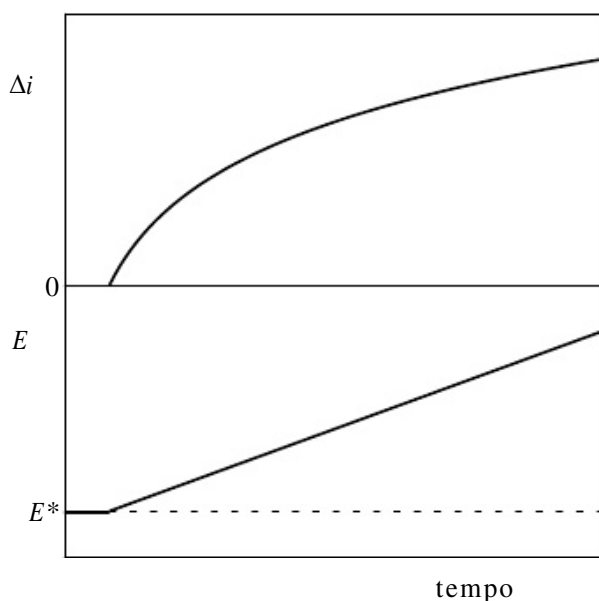


Figura 4.13 Representação esquemática do método potenciocinético ou potenciodinâmico para levantamento de uma curva de polarização experimental anódica a partir do potencial de corrosão E^* .

O efeito do sentido do levantamento pode ser constatado na Figura 4.14, que mostra duas curvas de polarização potencioestáticas, obtidas sob condições idênticas, com o mesmo incremento ΔE e o mesmo tempo τ , tendo uma porém sido levantada no sentido de um potencial catódico para um anódico [curva (a)], e a outra no sentido oposto, de um potencial anódico para um catódico [curva (b)] (Wolyneć & Escalante, 1980).

O potencial em que é iniciado o levantamento não afeta a curva. Assim, se a curva (a) fosse levantada a partir do potencial de corrosão ($\Delta E = 0$), ela seria coincidente com o trecho da curva correspondente aos valores de ΔE positivos.

Nos ensaios potenciodinâmicos o efeito do sentido do levantamento conduz a curvas de polarização experimentais de comportamento semelhante ao ilustrado na Figura 4.14. Verifica-se, assim, que dependendo do sentido em que as curvas são levantadas, os valores de Δi serão diferentes e isto poderá conduzir a interpretações e conclusões errôneas, como, por exemplo, nos casos de determinação da taxa de corrosão, conforme será visto no capítulo seguinte.

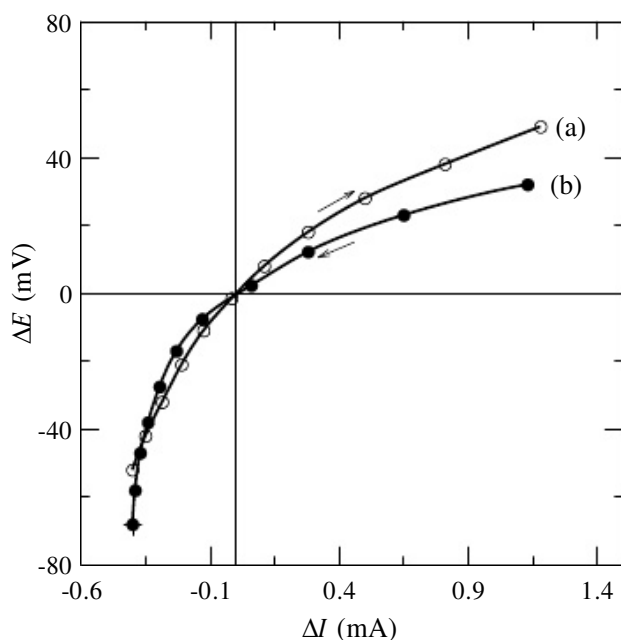


Figura 4.14 Curvas de polarização potencioestáticas obtidas para o aço carbono em solução estagnada 4% NaCl, a temperatura ambiente. Degraus de 10 mV com $\tau = 1$ min. Curva (a): determinada no sentido de potencial catódico para anódico; curva (b): determinada no sentido de potencial anódico para catódico (Wolyniec & Escalante, 1980).

O efeito da velocidade de varrimento sobre o levantamento das curvas de polarização experimentais pelo método potenciodinâmico é ilustrado na Figura 4.15. Trata-se de duas curvas de polarização anódicas do ferro em solução de bicarbonato de sódio, obtidas com duas diferentes velocidades de varrimento (Silva, 1994).

Efeito semelhante se observa nos levantamentos de curvas pelo método potencioestático quando se varia o valor do tempo τ . A diminuição de τ tende a aumentar os valores de Δi . Assim, dependendo da velocidade do varrimento ou do valor adotado para τ , os parâmetros derivados das curvas de polarização experimentais serão distintos e deverão ser devidamente analisados e corrigidos.

As razões para o efeito da velocidade de varrimento ou do valor do tempo τ sobre as curvas de polarização experimentais podem ser buscadas no comportamento da dupla camada elétrica frente à aplicação de uma carga elétrica. McMullen & Kackerman (1959) propuseram que uma interface metal-eletrólito pode ser representada pelo circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 4.16.

Neste circuito:

- R_e = resistência elétrica do eletrólito.
- R_p = resistência de polarização.
- C_{dc} = capacitância da dupla camada.

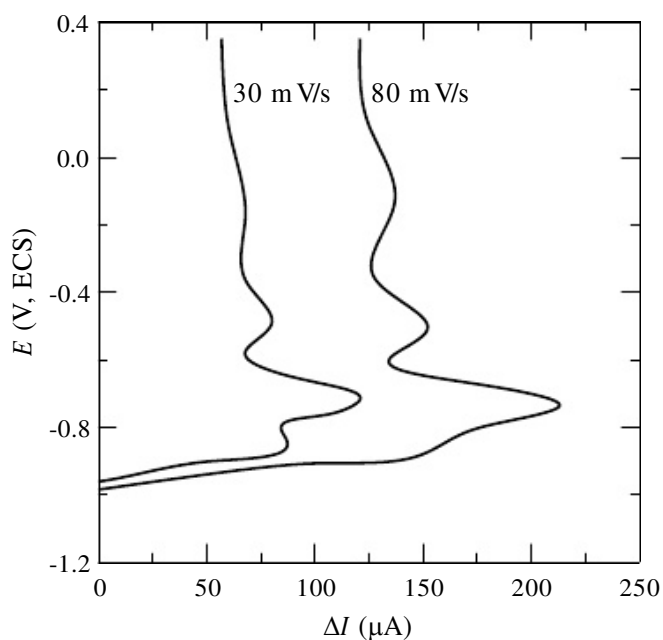
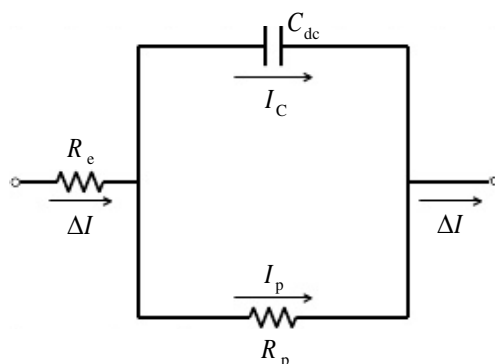


Figura 4.15 Curvas de polarização experimentais anódicas do ferro em solução 0,75N NaHCO₃, pH = 9, desaerada, a temperatura ambiente, para velocidades de varrimento de 30 mV/s e 80 mV/s (Silva, 1994).

Figura 4.16 Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.



A *resistência de polarização* R^p é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, e é também designada por *resistência faradaica* ou *resistência de reação*.

Ao se aplicar, entre os terminais desse circuito, uma diferença de potencial ΔE teremos um fluxo de corrente ΔI , que se bifurcará nas correntes I_p e I_c , conforme indicado na Figura 4.16. É possível demonstrar que a dependência de ΔI com o tempo t é dada pela seguinte relação:

$$\Delta I = \frac{\Delta E}{R_p + R_e} \left[1 + \frac{R_p}{R_e} \exp\left(-\frac{t}{RC_{dc}}\right) \right], \quad (4.5)$$

onde

$$R = \frac{R_p \cdot R_e}{R_p + R_e} \quad (4.6)$$

Percebe-se pela equação (4.5) que ΔI decai com o tempo t , e este decaimento guarda uma semelhança com o decaimento ilustrado pela curva (a) na Figura 4.12. Atribuindo-se os valores $\Delta E = 10$ mV, $R_p = 100 \Omega$, $R_e = 10 \Omega$ e $C_{dc} = 0,5$ F, obtém-se, através da equação (4.5), a curva de decaimento da Figura 4.17.

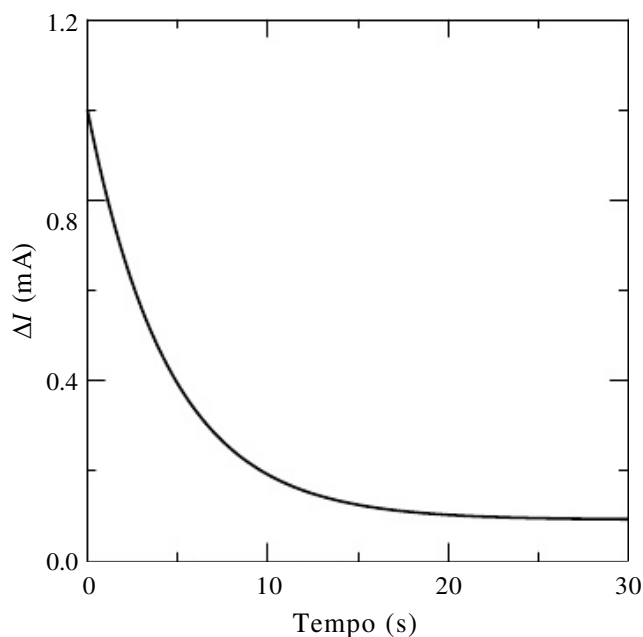


Figura 4.17 Curva de decaimento de ΔI com o tempo t , obtida através da equação (4.5), para $\Delta E = 10$ mV, $R_p = 100 \Omega$, $R_e = 10 \Omega$ e $C_{dc} = 0,5$ F.

A equação (4.5) mostra que para $t = 0$:

$$\Delta I = \frac{\Delta E}{R_e} \quad (4.7)$$

e que para $t \rightarrow \infty$:

$$\Delta I = \frac{\Delta E}{R_p + R_e} \quad (4.8)$$

Deve-se ressaltar que R_p é dependente de ΔE , isto é, $R_p = R_p(\Delta E)$, pois, se assim não fosse, a relação entre ΔE e ΔI seria linear, o que, como se sabe, não é verdadeiro.

O ajuste de curvas de decaimento experimentais à equação (4.5) não é fácil e nem sempre viável. É bem possível que em alguns casos o circuito elétrico equivalente seja mais complexo do que o indicado na Figura 4.16. Nestes casos a principal dificuldade seria o equacionamento desse circuito.

Com base no modelo acima pode-se entender por que nas curvas obtidas com maior velocidade de varrimento (Figura 4.15) os valores de ΔI são maiores. As curvas

obtidas pelo método potenciodinâmico podem ser entendidas como curvas potencios-táticas nas quais τ tende a zero. Uma maior velocidade de varrimento significa que maiores incrementos de ΔE são aplicados. Como o incremento seguinte é aplicado antes de se completar o decaimento, quanto maior o incremento de ΔE tanto maior será o valor de ΔI registrado.

4.7 CURVAS DE POLARIZAÇÃO VERDADEIRAS

Diante do exposto, um dos desafios das técnicas de levantamento das curvas de polarização experimentais é a obtenção de valores de ΔI que representam tão-somente a corrente que passa pela resistência de polarização, isto é, a corrente I_p indicada na Figura 4.16. Isto é parcialmente atingido nas técnicas potencios-táticas para valores de τ suficientemente grandes e quando o valor de R_e é desprezível com relação ao valor de R_p . Porém, mesmo nessas condições, um outro erro de determinação aparece como consequência da aplicação do novo incremento a partir do incremento anterior. A aplicação de um incremento de potencial introduz uma perturbação no sistema pois ele é responsável por uma mudança na concentração das espécies envolvidas na reação dentro ou mesmo fora da dupla camada elétrica. Conseqüentemente, quando o novo potencial é fixado, as condições que prevaleciam no começo (as quais podem ser identificadas com o potencial de corrosão medido antes de polarização) não mais existirão após um certo tempo. Assim, a corrente que se mede corresponde a condições diferentes daquelas em que havia interesse originalmente.

Para contornar esse problema pode ser utilizado um sistema (Wolyneec & Escalante, 1980) em que, após a determinação da curva de decaimento para um dado incremento, se desliga o potencial aplicado pelo potencioestado e, antes de aplicar o novo incremento, se espera que o potencial de corrosão original, ou pelo menos um potencial próximo, seja recuperado. A Figura 4.18 ilustra esquematicamente esse procedimento.

De um modo geral a recuperação do potencial original, após o desligamento do potencial, é raramente atingida. Foi notado que (Wolyneec & Escalante, 1980), após a obtenção de uma curva de decaimento, o potencial de corrosão é raramente recuperado dentro de tempos menores que 10 min. É possível que para tempos maiores, da ordem de horas, esse potencial possa ser recuperado, porém isso é duvidoso, pois o potencial de corrosão normalmente varia com o tempo. Mais ainda, isso tornaria o procedimento de medição excessivamente longo.

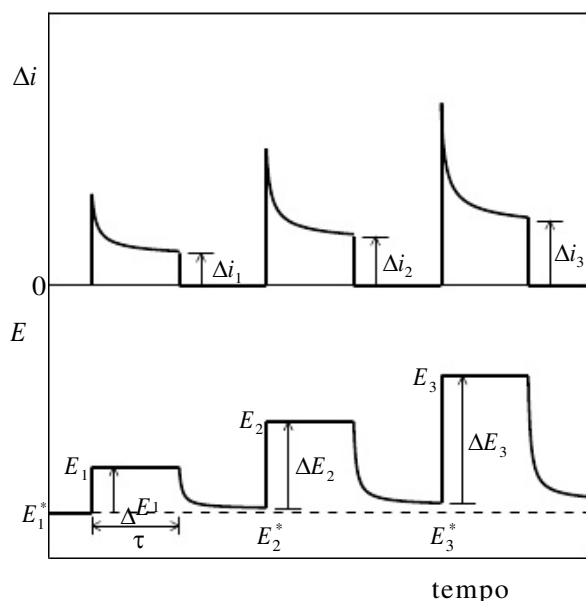
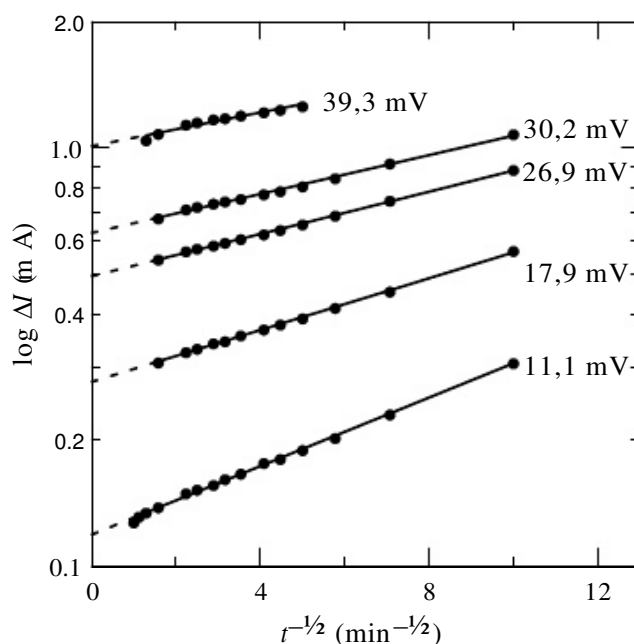


Figura 4.18 Representação esquemática do procedimento de levantamento de curvas de polarização experimentais pelo método potenciostático com desligamento do potenciostato entre duas medidas consecutivas (Wolyneec & Escalante, 1980).

Em geral o potencial de corrosão sofre um pequeno deslocamento no mesmo sentido em que são deslocados os potenciais de polarização, conforme indicado na Figura 4.18. Quando diversas medidas são realizadas com uma mesma amostra, esse deslocamento pode chegar a ser da ordem de 10 mV e, portanto, bastante significativo na avaliação do valor de ΔE . Esse problema é contornado no presente procedimento. Quando o potencial é inicialmente fixado em E_1 , obtém-se uma curva de decaimento de corrente para a qual $\Delta E_1 = E_1 - E_1^*$, onde E_1^* é o potencial de corrosão original. O potencial é, então, desligado, a corrente volta a zero, mas o potencial de corrosão decai de modo semelhante ao da corrente no estágio prévio. Após 2-3 min o potencial é ajustado em E_2 , porém antes que isto seja feito, o novo potencial de corrosão E_2^* é anotado um pouco antes de se ligar o interruptor; agora o valor de ΔE passa a ser $\Delta E_2 = E_2 - E_2^*$. O procedimento é repetido e o terceiro valor de ΔE torna-se $\Delta E_3 = E_3 - E_3^*$, e assim por diante.

No procedimento ilustrado na Figura 4.18 o valor de Δi medido corresponde ao valor que a curva de decaimento assume ao final do tempo τ . No entanto, em algumas aplicações, mesmo esse valor não é preciso e o ideal seria dispor-se de um procedimento de extrapolação da curva para tempo infinito. A equação (4.5) e outras congêneres, pela sua complexidade, não se mostram adequadas a esse propósito. No entanto, numa investigação da corrosão do aço-carbono em soluções estagnadas de 4% NaCl



(Wolyne & Escalante, 1980), observou-se uma dependência linear entre o logaritmo de Δi e o inverso da raiz quadrada do tempo t , conforme mostrado na Figura 4.19.

Figura 4.19 Dependência entre o logaritmo de ΔI e o inverso da raiz quadrada do tempo t para uma amostra de aço ensaiada por 2.299 h em solução estagnada de 4% NaCl, a temperatura ambiente. Os números à esquerda das retas são os respectivos valores do incremento de potencial ΔE (Wolyne & Escalante, 1980).

Pela extrapolação das retas para o tempo infinito, isto é, para $t^{-1/2} = 0$, obtém-se o ΔI_{∞} , que é o valor *verdadeiro* de ΔI . A partir dos dados experimentais mostrou-se que a curva de decaimento da corrente segue uma equação do tipo:

$$\Delta I = \Delta I_{\infty} \exp\left(\frac{a - b\Delta E}{\sqrt{t}}\right), \quad (4.9)$$

onde a e b são dois parâmetros que dependem do sistema sofrendo corrosão.

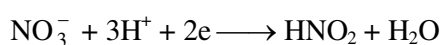
Os pares de valores (ΔE , ΔI) assim obtidos permitem determinar taxas de corrosão perfeitamente compatíveis com os valores dessas taxas obtidas pelo ensaio de perda de massa.

Apesar de até o momento não ter sido estabelecida nenhuma base teórica para a equação (4.9), ela tem-se mostrado válida em outros sistemas e os dados obtidos têm conduzido a resultados quantitativos que estão em bom acordo com os obtidos por

métodos convencionais.

EXERCÍCIOS

1. Um aço está imerso numa solução neutra, aerada, a temperatura ambiente, e o seu potencial de corrosão, medido experimentalmente, é de $-0,732$ V(ECS). A adição de $0,1$ M KNO_3 (inibidor de corrosão) a essa solução desloca esse potencial para $+0,453$ V(ECS). Determinar a densidade de corrente limite da reação de redução de oxigênio e as taxas de corrosão do aço antes e depois da adição do inibidor, sabendo-se que o mesmo supre a seguinte reação catódica:



Dados:

$$\begin{aligned} \text{Fe/Fe}^{2+}: b_a = 59 \text{ mV}; i_o = 3,6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \text{ p/ } a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6} \text{ M}; \\ i_{\text{cr}} = 10^{-2} \text{ A/cm}^2; E_{\text{pp}} = \text{potencial de passivação} = -0,35 \text{ V (H)}. \\ \text{NO}_3^-/\text{HNO}_2: b_c = -59 \text{ mV}; i_o = 10^{-4} \text{ A/cm}^2 \text{ p/ pH} = 0; i_L = 10^{-1} \text{ A/cm}^2 \\ \text{O/OH}^-: b_c = -29,5 \text{ mV}; i_o = 10^{-10} \text{ A/cm}^2 \text{ p/ pH} = 0. \end{aligned}$$

2. Admitindo-se que o circuito da Figura 4.16 representa uma interface metal-eletrólito, determinar os valores de R_e , R_p e C_{dc} , sabendo-se que para $\Delta E = 10$ mV os valores da corrente ΔI para tempos t iguais a 0 s, 1 s e 600 s (que pode ser suposto como tempo infinito) são iguais a 5 mA, 0,555 mA e 0,2 mA, respectivamente.
3. Na determinação de ΔI_∞ pelo método baseado na equação (4.9) foram obtidos, para os diferentes valores de ΔE , os seguintes valores para o declive da reta correspondente no gráfico $\log \Delta I$ vs. $t^{-1/2}$:

ΔE (mV)	-45,7	-37,1	-24,8	-15,9	-7,3	11,1	17,9	26,9	30,2	39,3
Declive	0,748	0,677	0,610	0,556	0,508	0,415	0,311	0,232	0,244	0,205

Determinar os valores dos parâmetros a e b .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHAVES, R. & WOLYNEC, S. "Comportamento do Zinco em Soluções Saturadas de Hidróxido de Cálcio". In: *Anais do III Congresso Ibero-americano de Corrosão e Proteção*, Rio de Janeiro, 26-30 jun. 1989. Rio de Janeiro, ABRACO, 1989, vol. 1, pp. 145-155.
- FENILI, C. & WOLYNEC, S. "Possibilidade de Utilização das Curvas Potencial de Corrosão vs. Tempo na Avaliação do Estado de Superfície de Aço Inoxidável Austenítico". Trabalho apresentado no *II Encontro Nacional de Corrosão e Eletroquímica*, São José dos Campos, São Paulo, 2-3 out. 1973.
- MCMULLEN, J. J. & HACKERMAN, N. "Capacities of Solid Metal-solution Interfaces". *J. Electrochem. Soc.*, 106(4):341-346, Apr. 1959.
- ROOYEN, D. VAN. "The Potentiostat and its Application to Corrosion Studies". In: SHREIR, L. L. (ed.). *Corrosion. Volume 2: Corrosion Control*. Londres, Newnes-Butterworths, 1979, vol. 2, pp. 20:123-143.

- SILVA, J. M. Formação e Redução Eletroquímica de Óxidos sobre Ferro em Solução de Bicarbonato de Sódio. Tese de doutorado. São Carlos, UFSCar, 1994, p. 24.
- WEST, J. M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. 2nd edition. Londres, Van Nostrand Reinhold, 1970, pp. 100-103.
- WOLYNEC, S. & ESCALANTE, E. "Determination of 'True' Polarization Curves for Corrosion Rate Measurements of Steel in NaCl Stagnant Solutions". *Corrosion*, 36(7):327-334, Jul. 1980.
- _____. _____. "Relation between Corrosion Potential and Corrosion Rate of Steel in NaCl Stagnant Solution". In: *VIII International Congress on Metallic Corrosion*, Mainz, Fed. Rep. Germany, 6-11 Sept. 1981 (*Proceedings*). Frankfurt am Main, DECHEMA, 1981, vol. 1, pp. 99-104.

DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO E DE OUTROS PARÂMETROS

5.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo serão estudadas as principais técnicas, derivadas das curvas de polarização experimentais, utilizadas na medida da taxa de corrosão dos metais e de outros parâmetros, tais como os declives de Tafel, resistência de polarização, e outros.

5.2 EQUAÇÃO DE WAGNER-TRAUD

Para um sistema genérico de corrosão, cuja curva de polarização experimental é do tipo da ilustrada na Figura 4.8 (b), a representação num gráfico E vs. $\log |i|$ das curvas de polarização das reações anódica e catódica que deram origem a essa curva [Figura 4.8(a)] terá o aspecto ilustrado na Figura 5.1.

