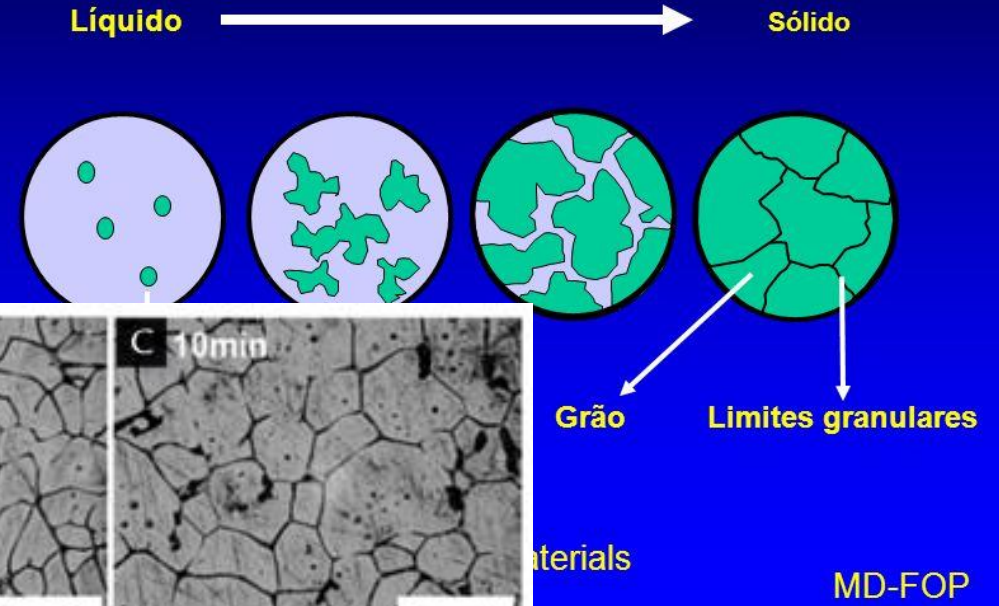


CORROSÃO CONCEITOS BÁSICOS

Solidificação de um metal a partir do estado fundido



Estágios de formação de grãos metálicos durante a solidificação de um metal fundido



Nos contornos de grão se concentram as impurezas. Eles são o ponto fraco da microestrutura dos metais.

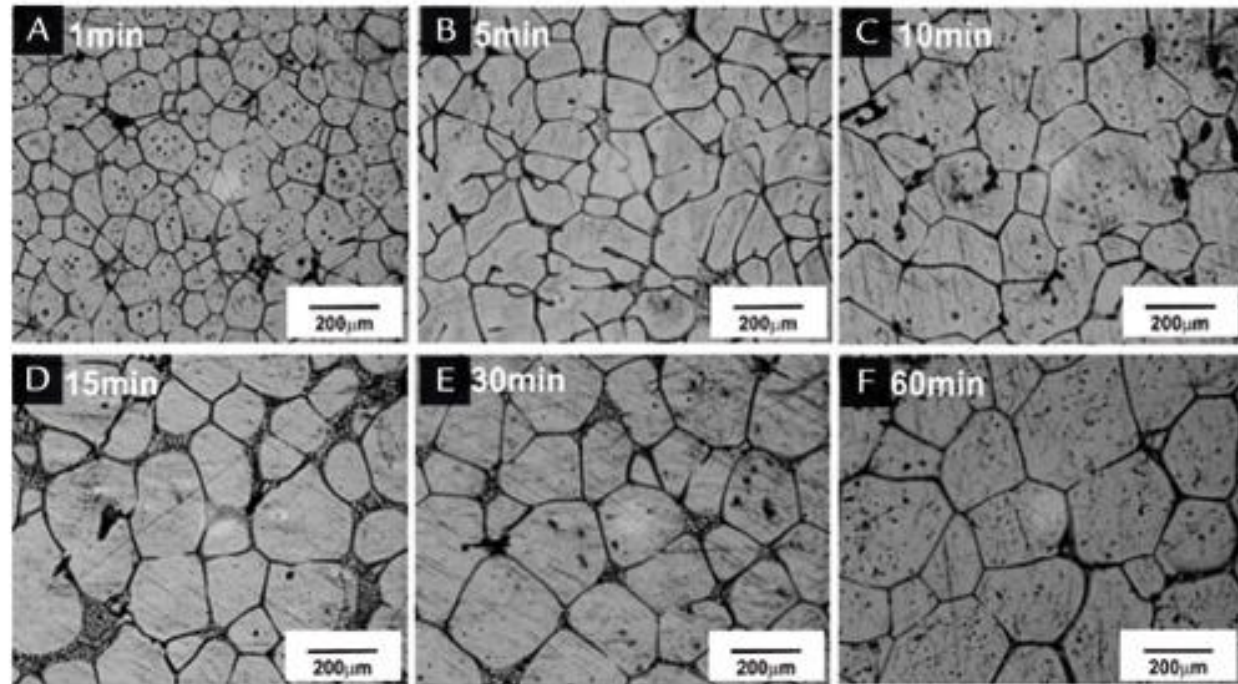


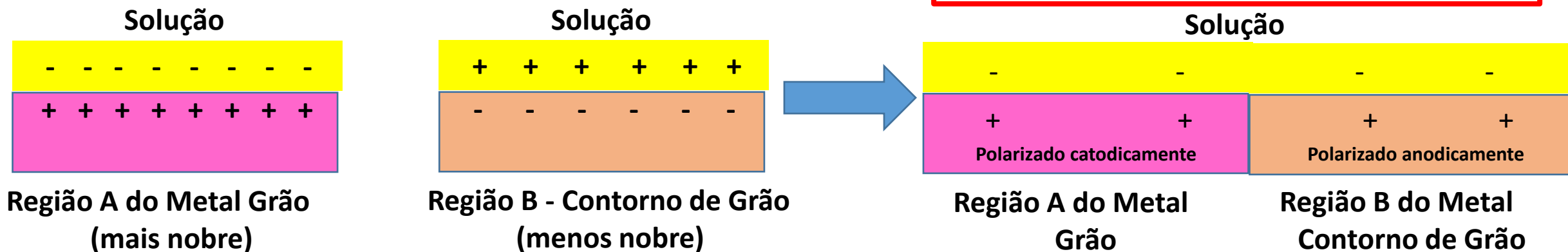
Figura 1
Microestruturas da liga de Al4Cu laminada a 25% e mantida por diferentes tempos de permanência no ESS, $T = 538^{\circ}\text{C}$, $f_s = 0,6$.

Por quê a corrosão ocorre?

- O metal (condutor eletrônico) interage eletricamente com a solução eletrolítica (condutor iônico) criando uma interface eletrificada na fronteira entre as duas fases;
- Estabelece-se uma diferença de potencial entre o metal e a solução;
- O valor do potencial que se estabelece na interface depende tanto da natureza do metal como do meio no qual este se encontra inserido;
- Regiões com diferentes características microestruturais em um mesmo material apresentam potenciais diferentes, porém estas se encontram curto-circuitadas na microestrutura do metal.

Situação **hipotética** - as duas regiões da microestrutura se encontram desconectadas (sem contato elétrico)

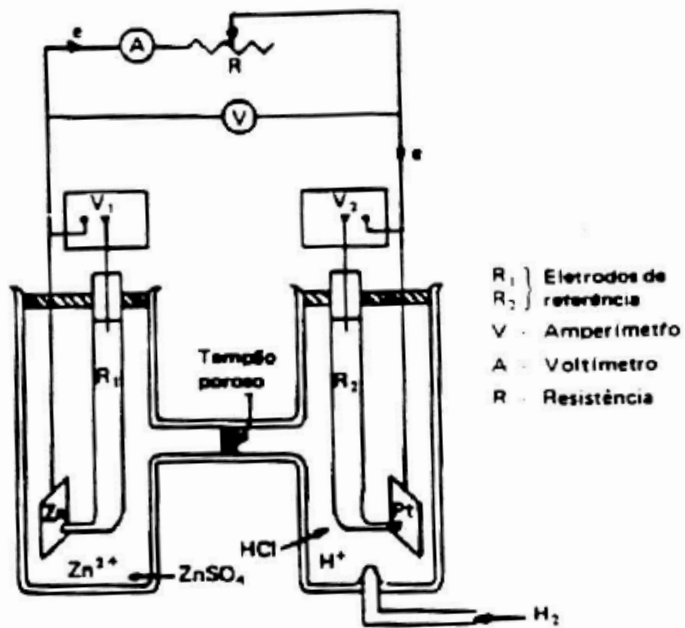
Na microestrutura do metal estas duas regiões se encontram **curtocircuitadas e o potencial delas é comum**



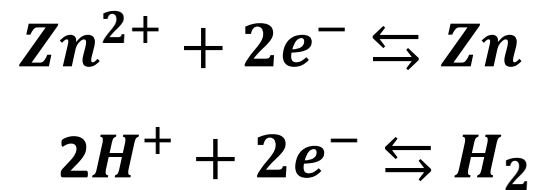
Quando cortocircuitadas as duas regiões passam a apresentar um potencial diferente daquele que exibiriam se estivessem isoladas – o valor do potencial é intermediário àquele apresentado por cada região isolada.

O valor deste potencial depende da composição e das características microestruturais de cada região, da cinética das reações, da natureza da solução e da relação de área entre as regiões com diferentes microestruturas.