Conforme foi visto no capítulo anterior, podem ser medidos experimentalmente o valor do potencial de corrosão E^* e, para um dado potencial E_a diferente de E^* , o valor da corrente Δi , que é a diferença entre a densidade de corrente anódica i_a e a densidade de corrente catódica i_c , isto é:

$$\Delta i = i_a - |i_c| \quad . \quad (5.1)$$

Se b_a e b_c forem os declives de Tafel das retas de polarização das reações anódica e catódica, respectivamente, e se $\Delta E = E_a - E^*$, então se pode escrever:

$$\Delta E = b_a \log \frac{i_a}{i^*} \quad (5.2)$$

e

$$\Delta E = -b_c \log \frac{i^*}{|i_c|} = b_c \log \frac{|i_c|}{i^*} \quad (5.3)$$

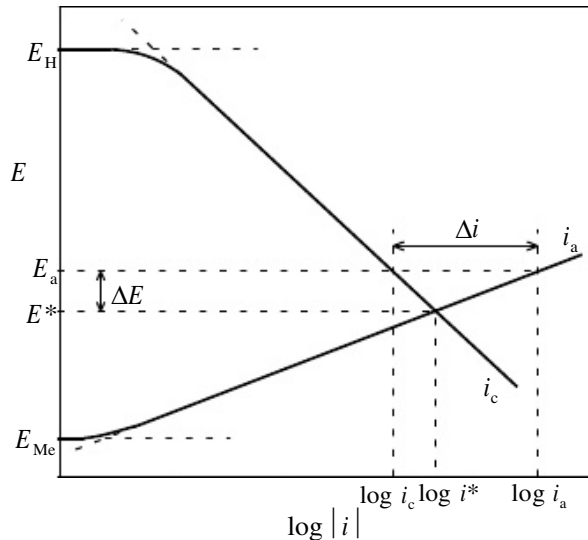


Figura 5.1 Ilustração esquemática da corrosão de um metal Me cujas reações (anódica e catódica) são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel. E^* = potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão; E_{Me} = potencial de equilíbrio do eletrodo Me/Me^{2+} ; E_H = potencial de equilíbrio do eletrodo H^+/H_2 .

De (5.2) e (5.3) resultam:

$$i_a = i^* \exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{b_a} \right) \quad e \quad (5.4)$$

$$|i_c| = i^* \exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{b_c} \right) \quad , \quad (5.5)$$

que substituídos em (5.1) fornecem:

$$\Delta i = i^* \left[\exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{b_a} \right) - \exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{b_c} \right) \right] \quad , \quad (5.6)$$

que é a equação de Wagner-Traud (Wagner & Traud, 1938).

Pode-se notar que formalmente essa equação é semelhante à equação de Butler-Volmer [equação (2.7)] na qual i , i_0 e η foram substituídos por Δi , i^* e ΔE , respectivamente. Observe-se que $2,303/b_a$ e $2,303/b_c$ são iguais a $\alpha z F/RT$ e $-(1-\alpha)z F/RT$, respectivamente, os quais são coeficientes de η na equação de Butler-Volmer.

A equação (5.6) é válida somente quando as porções que definem (E^* , i^*) no diagrama E vs. $\log |i|$ são retas. Assim, ela não se aplica aos casos em que E^* fica

muito próximo de um dos potenciais de equilíbrio E_{Me} ou E_H , em geral a menos de 30 mV desses potenciais, pois neste intervalo a equação de Tafel não é válida. Em compensação, nos casos em que uma das reações é controlada pela difusão de uma das espécies reativas e tem-se a situação de densidade de corrente limite, uma das retas é vertical. Neste caso, o declive dessa reta será infinito e se, por exemplo, ela corresponder à reação catódica, então $b_c = -\infty$, e a equação (5.6) se reduz à:

$$\Delta i = i^* \left[\exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{b_a} \right) - 1 \right] \quad (5.7)$$

O conhecimento dos parâmetros b_a e b_c permite que a equação de Wagner-Traud seja utilizada na determinação da taxa de corrosão i^* a partir de um par de valores (ΔE , Δi) ou, com maior precisão, por regressão linear entre Δi e $[\exp(2,303 \Delta E / b_a) - \exp(2,303 \Delta E / b_c)]$, a partir de um conjunto de valores (ΔE , Δi). O valor da taxa^a de corrosão assim obtida em geral carece de precisão e confiança, tendo sido derivados, a partir dessa equação, outros métodos, que serão a seguir descritos.

5.3 MÉTODO DE EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL

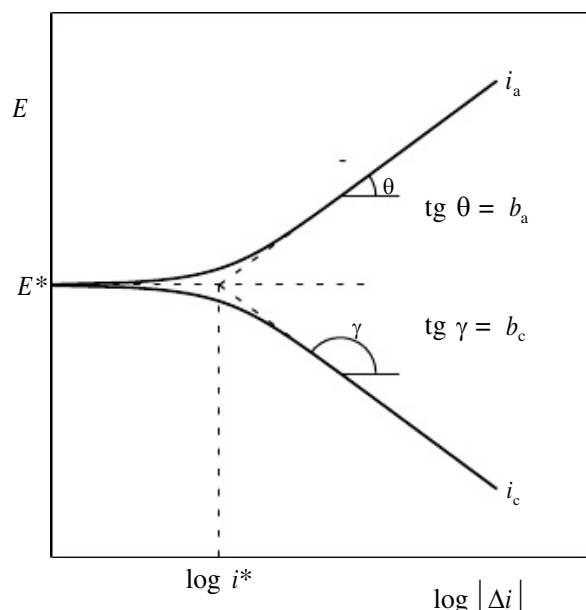
À semelhança da equação de Butler-Volmer, a equação de Wagner-Traud também apresenta duas exponenciais cuja variação de valor com ΔE ocorre em sentido oposto. Assim, para valores de $|\Delta E| \geq 30$ mV uma das exponenciais se torna desprezível com relação à outra, resultando equações semelhantes à equação de Tafel, ou seja:

$$\Delta E_a = b_a \log \frac{\Delta i_a}{i^*} \quad e \quad (5.8)$$

$$\Delta E_c = b_c \log \frac{|\Delta i_c|}{i^*} \quad . \quad (5.9)$$

Dessa forma, a representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$ conduz ao gráfico da Figura 5.2, que, em sua forma, é semelhante ao gráfico da Figura 2.5, no qual o potencial de equilíbrio E_e , a densidade de corrente de troca i_0 e a densidade de corrente i foram substituídos pelo potencial de corrosão E^* , pela taxa de corrosão i^* e pela densidade de corrente Δi , respectivamente. Verifica-se, assim, que neste gráfico a extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão E^* determina o valor da taxa de corrosão i^* . Esta é a base do *método de extrapolação da reta de Tafel*.

Uma das vantagens desse método é que, além da taxa de corrosão, ele permite determinar também, a partir das retas de Tafel, os parâmetros b_a e b_c . Assim, se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica γ , então $b_a = \text{tg } \theta$ e $b_c = \text{tg } \gamma$.

Figura 5.2 Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$.

Uma condição essencial para que esse método possa ser utilizado é a de que o conjunto de valores experimentais de $(E, \Delta i)$, quando plotado num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$, determine pelo menos uma reta bem definida, o que nem sempre ocorre.

O método de extrapolação da reta de Tafel tem sido utilizado com sucesso na determinação da taxa de corrosão de ferro comercialmente puro em diferentes meios

ácidos. Contudo, o seu emprego para medir a taxa de corrosão de aços-carbono, que apresentam nesses meios uma taxa de corrosão maior, tem sido limitado, pois não se consegue obter trechos lineares bem definidos nas curvas de polarização.

A ausência de um trecho linear bem definido na curva de polarização pode ser atribuída a: (i) adsorção específica, (ii) polarização de concentração e (iii) queda ôhmica. Quando uma das duas primeiras causas é responsável, pouco pode ser feito para viabilizar o emprego do método. Se a causa, no entanto, for a queda ôhmica, o problema pode ser contornado através de técnicas experimentais existentes para a compensação dessa queda ou, então, através de procedimento de cálculo utilizando as técnicas de regressão linear.

O procedimento de compensação da queda ôhmica por meio de cálculo foi utilizado (Kajimoto *et alii*, 1985) com sucesso na determinação da taxa de corrosão de aços-carbono em soluções 1N HCl e 1N H₂SO₄. As curvas de polarização catódicas obtidas nessas soluções para esses materiais não apresentam trechos lineares bem definidos e as evidências são de que o desvio da linearidade é provocado pela queda ôhmica. Assim, pode-se assumir que o valor de ΔE aplicado inclui, em adição à polarização de ativação ΔE_A , um termo devido à queda ôhmica, isto é:

$$\Delta E = \Delta E_A + R\Delta i = -b_c \log i^* + b_c \log |\Delta i| + R\Delta i \quad , \quad (5.10)$$

onde R é a resistência ôhmica.

Aplicando as técnicas de ajuste por mínimos quadrados da equação (5.10) ao conjunto dos valores experimentais (ΔE , Δi) foi possível determinar os parâmetros desconhecidos b^c , i^* e R . Os valores do coeficiente de correlação r obtidos nesses ajustes foram sempre superiores a 0,998, indicando um bom ajuste da equação (5.10) aos dados experimentais. Além disso, os valores da taxa de corrosão i^* assim obtidos mostraram uma boa concordância com os valores dessa taxa determinados por técnica gravimétrica.

Usando o valor da resistência ôhmica R é possível calcular

$$\Delta E_A = \Delta E - R\Delta i \quad (5.11)$$

e traçar as curvas de polarização ΔE_A vs. $\log |\Delta i|$. Uma dessas curvas é mostrada na Figura 5.3 juntamente com a curva experimental ΔE vs. $\log |\Delta i|$. Nota-se na curva compensada um trecho linear bem definido, e a inexistência desta linearidade na curva experimental.

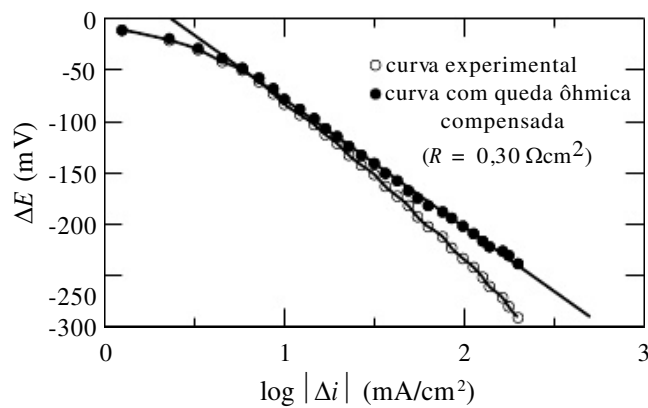


Figura 5.3 Curva de polarização catódica de aço-carbono com 0,23%C em solução 1 N H₂SO₄, sem e com compensação de queda ôhmica (Kajimoto *et alii*, 1985).

5.4 MÉTODO DOS TRÊS PONTOS

Este método foi desenvolvido por Barnartt (1970) e aplicado ao sistema Fe/1M NaHSO₄/atm H₂ (Barnartt, 1971). O método consiste em três medidas de Δi para valores de potencial de eletrodo correspondentes a ΔE , $2\Delta E$ e $-2\Delta E$, conforme ilustrado na

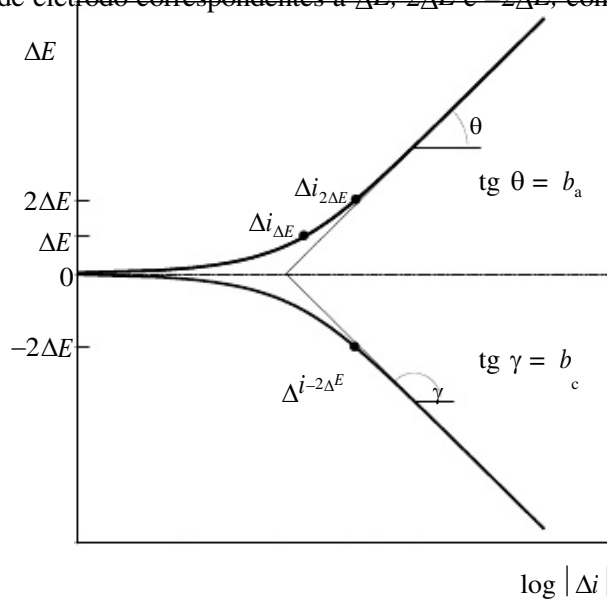


Figura 5.4.

Figura 5.4 Medidas de Δi necessárias ao método dos três pontos.

Essas medidas fornecem as correntes $\Delta i_{\Delta E}$, $\Delta i_{2\Delta E}$ e $\Delta i_{-2\Delta E}$. Considerando as relações:

$$r_1 = \frac{\Delta i_{2\Delta E}}{\Delta i_{-\Delta E}} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{\Delta i_{2\Delta E}}{\Delta i_{\Delta E}}$$

é possível demonstrar que na equação:

$$u^2 - r_2 u + \sqrt{-r_1} = 0 \tag{5.12}$$

as raízes são:

$$u' = \exp \frac{2,303 \Delta E}{b_a} \quad \text{e} \tag{5.13}$$

$$u'' = \exp \frac{2,303 \Delta E}{b_c} \tag{5.14}$$

Através das equações (5.13) e (5.14) determinam-se os valores de b_a e b_c , respectivamente. O valor da taxa de corrosão i^* poderá, então, ser determinado pela equação de Wagner-Traud.

5.5 MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR

Stern & Geary (1957) determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão. Derivando a equação (5.6) com relação a ΔE obtém-se:

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i^* \left[\frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303 \Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \exp\left(\frac{2,303 \Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (5.15)$$

No potencial de corrosão E^* , isto é, para $\Delta E = 0$, esta derivada assume o seguinte valor:

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E}\right)_{\Delta E=0} = 2,303 i^* \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|}\right) \quad (5.16)$$

ou seja:

$$i^* = \frac{b_a |b_c|}{2,303 (b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (5.17)$$

onde

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i}\right)_{\Delta i=0} \quad (5.18)$$

A equação (5.15) é conhecida como *equação de Stern-Geary* e R_p é designado como *resistência de polarização*. R_p é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico E vs. Δi .

A expressão (5.15) pode ser escrita também numa forma simplificada:

$$i^* = \frac{B}{R_p} = BC \quad (5.19)$$

onde

$$B = \frac{b_a |b_c|}{2,303 (b_a + |b_c|)} \quad (5.20)$$

e

$$C = \frac{1}{R_p} = \text{corrodância} \quad (5.21)$$

O termo *resistência de polarização* foi proposto por Stern (1958) e o termo *corrodância* é devido a Clerbois (1973).

A equação de Stern-Geary é a base do *método de polarização linear* para a medida da taxa de corrosão, muitas vezes designado também como *método de Stern-Geary*. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel b_a e b_c .

Para o cálculo da taxa de corrosão i^* é necessário o valor de R_p , o qual pode ser de-

terminado a partir da curva de polarização plotada no gráfico E vs. Δi , traçando-se a tangente à mesma no potencial de corrosão. Como já foi citado, R_p é o declive dessa tangente.

A grande vantagem do método de polarização linear com relação ao método de extrapolação da reta de Tafel é a de que não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Valores de $|\Delta E|$ de até 50 mV, ou mesmo menores, são suficientes. Dessa forma, o sistema ensaiado sofre menor perturbação, visto que as correntes envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados. Deve-se ressaltar que no método de extrapolação da reta de Tafel os valores de $|\Delta E|$ chegam a ultrapassar 200 mV.

Considerando resultados experimentais prévios em que foi observada uma boa correlação empírica entre os valores de $\Delta E/\Delta i$, obtidos para pequenos valores de ΔE (menores que 10 mV), e a velocidade de corrosão avaliada por perda de massa, Stern (1958) propôs que a determinação da resistência de polarização poderia ser feita com uma única medida de $(\Delta E, \Delta i)$, desde que ΔE fosse suficientemente pequeno (não maior que 10 mV), visto que próximo da origem à curva $\Delta E = f(\Delta i)$ é aproximadamente linear. Em outras palavras, o que se propõe é que o declive da tangente no potencial de corrosão seja substituído pelo declive da reta unindo o ponto $(\Delta E, \Delta i)$ à origem, isto é, seja feita a aproximação:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (5.22)$$

A validade dessa aproximação tem sido questionada por vários pesquisadores, que a consideram em alguns casos inaceitável. No entanto, ela rapidamente passou a constituir-se em base de diversos equipamentos comerciais para a medida da taxa de corrosão, com grande aceitação nas indústrias, principalmente de processos químicos. A razão desse sucesso deve-se ao fato de que nas indústrias o maior interesse na medida da taxa da corrosão está no *monitoramento da corrosão*, isto é, no acompanhamento das variações da corrosividade dos diferentes meios, em geral controlada pelo ajuste da composição ou emprego de inibidores de corrosão. Assim, não existe interesse em se saber o valor exato da taxa da corrosão, mas, sim, o de sua variação, e nesse caso a aproximação adotada não afeta significativamente os resultados. Assim, é suficiente acompanhar o valor de R_p , e se o mesmo diminui significa que a corrosividade do meio aumentou.

Atualmente esse método foi incorporado, em muitas empresas, nos sistemas de controle automático dos processos, e, quando a corrosividade ultrapassa um determinado nível, é dado um sinal de alarme.

Para minimizar o erro da aproximação (5.22) tem sido recomendada a realização de duas medidas, uma com aplicação de potencial ΔE e outra com aplicação de potencial $-\Delta E$. Nessas condições, conforme se pode facilmente observar na Figura 5.5, o valor de R_p , medido através da relação:

$$R_p = \frac{2\Delta E}{\Delta i_1 - \Delta i_2} \quad (5.23)$$

é bem mais próximo do valor real de R_p do que aquele dado pela relação (5.22). Os valores Δi_1 e Δi_2 são as correntes medidas quando se aplicam os potenciais ΔE e $-\Delta E$, respectivamente.

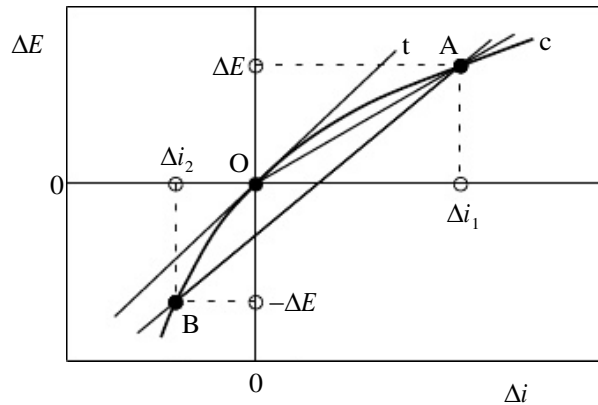


Figura 5.5 Ilustração do efeito das aproximações dadas pelas relações (5.22) e (5.23). t é a tangente à curva de polarização c no potencial de corrosão ($\Delta E = 0$). Nota-se que o declive da reta AB [aproximação (5.23)] é muito mais próximo do declive da tangente t do que o declive da reta OA [aproximação (5.22)].

A obtenção dos dados de polarização pode também ser feita com corrente alternada (Prazak & Barton, 1967). Neste caso a relação entre I^* e R_p é do tipo:

$$i^* = \frac{B}{R_p^k} \quad (5.24)$$

onde o expoente k (em geral próximo da unidade) compensa os erros causados pela corrente alternada.

5.6 ERROS DO MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR

5.6.1 Erros Devidos à Aproximação Linear

Os erros determinados pela suposição de que a curva $\Delta E = f(\Delta i)$ é aproximadamente linear perto da origem [aproximação (5.22)] podem ser avaliados através do erro relativo δ expresso como segue (Mansfeld, 1974):

$$\delta = \frac{i_v^* - i_e^*}{i_v^*} \quad (5.25)$$

onde i_v^* é a taxa de corrosão verdadeira, calculada pela equação (5.6) ou (5.17), e i_e^* é a taxa de corrosão aproximada, calculada pela equação (5.17) utilizando para R_p o valor dado pela relação (5.22). Resulta, portanto:

$$\delta = 1 - \frac{B}{\Delta E} \left[\exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{b_a} \right) - \exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{b_c} \right) \right] \quad (5.26)$$

Nota-se, assim, que δ depende dos declives de Tafel b_a e b_c e também do valor de ΔE . Valores de ΔE muito utilizados em medições são +10 mV (polarização anódica) e -10 mV (polarização catódica). Os erros δ para várias combinações de declives de Tafel entre 30 mV e infinito (∞) variam, para estes valores de ΔE , entre -50,4% e +31,2%, sendo que o menor erro, de 0,6%, é observado quando $b_a = |b_c| = 120$ mV.

Uma maneira de diminuir o erro seria a de diminuir o valor de ΔE , no entanto, com isso se sacrificaria a precisão experimental dos valores de ΔE e Δi , que, para uma boa precisão na medida, não podem ser muito pequenos. Barnartt (1969) investigou os maiores valores que podem ser atribuídos a ΔE sem que o erro ultrapasse 5%; ele constatou que para $b_c = -118,3$ mV e b_a variando entre 65,7 e 592 mV, o máximo valor de ΔE varia entre 6 mV e 57 mV. Assim, por exemplo, num sistema em que $b_a = 98,6$ mV e $b_c = -118,3$ mV, os valores de ΔE que conduzem a um erro não maior do que 5%, devem estar compreendidos entre -42,5 mV e 16,2 mV.

5.6.2 Erros Devidos ao Desconhecimento das Constantes de Tafel

O conhecimento das constantes b_a e b_c para a determinação exata da taxa de corrosão pelo método de polarização linear é essencial. Porém, na maioria dos casos, essas constantes não são conhecidas e este fato constitui uma das limitações do método.

Tem sido sugerido que, sem o conhecimento das constantes de Tafel, o método de polarização linear pode ser usado para estimar a taxa da corrosão dentro de uma certa faixa de precisão. Conforme foi visto no Capítulo 2, a faixa dos valores de b é limitada. Em geral os valores de b variam entre 0,03 e 0,18 V. Na realidade, valores de 0,03 V são raros como também o são os valores de 0,18 V. É possível afirmar que, para a maioria das reações, os valores de b ficam entre 0,06 V e 0,12 V. Assim, os valores extremos de B [ver equação (5.20)], para $b_a = |b_c| = 0,06$ V e $b_a = |b_c| = 0,12$ V, seriam 0,013 e 0,026, respectivamente. Se for assumido para B o valor médio desses valores, isto é, 0,0195, então o erro cometido no cálculo da taxa de corrosão será no máximo de 35%.

As considerações acima foram feitas para sistemas controlados por polarização de ativação. Muitos sistemas, contudo, são controlados pela corrente de difusão catódica limite e, neste caso, $|b_c|$ tende para infinito. Assim, num sistema em que $|b_c|$ é infinito e b_a varia entre 0,06 e 0,12 V, os valores extremos de B serão 0,026 e 0,052; tomando para B o valor médio desses valores (isto é, 0,039), o erro cometido será também no máximo de 35%.

Verifica-se, assim, que sem o conhecimento das constantes de Tafel, o método de polarização linear pode ser empregado para estimar a ordem de grandeza da taxa de corrosão mas não do seu valor exato. Em casos em que apenas valores comparativos

são procurados, o método também pode prescindir do conhecimento dessas constantes.

5.7 SIMPLIFICAÇÕES DO MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR

5.7.1 Método do Eletrodo Duplo

Este método, baseado no método de polarização linear, foi proposto por Marsh (1963). Neste método utiliza-se uma célula de dois eletrodos, constituídos pelo mesmo metal de ensaio, isto é, não se utiliza eletrodo de referência.

Ao se aplicar um potencial ΔE (em geral de 20 mV), cada um dos eletrodos sofrerá uma variação de $0,5\Delta E$, se ambos forem idênticos e ΔE for pequeno. Dessa forma:

$$i^* = B \frac{\Delta i}{0,5\Delta E} = 2B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (5.27)$$

Como os potenciais de corrosão dos dois eletrodos podem ser inicialmente diferentes, costuma-se reverter a polaridade do potencial aplicado. Assim, a corrente medida antes da inversão da polaridade é designada como Δi_d (corrente direta), enquanto a corrente medida após a inversão da polaridade é designada como Δi_i (corrente inversa).