Uma pilha hipotética

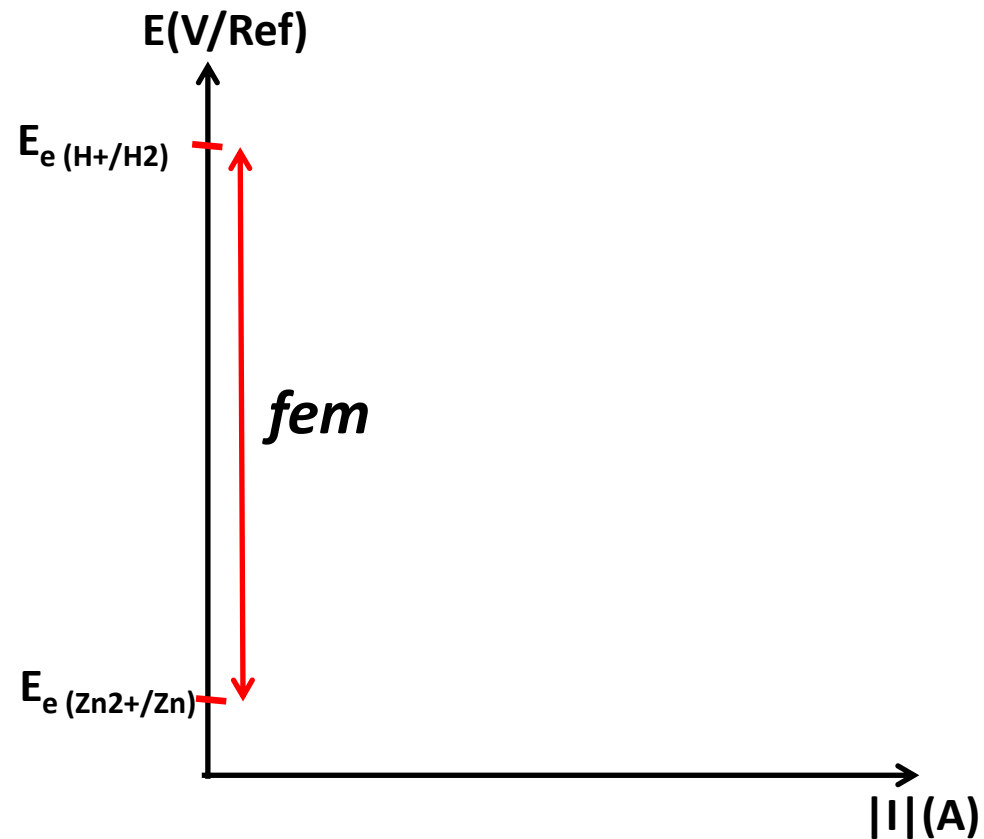


$t = 0$
Circuito aberto
 $R \rightarrow \infty$
Eletrodos em equilíbrio

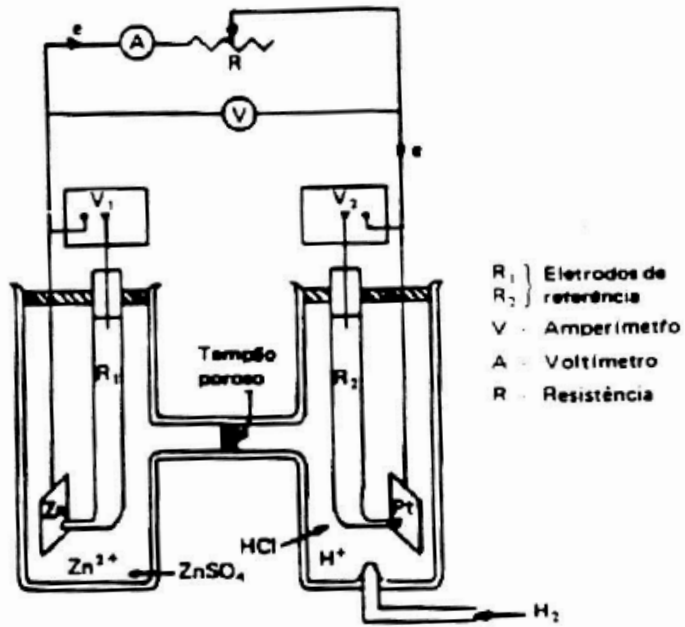


$$E^0 = -0,763\text{V}$$

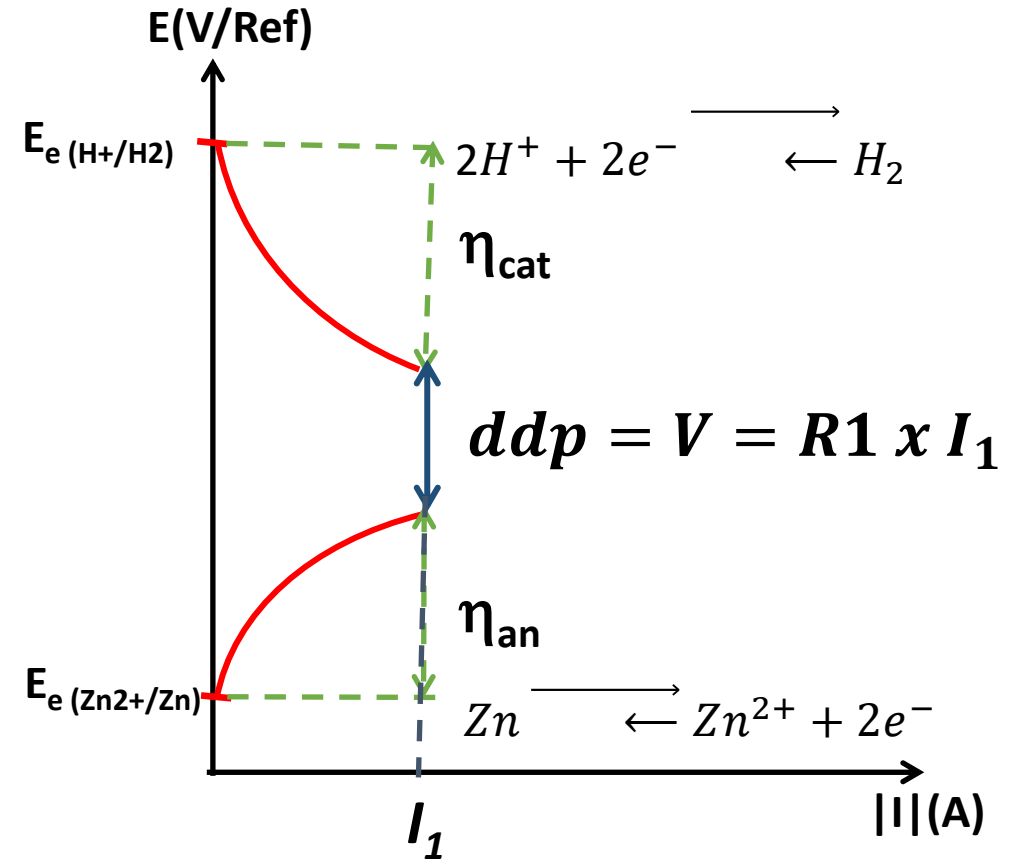
$$E^0 = -0,0\text{V}$$



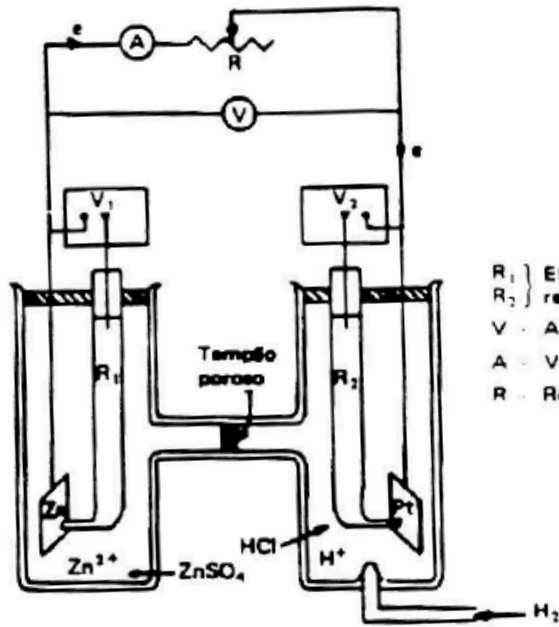
Uma pilha hipotética



$t > 0$
Circuito fechado
 $R = R1$
Eletrodos polarizados

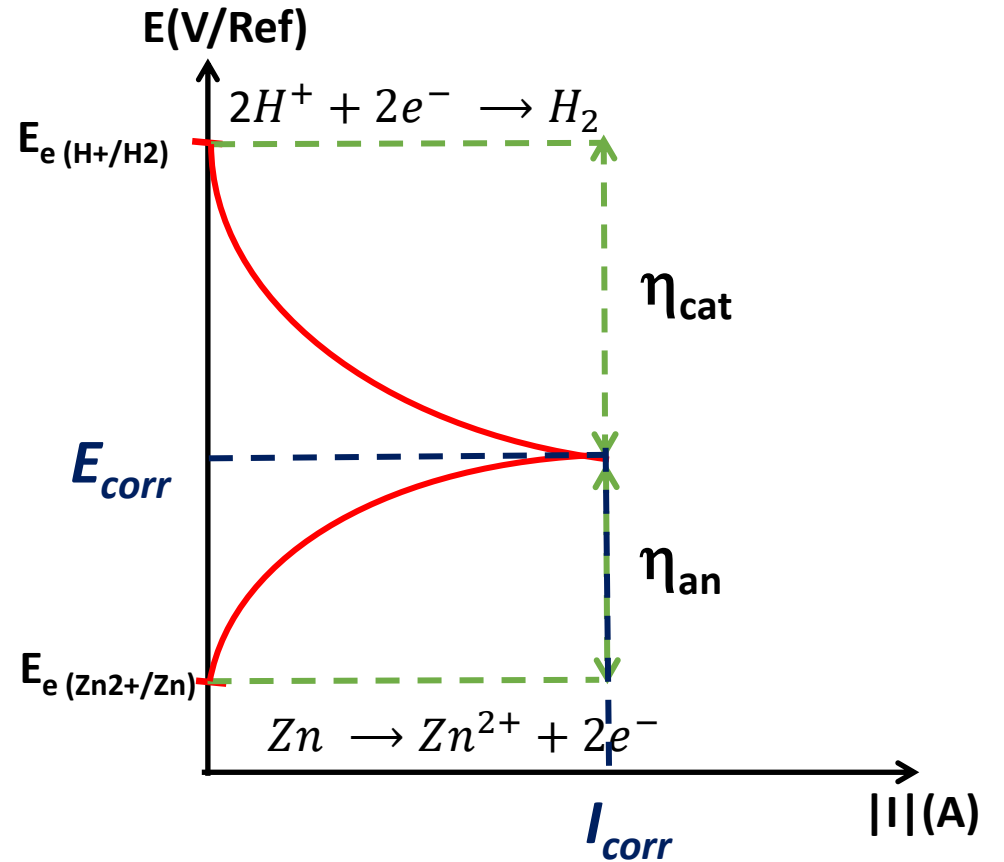


Uma pilha hipotética



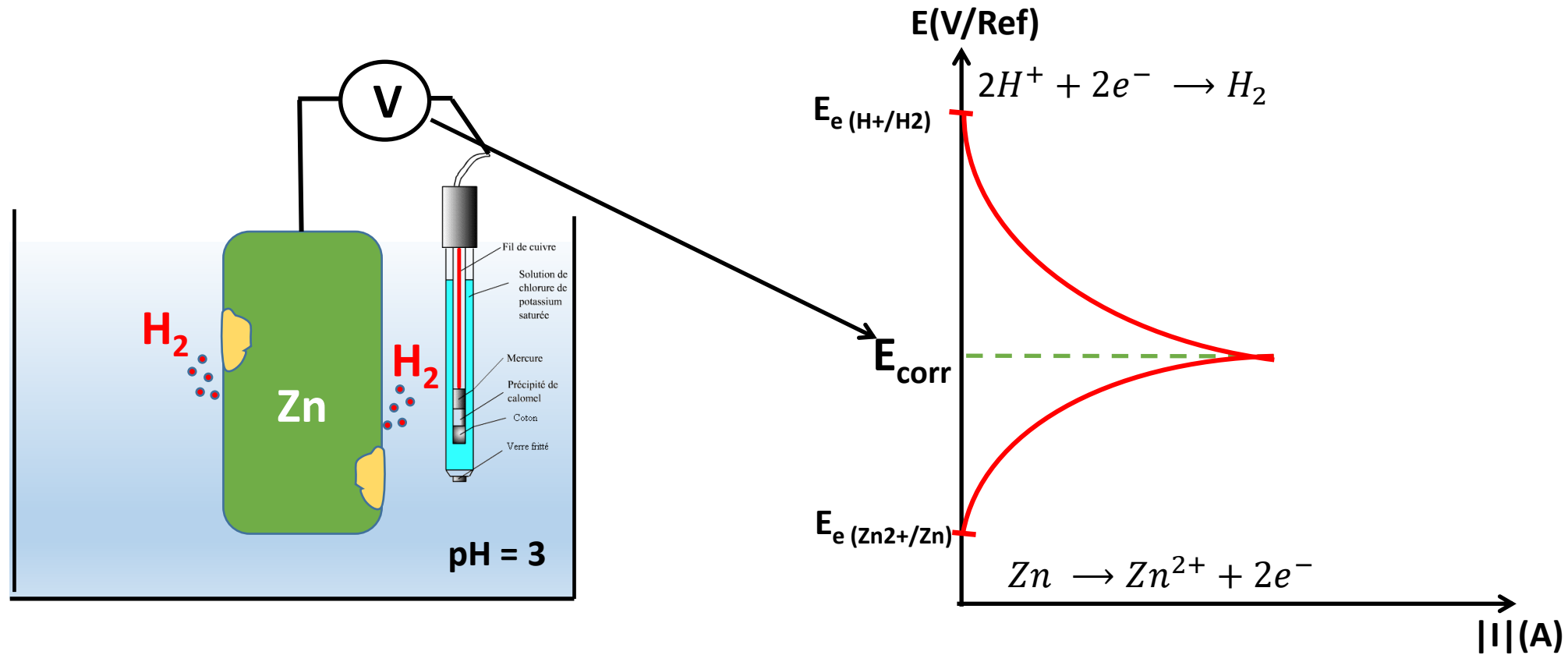
R_1 } Eletrodos de
 R_2 } referência
 V - Amperímetro
 A - Voltímetro
 R - Resistência

$t > 0$
Circuito fechado
 $R \rightarrow 0$
Eletrodos curto circuitados

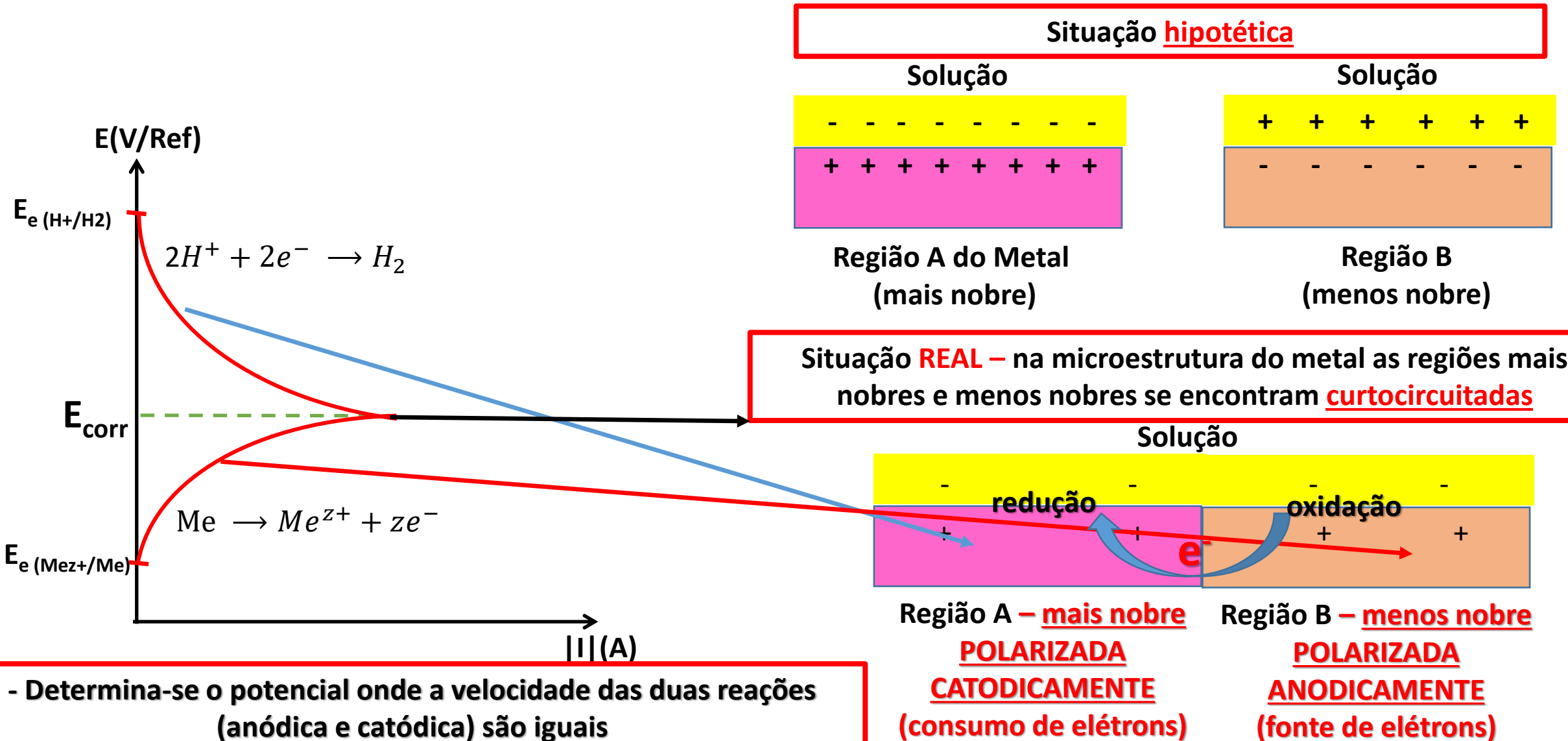


$V_{Zn} = V_{Pt}$
 $R = 0$
 $\Delta V \cong 0$ (depende da resistência do eletrólito)
 $I_{Zn} = I_H = I_{corr}$

Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)



Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (E_{corr})



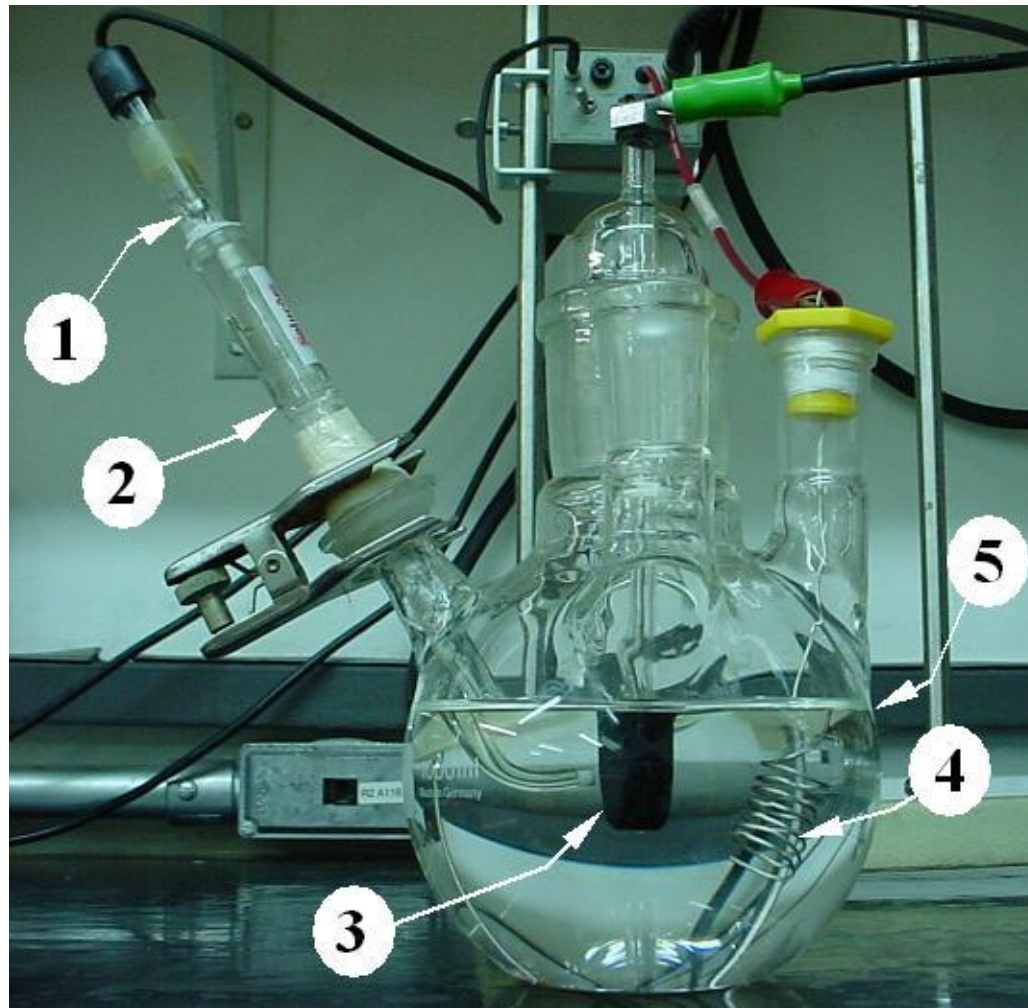
Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)

Eletrodo de Ag/AgCl

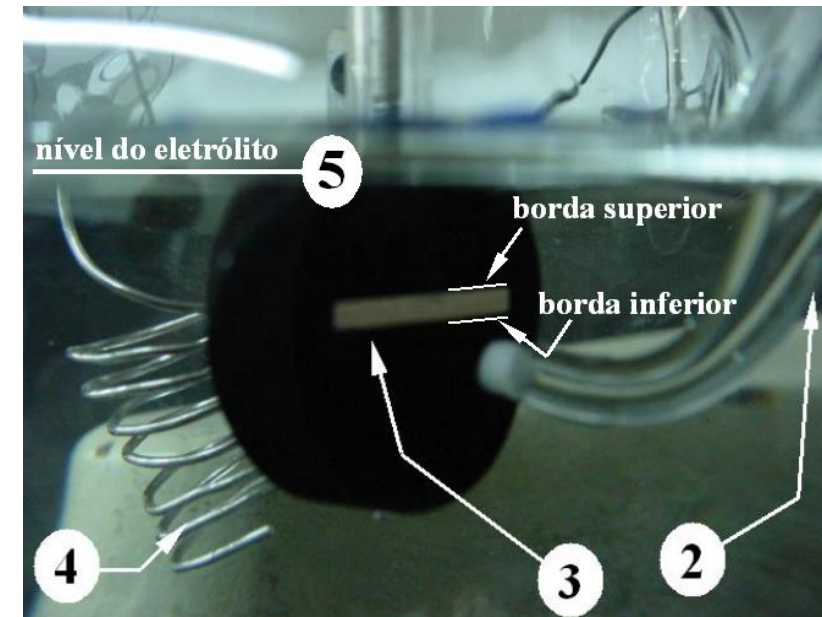


Eletrodo de Calomelano

Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)



1. Eletrodo de Referência (ECS)
2. Capilar de Luggin
3. Eletrodo de Trabalho – corpo-de-prova
4. Contra-eletrodo (Pt)
5. Nível do Eletrólito



Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)



*Fotos: Gentileza Eng. Rodrigo César Nascimento Liberto;
Relatório Final FAPESP, processo 04/13072-0; 30/05/2007.*

Eletrodos de Referência e seus Potenciais

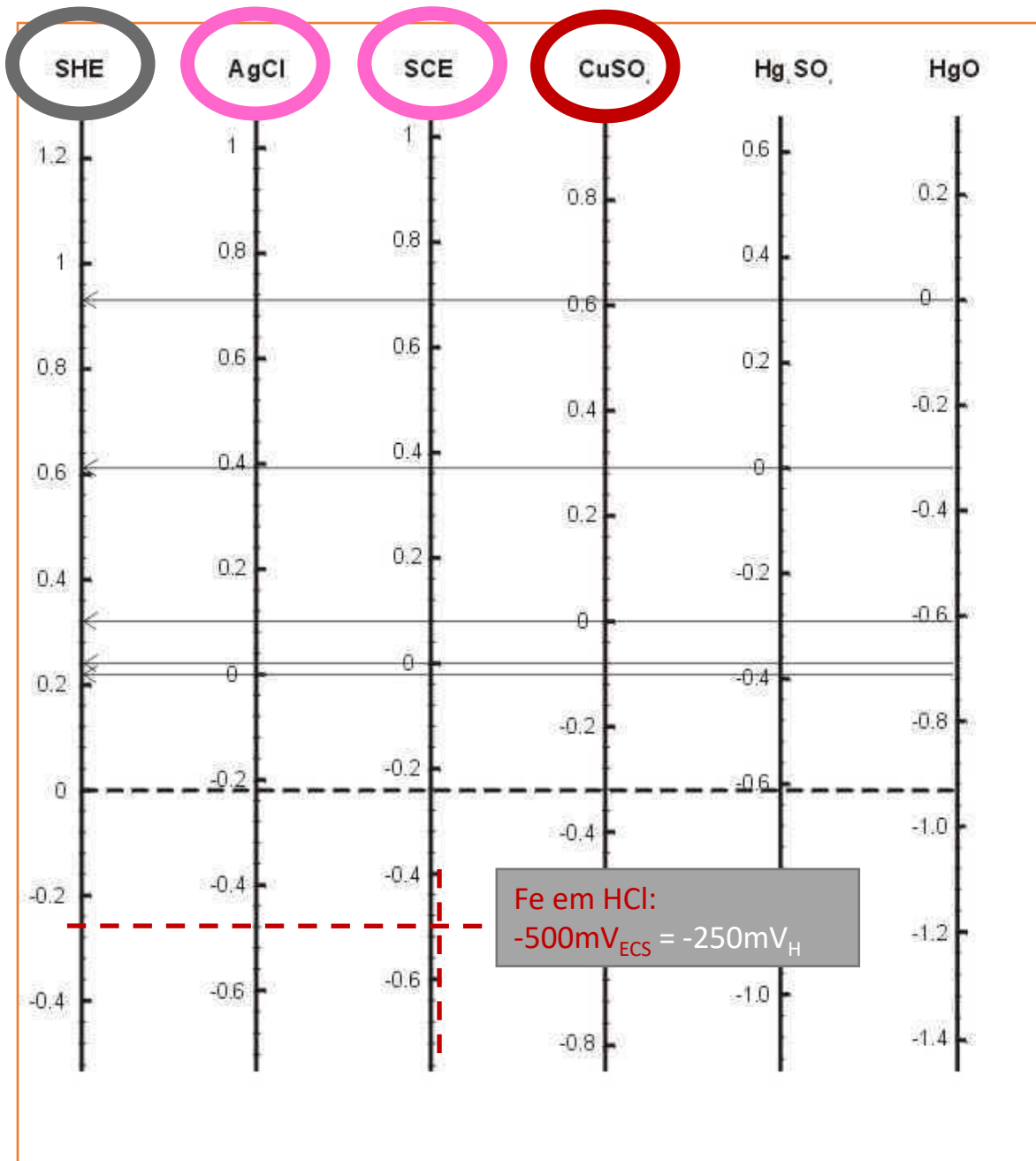
(WEST, John M. *Basic corrosion and oxidation*. New York : John Wiley & Sons, 2. ed., 1986, p.97.)