Sendo E_1^* e E_2^* os potenciais de corrosão dos dois eletrodos, e admitindo-se que nas vizinhanças desses potenciais é válida a aproximação (5.22), isto é, a curva de polarização é uma reta, a aplicação do potencial ΔE irá impor nos dois eletrodos os potenciais E_1 e E_2 , respectivamente, conforme ilustrado na Figura 5.6 (Barnartt, 1975). Do mesmo modo, a aplicação do potencial $-\Delta E$ irá impor a estes eletrodos os potenciais E_1^* e E_2^* , respectivamente.

Utilizando a equação de Stern-Geary com a aproximação linear (5.22), a taxa de corrosão nos dois eletrodos será dada por:

$$i_1^* = B \frac{\Delta i_d}{E_1^* - E_1} \quad (5.28)$$

e

$$i_2^* = B \frac{\Delta i_d}{E_2 - E_2^*} \quad (5.29)$$

De (5.28) e (5.29) resulta:

$$\frac{1}{i_1^*} + \frac{1}{i_2^*} = \frac{\Delta E - (E_2^* - E_1^*)}{B\Delta i_d} \quad (5.30)$$

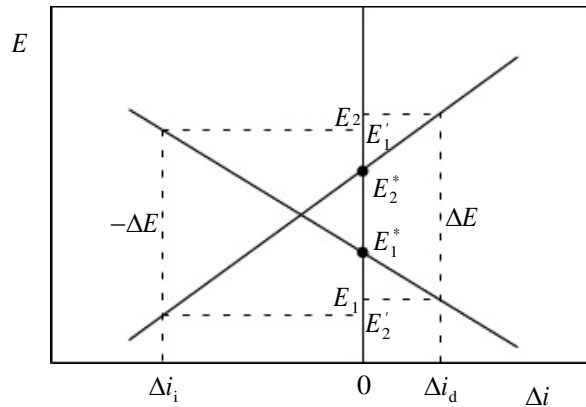


Figura 5.6 Ilustração esquemática do efeito da aplicação das diferenças de potencial ΔE e $-\Delta E$ sobre os potenciais dos eletrodos no método do eletrodo duplo, admitindo-se que nas vizinhanças dos potenciais de corrosão as curvas de polarização são retilíneas (Barnartt, 1975).

De modo semelhante, pode-se mostrar que com a inversão da polaridade tem-se:

$$\frac{1}{i_1^*} + \frac{1}{i_2^*} = \frac{\Delta E - (E_2^* - E_1^*)}{B\Delta i_1} \quad (5.31)$$

Considerando a média harmônica i_m^* das duas taxas de corrosão, tem-se:

$$\frac{2}{i_m^*} = \frac{1}{i_1^*} + \frac{1}{i_2^*} \quad (5.32)$$

ou

$$i_m^* = \frac{2i_1^* i_2^*}{i_1^* + i_2^*} \quad (5.33)$$

Substituindo (5.30) e (5.31) em (5.33) resulta:

$$i_m^* = B \frac{\Delta i_d + \Delta i_1}{\Delta E} \quad (5.34)$$

Se $|E_1^* - E_2^*| < \Delta E$, pode-se tomar o valor médio das duas correntes medidas, ou seja:

$$\Delta i = \frac{\Delta i_d + \Delta i_1}{2} \quad (5.35)$$

donde em (5.34) resulta:

$$i_m^* = 2B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (5.36)$$

que é semelhante à equação (5.27).

Quando $|E_1^* - E_2^*| > \Delta E$, considerado caso anormal, obtém-se a mesma relação fazendo:

$$\Delta i = \frac{\Delta i_i - \Delta i_d}{2} \quad (5.37)$$

A diferença $(\Delta i_i - \Delta i_d)$ é designada como *índice de pite*. Neste caso, que ocorre por exemplo quando $|E_1^* - E_2^*| > 60$ mV, o método é bastante incorreto.

5.7.2 Método de Eletrodo Duplo Direto

Trata-se de uma simplificação do método de eletrodo duplo, a qual elimina a necessidade de se inverter a polaridade. O método foi proposto por Barnartt (1975) e recebeu o nome de método direto porque permite determinar i^* com uma única leitura de Δi , medida após o aumento da diferença entre os potenciais de corrosão dos dois eletrodos de um valor ΔE_{de} . Assim, o valor global do potencial ΔE aplicado será:

$$\Delta E = \Delta E_{de} + (E_2^* - E_1^*) \quad (5.38)$$

que substituído na equação (5.30), após identificar Δi_d com Δi , fornece:

$$\frac{1}{i_1^*} + \frac{1}{i_2^*} = \frac{\Delta E_{de}}{B \Delta i} \quad (5.39)$$

Considerando a equação (5.32), resulta:

$$i_m^* = 2B \frac{\Delta i}{\Delta E_{de}} \quad (5.40)$$

O valor de ΔE_{de} aplicado pode ser selecionado na faixa de 20 mV a 50 mV, que é maior do que aquele que pode ser empregado no método de polarização linear. Esta faixa maior é justificada pela maior extensão da linearidade das curvas de polarização dos eletrodos duplos.

O presente método tem uma considerável vantagem sobre o método anterior quando $(E_2^* - E_1^*)$ for relativamente grande, pois neste caso os seus resultados são bem mais precisos.

As taxas de corrosão de cada um dos eletrodos podem ser determinadas desde que seja conhecido o declive de Tafel anódico b_a . Assim, sendo:

$$E_2^* - E_1^* = b_a \log \frac{i_2^*}{i_1^*} \quad (5.41)$$

e considerando a equação (5.32), obtém-se:

$$E_2^* - E_1^* = b_a \log \left(\frac{2i_2^*}{i_m^*} - 1 \right) \quad (5.42)$$

onde se determina i_2^* . O valor de i_1^* pode ser determinado através da equação (5.32).

5.8 CONSTANTES DE TAFEL NO MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR

A amplitude das curvas de polarização, obtidas no método de polarização linear, não é suficiente para a determinação das constantes de Tafel pelo processo de extrapolação das retas de Tafel. Assim, tem sido tentados outros métodos, todos eles baseados em ajustes de equações aos pontos experimentais (ΔE , Δi) obtidos nas vizinhanças do potencial de corrosão, com $|\Delta E|$ de preferência inferior a 60 mV.

5.8.1 Método Gráfico de Mansfeld

Este método foi proposto por Mansfeld (1973a). O processo de ajuste baseia-se na equação (5.17) e na equação:

$$2.303 R_p \Delta i = \frac{b_a |b_c|}{b_a + |b_c|} \left[\exp \left(\frac{2.303 \Delta E}{b_a} \right) - \exp \left(\frac{2.303 \Delta E}{b_c} \right) \right], \quad (5.43)$$

obtida da combinação das equações (5.6) e (5.17). A seqüência para o cálculo é, então, a seguinte:

- 1) Determina-se a resistência de polarização R_p a partir da curva de ΔE vs. Δi , traçando-se a tangente no ponto $\Delta E = 0$.
- 2) Multiplicam-se as correntes Δi medidas por $2,303R_p$ e traça-se a curva de $2,303R_p \Delta i$ vs. ΔE .
- 3) Determinam-se a partir desta curva as constantes de Tafel b_a e b_c por ajuste de curva usando uma malha de curvas teóricas calculadas para diversos valores de b_a e b_c .
- 4) Calcula-se o valor de i^* por meio da equação (5.17) usando o valor de R_p determinado na etapa 1 e os declives de Tafel determinados na etapa 3.

O método é muito trabalhoso e de precisão duvidosa, o que fez com que tivesse pouca aceitação.

5.8.2 Método de Mansfeld para Computador

No mesmo ano em que propôs o método anterior, Mansfeld (1973b) propôs também um método de ajuste da equação (5.6) com o auxílio de computador.

O método de ajuste é feito através de conveniente transformação da equação:

$$\Delta i = \frac{1}{2.303 R_p} \cdot \frac{1}{\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|}} \left[\exp \left(\frac{P}{b_a} \right) - \exp \left(\frac{P}{b_c} \right) \right], \quad (5.44)$$

obtida a partir das equações (5.6) e (5.17), na qual $P = 2,303\Delta E$. Fazendo as substituições:

$$A_o = \frac{1}{2,303 R_p} \quad , \quad (5.45)$$

$$u = \frac{1}{b_a} \quad , \quad (5.46)$$

$$v = -\frac{1}{b_c} \quad , \quad (5.47)$$

$$u = w + x \quad , \quad (5.48)$$

$$v = w - x \quad , \quad (5.49)$$

a equação (5.44) pode ser reescrita, após adequadas manipulações, em:

$$\ln \left[\frac{w^o \Delta i}{\sinh(w^o P)} \right] = \ln A_o + xP + \left[\frac{w^o P}{\operatorname{tgh}(w^o P)} - 1 \right] \frac{z}{w^o} \quad , \quad (5.50)$$

como consequência da substituição de w por $w^o + z$ e posterior desenvolvimento em série de Taylor.

Na equação (5.50) os valores desconhecidos $\ln A_o$, x e z aparecem linearmente e podem ser determinados pelos métodos usuais de análise de regressão, desde que seja atribuído a w^o um valor arbitrário. Após a primeira determinação de $\ln A_o$, x e z , atribui-se a w^o o valor $w^o + z$ e repete-se o cálculo. O processo é, então, repetido até que as variações nos valores de $\ln A_o$, x e z se tornam suficientemente pequenas. Os valores

de R_p , i^* , b^a e b^c são então calculados através de:

$$R_p = \frac{1}{2.303 A_o} \quad , \quad (5.51)$$

$$b_a = \frac{1}{w + x} \quad , \quad (5.52)$$

$$b_c = \frac{1}{w - x} \quad , \quad (5.53)$$

$$i^* = \frac{A_o}{2w} \quad . \quad (5.54)$$

Se os resultados experimentais forem muito dispersos, o método pode não convergir, e não se obtém uma solução.

5.8.3 Método de Walter para Computador

Este método, proposto por Walter (1976), aplica-se para sistemas em que a reação catódica é controlada por difusão e para os quais é válida a equação (5.7). O programa do computador usa uma técnica de mínimos quadrados iterativa para o ajuste da equação (5.7) aos pontos experimentais (ΔE , Δi). Para tanto, são necessários os valores iniciais de i^* e b_a , o que se consegue através da estimativa de um valor inicial para a resistência de polarização R_p . Esta estimativa pode ser feita determinando-se o declive

da reta formada pelos dois menores pontos experimentais (ΔE , Δi), um em cada lado do potencial de corrosão e dentro da faixa linear (isto é, com $|\Delta E| < 10$ mV). Em seguida, estima-se um valor inicial de b^a a partir do maior ponto experimental positivo (ΔE_p , Δi_p) e a partir do maior (em valor absoluto) ponto experimental negativo (ΔE_n , Δi_n) de acordo com a relação:

$$\alpha = \frac{\Delta i_p}{\Delta i_n} = \frac{\exp\left(\frac{2.303\Delta E_p}{b_a}\right) - 1}{\exp\left(\frac{2.303\Delta E_n}{b_a}\right) - 1}, \quad (5.55)$$

obtida da equação (5.7).

Os valores iniciais de R_p e b_a são então substituídos na equação (5.17) que, para $b_c \rightarrow \infty$, se transforma em:

$$i^* = \frac{b_a}{2.303 R_p}. \quad (5.56)$$

Desse modo obtém-se o valor inicial de i^* . A partir desses valores iniciais obtém-se valores mais precisos de i^* , b_a e R_p por meio da análise de regressão iterativa aplicada à equação (5.7).

5.9 EFEITO DA QUEDA ÔHMICA NO MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR

A não compensação da queda ôhmica, devida à resistividade do eletrólito e das películas superficiais, freqüentemente chamada de *queda IR*, pode gerar dados de polarização completamente inadequados para a determinação da taxa de corrosão pelo método de polarização linear. Uma análise detalhada dos erros devidos à não compensação dessa queda foi feita por Mansfeld (1976).

Em presença de resistência não compensada R_Ω , entre a extremidade do capilar de Luggin e a superfície do metal, a medida da relação entre a corrente Δi e a polarização ΔE é distorcida, pois a polarização medida $\Delta E'$ contém agora a contribuição devida à queda IR , ou seja:

$$\Delta E = \Delta E' - \Delta i \cdot R_\Omega. \quad (5.57)$$

Neste caso, a expressão (5.6) teria que ser reescrita como:

$$\Delta i = i^* \left\{ \exp\left[\frac{2.303(\Delta E' - \Delta i \cdot R_\Omega)}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{2.303(\Delta E' - \Delta i \cdot R_\Omega)}{b_c}\right] \right\}. \quad (5.58)$$

A derivada desta expressão no potencial de corrosão, isto é, para $\Delta E' = 0$ será igual a:

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E'} \right)_{\Delta E'=0} = \frac{1}{R'_p} = \frac{i^*}{B + i^* R_\Omega} \quad , \quad (5.59)$$

ou, considerando a equação (5.19):

$$R'_p = \frac{B}{i^*} + R_\Omega = R_p + R_\Omega \quad . \quad (5.60)$$

Verifica-se, assim, que em presença da queda IR , a medida eletroquímica levará sempre a um valor R'_p o qual é maior de R_p e, conseqüentemente, a taxa de corrosão calculada i_Ω^* será menor que a real i^* , isto é:

$$i_\Omega^* = \frac{B}{R'_p} = \frac{B}{R_p + R_\Omega} \quad . \quad (5.61)$$

Considerando que $i^* = B/R_p$, o erro δ cometido na determinação de i^* será:

$$\delta = \frac{i^* - i_\Omega^*}{i_\Omega^*} = \frac{R_\Omega}{R_p} \quad . \quad (5.62)$$

Este resultado mostra, então, que não é o valor absoluto de R_Ω que irá determinar a magnitude de δ . Mesmo em meios de condutividade moderada ou elevada, o erro devido à não compensação da queda ôhmica poderá ser substancial se i^* for elevado (isto é, R_p pequeno).

A compensação da queda ôhmica é, portanto, essencial em alguns sistemas em que se deseja empregar o método de polarização linear. Vários métodos foram desenvolvidos para tal fim, e detalhes e referências sobre eles podem ser encontrados, por exemplo, no livro de Bard e Faulkner (1980). O emprego da compensação da queda ôhmica tem sido feita em medidas por polarização linear em solos, águas não condutoras e meios orgânicos.

No caso do método de eletrodo duplo, Dévay *et alii* (1973) mostraram que, na determinação da resistência de polarização, a queda ôhmica pode ser compensada segundo a relação:

$$R_p = \frac{R'_p - AR}{2} \quad , \quad (5.63)$$

onde A é a área de cada um dos dois eletrodos (admitidos de mesmo tamanho) e R é a resistência da solução entre os dois eletrodos. O valor de R pode ser determinado por medida direta segundo, por exemplo, uma ponte de corrente alternada.

EXERCÍCIOS

1. Utilizando o método dos três pontos, determine a taxa de corrosão e os declives de

Tafel de um sistema corrosivo para o qual:

E (mV)	I (mA)
+30	26,6
$\frac{+60}{-60}$	$\frac{100,0}{-31,2}$

2. O potencial de corrosão de uma amostra retangular de aço-carbono, de dimensões (40 x 80 x 0,74 mm), numa solução aerada de 4% NaCl, de pH = 7, é igual a -730 mV(ECS). A polarização deste aço para um potencial de $-767,1$ mV(ECS) determinou no potenciostato a leitura de uma corrente de $-0,21$ mA. Determine a taxa de corrosão deste aço, sabendo-se que $b_a = 0,059$ V.

3. Um medidor de corrosão, utilizando o método de polarização linear de Stern-Geary, registra um aumento de corrente de $0,008$ mA para um aumento de tensão de 3 mV, para um corpo-de-prova de 10 cm² que sofre corrosão uniforme sob condições de imersão constante numa solução aerada.

(a) Calcule a resistência de polarização e a taxa de corrosão, sabendo-se que $b_a = 0,06$ V. Por que, neste caso, não é necessário conhecer o valor de b_c ?

(b) Qual o erro desta determinação, sabendo-se que o declive da tangente traçada à curva de polarização no potencial de corrosão é igual a 395 ohm?

4. Na medida da velocidade de corrosão de um metal, sofrendo corrosão uniforme sob condições de imersão constante, por meio do método de polarização linear de Stern-Geary, foi registrado um aumento de corrente de $0,0012$ mA/cm² para um aumento de tensão de 5 mV. Como não se conheciam os valores dos declives de Tafel, supôs-se que os mesmos eram $b_a = 59$ mV e $b_c = -118$ mV. Posteriormente verificou-se que $b_a = 118$ mV e que a reação catódica é controlada pelo transporte de oxigênio. Calcule as taxas de corrosão para os dois conjuntos de valores de declives de Tafel e o erro percentual cometido na primeira determinação.

5. Determine, para um sistema corrosivo em que $b_a = 98,6$ mV e $b_c = -119,3$ mV, os valores de ΔE que conduzem a um erro não maior que 5% na determinação da taxa de corrosão pelo método de polarização linear de Stern-Geary.

6. A taxa de corrosão de um metal numa certa solução foi determinada por técnica gravimétrica como sendo igual a $4,88$ mA/cm². Esta taxa foi também determinada por uma técnica eletroquímica, tendo sido obtido o valor de $4,76$ mA/cm². Nesta determinação a extremidade do capilar de Luggin foi mantida a uma distância de $1,0$ mm da superfície do metal. Sabendo-se que $b_a = 59$ mV e $b_c = -118$ mV, determine a resistividade da solução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- BARNARTT, S. "Linear Corrosion Kinetics". *Corrosion Science*, 9(3):145-156, Mar. 1969.

- _____. "Two-point and Three-point Methods for the Investigation of Electrode Reaction Mechanisms". *Electrochim. Acta*, 15(8):1.313-1.324, 1970.
- _____. "Tafel Slopes for Iron Corrosion in Acidic Solutions". *Corrosion*, 27(11):467-470, Nov. 1971.
- _____. "Linear Corrosion Kinetics at Dual Electrodes". *Corrosion*, 31(5):164-168, May 1975.
- CLERBOIS, L. "Méthodes de mesure de la résistance de polarisation et leur validité pratique". *Rapports Techniques CEBELCOR*, 122:RT.209.1, avr. 1973.
- DÉVAY, J. *et alii*. "A Simple Method for the Determination of Rate of Corrosion". *Acta Chim.*, Budapeste, 75(4):389-392, 1973.
- KAJIMOTO, Z. P.; WOLYNEC, S. & CHAGAS, H. C. "IR Drop Compensation for Corrosion Rate Determination of Carbon Steel in Acid Solutions". *Corrosion Science*, 25(1):35-41, 1985.
- MANSFELD, F. "Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel Slopes from Polarization Resistance Measurements". *J. Electrochem. Soc.*, 120(4):515-518, Apr. 1973.
- _____. "Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements". *Corrosion*, 29(10):397-402, Oct. 1973.
- _____. "Some Errors in Linear Polarization Measurements and their Correction". *Corrosion*, 30(3):92-96, Mar. 1974.
- _____. "The Effect of Uncompensated IR-drop on Polarization Resistance Measurements". *Corrosion*, 32(4):143-146, Apr. 1976.
- MARSH, G. A. In: *II International Congress on Metallic Corrosion*, 1963 (Proceedings). Houston, NACE, 1963, p. 936.
- PRAZAK, M. & BARTON, K. "Estimation of Corrosion Velocity by Measuring Polarization Resistance". *Corrosion Science*, 7(3):159-163, Mar. 1967.
- STERN, M. & GEARY, A. L. "Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves". *J. Electrochem. Soc.*, 104(1):56-63, Jan. 1957.
- STERN, M. "A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data". *Corrosion*, 14(9):440t-444t, Sept. 1958.
- WAGNER, C. & TRAUD, W. "Über die Dentung von Korrosionsvorgängen durch überlagerung von Elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden". *Z. Elektrochem.*, 44(7):391-402, Jul. 1938.
- WALTER, G. W. "Corrosion Rates of Zinc, Zinc Coatings and Steel in Aerated Slightly Acidic Chloride Solutions Calculated from Low Polarization Data". *Corrosion Science*, 16(9):573-586, Sept. 1976.

TÉCNICAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

6.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo serão estudadas as principais técnicas eletroquímicas derivadas de um método em que, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Este método é conhecido como *método de impedância eletroquímica* ou *método de impedância AC*, tendo sido também proposto por Mansfeld (1988) o nome de *espectroscopia de impedância eletroquímica*.

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
 - Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
 - A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas.
- Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização; os declives de Tafel têm que ser determinados por outro método.

6.2 CORRENTE ALTERNADA

Sabe-se que, num circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad , \quad (6.1)$$

onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω é expresso em radianos.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad , \quad (6.2)$$

onde ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como *ângulo de fase*.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, ou seja:

$$E(t) = ZI(t) \quad , \quad (6.3)$$

onde Z é chamado de *impedância*.

Usando a identidade matemática

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \text{ sen } \phi \quad , \quad (6.4)$$

onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad , \quad (6.5)$$

ou

$$Z = Z_r + jZ_i \quad , \quad (6.6)$$

nas quais $|Z|$, Z_r e Z_i representam, respectivamente, o *módulo*, a *parte real* e a *parte imaginária* do número complexo Z . Facilmente se verifica que:

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 = \left(\frac{A}{B}\right)^2 \quad , \quad (6.7)$$

$$Z_r = |Z| \cos \phi \quad , \quad (6.8)$$

$$Z_i = |Z| \text{ sen } \phi \quad \text{e} \quad (6.9)$$

$$\phi = \text{arctg } \frac{Z_i}{Z_r} \quad . \quad (6.10)$$

6.3 MEDIDA DA IMPEDÂNCIA AC EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

As medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na Figura 6.1. Conforme se pode observar, a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato, com conexões idênticas às descritas no Capítulo 4. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo *microcomputador* e aplicada no eletrodo

de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo *detector de resposta em frequência* que encaminha os dados ao microcomputador para processamento.

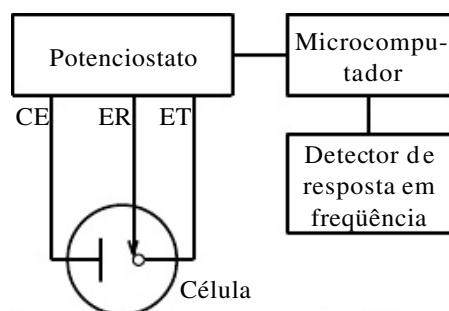


Figura 6.1 Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos.

A aplicação da corrente alternada pode ser feita tanto no modo potenciostático como no galvanostático. No primeiro caso, o microcomputador manda à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no segundo caso é o contrário.

6.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA

ELETROQUÍMICA

Conforme foi visto no Capítulo 4, a interface metal-eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico equivalente ao mostrado na Figura 4.16, o qual, como será consultado com frequência, é aqui reproduzido como Figura 6.2. Supõe-se, neste caso, que as reações envolvidas são de natureza simples, o que na maioria das vezes não se constata na prática.

É possível mostrar que a impedância Z do circuito da Figura 6.2 é dada por:

$$Z = Z_r + jZ_i = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R C} \quad (6.11)$$

Esta equação pode ser reescrita como:

$$Z = R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} - \frac{j\omega C_{dc} R_p^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} \quad (6.12)$$

e eliminando ω resulta:

$$\left[Z_r - \left(R_e + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (6.13)$$

que é a equação de um círculo de raio $\frac{1}{2}R_p$, cujo centro está no eixo Z_r em $Z_r^0 = R_e + \frac{1}{2}R_p$.

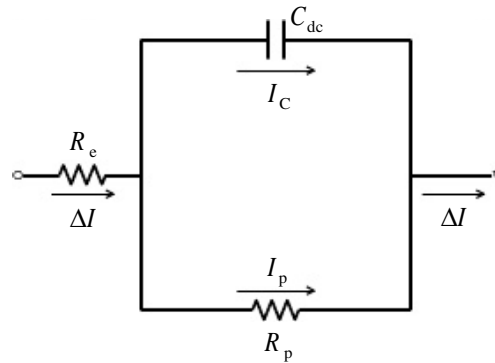


Figura 6.2 Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.

Assim, para um processo de corrosão que pode ser representado pelo circuito equivalente da Figura 6.2, os valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$, determinados pela técnica de impedância AC, deverão satisfazer a equação (6.13).

6.5 REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS

Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais pode ser conseguida através de representações gráficas.

6.5.1 Representação de Nyquist

Na representação de Nyquist, também conhecida como *representação de Argand* ou *Cole-Cole*, os valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ são representados diretamente num gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . Assim, para um processo corrosivo, que satisfaz o circuito equivalente da Figura 6.2 e, portanto, a equação (6.13), a representação de

Nyquist terá o aspecto indicado na Figura 6.3. Verifica-se, assim, que esta representação é um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$. Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{\text{máx}}$ e, para valores tendendo a ∞ , voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e .

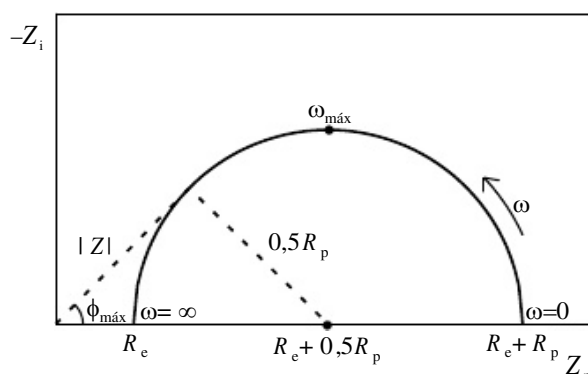


Figura 6.3 Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.2.

É possível demonstrar que:

$$\omega_{\text{máx}} = \frac{1}{C_{\text{dc}} R_p} \quad (6.14)$$

Assim, a partir desta representação, desde que uma faixa de frequências suficiente tenha sido investigada, é possível determinar os valores de R_e , R_p e C_{dc} .

O valor de R_p pode ser determinado também a partir do máximo valor do ângulo de fase $\phi_{\text{máx}}$ e o correspondente valor de $|Z|$ através da relação:

$$R_p = 2|Z| \operatorname{tg} \phi_{\text{máx}} \quad (6.15)$$

porém este processo não é muito preciso.

6.5.2 Representação Linear

A determinação correta do semicírculo nem sempre é viável, principalmente se há dispersão nos resultados. Neste caso, pode-se lançar mão (Mansfeld, 1981) da *representação linear* de Z_r versus $-\omega Z_i$, complementada com a de Z_r versus $-Z_i/\omega$.

Na equação (6.12), é possível identificar as relações:

$$Z_r = R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{\text{dc}}^2 R_p^2} \quad (6.16)$$

e

$$Z_i = \frac{-\omega C_{\text{dc}} R_p^2}{1 + \omega^2 C_{\text{dc}}^2 R_p^2} \quad (6.17)$$

A última equação pode ser reescrita como:

$$-\omega C_{\text{dc}} Z_i = \frac{1 + \omega^2 C_{\text{dc}}^2 R_p^2 - 1}{1 + \omega^2 C_{\text{dc}}^2 R_p^2} = 1 - \frac{1}{1 + \omega^2 C_{\text{dc}}^2 R_p^2}$$

A equação (6.16), por sua vez, pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{1 + \omega^2 C_{\text{dc}}^2 R_p^2} = \frac{Z_r - R_e}{R_p}$$

que, substituída na expressão precedente, fornece:

$$-\omega C_{\text{dc}} Z_i = 1 - \frac{Z_r - R_e}{R_p}$$

ou seja:

$$-R_p \omega C_{\text{dc}} Z_i = R_p + R_e - Z_r$$

$$Z_r = R_e + R_p + R_p \omega C_{dc} Z_i \quad ,$$

e finalmente:

$$Z_r = (R_e + R_p) - R_p C_{dc} (-\omega Z_i) \quad . \quad (6.18)$$

A equação (6.17) pode ser reescrita também como:

$$1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2 = \frac{-\omega C_{dc} R_p^2}{Z_i} \quad .$$

Substituindo na equação (6.16), obtém-se:

$$Z_r = R_e - \frac{R_p Z_i}{\omega C_{dc} R_p^2} \quad ,$$

ou seja:

$$Z_r = R_e + \frac{1}{R_p C_{dc}} \left(-\frac{Z_i}{\omega} \right) \quad . \quad (6.19)$$

Assim, aos valores experimentais de Z_r e Z_i podem ser ajustadas as equações (6.18) e (6.19), resultando os gráficos esquematizados nas Figuras 6.4 e 6.5, respectivamente. Na Figura 6.4, a extrapolação da reta, ajustada aos pontos experimentais, para valor nulo de $-\omega Z_i$ irá fornecer o valor de $R_e + R_p$, enquanto na Figura 6.5 a extrapolação da reta para valor nulo de $-Z_i/\omega$ (valor de ω tendendo a infinito) irá fornecer o valor de R_e . Dessa forma, consegue-se determinar os valores de R_e e R_p . O valor de C_{dc} pode ser determinado a partir dos declives das duas retas ou a partir dos interceptos dessas retas com as horizontais traçadas por R_e na Figura 6.4 e por $R_e + R_p$ na Figura 6.5, utilizando as relações indicadas nessas figuras.

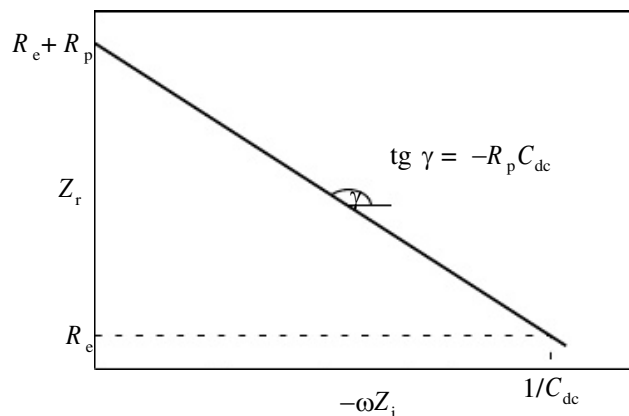


Figura 6.4 Representação linear, através da equação (6.18), dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.2.

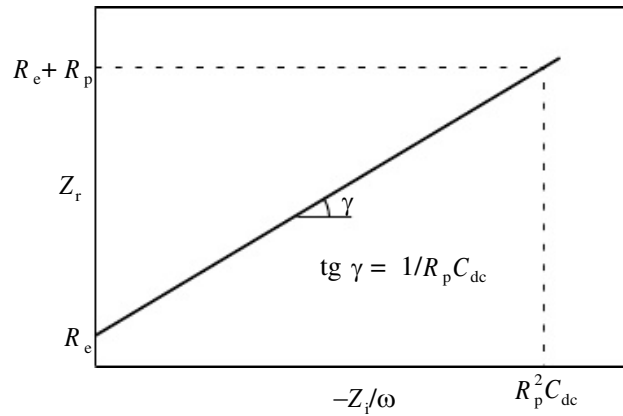


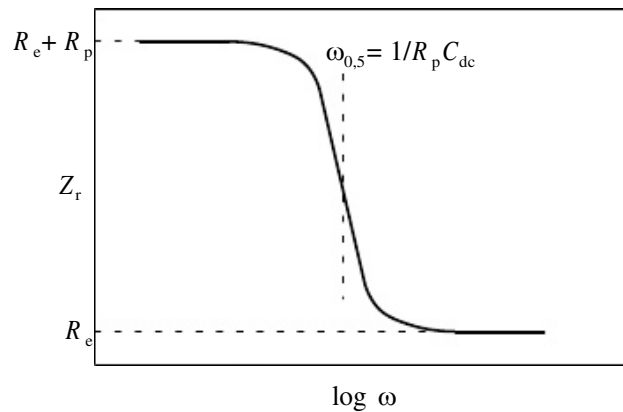
Figura 6.5 Representação linear, através da equação (6.19), dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.2.

6.5.3 Representação Monologarítmica

Nesta representação, constroem-se (Mansfeld, 1981) os gráficos de Z_r versus $\log \omega$ e de $-\omega Z_i$ versus $\log \omega$, de que resultam os gráficos indicados nas Figuras 6.6 e 6.7, respectivamente. Para a o primeiro gráfico utiliza-se a equação (6.16), enquanto para o segundo utiliza-se a equação:

$$-\omega Z_i = \frac{\omega^2 C_{dc} R_p^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} \quad , \quad (6.20)$$

que deriva imediatamente da equação (6.17). Conforme se pode constatar através da equação (6.16), para baixos valores de ω o valor de Z_i tende para $R_e + R_p$, enquanto para altos valores de ω o mesmo tende para



R_e . Dessa forma, determinam-se facilmente, a partir da Figura 6.6, os valores de R_e e R_p . Por outro lado, a equação (6.20) mostra que quando ω tende para o infinito, o valor de $-\omega Z_i$ tende para $1/C_{dc}$. Assim, o valor de C_{dc} pode ser determinado a partir da Figura 6.7.

Figura 6.6 Representação monologarítmica, através da equação (6.16), dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.2.

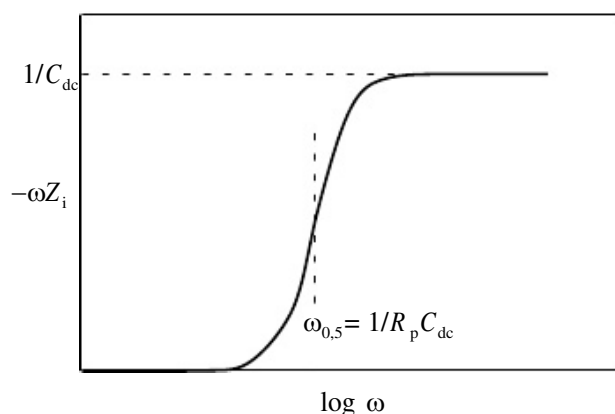


Figura 6.7 Representação monologarítmica, através da equação (6.20), dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.2.

Nas duas figuras, a inflexão da curva ocorre no valor de ω designado como $\omega_{0,5}$ e, nos dois casos, ele é equivalente a $1/R_p C_{dc}$. O valor de C_{dc} poderia eventualmente ser determinado também a partir desse parâmetro.

Nas determinações experimentais, o trecho horizontal em $1/C_{dc}$ da Figura 6.7 não se mantém constante em toda a faixa de altas frequências, devido a um deslocamento de fase provocado pelo potenciostato. Para frequências superiores a 10 kHz, observa-se um aumento de $-\omega Z_i$ para medidas galvanostáticas, e uma diminuição para medidas potenciostáticas.

6.5.4 Representações de Bode

Estas representações são, juntamente com as de Nyquist, as mais utilizadas. Elas consistem na representação de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$, resultando nas Figuras 6.8 e 6.9, respectivamente.

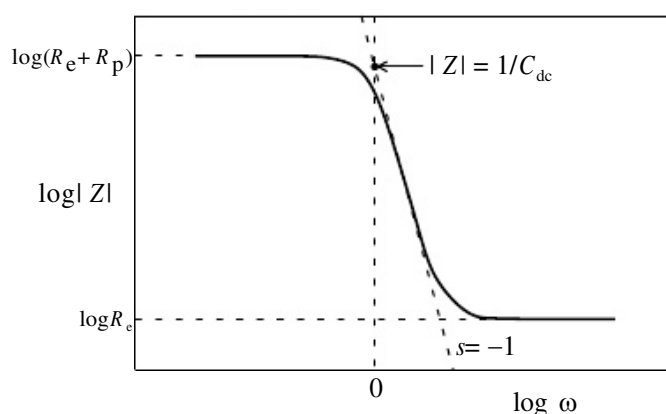


Figura 6.8 Representação de Bode, através da equação (6.21), dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.2.

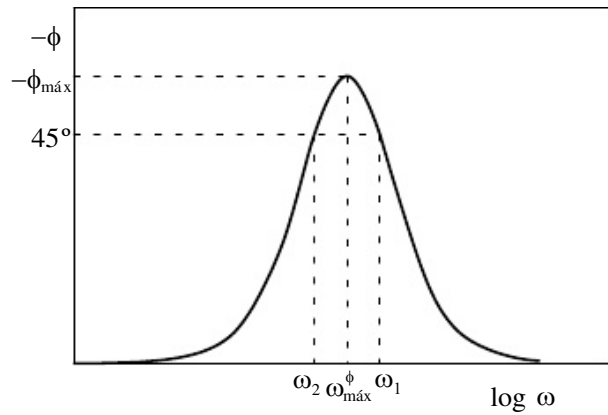


Figura 6.9 Representação de Bode, através da equação (6.22), dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.2.

A Figura 6.8 é obtida a partir da relação:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad , \quad (6.21)$$

sendo Z_r e Z_i dados pelas equações (6.16) e (6.17), respectivamente.

O exame das equações (6.16) e (6.17) mostra que tanto para baixas como para altas frequências o valor de $|Z|$ independe de ω . Assim, de forma semelhante ao da representação monologarítmica, os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir

dos patamares horizontais da Figura 6.8. Para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a ω e, assim, obtém-se, na região de transição entre os patamares horizontais da Figura 6.8, uma reta com declive $s = -1$. O valor de C_{dc} pode ser determinado por meio da extrapolação dessa reta para $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois se pode provar que neste caso $|Z| = 1/C_{dc}$.

A representação acima é a base do sistema de monitoramento de corrosão proposto por Haruyama & Tsuru (1981), o qual propõe a determinação de $|Z|$ a uma dada frequência em cada uma das partes horizontais do diagrama de Bode.

A partir das equações (6.10), (6.16) e (6.17) pode-se escrever a equação:

$$\phi = \arctg \left[\frac{\omega C_{dc} R_p^2}{R_e + R_p + R_e (\omega C_{dc} R_p)^2} \right] \quad , \quad (6.22)$$

que é a base da representação de Bode da Figura 6.9.

Na Figura 6.9, $\phi_{\text{máx}}$ é o máximo ângulo de fase mencionado na representação de Nyquist e o valor de ω que o determina é designado como $\omega_{\text{máx}}^\phi$. Os valores ω_1 e ω_2 são os valores de ω correspondentes ao valor de $\phi = -45^\circ$, e eles podem ser determinados a partir da equação (6.22) como sendo iguais a:

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2R_e C_{dc}} \pm \frac{1}{2R_e R_p C_{dc}} \sqrt{R_p^2 - 4R_e R_p - 4R_e^2} \quad . \quad (6.23)$$

Os valores de $\phi_{\text{máx}}$ e $\omega_{\text{máx}}^{\phi}$ também vêm da equação (6.22) como sendo iguais a:

$$\phi_{\text{máx}} = \arctg \frac{R_p}{2\sqrt{R_e(R_e + R_p)}} \quad (6.24)$$

e

$$\omega_{\text{máx}}^{\phi} = \frac{1}{C_{\text{dc}} R_p} \sqrt{1 + \frac{R_p}{R_e}} \quad (6.25)$$

Por essas equações nota-se que, se R_p for mantido constante e o valor de R_e for aumentado, tanto $\phi_{\text{máx}}$ como $\omega_{\text{máx}}^{\phi}$ irão diminuir.

As equações (6.23) a (6.25) podem ser utilizadas para calcular os valores de R_p ,

R_e e C_{dc} . Quando R_p e R_e são da mesma magnitude, a análise dos dados de impedância com base na representação de Bode é difícil.

Desde que nem sempre é possível realizar medidas em frequências muito baixas, as quais são necessárias para a obtenção do semicírculo para um sistema com taxa de corrosão muito baixa e/ou uma elevada capacitância, a representação de Bode pode ser utilizada para extrapolar os dados de alta frequência para o ponto de inflexão em $\phi = 45^\circ$ e, dessa forma, permitir a determinação de R_p .

6.6 OUTROS CIRCUITOS

Conforme foi mencionado, o circuito equivalente da Figura 6.2 é um dos mais simples e, na prática, são poucos os sistemas eletroquímicos que podem ser por ele representados. É possível que um circuito equivalente contenha, além dos resistores e capacitores, também indutores (bobinas). Com isso, as representações, até agora estudadas, assumirão configurações completamente distintas. Mais ainda, é possível que o próprio arranjo desses elementos no circuito elétrico seja alterado e isto provocará também uma modificação na sua representação.

Para facilitar o estudo dos diferentes circuitos são apresentados na Figura 6.9 os possíveis elementos desses circuitos com as respectivas relações entre o potencial E e a corrente I .

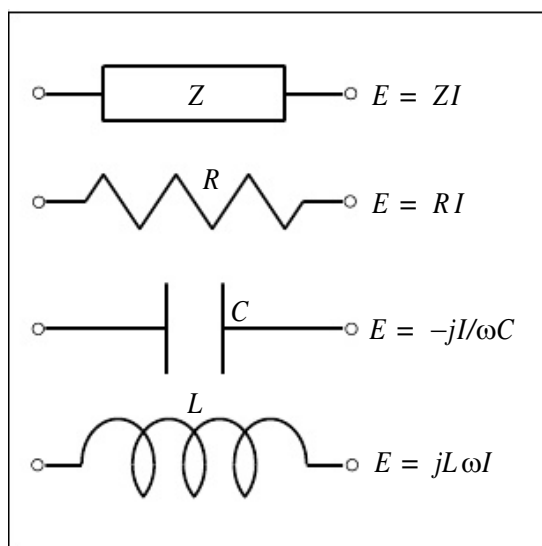


Figura 6.9 Elementos básicos dos circuitos eletrônicos com as respectivas relações entre o potencial E e a corrente I .

Assim, por exemplo, para o circuito da Figura 6.2 pode-se escrever:

$$Z = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_p} - \frac{j\omega C_{dc}}{j}} = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_{dc}} = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}},$$

que é equivalente à equação (6.11).

Vamos supor que o circuito equivalente de um processo eletroquímico seja o indicado na Figura 6.10, o qual contém uma bobina de indutância L em série com a resistência R_2 e em paralelo com resistência R_1 .

O valor da impedância desse circuito será:

$$Z^{-1} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2 + j\omega L} = \frac{(R_1 + R_2) + j\omega L}{R_1 R_2 + j\omega R_1 L},$$

ou seja:

$$Z = \frac{R_1 R_2 + j\omega R_1 L}{(R_1 + R_2) + j\omega L},$$

donde resulta:

$$Z = \frac{R_1 R_2 (R_1 + R_2) + R_1 \omega L^2}{(R_1 + R_2)^2 + (\omega L)^2} - j\omega \frac{R_1 R_2 (R_1 + R_2) + R_1 \omega L^2}{(R_1 + R_2)^2 + (\omega L)^2}. \quad (6.26)$$

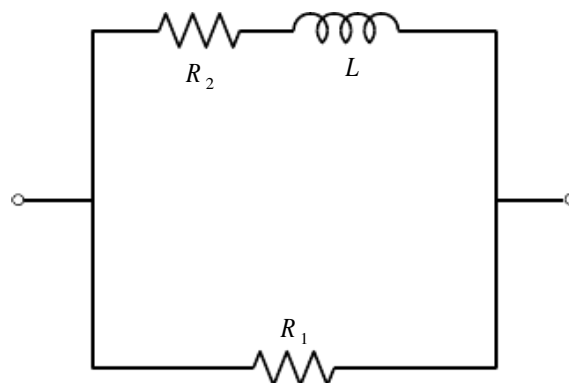


Figura 6.10 Circuito contendo uma bobina (indutivo).

Na equação (6.26), tem-se:

- Para $\omega \rightarrow \infty$: $Z_r = R_1$ e $Z_i = 0$.

- Para $\omega = 0$: $Z_r = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ e $Z_i = 0$.

É possível mostrar que na representação de Nyquist, mostrada na Figura 6.11, a equação (6.26) é um semicírculo, localizado na parte inferior ao eixo real, de raio $r = \frac{1}{2} \left(R_1 - \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$ e centro no eixo real em $\frac{R_1^2 + 2R_1 R_2}{2(R_1 + R_2)}$.

Pode-se demonstrar também que o valor de ω , que determina o ponto mínimo do semicírculo, é dado por:

$$\omega_{\text{mín}} = \frac{R_1 + R_2}{L} .$$

Para um circuito elétrico do tipo do indicado na Figura 6.12, o qual, além das resistências, contém tanto um capacitor como uma bobina, a correspondente representação de Nyquist será do tipo indicado na Figura 6.13.

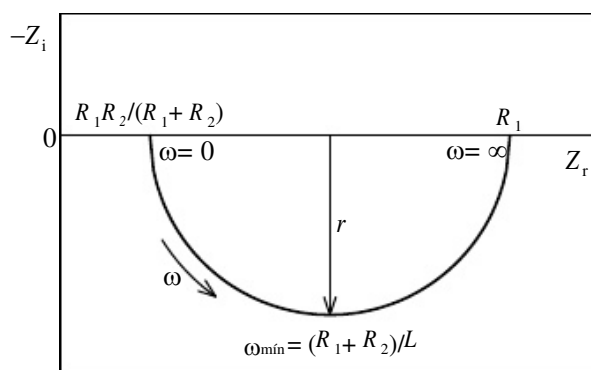


Figura 6.11 Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.10.

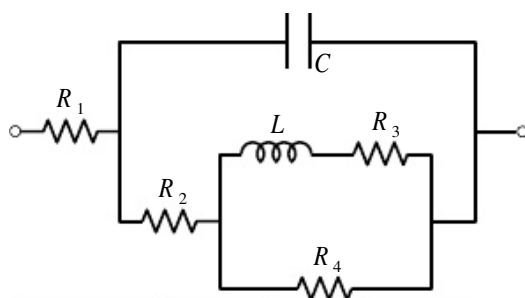


Figura 6.12 Circuito equivalente de um processo corrosivo contendo resistências, um capacitor e uma bobina.

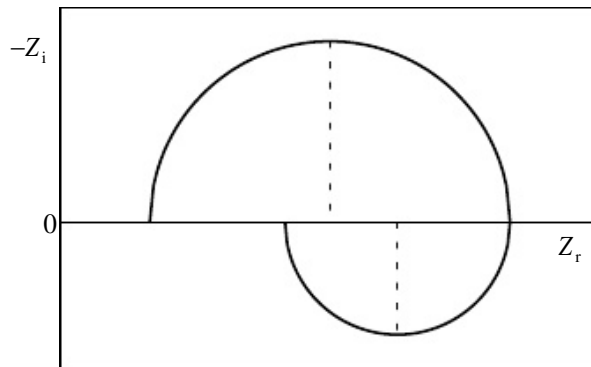


Figura 6.13 Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.12.

Para uma reação eletroquímica que apresenta duas etapas tem-se proposto (Mansfeld, 1981) um circuito equivalente do tipo do indicado na Figura 6.14. A representação de Nyquist deste circuito tem o aspecto indicado na Figura 6.15.

Se a taxa de uma das reações é muito diferente da outra, uma delas poderá não aparecer nítida na representação do plano complexo. Neste caso as representações de Bode podem ser vantajosas.

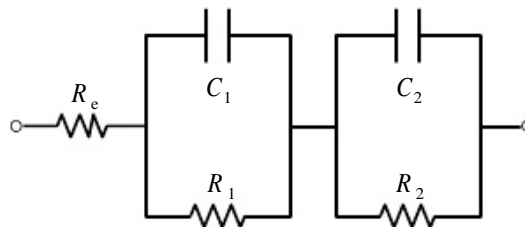


Figura 6.14 Circuito equivalente de uma reação corrosiva com duas etapas.

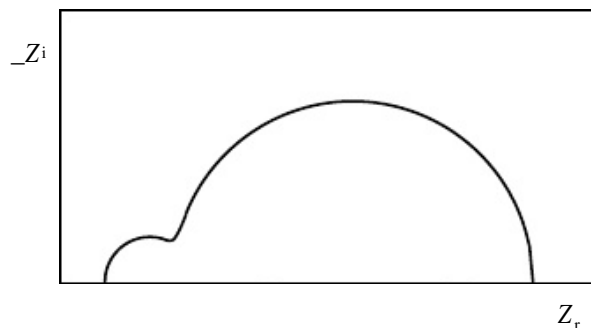


Figura 6.15 Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.12.

6.7 IMPEDÂNCIA FARADAICA

Os exemplos apresentados ilustram bem a complexidade e a dificuldade para o estabelecimento de uma correlação entre um processo corrosivo e o correspondente circuito elétrico equivalente, para justificar os valores de impedância obtidos experimentalmente.