Eletrodo	V, EHS a 25°C
Hg, Hg ₂ Cl _{2(s)} /Cl ⁻ (aq, sat. KCl)	+0,25 (+0,241*)
Cu/Cu ⁺² (aq, sat. CuSO ₄)	+0,32 (+0,318*)
Ag, AgCl _(s) /Cl ⁻ (aq, 1mol/kg KCl)	+0,29
Ag, AgCl _(s) /Cl ⁻ (aq, água do mar)	+0,25

$$E_H = E_{ECS} + 0,25$$

* Valor da tabela de conversão:

<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Potential.asp>



$$E_H = E_{\text{ECS}} + 0,25$$

Conversão de E medidos por diferentes Eletrodos de Referência

Gráfico de conversão:
<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Pot-scales.asp>

Conversion Between Reference Electrodes

Here is a simple graphical aid to convert voltages between the most common reference electrode scales.

Reference Electrode Potentials

Conversão de E
medidos por
diferentes Eletrodos
de Referência

Tabela de conversão:
<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Potential.asp>

Name	Nernst Equation (V vs. SHE)	Potential (V vs. SHE)	T coefficient (mV °C ⁻¹)
Hydrogen (SHE)	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.00	..
Silver chloride	$E^0 - 0.059 \log a \text{ chloride}$	0.2224	-0.6
	0.1 M KCl	0.2881	..
	1.0 M KCl	0.235	..
	saturated (KCl)	0.199	..
	seawater	~-0.250	..
Calomel	$E^0 - 0.059 \log a \text{ chloride}$	0.268	..
	0.1 M KCl	0.3337	-0.06
	1.0 M KCl	0.280	-0.24
(SCE)	saturated (KCl)	0.241	-0.65
Mercurous sulfate	$E^0 - 0.0295 \log a \text{ sulfate}$	0.6151	..
Mercuric	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.926	..
Copper sulfate	$E^0 + 0.0295 \log a \text{ copper}$	0.340	..
	saturated	0.318	..

A visual chart was produced to convert the voltages read with various reference electrodes.

Potencial de Corrosão ou de Circuito Aberto

- Potencial no qual a velocidade de oxidação do metal (reação anódica) é praticamente igual à velocidade de redução (reação catódica) de uma espécie do meio.
- No potencial de corrosão – a corrente líquida na interface é zero.
- Diferentemente do potencial de equilíbrio, **no potencial de corrosão tem reação líquida no eletrodo pois a natureza das reações de oxidação e de redução são diferentes.**

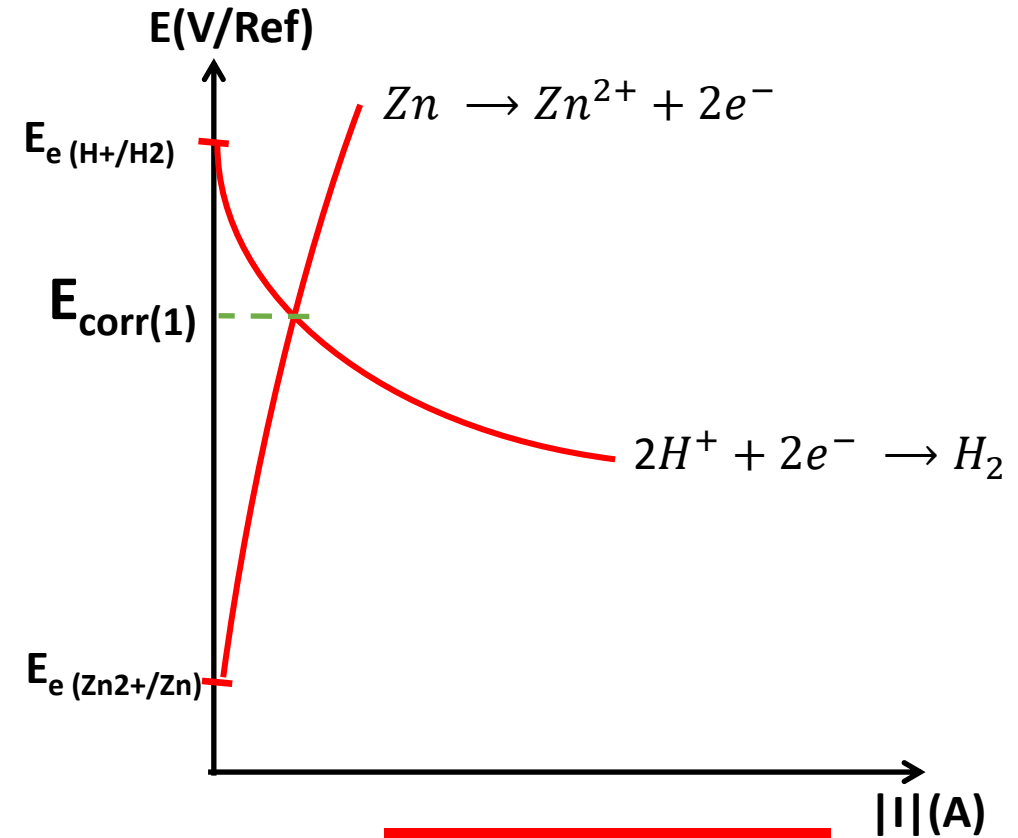
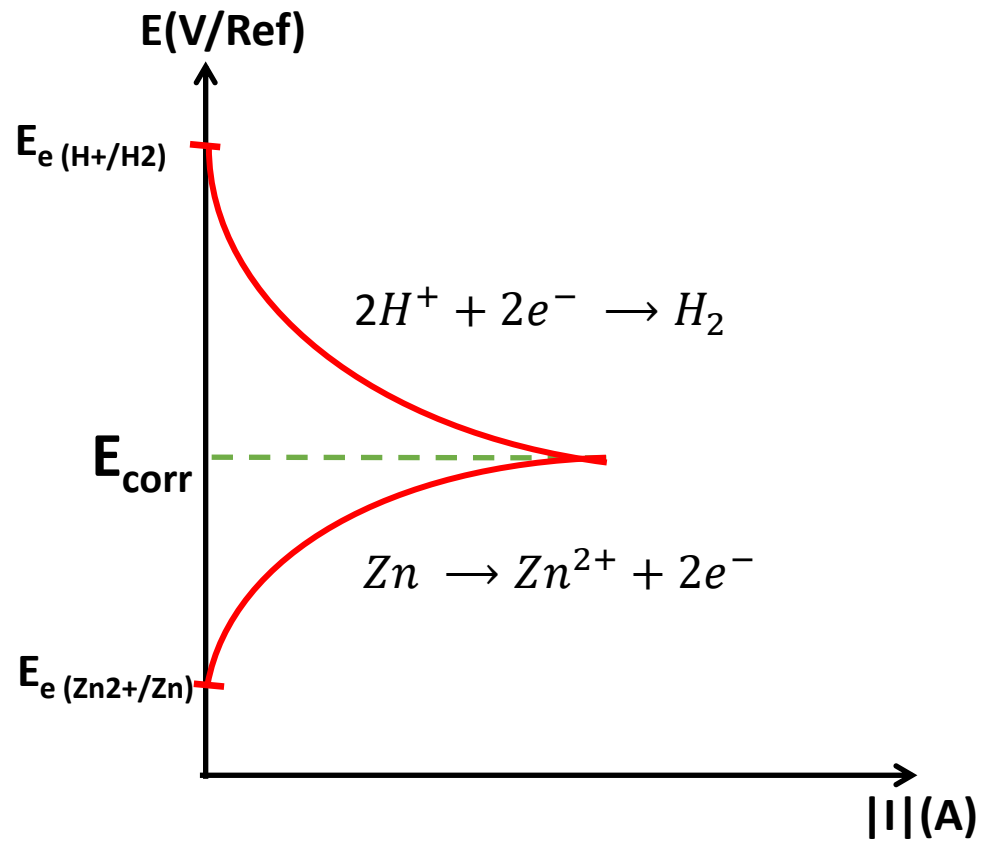
IMPORTANTE – O potencial de corrosão tem sempre um **VALOR INTERMEDIÁRIO** entre o potencial de equilíbrio do metal (espécie que se corrói) e o potencial de equilíbrio do oxidante que se encontra no meio. **O METAL ESTÁ POLARIZADO ANODICAMENTE!**
O valor do potencial assumido pelo metal depende da cinética das reações anódica e catódica.

Corrente de Corrosão

- Corrente de curto-circuitamento, onde os processos anódicos e catódicos na superfície do metal ocorrem com a mesma intensidade: $I_{\text{corr}} = I_{\text{an}} = |I_{\text{cat}}|$. **Geralmente expressa como densidade de corrente (A/cm^2).**
- Corresponde à velocidade de oxidação do metal.
- Pode ser determinada a partir do levantamento de curvas de polarização, por medida de perda de massa e por determinação da quantidade de íons em solução.

Potencial de Corrosão e Polarização das Reações Anódica (INFLUÊNCIA DA CINÉTICA DA REAÇÃO)