Para a maioria dos processos corrosivos, envolvendo uma dupla camada elétrica bem definida, o circuito elétrico equivalente seria como o indicado na Figura 6.16. Neste circuito, Z_F é a *impedância faradaica* e Z_{exp} é a impedância medida experimentalmente, isto é, a impedância do circuito global. Z_F pode representar um circuito bastante complexo de tal forma que, na representação de Nyquist, resulte, por exemplo, a configuração mostrada na Figura 6.17.

Os valores de R_e , R_t e R_p , indicados na Figura 6.17, têm sido definidos da seguinte forma:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{exp} = R_e \quad , \quad (6.27)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_t} Z_F = R_t \quad , \quad (6.28)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_F = R_p \quad . \quad (6.29)$$

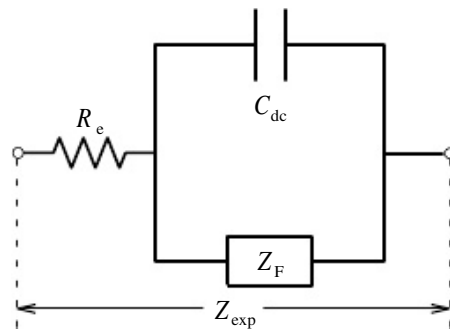


Figura 6.16 Circuito equivalente de uma reação corrosiva com uma dupla camada elétrica bem definida.

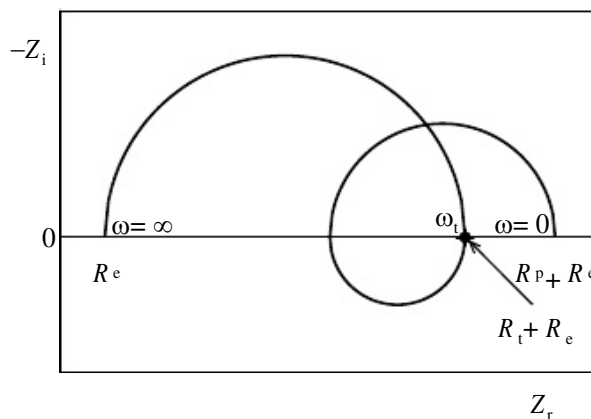


Figura 6.17 Ilustração de uma possível representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na Figura 6.15.

A resistência R_t foi designada por Epelboin *et alii* (1972) como *resistência de transferência de carga* e, experimentalmente, eles constataram que as medidas de perda de massa guardam uma melhor correlação com R_t do que com R_p .

De acordo com Mattos (1982), a equação de Stern-Geary (equação 5.17) somente é aplicável a sistemas em que $R_t = R_p$, ou seja, sistemas como, por exemplo, aqueles cujo circuito equivalente é do tipo do indicado na Figura 6.2. Para um sistema com inibidor que se adsorve, ele demonstrou que, para a determinação da taxa de corrosão, vale a relação:

$$i^* = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_t} \quad (6.30)$$

Dessa forma, a utilização na equação acima em lugar de R_t do valor de R_p , determinado a partir da curva de polarização estacionária, conduziria a resultados errôneos da taxa de corrosão.

6.8 INTERPRETAÇÃO FÍSICA DOS ELEMENTOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE

Apesar das dificuldades de se simular, através de um circuito equivalente, os diferentes processos corrosivos, existe uma razoável correlação entre um dado processo físico e um elemento do circuito. Assim, a partir do trabalho de Taylor & Gileadi (1995), foi possível organizar a Tabela 6.1, na qual é apresentada essa correlação.

Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos e, portanto, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar e pode variar também a forma com que os mesmos são interconectados.

Tabela 6.1 Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico.

Processo físico	Elemento de circuito
• transferência de carga	• resistores R_e , R_p
• dupla camada elétrica	• capacitor C_{dc}
• camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	• capacitor C
• adsorção	• pseudocapacitor C_0 e resistor R_0
• transporte de massa	• pseudocapacitor C_w e pseudo-resistor R_w

6.8.1 Capacitor da Dupla Camada Clétrica (C_{dc})

Este capacitor pode ser considerado como um capacitor verdadeiro, pois ele apresenta uma distribuição de cargas no espaço, separadas por um dielétrico. De um lado temos as cargas do metal (q_M) e, de outro, as cargas dos íons no plano de Helmholtz externo e na camada de Gouy-Chapman (q_e) (ver Figura 1.5). O dielétrico é constituído pelos ligantes dos íons (moléculas polares da água). Como $q_M + q_e = 0$, a eletroneutralidade deste capacitor é mantida, e qualquer adição de carga Δq_M no metal irá induzir uma carga igual $-\Delta q_M = \Delta q_e$ dentro do eletrólito. O dielétrico não é um isolante absoluto e ele permite uma passagem de corrente elétrica, o que é representado por uma resistência faradaica R_p em paralelo com C_{dc} (ver circuito da Figura 6.2).

Para o capacitor acima, vale a relação:

$$E = \frac{q_M}{C_{dc}} \quad , \quad (6.31)$$

e, portanto, a taxa de variação da carga q_M será proporcional à taxa de variação do potencial, isto é:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{C_{dc}} \frac{dq_M}{dt} = \frac{i_{dc}}{C_{dc}} \quad , \quad (6.32)$$

onde t é tempo e i_{dc} é o fluxo de corrente através de C_{dc} . Se uma onda senoidal de potencial for aplicada através desse capacitor, a corrente resultante será co-senoidal com um ângulo de fase de $-\pi/2$. Apesar de C_{dc} ser inerentemente independente da frequência, o ângulo de fase medido experimentalmente em geral não o é. Esta dependência com a frequência é o resultado de elementos de circuito adicionais em série e em paralelo com C_{dc} e pode ser ainda complicada pela dispersão de frequência provocada pela rugosidade da superfície ou outras fontes de distribuição de corrente não uniforme.

6.8.2 Pseudocapacitor de Adsorção (C_θ)

Na adsorção, por exemplo, de Cl^- , tem-se:



onde Cl_{ads} é o cloro adsorvido na superfície do metal e e é um elétron transferido para o metal. Para uma espécie adsorvida num processo de transferência de carga com este, a fração de cobertura θ da superfície está associada com uma carga faradaica q_F . Se a carga necessária para formar uma monocamada completa de uma espécie monovalente for designada por q_1 , então:

$$q_F = q_1 \theta \quad . \quad (6.34)$$

Assim, a isoterma de adsorção, correspondente a um equilíbrio como o da reação (6.33), também conduz a uma dependência da carga com o potencial. Com isto, C_θ pode ser definida como:

$$C_\theta = \left(\frac{\partial q_F}{\partial E} \right)_\mu = q_l \left(\frac{\partial \theta}{\partial E} \right)_\mu, \quad (6.35)$$

onde a derivada parcial é tomada numa concentração constante da solução (isto é, num potencial químico μ constante) para todos os componentes.

Este não é um capacitor verdadeiro já que se tem transferência de carga. Apesar disto, C_θ apresenta muitas das propriedades típicas de um capacitor, a saber:

- Existe uma correlação singular entre a carga e o potencial, independente do tipo de isoterma aplicável ao sistema.
- Quando o potencial muda de um valor para outro, uma corrente transiente (faradaica) é observada.
- A corrente decai para zero quando a carga que passa for suficiente para levar a cobertura fracional do seu valor inicial para o valor correspondente ao novo potencial.
- Num potencial fixo a corrente estacionária é nula.
- É possível demonstrar [ver Taylor & Gileadi (1995)] que na aplicação de um potencial senoidal a corrente apresenta um retardamento de fase de $-\pi/2$, do mesmo modo que num capacitor verdadeiro.

Este é exatamente o comportamento que um capacitor deve ter: ele permite passagem de correntes transientes ou alternadas, porém apresenta uma resistência infinita para a corrente contínua. Apesar disso, C_θ é um pseudocapacitor pois está intimamente ligado à transferência de carga através da interface. O circuito equivalente para representar uma adsorção acompanhada de transferência de carga seria, portanto, um capacitor e um resistor em série, conforme ilustrado na Figura 6.18(a). A resistência R_θ que é uma resistência faradaica, é uma parte integrante do fenómeno físico que dá origem a C_θ .

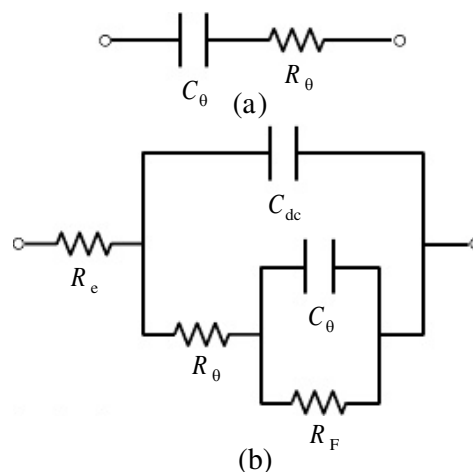


Figura 6.18 Circuito equivalente para (a) C_θ e R_θ a ela associada e para (b) um processo corrosivo que inclui estes elementos (Taylor & Gileadi, 1995).

Para um processo corrosivo que inclui adsorção, o circuito equivalente seria o

indicado na Figura 6.18(b). Quando se aplica um sinal de corrente contínua, a interface se comporta como um resistor, com uma resistência total de $R = R_F + R_\theta + R_e$. Com a aplicação de corrente alternada, C^0 passa a participar do circuito numa faixa de frequências que depende dos valores numéricos dos demais elementos do circuito. Este comportamento está ilustrado na Figura 6.19, que é uma representação de Bode $\log |Z|$ versus $\log \omega$ do circuito da Figura 6.18(b), para valores arbitrários dos diferentes elementos do circuito.

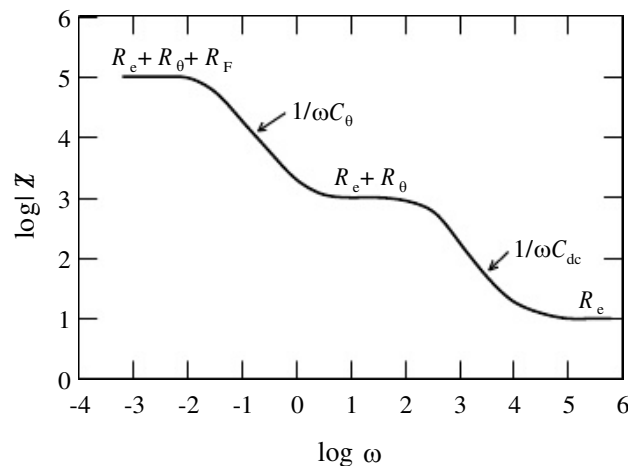


Figura 6.19 Representação de Bode dos valores de impedância correspondentes ao circuito da Figura 6.18(b). Os valores numéricos utilizados para calcular a curva foram: $R_e = 10 \Omega$, $R_\theta = 10^3 \Omega$, $R_F = 10^5 \Omega$, $C_{dc} = 5 \mu\text{F}$, $C_0 = 500 \mu\text{F}$ (Taylor & Gileadi, 1995).

6.8.3 Impedância de Warburg

Nos processos corrosivos sob controle parcial ou total de transporte de massa por difusão, é necessário levar em consideração a *impedância de Warburg* Z_w . O termo é reservado para o caso especial de difusão linear semi-infinita. Neste caso, na representação de Nyquist, obtém-se a configuração indicada na Figura 6.20, caracterizada pela presença de um trecho retilíneo, formando um ângulo de 45° com o eixo real. A presença deste trecho na representação de Nyquist pode ser provocada por outros fenômenos diferentes do de transporte de massa.

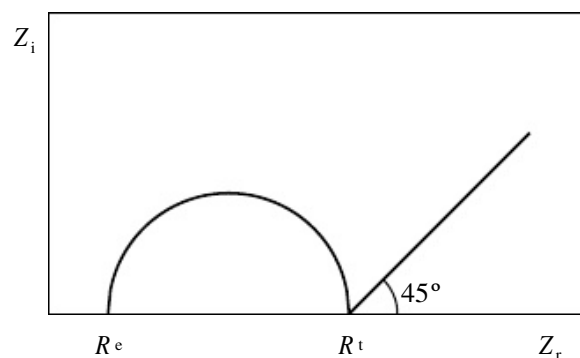


Figura 6.20 Representação de Nyquist de um processo com impedância de Warburg.

Quando a difusão linear for finita, a representação de Nyquist adquire a forma indicada na Figura 6.21. Neste caso, o trecho linear só é observado nas vizinhanças de R_t e, para frequências menores, ele assume a forma aproximada de um semicírculo, o qual, para $\omega = 0$, assume o valor de R_d , designado como *resistência de difusão*. Nos ensaios com eletrodo rotativo o valor de $\omega_{\text{máx}}$, correspondente ao valor máximo de Z_i , varia linearmente com $\Omega^{1/2}$, sendo Ω a frequência de rotação do eletrodo.

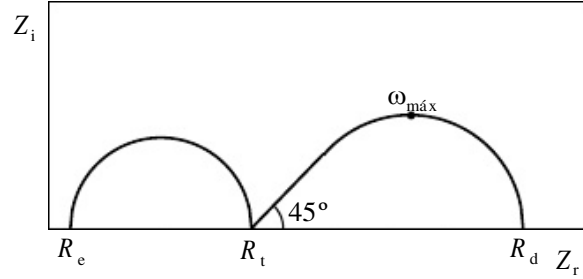


Figura 6.21 Representação de Nyquist de um processo com difusão linear finita.

Nas condições de difusão linear semi-infinita, o valor de Z_W para um sistema em equilíbrio, pode ser expresso por (Taylor & Gileadi, 1995):

$$Z_W = \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \quad , \quad (6.36)$$

onde σ é o *coeficiente de Warburg*, dado por:

$$\sigma = \left(\frac{1}{2^{1/2}} \right) \left[\frac{RT}{(zF)^2} \right] \left(\frac{1}{C_{Ox}^o D_{Ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_R^o D_R^{1/2}} \right) \quad , \quad (6.37)$$

onde C_{Ox}^o e C_R^o são as concentrações iniciais das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente, e D_{Ox} e D_R são os coeficientes de difusão dessas espécies.

A impedância Z de um circuito contendo uma resistência R em série com um capacitor C será, conforme as relações da Figura 6.9, igual a:

$$Z = R - \frac{j}{\omega C} \quad .$$

Dessa forma, a equação (6.36) sugere que a impedância de Warburg pode ser considerada como uma combinação em série do pseudocapacitor C_W e do pseudo-resistor R_W , dados por:

$$R_W = \sigma \omega^{-1/2} \quad (6.38)$$

e

$$C_W = \sigma^{-1} \omega^{-1/2} \quad . \quad (6.39)$$

Nem R^W pode ser considerado resistor verdadeiro e nem C^W pode ser considera-

do capacitor verdadeiro, pois ambos dependem de frequência. Mais ainda, eles dependem da frequência de mesmo modo, dando origem a um ângulo de fase constante de

$-\pi/2$ entre a corrente e o potencial aplicado.

Assim, um processo corrosivo envolvendo transporte de massa, nas condições estabelecidas por Warburg de difusão linear semi-infinita, pode ser representado pelo circuito equivalente da Figura 6.22.

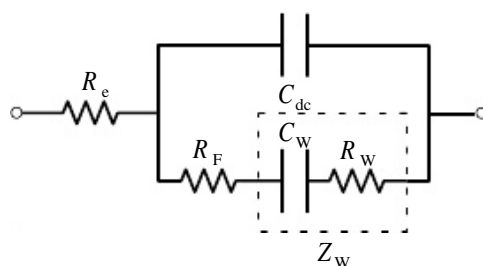


Figura 6.22 Circuito equivalente de um processo corrosivo envolvendo transporte de massa nas condições de Warburg de difusão linear semi-infinita (Taylor & Gileadi, 1995).

6.9 ALGUMAS APLICAÇÕES

6.9.1 Revestimentos Poliméricos

Uma das aplicações de maior sucesso das técnicas de impedância eletroquímica tem sido na avaliação do comportamento frente à corrosão dos revestimentos poliméricos. Essas técnicas têm sido usadas pelos fabricantes de automóveis, pelas companhias siderúrgicas e pelos fabricantes de tintas na avaliação do desempenho de sistemas de pintura sobre o aço ou aço galvanizado.

Os resultados típicos que se obtêm na avaliação dos revestimentos poliméricos por impedância eletroquímica estão indicados na Figura 6.23.

Trata-se dos diagramas de Nyquist do aço pintado com epóxi óxido de ferro após diferentes tempos de imersão na solução 1M de NaCl (Câmara *et alii*, 1987). Observa-se nessa figura que, para 1 hora de imersão [caso (a)], o diagrama apresenta um único arco capacitivo, tendo um valor limite de resistência em $4,4 \text{ M}\Omega$. Para 504 horas [caso (b)] o diagrama mostra dois arcos capacitivos: um em torno de 400 Hz, cuja extrapolação fornece $12 \text{ k}\Omega$, e outro em 0,1 Hz. Finalmente, para 648 horas de imersão [caso (c)], tem-se um arco capacitivo para mais altas frequências (1 kHz), cuja extrapolação fornece um valor resistivo de apenas 800Ω . Para baixas frequências tem-se uma reta, o que sugere um processo controlado por transporte de massa (impedância de Warburg). Neste espaço de tempo já são visíveis os pontos de corrosão na amostra.

O circuito equivalente geral proposto (Mansfeld, 1988) para a corrosão de um metal revestido de polímero é o indicado na Figura 6.24. Nesta figura C^c é a capaci-

tância do revestimento, R_{po} é a resistência do poro, e Z_{int} é a impedância de interface.

O valor de C_c depende de ϵ/d , onde ϵ é a constante dielétrica e d é a espessura do revestimento. C_c varia com o tempo de exposição ao meio corrosivo devido à penetração no revestimento do eletrólito, que muda o valor da constante dielétrica ϵ . Assim, sabendo-se o valor de C_c , é possível estimar o valor do eletrólito que penetra no revestimento.

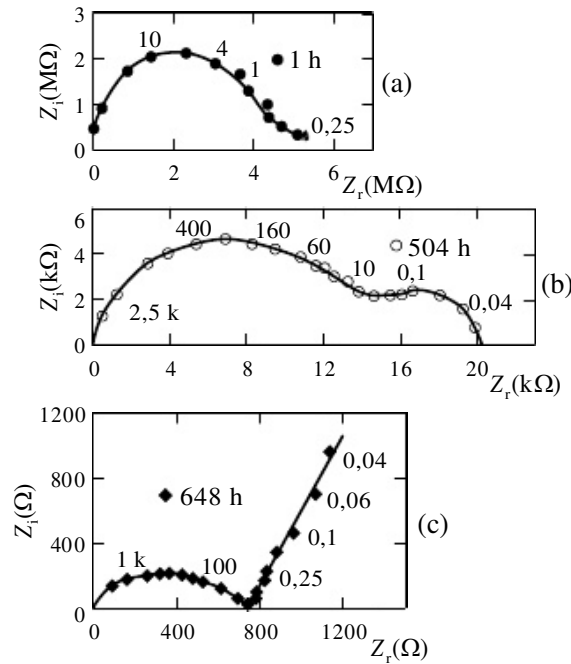


Figura 6.23 Representações de Nyquist dos valores de impedância de um aço pintado com epóxi óxido de ferro após diferentes tempos de imersão em solução 1 M de NaCl. As frequências estão indicadas em Hz (Câmara *et alii*, 1987).

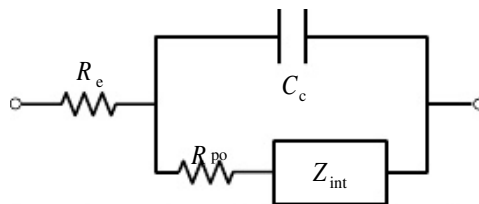


Figura 6.24 Circuito equivalente geral proposto para a corrosão de um metal revestido de polímero (Mansfeld, 1988).

O parâmetro R_{po} estaria, em princípio, associado com as falhas no revestimento dentro das quais estaria ocorrendo corrosão do metal base. R_{po} tem sido usado para classificar o desempenho de diferentes sistemas de pintura. Haruyama *et alii* (1987) sugeriram que R_{po} pode ser usado para determinar a *área delaminada*, A_d , sob uma película de tinta. Admitindo-se que o valor inicial de R_{po} seja R_{po}^o (ohm.cm^2), a área delaminada poderia ser avaliada através de:

$$A_d = \frac{R_{po}^o}{R_{po}}, \quad (6.40)$$

onde R_{po} é o valor medido após um determinado tempo de ensaio.

A impedância de interface Z_{int} tem propriedades diferentes para diferentes sistemas de pintura. Para películas de tinta finas, aplicadas sobre aço ou alumínio, Z_{int} pode ser uma combinação em paralelo de C_{dc} com R_p , porém, quando se utiliza fosfatização antes da aplicação da pintura, esta combinação não é mais válida (Mansfeld, 1988). O valor de Z_{int} depende do tamanho dos cristais de fosfato e, dessa forma, as medidas de impedância podem ser utilizadas também no controle de qualidade da camada fosfatizada.

A variação de R_{po} , com o tempo de ensaio numa solução aerada 0,5 N NaCl, de um revestimento de polibutadieno sobre o aço, para diferentes pré-tratamentos, está mostrada na Figura 6.25.

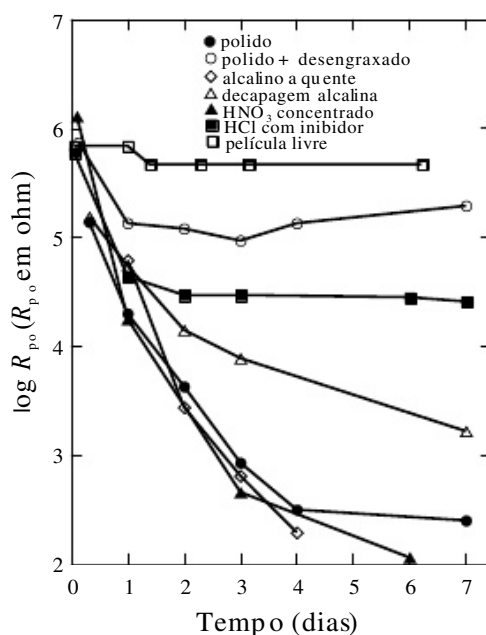


Figura 6.25 Variação de R_{po} com o tempo de ensaio, em solução aerada 0,5 N NaCl, para aço revestido de polibutadieno de diferentes tipos de pré-tratamento e para a película livre (Mansfeld, 1988).

Verifica-se que R_{po} é altamente sensível ao tipo de pré-tratamento da superfície do aço. Este forte efeito da preparação da superfície resulta de diferentes intensidades de corrosão que ocorrem como conseqüência da qualidade dessa preparação, formando superfícies bem limpas e passivadas ou menos limpas e mais reativas. Os produtos de corrosão formados aplicam uma tensão sobre a película do revestimento, provocando a sua ruptura e aumentando o número de defeitos, com conseqüente diminuição do valor de R_{po} .

Na Figura 6.26 é apresentada uma correlação entre a variação do R_{po} com o

tempo de ensaio, simultaneamente, com a variação com o tempo da área corroída (CORR) e o da área delaminada (DEL). Os valores de CORR e DEL foram determinados visualmente de acordo com a norma ASTM D 610. Conforme pode ser observado nessa figura, a variação de R_{po} ocorre de forma semelhante às variações de CORR e DEL.

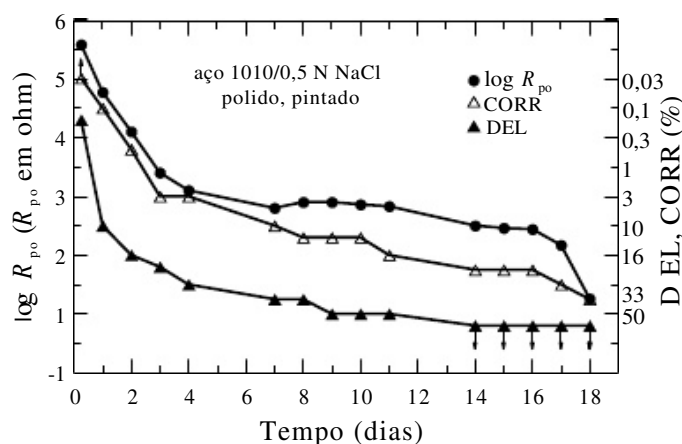


Figura 6.26 Variação com o tempo de ensaio de R_{po} , da área corroída CORR e da área delaminada DEL de um aço 1010 pintado com polibutadieno (Mansfeld, 1988).

6.9.2 Estudo de Mecanismo de Corrosão

A impedância eletroquímica mostrou ser uma possante ferramenta para a investigação de mecanismos de corrosão. À guisa de exemplo, serão reproduzidos aqui alguns dos resultados de investigação da dissolução de ferro em soluções ácidas obtidos por Keddam *et alii* (1981).

Na investigação da dissolução do ferro em solução 1M Na_2SO_4 , acidificada com diferentes adições de 1M H_2SO_4 permitindo valores de pH de 0 a 5, os autores obtiveram diagramas de impedância em diferentes potenciais da curva de polarização anódica. Para pH = 2,6, por exemplo, os diagramas obtidos têm o aspecto indicado na Figura 6.27.

Observa-se nesta figura que, em potenciais mais baixos (B3 e C3), aparecem, além de um arco capacitivo em altas frequências, dois arcos indutivos em baixas frequências. Comparando C3 com E3, nota-se que, com o aumento do potencial, os arcos indutivos se transformam num arco capacitivo, cujo diâmetro aumenta com subsequente aumento de potencial (diagrama F3). Na solução de pH = 2 chegaram a ser observados três arcos indutivos.

Com base em resultados do tipo acima e mediante simulações matemáticas, os autores conseguiram demonstrar que a dissolução do ferro nesse tipo de meio ocorre através da formação de três espécies intermediárias, cada uma correspondente a um dos arcos indutivos ou capacitivos observados.

6.9.3 Revestimentos de Conversão

As técnicas de impedância eletroquímica têm sido úteis na caracterização de revestimentos de conversão e, em particular, das películas anodizadas sobre alumínio e suas ligas.

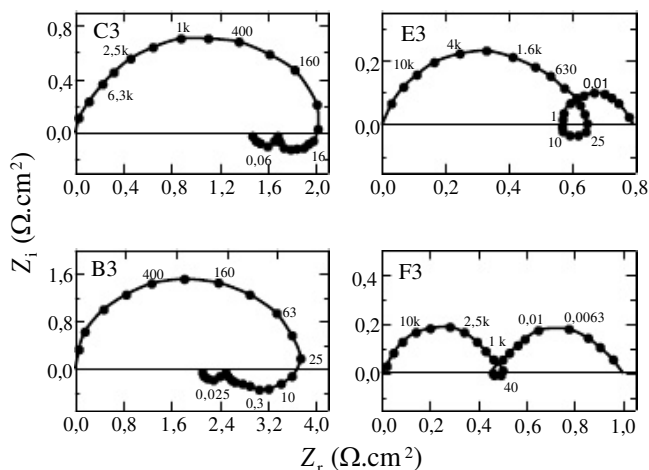


Figura 6.27 Diagramas de impedância na solução de pH = 2,6, em potenciais de $-0,98$ V (B3), $-0,96$ (C3), $-0,91$ V (E3) e $-0,90$ V (F3) com relação ao eletrodo de referência SSE (Hg, Hg_2SO_4 sat. K_2SO_4) (Keddam *et alii*, 1981).

Os diagramas de impedância obtidos para as ligas de alumínio anodizadas normalmente apresentam dois arcos capacitivos (Barcia *et alii*, 1987), como os observados na Figura 6.28. Para uma melhor resolução, os dois arcos são apresentados em gráficos separados.

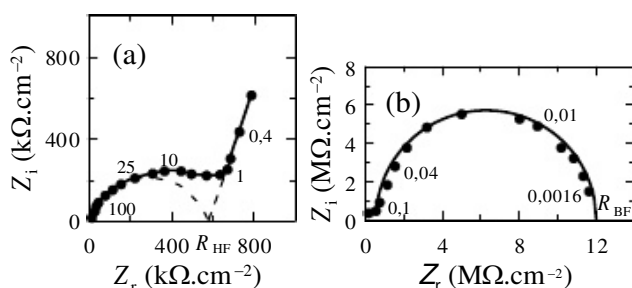


Figura 6.28 Diagramas de impedância para a liga de alumínio 2024T3 anodizada em ácido sulfúrico e selada, imersa em solução $0,17\text{M}$ Na_2SO_4 por um dia (Barcia *et alii*, 1987).

Um dos arcos aparece em frequências mais altas do que 10 Hz [diagrama (b)] e a sua extrapolação para o eixo real define um valor resistivo R_{HF} , que estaria relacionado com a camada porosa da camada anodizada. O outro arco aparece em frequências menores do que 1 Hz [diagrama (b)] e a sua extrapolação para o eixo real define o valor resistivo R_{BF} , que estaria relacionado com a camada tipo barreira da camada anodizada. Para materiais não selados o arco capacitivo de alta frequência não é ob-

servado, o que implica num valor de R_{HF} praticamente desprezível. Assim, a presença ou não deste arco seria uma forma de se verificar se foi ou não realizada a selagem.

Por outro lado, a qualidade de um revestimento anodizado pode ser avaliada através do acompanhamento da variação de $R_{HF} + R_{BF}$ com o tempo de imersão numa dada solução de ensaio, como ilustrado na Figura 6.29.

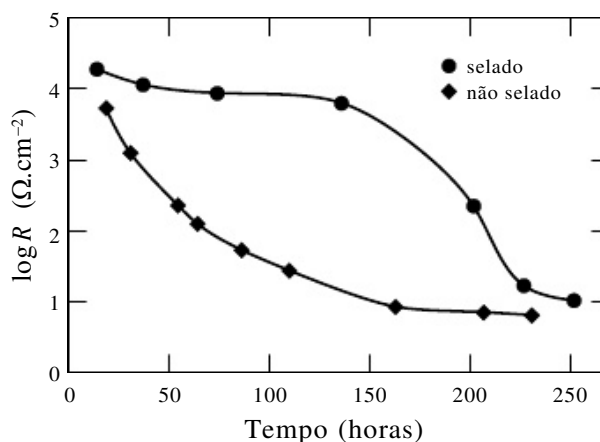


Figura 6.29 Variação de $R = R_{HF} + R_{BF}$ da liga de alumínio 2024T3, anodizada em solução crômica, com o tempo de imersão em solução 0,17M NaCl, para a condição selada e não selada (Barcia *et alii*, 1987).

Verifica-se que o material anodizado e selado mantém o valor de R praticamente inalterado nas primeiras 150 horas de imersão e que somente após esse tempo o valor de R começa a decair. Já no material não selado, o decaimento de R começa a ocorrer desde o início da imersão.

6.9.4 Corrosão Localizada

A impedância eletroquímica pode ser utilizada na detecção e monitoramento da corrosão localizada. Um exemplo disso é o trabalho desenvolvido por Mansfeld e colaboradores (Mansfeld, 1988) na investigação da corrosão por pite das ligas de alumínio.

O circuito equivalente proposto para a corrosão localizada por pite é o indicado na Figura 6.30. Nesse circuito, R_p e C_p representam a superfície passiva, enquanto R_{pit} e C_{pit} resultam das reações que ocorrem dentro do pite em crescimento.

Em baixas frequências observa-se uma impedância do tipo Warburg. Esse circuito foi testado teoricamente para valores atribuídos aos elementos do circuito, e as curvas obtidas na representação de Bode mostraram-se bastante semelhantes àquelas obtidas em ensaios experimentais, indicadas na Figura 6.31. Nesta figura são comparados os desempenhos, em solução aerada 0,5 N NaCl, da liga de alumínio 7075-T6 como recebida e da mesma liga após tratamento de passivação por 7 dias numa solução de 1000 ppm $CeCl_3$.

Observa-se na Figura 6.31 que a corrosão por pite da liga como recebida provo-

ca um deslocamento das curvas das duas representações de Bode (curvas 1) para valores de $\log |Z|$ menores (curvas 2) em praticamente toda a faixa de frequências. De outro lado, para a liga passivada em solução contendo CeCl_3 , tanto as curvas correspondentes à superfície sem pites (curvas 3) como as correspondentes à uma superfície com alguns pites (curvas 4) apresentam valores de $\log |Z|$ maiores do que para a liga como recebida, sugerindo a formação de uma superfície altamente resistente ao ataque localizado.

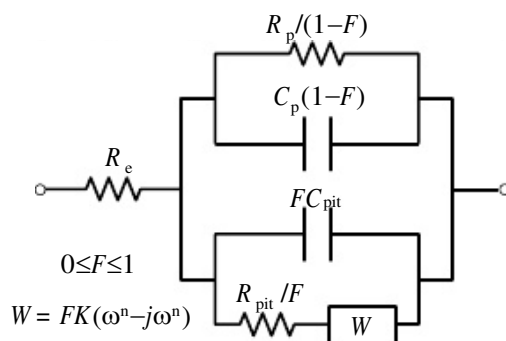


Figura 6.30 Circuito equivalente para a corrosão por pite. R_p e C_p correspondem à superfície passiva, R_{pit} e C_{pit} correspondem ao pite, W é a impedância de Warburg e F é a fração de área em que ocorre a corrosão por pite (Mansfeld, 1988).

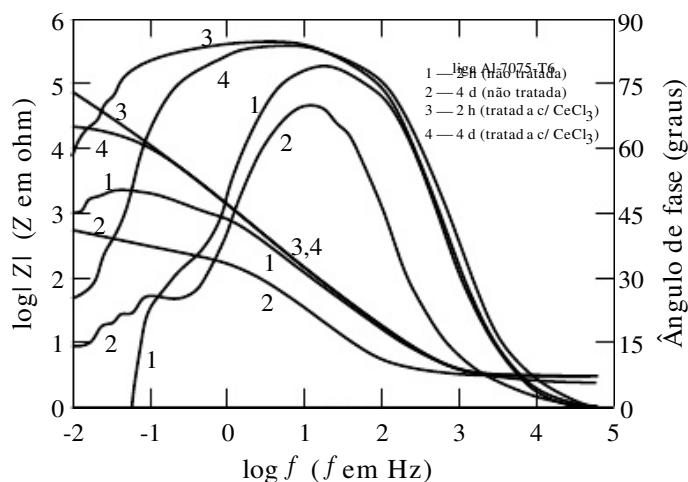


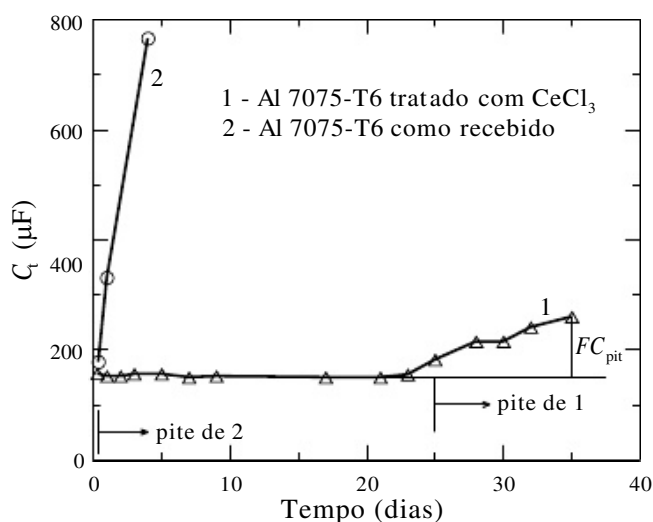
Figura 6.31 Representações de Bode da liga de alumínio 7075-T6 como recebida e após passivação em solução contendo CeCl_3 em função do tempo de imersão na solução 0,5 N NaCl (Mansfeld, 1988).

O desenvolvimento de um procedimento de ajuste das curvas experimentais às equações derivadas do circuito da Figura 6.30 permitiu a determinação dos valores dos diferentes componentes desse circuito. Verificou-se que a capacitância total $C_t = C_p + FC_{pit}$ é um parâmetro bastante sensível à corrosão por pite. A sua variação com o tempo de imersão na solução de ensaio, para os dois tipos de ligas, é indicada na Figura 6.32.

Verifica-se que para a liga como recebida, que sofre corrosão por pite praticamente desde o instante de imersão, o valor de C_i aumenta sensivelmente com o tempo

de imersão. Para a liga passivada com $CeCl_3$ este aumento somente se manifesta após o 25º dia, ocasião em que foram detectados os primeiros pites na sua superfície.

Figura 6.32 Dependência do parâmetro $C_i = C_p + FC_{pit}$ da liga de alumínio 7075-T6, tratada com $CeCl_3$ e como recebi-



da, com o tempo de imersão na solução 0,5 N NaCl (Mansfeld, 1988).

6.10 COMENTÁRIOS FINAIS

Os exemplos apresentados acima mostram que a técnica de impedância eletroquímica pode ser altamente útil no estudo e no controle dos processos de corrosão. A maioria dos resultados publicados até o momento tem sido de caráter mais qualitativo, mostrando a necessidade do desenvolvimento de modelos que possam explicar o comportamento observado da impedância em função da frequência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARCIA, O. E.; CÂMARA, J. L. & MATTOS, O. R. "Measurement of Electrochemical Impedance on the Alloy Al 2024T3: An Analysis of the Parameters Used to Predict the Quality of the Anodic Film". *J. Appl. Electrochem.*, 17(3):641-647, May 1987.
- CÂMARA, J. L.; MARGARIT, I. C. & MATTOS, O. R. "Acompanhamento do Processo de Deterioração de Revestimentos com o Auxílio da Técnica de Impedância Eletroquímica". *Rev. Iber. Corros. y Prot.*, 18(1):43-48, 1987.
- EPELBOIN, I.; KEDDAM, M. & TAKENOUTI, H. "Use of Impedance Measurements for the Determination of the Instant Rate of Metal Corrosion". *J. Appl. Electrochem.*, 2(1):71-79, Feb. 1972.
- HARUYAMA, S.; ASARI, M. & TSURU, T. "Impedance Characteristics during Degradation of Coated Steel". In: *Corrosion Protection by Organic Coatings (Proceedings)*. Princeton, The Electrochemical Soc., 1987, vol. 87-2, pp. 197-207.
- HARUYAMA, S. & TSURU, T. "A Corrosion Monitor Based on Impedance Method". In: *STP 727: Progress in Electrochemical Corrosion Testing*. Pittsburg, ASTM, 1981, pp. 167-186.

- KEDDAM, M.; MATTOS, O. R. & TAKENOUTI, H. "Reaction Model for Iron Dissolution Studied By Electrode Impedance. I. Experimental Results and Reaction Model". *J. Electrochem. Soc.*, 128(2):257-266, Feb. 1981.
- MANSFELD, F. "Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. I. Background and Methods of Analysis". *Corrosion*, 36(5):301-307, May 1981.
- _____. "Don't be Afraid of Electrochemical Techniques - but Use Them with Care!" *Corrosion*, 44(12):856-868, Dec. 1988 (1988 Whitney Award Lecture).
- MATTOS, O. R. "Discussão dos Resultados mais Significativos da Literatura Referente à Aplicação de Corrente Alternada na Medida de Velocidade de Corrosão". In: *IX Seminário Nacional de Corrosão – SENACOR (Anais)*, Rio de Janeiro, 12-14 maio 1982. Rio de Janeiro, ABRACO, 1982, pp. 232-239.
- TAYLOR, S. R. & GILEADI, E. "Physical Interpretation of the Warburg Impedance". *Corrosion*, 51(9):664-671, Sept. 1995.

PRINCIPAIS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS UTILIZADOS EM CORROSÃO

7.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo serão estudados os principais ensaios eletroquímicos utilizados na avaliação da resistência à corrosão dos metais e suas ligas. Vários destes ensaios estão normalizados.

7.2 CORROSÃO GENERALIZADA

Os principais ensaios eletroquímicos utilizados na avaliação da taxa da corrosão generalizada dos metais e suas ligas já foram descritos no Capítulo 5, a saber, o *método de extrapolação da reta de Tafel*, o *método dos três pontos*, o *método de polarização linear* (ou *de Stern-Geary*), o *método do eletrodo duplo* e o *método de eletrodo duplo direto*.

Desses métodos o de maior aceitação é o de polarização linear, sendo os procedimentos para a realização das medidas da resistência de polarização especificados na norma ASTM G59 (1991). Nesta norma é descrita a determinação da taxa de corrosão generalizada do aço inoxidável tipo AISI 430 numa solução 1,0 N H_2SO_4 , desaerada com hidrogênio livre de oxigênio. O procedimento descrito é adequado para assimilar os fundamentos dessa técnica, para calibrar o equipamento e para o treinamento do operador. Contudo, a própria norma adverte que esta técnica não é aplicável a todas as combinações de materiais e meios.

O método de extrapolação da reta de Tafel tem tido larga aceitação, porém até o

momento ele não foi normalizado. Os demais métodos têm tido aplicação restrita e a sua normalização não se justifica.

Em meios de elevada resistividade, a determinação da resistência de polarização pelos métodos acima exige a compensação da queda ôhmica, o que nem sempre é fácil ou viável. Nestes casos, têm sido utilizadas as técnicas de impedância eletroquímica, descritas no Capítulo 6, através das quais é possível determinar com razoável precisão o valor de R_p ou de R_t (resistência de transferência de carga), esta última considerada por alguns autores como a mais adequada para a determinação da taxa de corrosão [ver equação (6.30)]. As medidas de impedância eletroquímica estão especificadas na norma ASTM G106 (1994).

A conversão da taxa de corrosão, obtida pelas técnicas eletroquímicas em unidades de densidade de corrente (em geral $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), para unidades de profundidade de penetração por unidade de tempo é apresentada na norma ASTM G102 (1994). Assim, para converter a taxa de corrosão medida como $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em mm/ano , pode-se utilizar a relação:

$$TC = \frac{K \times i_{\text{corr}} \times EW}{D} \quad , \quad (7.1)$$

onde:

TC = taxa de corrosão em mm/ano .

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

$K = 3,27 \times 10^{-3} \text{ mm g}/\mu\text{A cm ano}$.
 $EW = \text{massa equivalente} = \frac{\text{massa atômica do elemento primário da liga}}{\text{numero de elétrons envolvidos no processo de oxidação}}$.

D = densidade do material em g/cm^3 .

A norma ASTM G102 também fornece informações a respeito do valor de B da equação de Stern-Geary [ver equação (5.20)], bem como contempla métodos de determinação da taxa de corrosão mais precisos para ligas com vários elementos.

7.3 CORROSÃO POR PITE

Conforme é sabido, a *corrosão por pite*, caracterizada por um ataque altamente localizado de metais que se apresentam passivados, tais como os aços inoxidáveis, as ligas de alumínio e as ligas de níquel, entre outros, somente ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como *potencial de pite*, E_p . Assim, esse potencial tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque, bem como a dependência desse potencial para com as diversas variáveis do metal e do meio tem sido extensivamente utilizada na investigação do mecanismo dessa forma de corrosão localizada.

O potencial de pite pode ser determinado por meio de várias técnicas de polarização eletroquímica distintas, sendo as mais comuns as que lançam mão da *técnica potenciocinética* ou *potenciodinâmica* e da *técnica potenciostática*.

7.3.1 Técnica Potenciocinética ou Potenciodinâmica

Na técnica potenciocinética ou potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio (normalmente uma solução aquosa contendo 3,5% a 4% de NaCl) na direção anódica, a partir de um certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão E^*) e com uma velocidade de varrimento padronizada. Por se tratar de metal passivo, a densidade de corrente é inicialmente bastante pequena (da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} A/cm²) e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, conforme ilustrado na Figura 7.1.

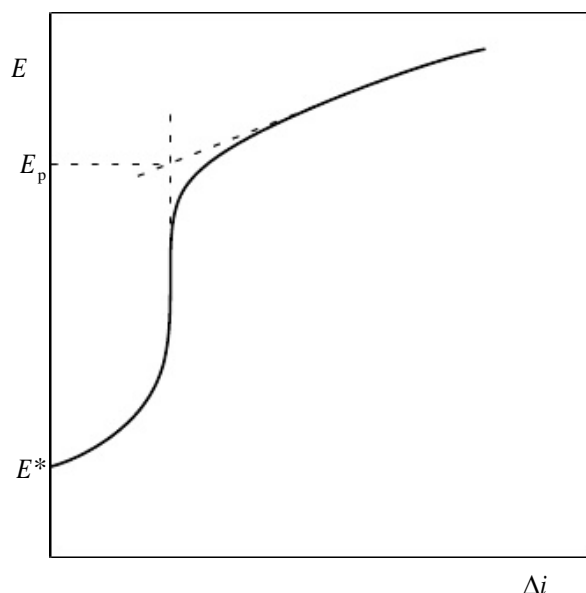


Figura 7.1 Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite E_p .

O potencial de pite é normalmente considerado como sendo a intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento.

Devido à sua simplicidade, esta técnica tem sido a preferida na determinação do potencial de pite. Contudo, em alguns casos, mesmo ocorrendo a corrosão por pite, não se observa o aumento brusco da densidade de corrente, conforme ilustrado na Figura 7.1, o que torna a determinação desse potencial extremamente difícil ou mesmo impossível. Nesses casos, tem-se em geral um contínuo, porém não brusco, aumento da densidade de corrente desde o potencial em que se iniciou o levantamento da curva de polarização até o provável potencial de pite. Além disso, tem-se argumentado tam-

bém que, devido à inércia do processo de varrimento de potencial, o potencial de pite medido por esse método é normalmente maior do que o seu valor verdadeiro.

7.3.2 Técnica Potenciodinâmica Cíclica

A técnica potenciodinâmica é freqüentemente estendida para a *técnica de polarização potenciodinâmica cíclica*, pela qual, além do potencial de pite, pode também ser determinado o *potencial de repassivação*, E_{rp} . Os procedimentos dessa técnica estão especificados na norma ASTM G61 (1993). Essa técnica consiste inicialmente no mesmo procedimento ao descrito acima e quando a densidade de corrente, após o aumento brusco, atinge um determinado valor, faz-se a reversão da direção de varrimento do potencial. Com isso, a densidade de corrente em geral volta a diminuir e o varrimento na direção catódica é continuado até a curva descendente cruzar com a curva ascendente (obtida durante o varrimento inicial na direção anódica), ou até passar a assumir valores negativos.

O potencial de repassivação E_{rp} corresponde ao potencial em que a curva descendente cruza o eixo dos potenciais de eletrodo, isto é, quando a densidade de corrente assume valor nulo.

A Figura 7.2 mostra as curvas representativas da polarização potenciodinâmica cíclica, apresentadas na norma ASTM G61.

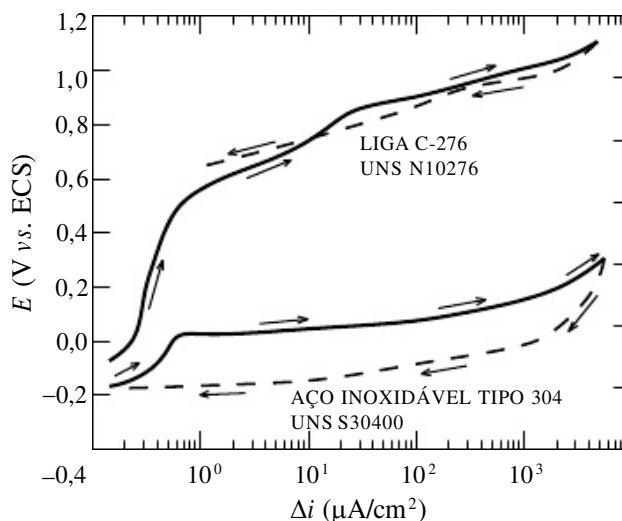


Figura 7.2 Curvas representativas da polarização potenciodinâmica cíclica de duas ligas, determinadas a 25 °C na solução 3,5% NaCl (ASTM G61, 1993).