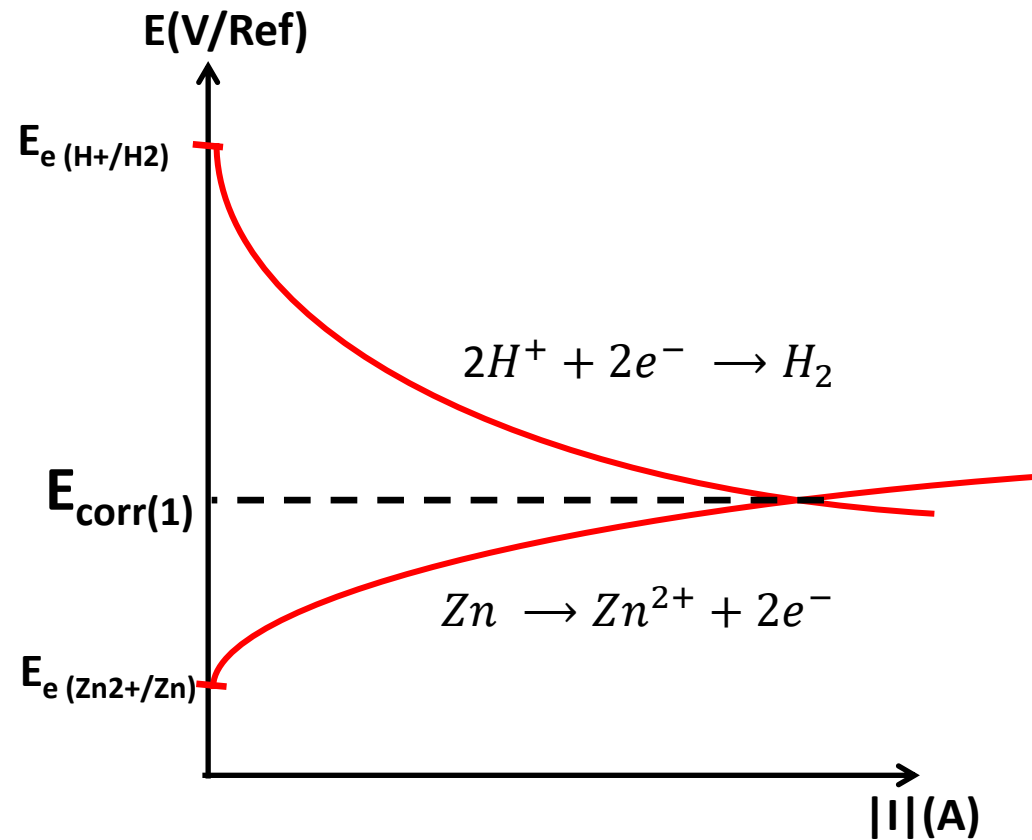
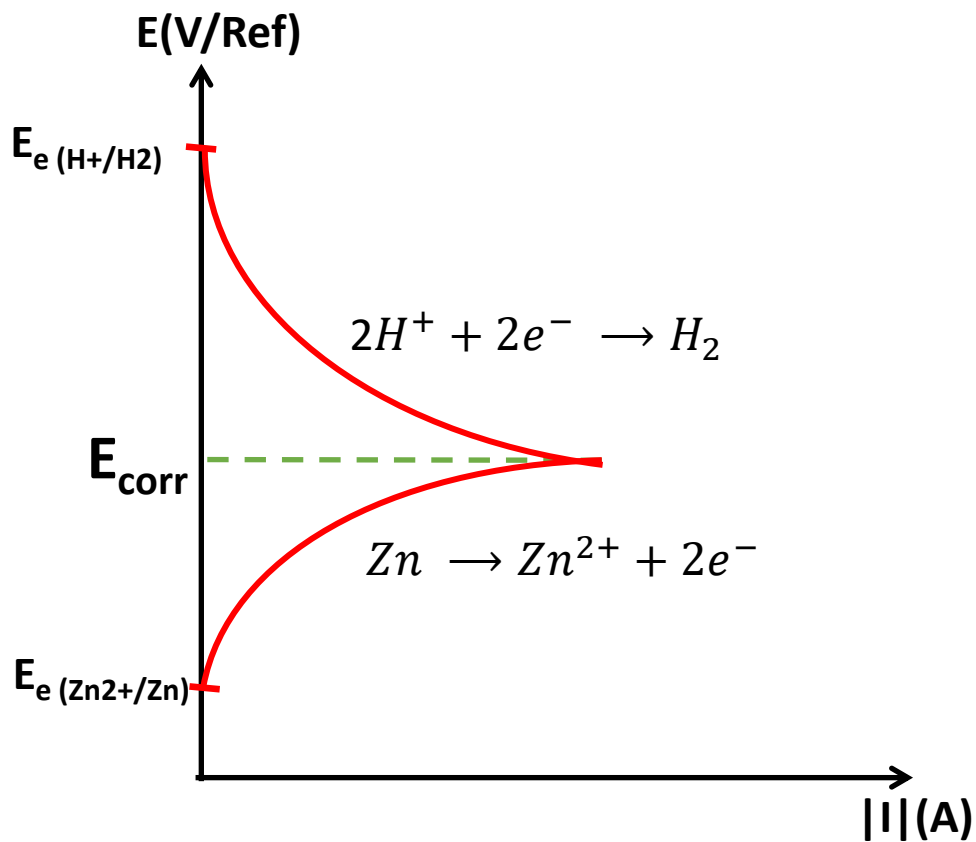
Reação anódica polarizada - (cinética lenta)



$$E_{corr(1)} > E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} < i_{corr}$$

Potencial de Corrosão e Polarização das Reações Anódica (INFLUÊNCIA DA CINÉTICA DA REAÇÃO)

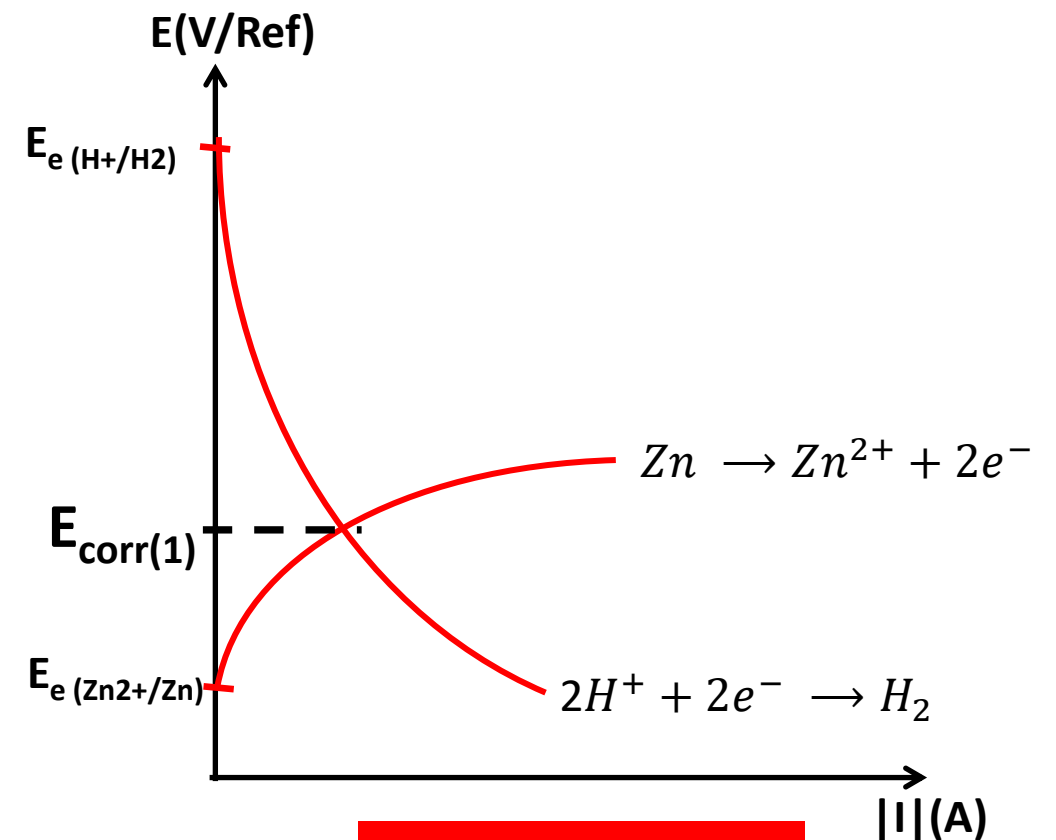
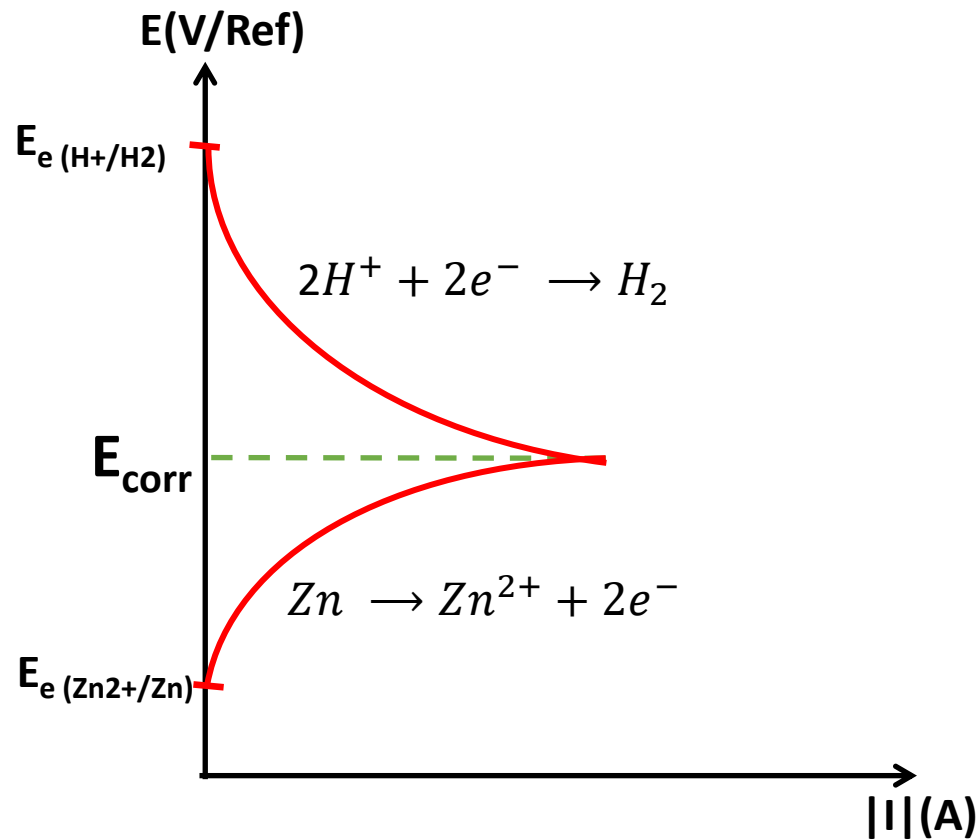
Reação anódica despolarizada - (cinética rápida)



$$E_{corr(1)} < E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} > i_{corr}$$

Potencial de Corrosão e Polarização das Reações Catódica (INFLUÊNCIA DA CINÉTICA DA REAÇÃO)

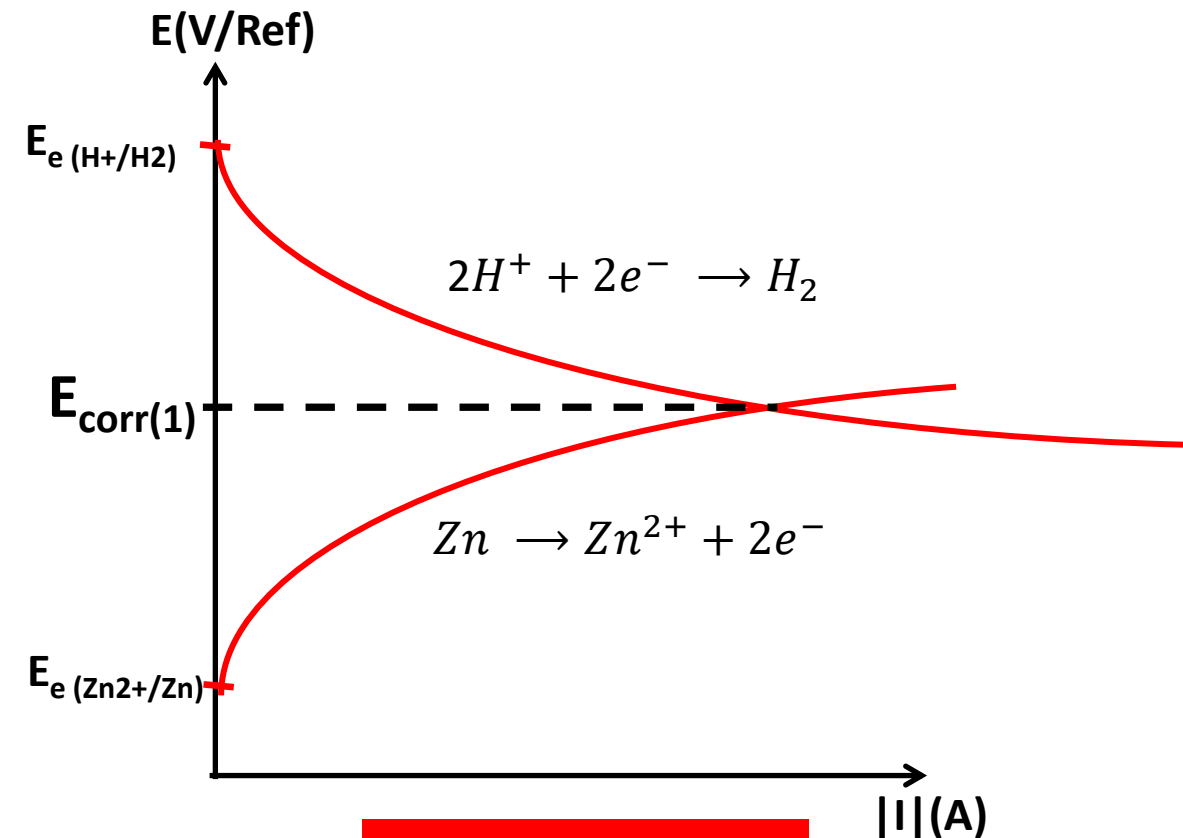
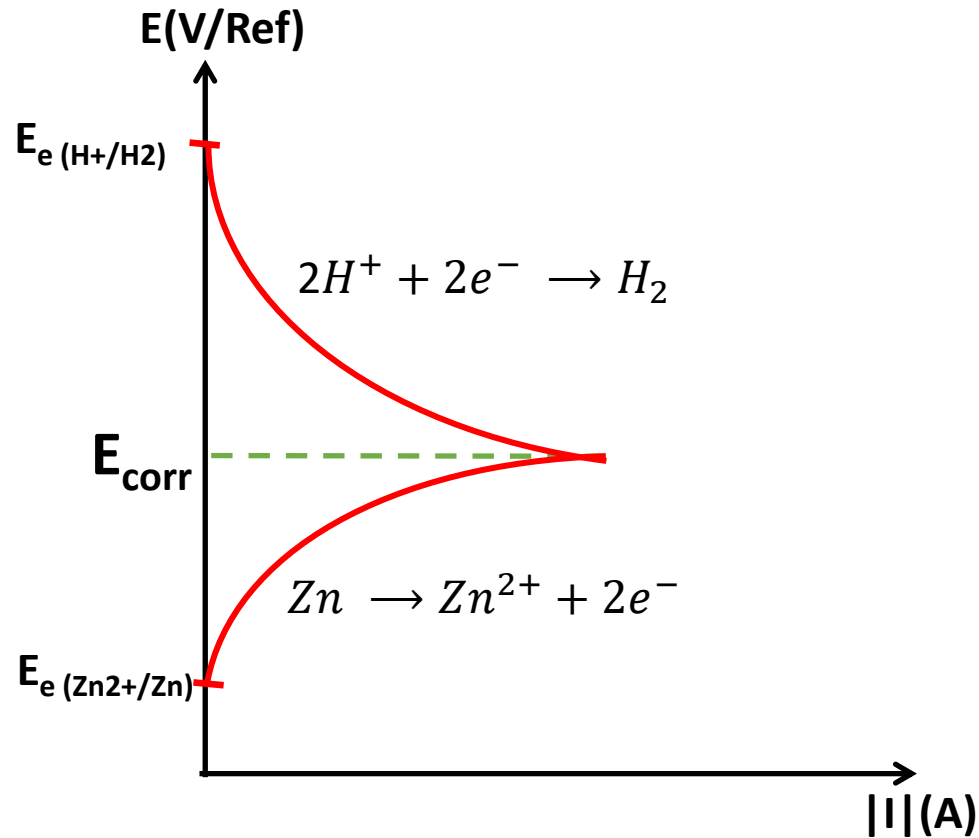
Reação catódica polarizada - (cinética lenta)