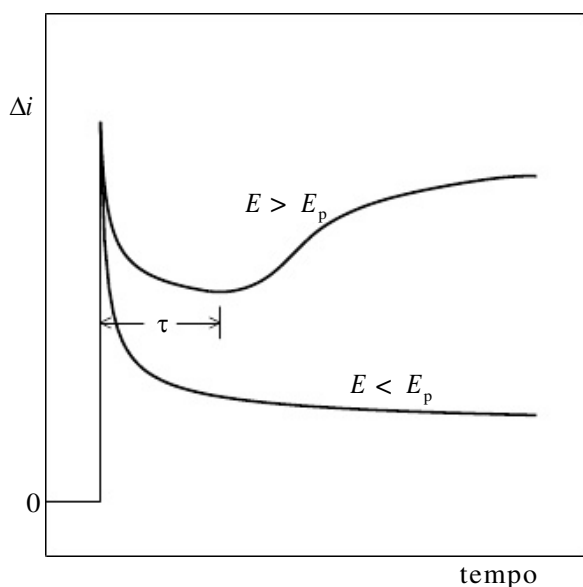
Na Figura 7.2 estão apresentadas as curvas do aço inoxidável austenítico tipo 304 (UNS S30400) e da liga C-276 (UNS N10276) (liga Ni-15Cr-2Co-3,5W-6Fe), ambas determinadas a 25 °C em solução aquosa 3,56% NaCl. Dos dois materiais, apenas o aço 304 sofre corrosão por pite, apresentando um potencial de pite E_p da ordem de +0,15 V(ECS) e um potencial de repassivação E_{rp} da ordem de -0,21 V(ECS). A curva da liga C-276 não é resultante de corrosão localizada, mas, sim, de corrosão

generalizada na região transpassiva ou de evolução do oxigênio. Desde que os potenciais de corrosão das duas ligas são bastante próximos, as curvas dessa figura indicam que a liga C-276 é mais resistente ao início e propagação da corrosão localizada do que o aço inoxidável 304.

7.3.3 Técnica Potenciostática

Na técnica potenciostática aplicam-se ao corpo-de-prova ensaiado potenciais anódicos crescentes discretos, e em cada potencial registra-se o decaimento da corrente com o tempo. Para potenciais inferiores ao potencial de pite a corrente decai continuamente com o tempo, enquanto no potencial de pite e em potenciais superiores, após um decaimento inicial, a corrente passa a aumentar com o tempo. Os dois tipos de variação da corrente com o tempo estão ilustrados na Figura 7.3.

Figura 7.3 Curvas de decaimento de corrente típicas, obtidas através da técnica potenciostática para a determinação do



potencial de pite E_p .

O instante em que a corrente passa a aumentar é chamado de *tempo de indução* (τ). No potencial de pite esse tempo pode ser consideravelmente grande, porém em potenciais superiores esse tempo tende a diminuir, sendo tanto menor quanto mais afastado o potencial estiver do potencial de pite. A relação entre o potencial de eletrodo E e o inverso do tempo de indução $1/\tau$ é normalmente linear, e com isso é possível determinar, com bastante precisão, o potencial de pite através da extrapolação da reta para $1/\tau = 0$.

A técnica potenciostática é muito mais demorada do que a potenciocinética, porém os seus resultados são considerados mais confiáveis. Para acelerar o processo de formação dos pites têm sido utilizados alguns expedientes como, por exemplo, o de raspar a superfície ensaiada numa certa porção com um estilete com ponta de diamante

(Kelly, 1995). Dessa forma, consegue-se diminuir o tempo de ensaio num dado potencial, porém perde-se o tempo de incubação τ que, como foi visto acima, pode ser útil para uma determinação mais precisa do potencial de pite.

7.3.4 Método de “Raspagem Eletroquímica”

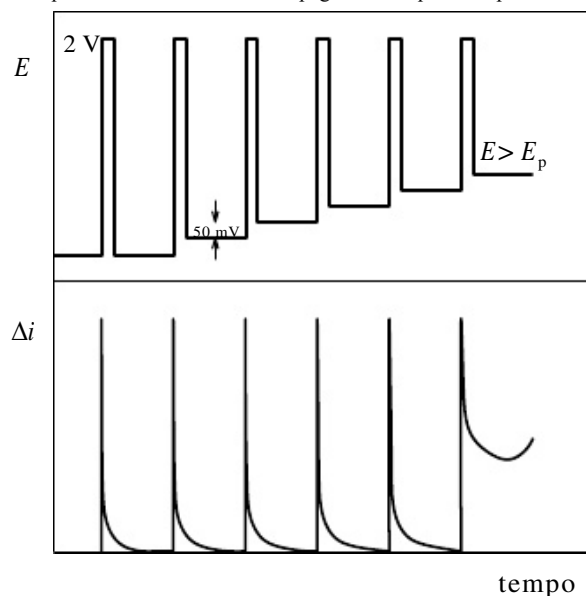
Numa variante da técnica potencioestática aplica-se, a partir de um dado potencial de eletrodo, um pico de potencial elevado (da ordem de 2 V) por tempo curto (da ordem de 3 s), o qual nucleia um ou vários pites. Trata-se de uma espécie de “raspagem” eletroquímica (Kelly, 1995). Após retornar ao potencial inicial acompanha-se, através da curva de variação da corrente, a capacidade do material de bloquear o crescimento dos pites formados e de provocar a sua repassivação. Esta técnica, ilustrada na Figura 7.4, está descrita na norma ASTM F 746 e é recomendada para determinar a suscetibilidade à corrosão por pite e em frestas em implantes cirúrgicos.

No ensaio ilustrado na Figura 7.4 é aplicado durante 3 s um pico de potencial de 2 V a partir do potencial de corrosão e, em seguida, durante 5 min é feito nesse potencial o monitoramento da corrente. Terminado esse tempo, um novo pico de 2 V é aplicado durante 3 s, porém agora o potencial é retornado para um valor 50 mV superior ao potencial de corrosão. O monitoramento da corrente por 5 min é feito agora neste potencial. O processo é repetido com incrementos de 50 mV, até que se atinge um potencial no qual a corrente não mais decai até zero, mas, sim, sofre, após um decaimento inicial, um aumento de corrente, de forma semelhante à ilustrada pela curva superior na Figura 7.3. Esse potencial constitui uma estimativa do potencial do pite. Estimativas mais precisas podem ser obtidas com incrementos de 25 mV em lugar de 50 mV.

7.3.5 Método Galvanostático

Neste método, a variável independente é a densidade de corrente Δi e o potencial de eletrodo E é a variável dependente, isto é, aplica-se ao corpo-de-prova ensaiado um valor predeterminado de Δi e acompanha-se a variação com o tempo do valor de E . Não é um método muito difundido, porém o mesmo foi padronizado para a liga de alumínio 3003-H14 (UNS A93003) através da norma ASTM G 100 (1994) com o objetivo de determinar a sua relativa suscetibilidade à corrosão localizada (por pite e em frestas). Trata-se de um método galvanostático cíclico em que a densidade de corrente é inicialmente aumentada de 0 a 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em degraus de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, com duração de 2 min cada, seguida de diminuição até corrente nula, com degraus de corrente idênticos.

Figura 7.4 Representação esquemática do método de “raspagem eletroquímica” para a determinação do potencial de



pite (Kelly, 1995).

7.3.6 Temperatura Crítica de Pite

Além do potencial de pite, outros parâmetros têm sido sugeridos para avaliar a resistência à corrosão por pite. Um desses parâmetros, que tem tido bastante aceitação, é a temperatura crítica de pite. O ensaio consiste (Quarfort, 1989) na aplicação de um potencial anódico [p. ex., +0.3 V(ECS)] a temperatura ambiente a um corpo de prova imerso na solução de interesse. A temperatura é, então, lentamente aumentada até que se constata o início da corrosão localizada, o que é indicado pelo aumento significativo do valor da corrente que está sendo monitorada. A temperatura em que se observa esse aumento de corrente é a temperatura crítica de pite, e o seu valor tem sido utilizado para classificar quantitativamente os materiais em termos de sua resistência à corrosão por pite.

7.4 CORROSÃO EM FRESTAS

Como se sabe, o mecanismo da corrosão em frestas é muito semelhante ao da corrosão por pite. Por esse motivo, os ensaios eletroquímicos de avaliação da suscetibilidade de um material à corrosão em frestas podem, em princípio, ser os mesmos da corrosão por pite (Kerns, 1995), desde que se tenha algum tipo de dispositivo em contato com a amostra formando uma fresta. Vários dispositivos têm sido propostos, porém os mais utilizados são os recomendados na norma ASTM G 78 (1995).

Nos ensaios eletroquímicos de corrosão em frestas determina-se o potencial de quebra, E_b (*breakdown potential*), que seria equivalente ao potencial de pite na corrosão por pite. Nesse potencial ocorre a quebra da película passiva dentro da fresta e a

densidade de corrente tende a aumentar significativamente de valor. Nos ensaios cíclicos determina-se também o potencial de proteção, E_{prot} (*protection potential*), que seria equivalente ao potencial de repassivação na corrosão por pite.

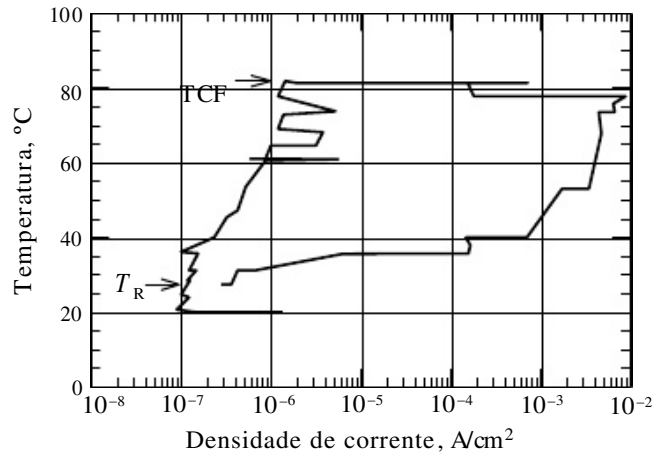
Entre os métodos eletroquímicos normalizados para a determinação têm-se os já mencionados métodos de “raspagem eletroquímica” da suscetibilidade à corrosão em frestas (norma ASTM F 746) e o galvanostático cíclico (norma ASTM G 100).

Um método que teve uma ampla aceitação na avaliação da resistência dos materiais à corrosão em frestas, do mesmo modo que no caso da corrosão por pite, foi o da determinação da temperatura crítica de fresta. Esse método é semelhante ao descrito para a corrosão por pite. Os resultados (Gartland *et alii*, 1993) de um dos ensaios utilizando esse método e aplicado a um aço inoxidável altamente ligado (N08367) estão mostrados na Figura 7.5. Nesse ensaio foi realizada uma variação cíclica da temperatura numa solução aerada de 3% NaCl sob um potencial de eletrodo de 600 mV (ECS). Além da temperatura crítica de fresta (TCF), da ordem de 80 °C, foi possível também obter a temperatura crítica de repassivação (T_R), que é da ordem de 30 °C.

7.5 CORROSÃO INTERGRANULAR

Conforme se sabe, a corrosão intergranular é um processo de corrosão seletiva nos contornos de grão devido a alterações em composição química ou de microestrutura que podem ocorrer durante tratamentos térmicos. No caso dos aços inoxidáveis austeníticos, por exemplo, aquecimentos na faixa de temperatura de 400 °C a 850 °C provocam a sensitização do material, que consiste na precipitação nos contornos de grão de carbonetos de cromo, e disso resulta um empobrecimento em cromo na matriz adjacente ao carboneto precipitado. Esse empobrecimento em cromo não assegura uma passivação adequada e, como conseqüência, o aço fica suscetível de sofrer corrosão seletiva nos contornos de grão.

Figura 7.5 Ensaio cíclico de determinação da temperatura crítica de fresta (TCF) para a liga N08367 exposta num



dispositivo de fresta a uma solução aerada de 3% NaCl sob um potencial aplicado de 600 mV (ECS). A temperatura foi variada de 4 °C a cada 24 horas (Garland *et alii*, 1993).

A determinação da suscetibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis pode ser feita por meio da *técnica eletroquímica de reativação potenciocinética*, conhecida como técnica EPR (*electrochemical potentiokinetic reactivation technique*). Atualmente essa técnica possui três versões, a saber, a de ciclo simples (*single loop*), a de ciclo duplo (*double loop*) e a simplificada.

7.5.1 Ensaio de Ciclo Simples (SL- EPR)

O ensaio de ciclo simples foi originalmente desenvolvido para os aços inoxidáveis austeníticos do tipo 304 e 304L (UNS S30400 e UNS S30403) e atualmente ele está padronizado pela norma ASTM G 108 (1994). Na sua essência o ensaio consiste em proceder ao levantamento numa solução ácida de uma curva de polarização do aço, por meio da técnica potenciocinética, a partir da região passiva até o potencial de corrosão, conforme ilustrado na Figura 7.6. Antes de ser atingido o potencial de corrosão, o aço passa pela região ativa, na qual a densidade de corrente aumenta, atinge um máximo e depois decresce até valor nulo no potencial de corrosão. Tem-se assim uma reativação da superfície metálica, o que justifica o nome atribuído à técnica.

A solução usada neste ensaio consiste numa mistura 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN e a temperatura de ensaio é de (30 ± 1) °C. O ensaio é iniciado no potencial de +200 mV(ECS), no qual a amostra é mantida por 2 min para assegurar a sua total passivação. A varredura é realizada com uma velocidade de 6 V/h.

As densidades de corrente observadas na região de reativação dependem do grau de sensitização do aço inoxidável. Assim, conforme pode ser notado na Figura 7.6, para um aço sensitizado, a densidade de corrente do pico da curva de reativação, i_r , é sensivelmente maior do que a de um aço não sensitizado.

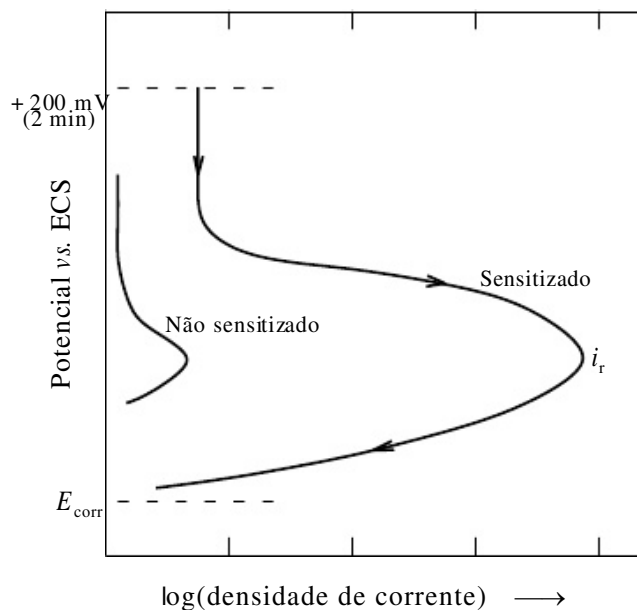


Figura 7.6 Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potencioquinética de ciclo simples (SL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado e não sensibilizado (ASTM G 108, 1994).

Dois tipos de critérios podem ser usados para medir o grau de sensibilização de um aço inoxidável. No primeiro, utiliza-se a própria densidade de corrente de pico i_r , isto é, o valor desta corrente seria a própria medida do grau de sensibilização.

No segundo critério, a medida do grau de sensibilização é feita através da *carga normalizada* P_a . Para determinar este parâmetro, determiná-se inicialmente a *densidade de carga de ativação* Q (em C/cm^2), dada pela integral de tempo da curva de densidade de corrente no intervalo do pico de reativação. Em outras palavras, Q representa a carga elétrica total produzida pela dissolução metálica durante o intervalo de tempo em que ocorre a reativação, isto é, Q é numericamente igual à área compreendida entre a curva do pico de reativação e o eixo dos potenciais, desde que este eixo seja convertido em unidade de tempo. Esta conversão é bastante simples, sendo suficiente utilizar a velocidade de varrimento empregada no ensaio. Assim, por exemplo, se a curva do pico de reativação se estende de 0 a -400 mV, e se a velocidade de varrimento foi de 100 mV/min, a extensão desse pico será de 4 min em unidade de tempo.

Admitindo-se que num aço sensibilizado a dissolução se dá exclusivamente nos contornos de grão e de forma uniforme, é possível determinar a partir do valor de Q a *carga normalizada* P_a , que seria a densidade de carga associada com a área de uma faixa de largura constante ao longo dos contornos de grão. Assumindo-se para essa largura o valor de 10^{-4} cm, o valor de P_a (em C/cm^2) pode ser determinado pela expressão:

$$P_a = \frac{Q}{X} \quad , \quad (7.2)$$

onde:

$$X = A_s [5,1 \times 10^{-3} \exp(0,35 G)]^2$$

A_s = área da amostra (em cm²).

G = tamanho de grão com aumento de 100X (de acordo com o método de ensaio ASTM E 112).

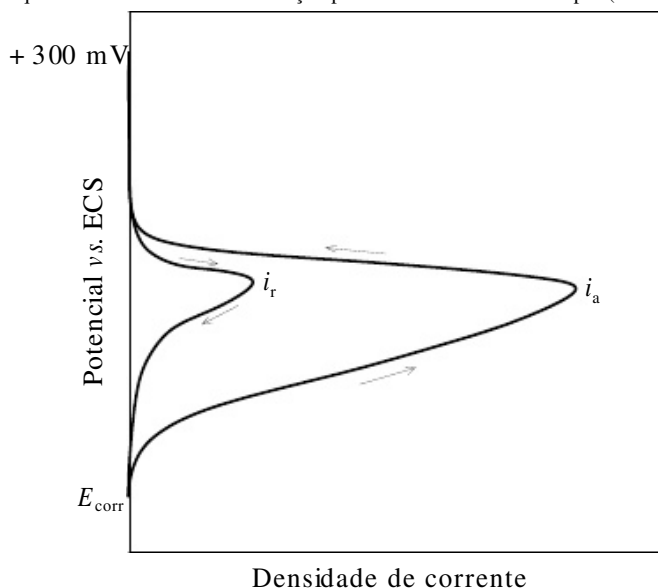
Dessa forma, o parâmetro P_a teria vantagem sobre a densidade de corrente de pico i_r por levar em conta o tamanho de grão do material ensaiado, tornando mais confiável a comparação entre diferentes materiais. No entanto, a confiabilidade do parâmetro P_a tem sido questionada, visto que em muitas amostras apenas segmentos de contorno de grão são atacados [estruturas duplas (*dual structures*)] e, além disso, por se formarem pites junto a inclusões não metálicas (Streicher, 1995).

7.5.2 Ensaio de Ciclo Duplo (DL-EPR)

Este método de ensaio de ciclo duplo utiliza as mesmas condições do ensaio de ciclo simples, porém tanto o seu ciclo de varrimento potencioestático como a preparação da superfície da amostra para o ensaio são diferentes. Em lugar de iniciar o ensaio num potencial em que o material já se encontra no estado passivo, no presente método a amostra é polarizada potenciocineticamente a partir do potencial de corrosão até um potencial em que a mesma fica passivada [para aços inoxidáveis austeníticos este potencial é normalmente de +300 mV (ECS)] e, em seguida, a direção de varrimento é invertida, e a amostra é polarizada, com a mesma velocidade de varrimento, de volta ao potencial de corrosão. Obtêm-se, assim, duas curvas com pico, conforme ilustrado na Figura 7.7. Na curva de polarização anódica (obtida a partir do potencial de corrosão até o potencial de passivação) a densidade de corrente do pico é designada como i_a , enquanto na de polarização catódica, que é uma curva de reativação, tem-se a densidade de corrente de pico i_r .

O emprego da polarização anódica no ensaio dispensa um polimento mais acurado da amostra, sendo suficiente o polimento com lixa até a grana 100, enquanto no ensaio de ciclo simples o polimento requerido é até a pasta de diamante de 1 μm . A polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra e, além disso, ela dissolve as inclusões não metálicas que podem induzir a corrosão por pite.

Figura 7.7 Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxi-



dável do tipo AISI 304 sensibilizado.

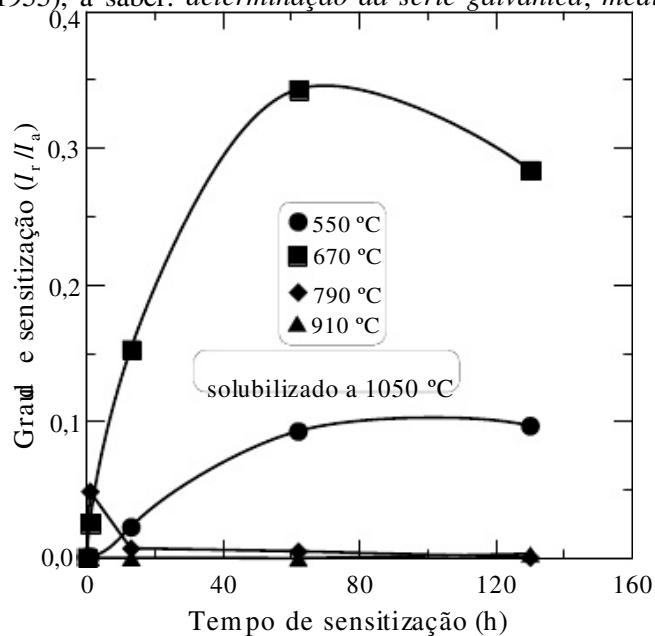
No método do ciclo duplo, a medida do grau de sensibilização é normalmente feita por meio da relação entre as duas correntes de pico, isto é, pela relação i_r/i_a . A Figura 7.8 ilustra os resultados obtidos por esse método para o aço inoxidável AISI 304 (UNS S30400) submetido a tratamento de sensibilização em diferentes temperaturas por diferentes tempos (Teodoro & Wolynech, 1994).

7.5.3 Ensaio Simplificado (S-EPR)

Este ensaio simplificado é de ciclo simples, porém inclui um polimento eletrolítico prévio no potencial de pico da polarização anódica por aproximadamente 2 min. Assim, neste método, a preparação da superfície da amostra por lixamento é a do ensaio DL-EPR, enquanto a técnica de levantamento da curva de reativação é a do ensaio SL-EPR. A medida do grau de sensibilização é feita normalmente através do valor de i_r , se bem que seja viável também o emprego da carga normalizada P_a .

7.6 CORROSÃO GALVÂNICA

A avaliação da corrosão galvânica pode ser feita de forma relativamente rápida por meio de ensaios eletroquímicos. Estes ensaios podem ser agrupados em três categorias (Hack, 1955), a saber: *determinação da série galvânica, medida da corrente*



galvânica, e determinação e superposição das curvas de polarização.

Figura 7.8 Variação do grau de sensibilização, determinado pelo ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR), para o aço inoxidável austenítico AISI 304 submetido a diferentes tratamentos de sensibilização (Teodoro & Wolyneq, 1994).

7.6.1 Determinação da Série Galvânica

A ocorrência de corrosão galvânica entre dois diferentes metais num dado meio pode ser prevista a partir dos respectivos potenciais de corrosão nesse meio. Num par galvânico, isto é, na situação em que os dois metais estão em contato elétrico, o metal com potencial de corrosão mais ativo irá normalmente sofrer um aumento na sua taxa de corrosão, enquanto o outro metal, o de potencial de corrosão mais nobre, terá a sua taxa de corrosão reduzida ou até mesmo suprimida.

A série galvânica nada mais é do que uma lista ordenada de materiais de interesse em termos dos seus potenciais de corrosão num determinado meio. A norma ASTM G 82 (1993) descreve o desenvolvimento e o uso das séries galvânicas com o objetivo de permitir a previsão da ocorrência da corrosão galvânica. Nesta norma são apresentados dois tipos de séries galvânicas. Na primeira, mostrada na Figura 7.9, os materiais são listados juntamente com a faixa de valores de potenciais de corrosão por eles assumidos num determinado meio. Dessa forma, é possível determinar a diferença de potencial que existe entre dois diferentes materiais e, quanto maior for essa diferença, maior será a força eletromotriz para a ocorrência da corrosão galvânica. Normalmente a intensidade da corrosão galvânica está associada à magnitude dessa diferença

de potencial, porém em alguns casos isso não ocorre.