$$E_{corr(1)} < E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} < i_{corr}$$

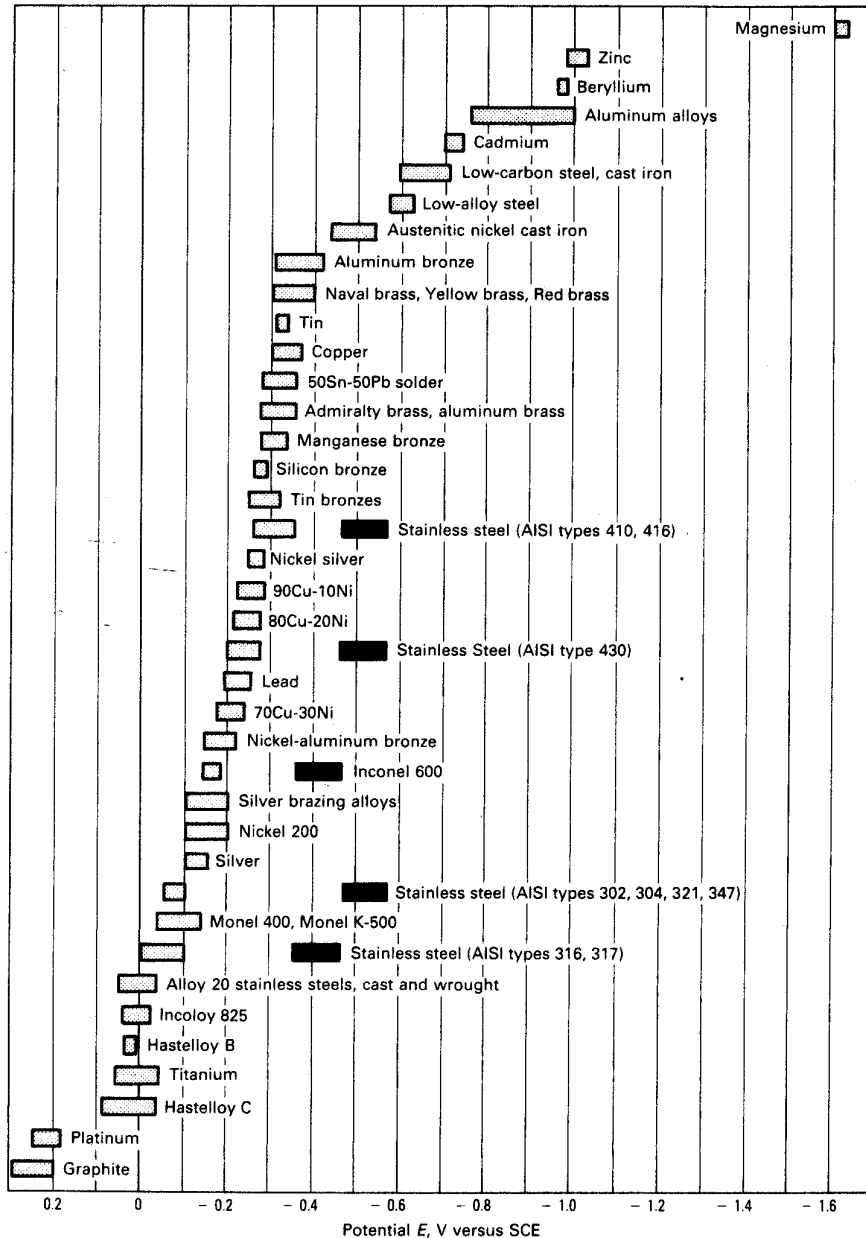
Potencial de Corrosão e Polarização das Reações Catódica (INFLUÊNCIA DA CINÉTICA DA REAÇÃO)

Reação catódica despolarizada - (cinética rápida)



$$E_{corr(1)} > E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} > i_{corr}$$

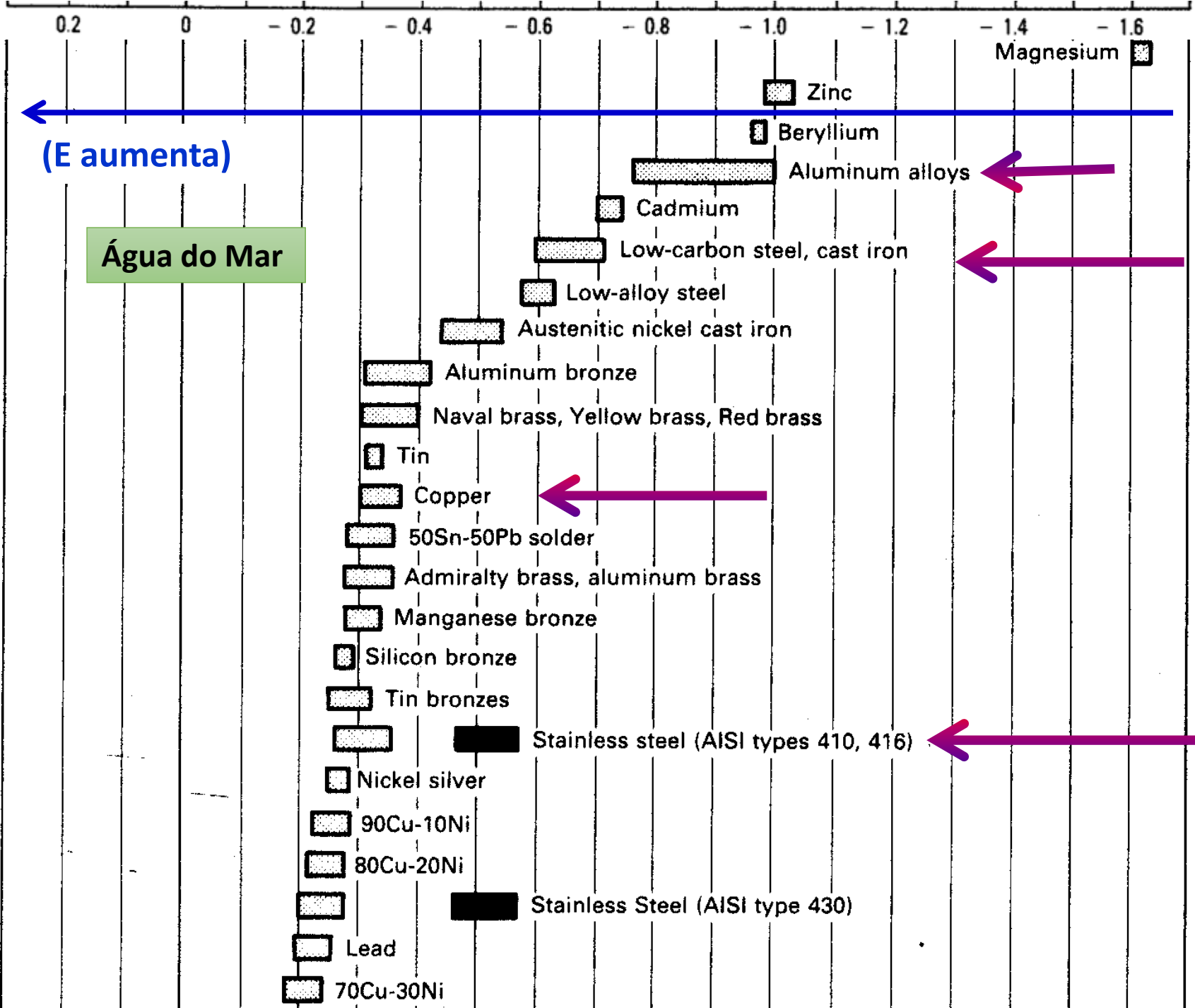
Potencial de Corrosão



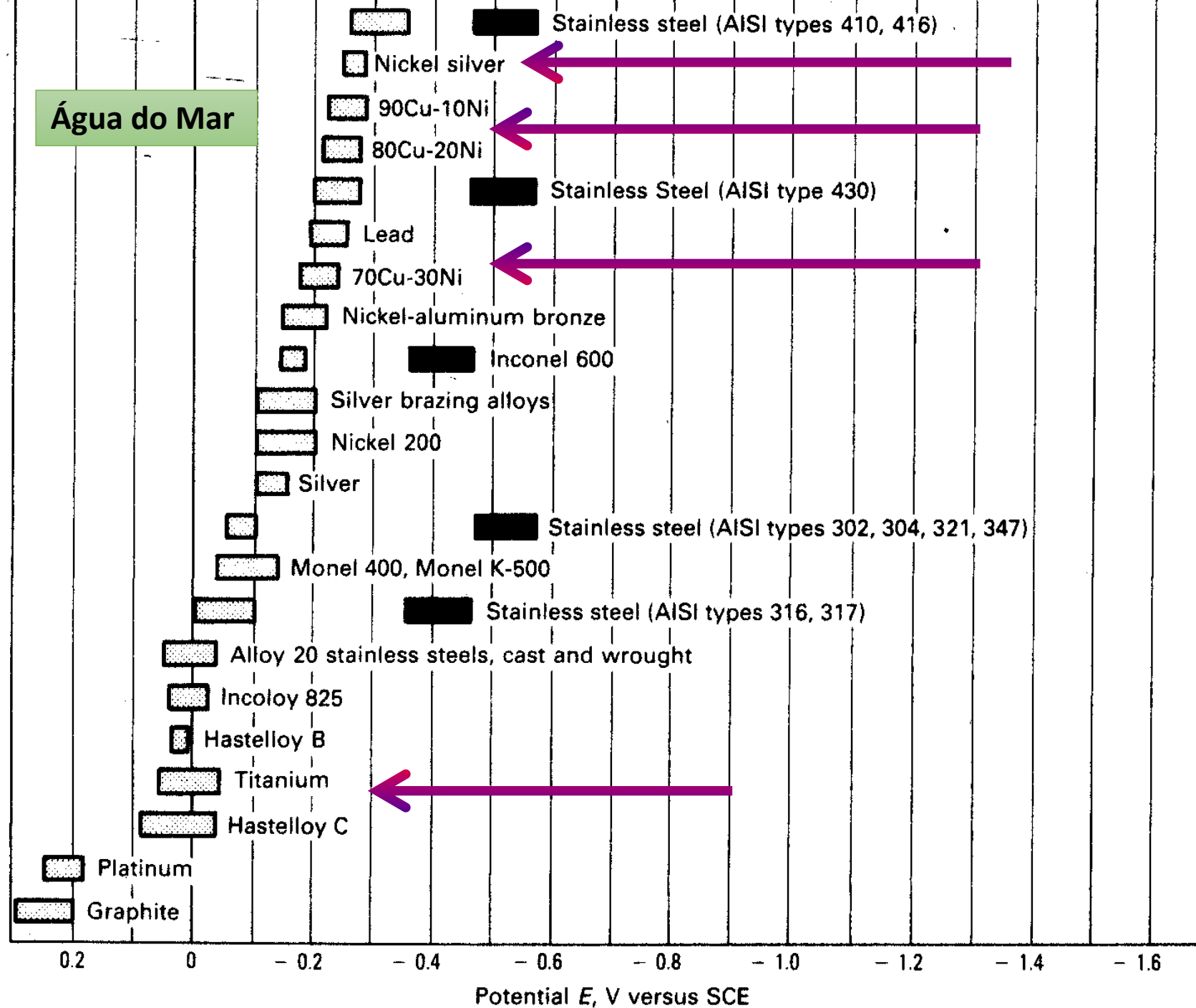
Série Galvânica (nobreza prática) de metais e ligas em água do mar.

Potenciais para a **água do mar em movimento**; aqueles indicados com um retângulo **cheio** foram obtidos em **baixa velocidade** ou com **pouca aeração**: os valores deslocaram-se para posições mais ativas, próximas de $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

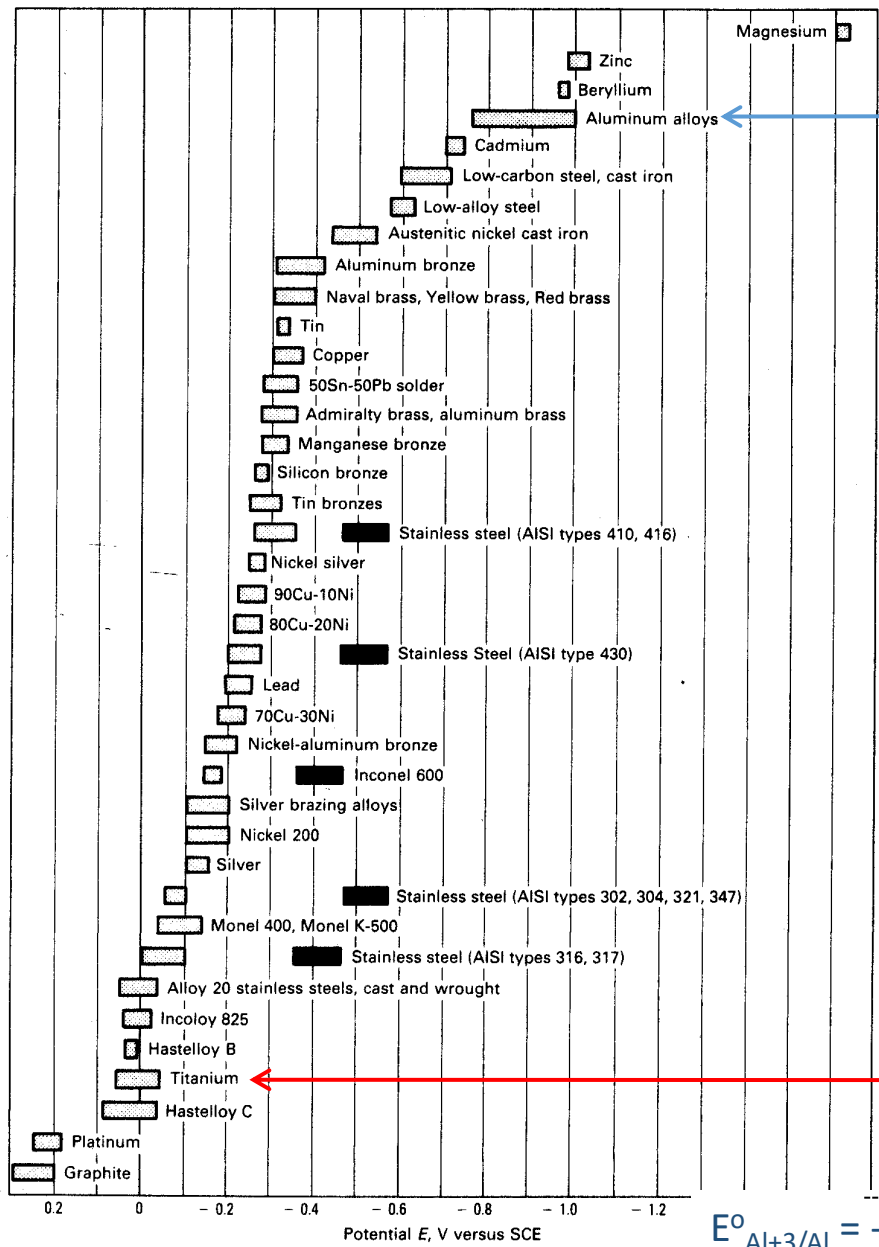
Referência 7 do Metals Handbook - Ninth Edition - Volume 13 (1987): Corrosion – ASM International Metals Park, Ohio, p.420.



Água do Mar



Comparação entre Série Eletroquímica e Série Galvânica de metais e ligas em água do mar.



Referência 7 do Metals Handbook - Ninth Edition - Volume 13 (1987): Corrosion - ASM International Metals Park, Ohio, p.420.

$E^{\circ}_{Al+3/Al} = -1,67 V_H = -1,92V_{ECS}$

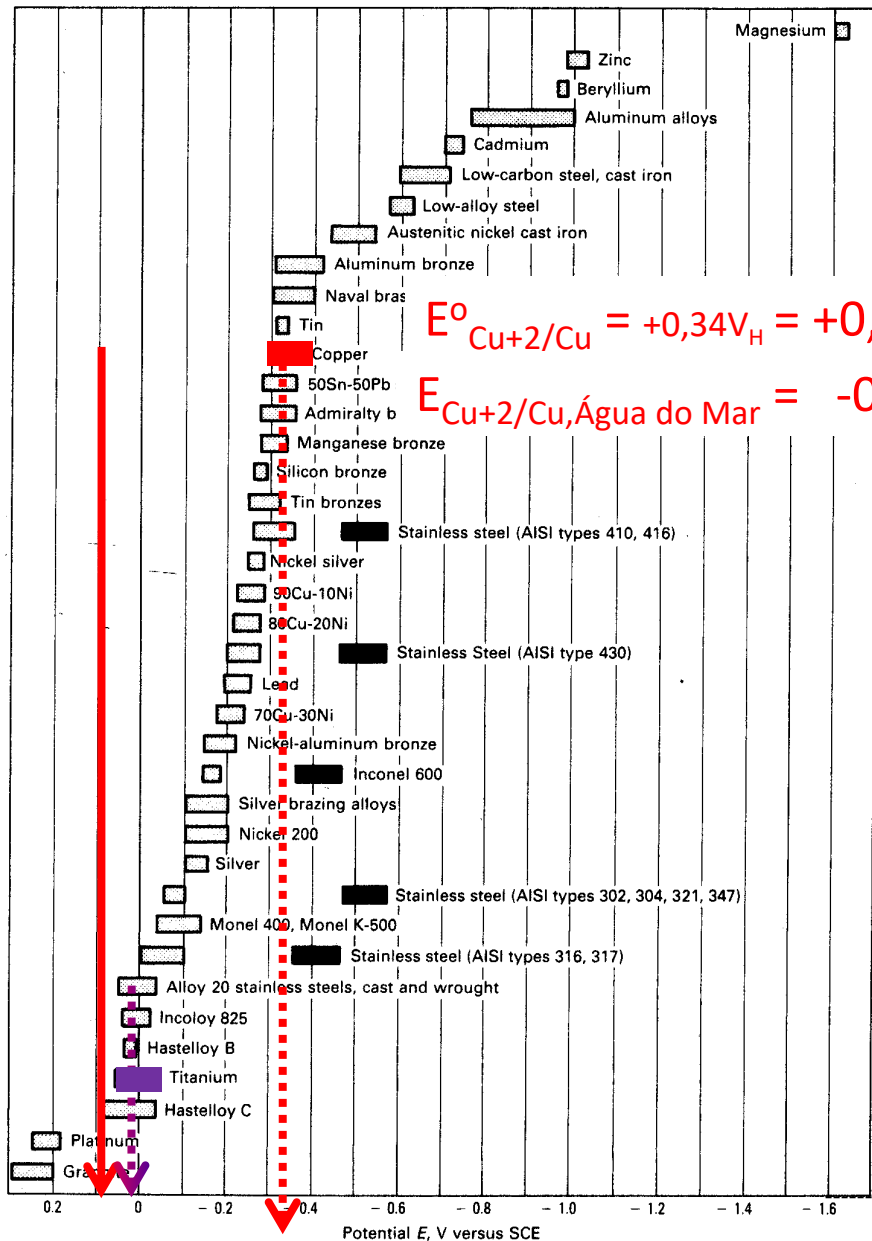
$E^{\circ}_{Ti+2/Ti} = -1,63 V_H = -1,88V_{ECS}$

PMT 2507-C

Alonso-Falleiros

Série Eletroquímica

Comparação entre Série Eletroquímica e Série Galvânica de metais e ligas em água do mar.



$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34V_H = +0,09V_{\text{ECS}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{Água do Mar}} = -0,35V_{\text{ECS}}$$

Observar a inversão:
 na condição padrão, o Cu é mais nobre do que o Ti;
 em água do mar, o Ti_{passivado} é mais nobre do que o Cu.

$$E^{\circ}_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = -1,63V_H = -1,88V_{\text{ECS}}$$

$$E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}, \text{Água do Mar}} = +0,05V_{\text{ECS}}$$

Exercícios Complementares

Exercícios:

O estudo dos processos de corrosão e proteção contra corrosão de metais se inicia com a *Termodinâmica Eletroquímica e Cinética Eletroquímica*. Esses tópicos foram abordados nas aulas anteriores e serão agora aplicados para o entendimento dos processos de corrosão e proteção de metais. Propõe-se as seguintes questões com o objetivo de recordar, de forma direcionada, os principais conceitos da *Termodinâmica e Cinética Eletroquímica*.

1. Discuta: o que é potencial de eletrodo?
2. Quais as condições para o potencial de eletrodo padrão?
3. Qual é a expressão utilizada para o cálculo do potencial de eletrodo de equilíbrio?
4. Em corrosão, as principais reações catódicas são as de hidrogênio e oxigênio. Liste essas reações de eletrodo. Escreva a Equação de Nernst em cada caso.