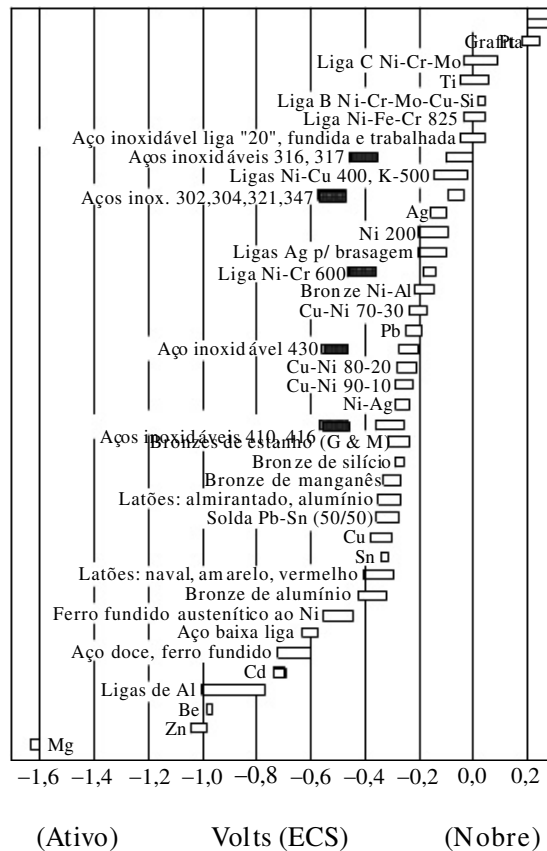


Figura 7.9 Série galvânica de diversos metais em água do mar fluindo a 2,4 a 4,0 m/s por 5 a 15 dias a 5 a 30 °C. Os retângulos hachurados indicam o comportamento ativo de ligas ativo-passivas (ASTM G 82, 1993).

O segundo tipo de série galvânica está mostrado na Figura 7.10. Nesta série, os materiais são listados em ordem crescente de potencial de corrosão, porém sem especificar o valor desse potencial. A utilidade dessa série é apenas qualitativa e através dela é apenas possível afirmar qual dos dois componentes do par galvânico terá sua corrosão aumentada e qual dos dois terá a sua corrosão diminuída ou mesmo eliminada, como na proteção catódica.

Qualquer que seja a série galvânica a ser determinada, o processo eletroquímico é simplesmente o da determinação do potencial de corrosão com relação a um eletrodo de referência escolhido.

7.6.2 Medida da Corrente Galvânica

Neste processo de avaliação da corrosão galvânica, o par galvânico é imerso num determinado meio corrosivo, porém o contato elétrico entre os dois componentes do par é feito através de um fio externo. Dessa forma, os elétrons, liberados na corrosão do componente anódico e utilizados nas reações que têm lugar no componente catódico, são forçados a fluir por esse fio.

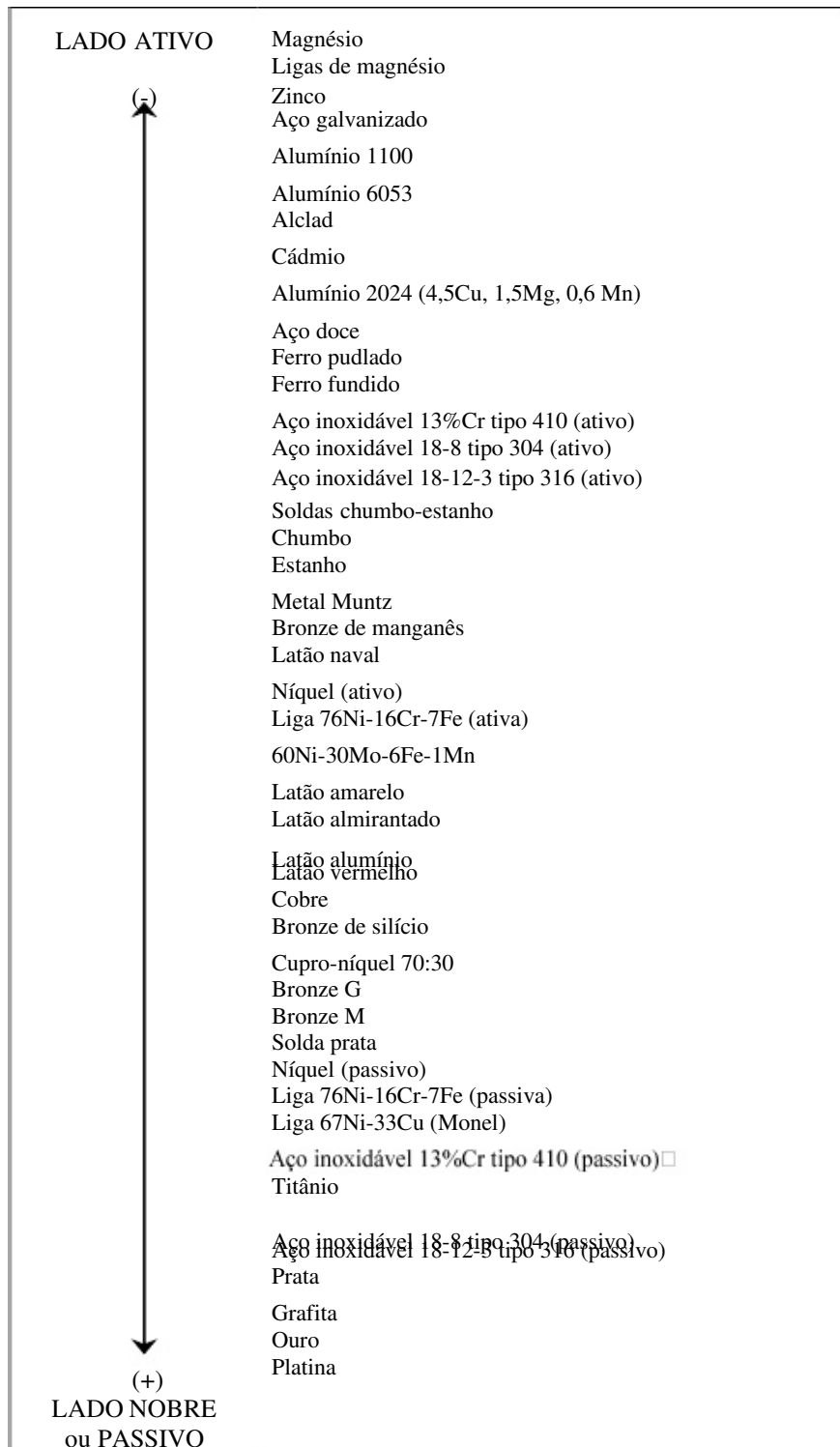


Figura 7.10 Série galvânica de vários metais expostos à água do mar (ASTM G 82, 1993).

A corrente que passa pelo fio externo constitui a *corrente galvânica*. A medida do sentido e da magnitude desta corrente fornece informações tanto sobre qual é o

componente anódico do par como sobre a intensidade da corrosão galvânica provocada pelo par nesse componente.

A medida da corrente galvânica que passa pelo fio externo pode ser realizada com um amperímetro de resistência nula ou por meio da medida da queda de voltagem através de um shunt de 1 ohm. Este tipo de ensaios está descrito na norma ASTM G 71 (1992).

7.6.3 Superposição das Curvas de Polarização

A taxa de corrosão galvânica pode ser prevista de forma aproximada através da superposição das curvas de polarização dos dois componentes do par galvânico. Quando os potenciais de corrosão do ânodo e do cátodo estão afastados de pelo menos 120 mV, esta previsão é bastante precisa (Hack, 1995). A curva de polarização anódica do ânodo e a de polarização catódica do cátodo são multiplicadas pelas respectivas áreas da superfície imersa no eletrólito e a seguir são traçadas num gráfico. A intersecção das duas curvas fornece o valor tanto do potencial galvânico do par, E_g , como da taxa de corrosão galvânica, I_g .

A Figura 7.11 ilustra este método (Nagoshi & Wolyneec, 1989). Nesta figura estão superpostas as curvas de polarização do par galvânico Cu/Zn obtidas em água deionizada e em solução 0,5 M NaCl, ambas aeradas.

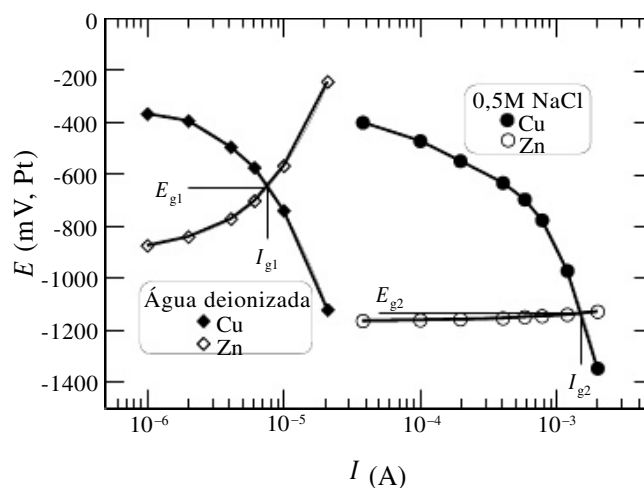


Figura 7.11 Determinação dos potenciais galvânicos (E_{g1} , E_{g2}) e da taxa de corrosão galvânica (I_{g1} , I_{g2}) do par galvânico Cu/Zn em água deionizada e em solução 0,5M NaCl, ambas aeradas, pelo método de superposição das curvas de polarização. Em ambos os casos, os componentes do par galvânico apresentavam a mesma área de 1 cm² (Nagoshi & Wolyneec, 1989).

Em água deionizada a intersecção das curvas fornece um potencial galvânico $E_{g1} = -650$ mV (Pt) e uma taxa de corrosão galvânica $I_{g1} = 7,5 \times 10^{-6}$ A, enquanto na solução 0,5 M NaCl estes valores são $E_{g2} = -1133$ mV (Pt) e $I_{g2} = 1,5 \times 10^{-3}$ A. Em ambos os casos as amostras tanto do cobre como do zinco tinham área idêntica de 1 cm².

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM G 59 – 91. “Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken ASTM, 1997, pp. 223-226.
- ASTM G 61 – 86 (Reapproved 1993). “Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 231-235.
- ASTM G 71 – 81 (Reapproved 1992). “Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 259-262.
- ASTM G 78 – 95. “Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 322-327.
- ASTM G 82 – 83 (Reapproved 1993). “Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 338-344.
- ASTM G 97 – 89 (Reapproved 1995). “Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 385-388.
- ASTM G 100 – 89 (Reapproved 1994). “Standard Test Method for Conducting Cyclic Galvanostaircase Polarization”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 397-400.
- ASTM G 102 – 89 (Reapproved 1994). “Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 407-413.
- ASTM G 106 – 89 (Reapproved 1994). “Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 433-443.
- ASTM G 108 – 94. “Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 450-457.
- GARTLAND, P. O.; STEINSMO, U.; DRUGLI, J. M. & SOLHEIM, P. “High Alloyed Stainless Steels for Chlorinated Seawater Applications: A Summary of Tests Results for Eleven Austenitic and Duplex Materials”. In: *NACE Corrosion/93, Nashville, TN. Paper 646*. Houston, NACE, 1993.
- HACH, H. P. “Galvanic”. In: BABOIAN, R. (ed.). *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Filadélfia, ASTM, 1995, pp. 186-196.
- KELLY, R. G. “Pitting”. In: BABOIAN, R. (ed.). *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Filadélfia, ASTM, 1995, pp. 166-174.
- KERNS, J. R. “Crevice”. In: BABOIAN, R. (ed.). *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Filadélfia, ASTM, 1995, pp. 175-185.
- NAGOSHI, M. & WOLYNEC, S. “Corrosão Galvânica em Meios Alcoólicos”. In: *III Congresso Íbero-Americano de Corrosão e Proteção*, Rio de Janeiro, 26-30 jun. 1989 (Anais). Rio de Janeiro, ABRACO, 1989, vol. 2, pp. 825-836.
- QUARFORT, R. “Critical Pitting Temperature Measurements of Stainless Steels with an Improved Electrochemical Method”. *Corrosion Science*, 29:987-993, 1989.

STREICHER, M. A. "Intergranular". In: BABOIAN, R. (ed.). *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Filadélfia, ASTM, 1995, pp. 197-217.

TEODORO, C. A. & WOLYNEC, S. "Estudo da Cinética de Sensitização dos Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 304, 347 e 347L através da Técnica de Reativação Potenciocinética". In: *XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT*, Águas de São Pedro, São Paulo, 11-14 dez. 1994 (*Anais*). São Paulo, EPUSP, 1994, vol. 1, pp. 335-338.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Aço galvanizado, 135
Aço inoxidável, 77, 82, 83, 93, 145, 146,
149, 152, 153, 154, 155, 156, 157
Adsorção
 aniônica, 51, 52
 catiônica, 51, 52
 específica, 51, 98
 pseudocapacitor de, 131
Ágar-ágar, 75
Alumínio, ligas de. *Ver* Ligas de alumínio
Aquoíon, 30, 31, 52, 53
Área
 anódica, 16, 17, 79
 catódica, 16, 17
 delaminada, 136, 138
Arrhenius, equação de, 19, 20
Avogadro, número de, 19
Azul-da-prússia, 14

B

Bainha de solvatação primária, 21, 30
Bode, representações de. *Ver* Impedância
eletroquímica, representações de Bode
Boltzmann, constante de, 19
Butler-Volmer, equação de, 40, 96, 97

C

Camada
 de difusão, 53, 55
 de Gouy-Chapman, 21, 130
 fosfatizada, 137
Capilar de Luggin, 74, 75, 80, 111
Cinética de eletrodo, equação geral da, 40,
43
Circuito elétrico equivalente, 87, 88, 90,

Coefficiente
 de simetria, 39
 de transferência, 39, 49, 57
Complexantes, efeito dos, 30
Constante universal dos gases, 19
Contra eletrodo, 80
Corrente alternada, 103, 112, 115, 116,
117, 132
Corrodância, 101
Corrosão
 do aço, 78, 92
 em frestas, 150, 152
 em meios aquosos, 13
 em meios orgânicos, 13
 generalizada, 145
 inibidor de. *Ver* Inibidor de corrosão
 intergranular, 152, 153
 localizada, 140
 mecanismo de, 138
 monitoramento da. *Ver* Monitoramento
 da corrosão
 por correntes de fuga, 14
 por metais líquidos, 13
 por pite, 140, 141, 142, 146, 147, 149,
150, 151, 156
 quente, 13
 seletiva, 152, 153
 taxa de. *Ver* Taxa de corrosão
 velocidade de. *Ver* Velocidade de
 corrosão
Cromato, 76

D

Densidade de carga de ativação, 154
Densidade de corrente
 anódica, 46, 60
 catódica, 47, 60
 crítica, 66
 de corrosão, 60, 61, 64, 68, 79, 146

de troca, 31, 37, 42, 43, 44, 49, 50, 52, 68, 74
 elétrica, 19

limite anódica, 54, 55, 58, 61, 67, 68, 70, 97
 limite catódica, 54, 81
 passiva, 66

Deposição catódica, 39, 45, 53, 54, 55

Despolarização, 44

Difusão
 camada de. *Ver* Camada de difusão
 coeficiente de, 55

Dissolução
 anódica, 38, 45, 52, 54
 da película de óxido, 77
 de metal, 63

do ferro, 45, 47, 138
 redutiva, 78

Dupla camada
 capacitância da, 87, 115
 capacitor da, 130
 de Helmholtz, 21, 51
 elétrica, 21, 22, 24, 25, 33, 37, 38, 39, 42, 51, 52, 87, 90

E

Eletrodeposição, 23, 56

Eletrodo, 21

de calomelano saturado, 24

de cobre-sulfato de cobre, 24, 74, 75, 76

de prata-cloreto de prata, 24, 74, 75

de referência, 23, 24, 57, 73, 74, 80, 158

de referência padrão, 23

de referência secundário, 24

de trabalho, 74, 75, 80, 117

padrão de hidrogênio, 23, 24, 29

Eletrodo duplo direto, método de, 107

Eletrodo duplo, método do, 105

Energia
 de ativação, 18, 19, 32, 40, 52

de ativação anódica, 32, 40

de ativação de equilíbrio, 32, 40

de estabilização, 31, 32

livre eletroquímica, 18, 25, 32, 39, 40

livre química, 17, 18, 19, 25, 26, 27, 30, 31

térmica, 18

EPR, técnica, 153

Equação de Nernst, 27, 46, 50, 63, 64

Espectroscopia de impedância eletroquímica. *Ver* Impedância eletroquímica, espectroscopia de

Evans, 14

Extrapolação da reta de Tafel, método de, 97, 98, 102, 143, 146

F

Faraday
 constante de, 20
 lei de, 19, 61

Fenolftaleína, 14

Ferricianeto de potássio, 14

Ferrugem, 16, 17

Fosfatização, 137

Fresta, temperatura crítica de. *Ver* Temperatura crítica de fresta

Frestas, corrosão em. *Ver* Corrosão em frestas

G

Galvanostático
 método, 150
 método cíclico, 151, 152

Gouy-Chapman, camada de. *Ver* Camada de Gouy-Chapman

H

Helmholtz
 dupla camada de. *Ver* Dupla camada de Helmholtz
 plano externo de. *Ver* Plano de Helmholtz externo
 plano interno de. *Ver* Plano de Helmholtz interno

I

Impedância, 116
 de interface, 135, 137
 de Warburg, 133, 134, 135, 141

Faradaica, 128

Impedância AC
 método de, 115

Impedância eletroquímica
 espectroscopia de, 115
 método de, 115, 146

representação de Nyquist, 118, 124, 126, 127, 129, 133

representação linear, 119

representação monologarítmica, 121

representações de Bode, 122, 128, 141

Indutância, 125

Inibidor de corrosão, 76, 102

Intergranular, corrosão. *Ver* Corrosão intergranular

Íons complexos, 21, 30, 31, 32

Isoterma de van't Hoff, 26

L

Ligante, 21, 30, 52, 53, 54, 130

- Ligas de alumínio, 146
 anodizadas, 139
 corrosão por pite, 140
- Ligas de níquel, 146, 149
- Luggin, capilar de. *Ver* Capilar de Luggin
- ### M
- Mansfeld
 método gráfico de, 108
 método para computador, 109
- Monitoramento da corrosão, 102, 124, 140
- ### N
- Nernst, equação de. *Ver* Equação de Nernst
- Níquel, ligas de. *Ver* Ligas de níquel
- Número de transporte, 55
- Nyquist, representação de. *Ver* Impedância eletroquímica, representação de Nyquist
- ### O
- Oxidação, 13, 14, 15, 26, 37, 146
- ### P
- Par galvânico, 71, 157, 158, 160
- Passivação, 17, 66, 67, 77, 78, 81, 141, 153
- Película
 anodizada, 139
 de óxido, 14, 17, 78, 84
 passiva, 17, 78, 152
- Pilha de corrosão, 63
- Pintura, sistemas de, 135, 136, 137
- Pite
 potencial de. *Ver* Potencial de pite
 temperatura crítica de. *Ver* Temperatura crítica de pite
- Plano de Helmholtz
 externo, 21, 39, 40, 52, 130
 interno, 21, 34, 51
- Polares, moléculas, 20, 130
- Polarização, 31, 37, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 80, 88, 90, 103, 108, 157
 anódica, 37, 39, 52, 55, 155, 156
 catódica, 38, 51
 corrente de, 80
 curva anódica de, 42, 73, 87
 curva catódica de, 42, 73
 curva experimental anódica de, 83, 84, 86
 curvas de, 42, 43, 44, 52, 53, 60, 65, 66, 67, 69, 98, 99
 curvas experimentais de, 55, 73, 80, 81, 82, 90
 curvas potencioestáticas de, 86
- de ativação, 43, 93, 164
- de cristalização, 55, 56
- potenciodinâmica cíclica, 148
- resistência de, 87, 90, 95, 101, 102, 110, 112, 115, 146
- Polarização linear
 determinação das constantes de Tafel, 108
 erros devidos à aproximação linear, 103
 erros devidos ao desconhecimento das constantes de Tafel, 104
 método de, 101, 104, 107, 111, 145
 simplificações do método de, 105
- Ponte salina, 24, 74, 75
- Potencial
 de carga nula, 33, 34
 de corrosão, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 73, 74, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 90, 91, 101, 102, 111, 147, 150, 153, 155, 157, 158
 de eletrodo, 24, 25, 33, 42, 60, 61, 64, 65, 75, 79, 80, 150
 de eletrodo padrão, 26, 31, 76
 de equilíbrio, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 37, 42, 43, 44, 47, 48, 57, 59, 60, 62, 63, 64, 68, 69, 74, 75
 de passivação, 155
 de pite, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152
 de proteção, 152
 de quebra, 152
 de repassivação, 148, 149, 152
 em circuito aberto, 73
 misto, 60
 reversível, 25
 tubo-solo, 76
- Potenciocinética, técnica. *Ver* Potenciodinâmica, técnica
- Potenciocinético, método. *Ver* Potenciodinâmico, método
- Potenciodinâmica
 técnica, 147
 técnica cíclica, 148
- Potenciodinâmico, método, 83, 85, 86, 87, 90
- Potencioestática, técnica, 147, 149, 150
- Potencioestático, método, 83, 84, 86, 87, 90, 91
- Potenciostato, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 90, 91, 117, 122
- Proteção
 anódica, 76

catódica, 76, 158

Q

Queda, 64

Queda *IR*. *Ver* Queda ôhmica

Queda ôhmica, 59, 98, 102, 110, 111, 112
compensação de, 99, 146

R

Raspagem eletroquímica, método de, 150, 152

Reação

anódica, 15, 46, 59, 60, 62, 64

catódica, 15, 16, 47, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 76, 78, 110

de oxidação do ferro, 68

de redução, 15

de redução do hidrogênio, 29, 48, 58, 60, 63, 65, 68

de redução do oxigênio, 15, 29, 30, 58, 61, 63, 64, 65, 66, 68

eletroquímica, 14, 16, 17, 18, 19, 24, 25, 26, 27, 31, 37, 46, 88, 127

Reações por etapas, 44

Reativação potenciocinética

ensaio de ciclo duplo, 155

ensaio de ciclo simples, 153, 154

ensaio simplificado, 156

técnica eletroquímica de, 153

Região

anódica, 15

ativa, 67, 76, 77, 82, 153

catódica, 15

passiva, 67, 76, 77, 153

Repassivação, 150

potencial de. *Ver* Potencial de repassivação

temperatura crítica de. *Ver* Temperatura crítica de repassivação

Resistência

de polarização. *Ver* Polarização, resistência de

de reação, 88

de transferência de carga, 129, 146

do poro, 135

elétrica do eletrólito, 64, 87

faradaica, 88, 131, 132

Revestimento

capacitância do, 135

de conversão, 139

polimérico, 135

S

Sensitização, 152, 154, 156, 157

Série eletroquímica, 27, 28

Sobrepotencial, 37

Sobretensão, 37, 38, 39, 40, 42, 43, 45, 46, 47, 49, 51, 52, 53, 54, 56, 57

anódica, 38

catódica, 38

de ativação, 42, 52, 53

de concentração, 53, 55

de cristalização, 56

de resistência, 57

Stern-Geary

equação de, 101, 105, 129, 146

método de, 101

T

Tafel

declive anódico de, 41, 45

declive catódico de, 41, 45

declive de, 41, 43, 45, 49, 83, 95, 101, 104, 108, 112, 113, 115

equação de, 41, 42, 43, 45, 52, 79, 97

Taxa de corrosão, 61, 62, 65, 66, 67, 70,

77, 82, 86, 97, 98, 99, 100, 101, 102,

104, 105, 111, 124, 129, 130, 145, 146, 157, 160

Temperatura crítica

de fresta, 152, 153

de pite, 151

de repassivação, 152

Tempo de indução, 149, 150

Tendência à corrosão, 63, 64, 74

Tinta, 135

V

Velocidade

de corrosão, 61, 70, 102

de varrimento, 85, 86, 87, 90, 147, 154, 155

W

Wagner-Traud, equação de, 95, 96, 97, 98, 100

Walter, método para computador, 110

Warburg, impedância de. *Ver* Impedância de Warburg

SOBRE O AUTOR

STEPHAN WOLYNEC é engenheiro metalurgista, formado pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em 1960, com títulos de Ph.D. obtido em 1971 na Universidade de Sheffield, Inglaterra, e Livre-docente obtido em 1980 na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Atualmente é Professor Titular no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, onde ocupa também o cargo de vice-chefe de departamento. De 1963 a 1987 foi pesquisador no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT, ocupando cargos de chefe do Laboratório de Corrosão e Eletrodeposição, do qual foi fundador, de diretor da Divisão de Metalurgia e, finalmente, de diretor executivo. Possui mais de duzentos trabalhos publicados, tanto no país como no exterior, sendo a maioria na área de corrosão dos metais.