Verificação da possibilidade de ocorrência da Corrosão

- Sob o ponto de vista termodinâmico – reação espontânea ($\Delta G < 0$);
- Pode ocorrer a corrosão se no meio em que o metal está imerso tiver uma espécie com potencial de redução superior ao do metal (espécie oxidante) - fem da pilha > 0



$$E_e = +0,34 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = 0,163 \text{ V}$$

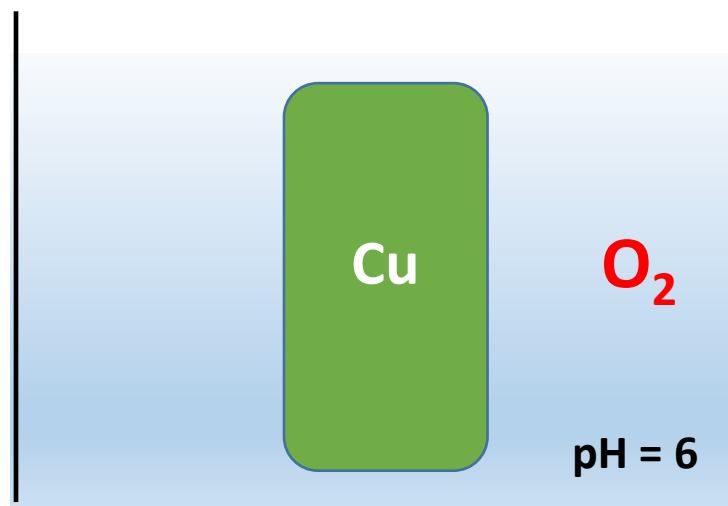
$$E_{e(\text{H}^+/\text{H}_2)} = -0,059 \text{ pH} = -0,354 \text{ V}$$

$$fem = -0,354 - 0,163 = -0,517 < 0$$



~~Corrosão~~

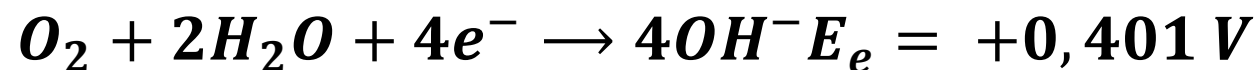
Verificação da possibilidade de ocorrência da Corrosão



PODE corroer



$$E_e = +0,34 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = 0,163 V$$



$$E_e = +0,401 + \frac{8,314 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{0,2}{[10^{-8}]^4} = 0,864 V$$

$$fem = +0,864 - 0,163 = +0,701 V > 0$$

Para que a corrosão possa ocorrer é necessário que exista no meio uma espécie com potencial de equilíbrio superior ao potencial de equilíbrio do metal

Determinação da Velocidade de Corrosão

Vcorr por Ensaio de perda de massa

Tubulação de Aço (Fe), $\Delta m = 600$ g, $\Delta t = 1$ mês (**2592000 s**), $\rho_{Fe} = 7,87$ g/cm³,
 Área exposta = 1 m² (**10⁴ cm²**)

$$v_{corr} \left(\frac{g}{cm^2 s} \right) = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} = \frac{600}{10^4 \times 2,592 \times 10^6} = 2,315 \times 10^{-8} \quad e = \frac{v_{corr}}{\rho} \quad \text{unidades coerentes}$$

Determinação de i_{corr} (Lei de Faraday)

$$1F \text{ ----- } 1Eq - g \left(\frac{Mmol}{nox} \right)$$

$$Q = I \times \Delta t \text{ ----- } \Delta m \quad \rightarrow \quad \frac{I \times \Delta t}{A \times \Delta t} = i_{corr} \text{ ----- } \frac{\Delta m}{A \Delta t} = v_{corr}$$

$$i_{corr} (A/cm^2) = v_{corr} \frac{F}{Eq - g}$$

$$i_{corr} (A/cm^2) = v_{corr} \frac{F}{Eq - g} = 2,315 \times 10^{-8} \left(\frac{g}{cm^2 s} \right) \frac{96500 (A \cdot s/mol)}{56/2 (g/mol)} = 7,98 \times 10^{-5} A/cm^2$$

Determinação Analítica de i_{corr}

- A densidade de corrente de corrosão não pode ser medida diretamente! **Por quê?**

Podemos determinar a corrente de corrosão graficamente ou por equações que representem a cinética do eletrodo

Eq. de Butler-Volmer



$$i = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)} \right\}$$

$$\eta_{an.} > 30 \text{ mV}$$

$$i_{an.} = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta_{an.}}{RT}\right)} \right\}$$

$$\eta_{cat.} < -30 \text{ mV}$$

$$i_{cat.} = i_o \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}\right)} \right\}$$

Eq. de Tafel

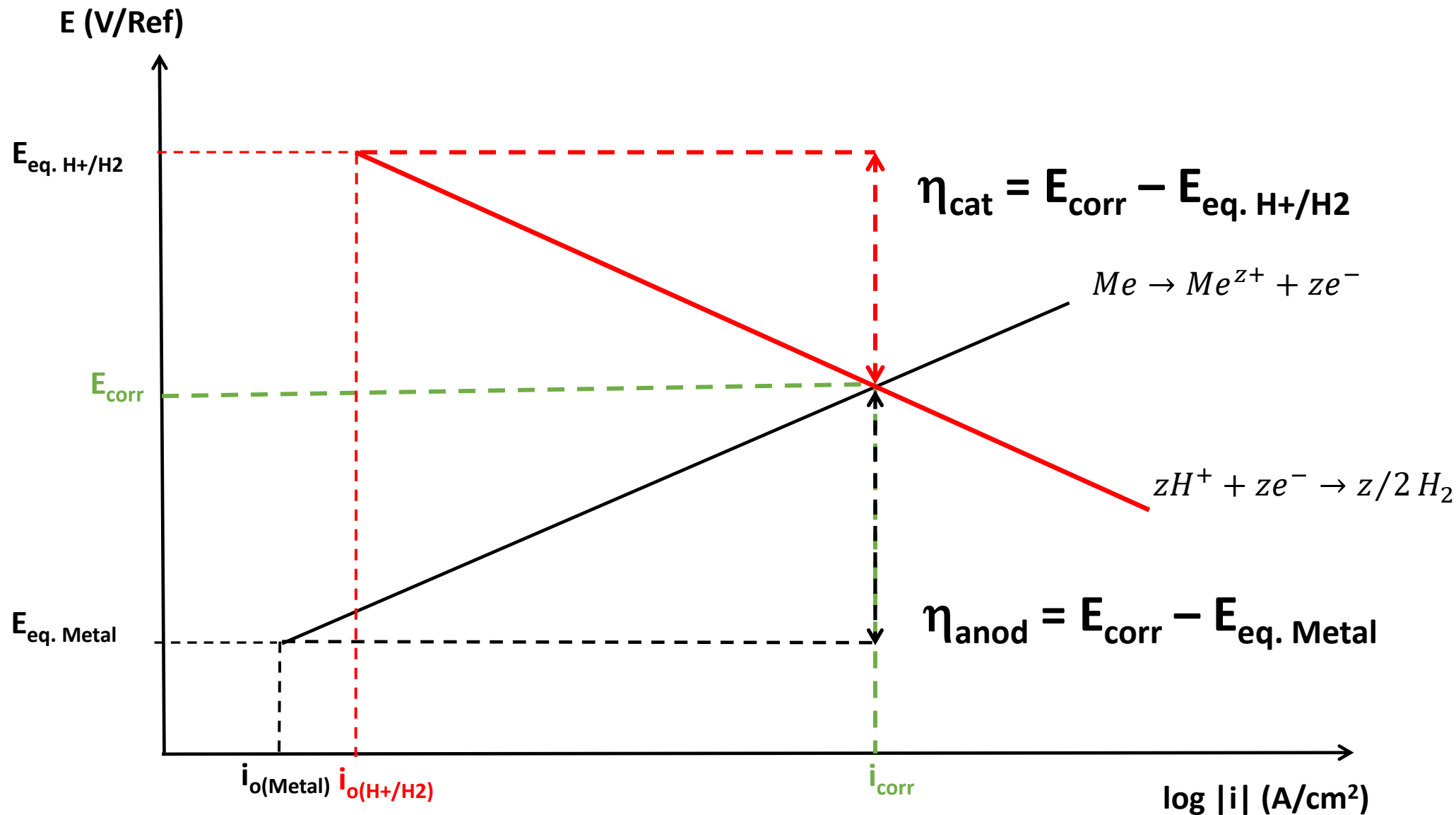
$$\eta_{\text{cat}} < -30 \text{ mV} \quad i_{\text{cat.}} = i_o \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta z F \eta_{\text{cat.}}}{RT}\right)} \right\} \quad \eta_{\text{cat}} = b_c \log \frac{|i|}{i_o} \quad b_c = -2,303 \frac{RT}{\beta z F} < 0$$
$$\eta_{\text{an}} > 30 \text{ mV} \quad i_{\text{an.}} = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta) z F \eta_{\text{an.}}}{RT}\right)} \right\} \quad \eta_{\text{an}} = b_a \log \frac{i}{i_o} \quad b_a = 2,303 \frac{RT}{(1-\beta) z F} > 0$$

Como na corrosão a natureza das reações catódica e anódica são diferentes

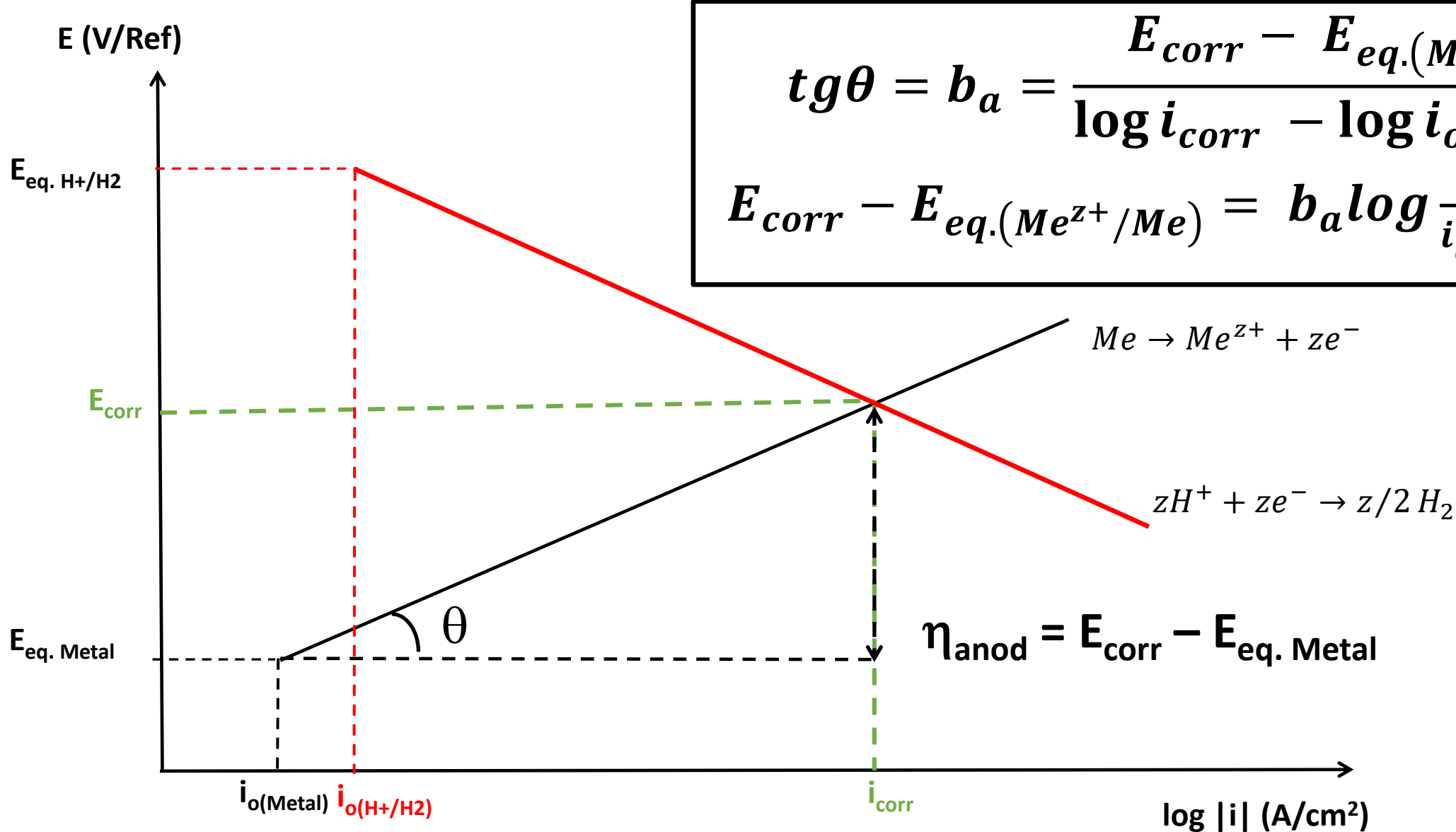
A equação para a sobretensão catódica (η_{cat}) representa a cinética da reação de redução (espécie oxidante que se encontra meio).

A equação para a sobretensão anódica (η_{an}) representa a cinética da reação de oxidação (corrosão do metal).

Representação gráfica da Eq. de Tafel



Representação gráfica da Eq. de Tafel

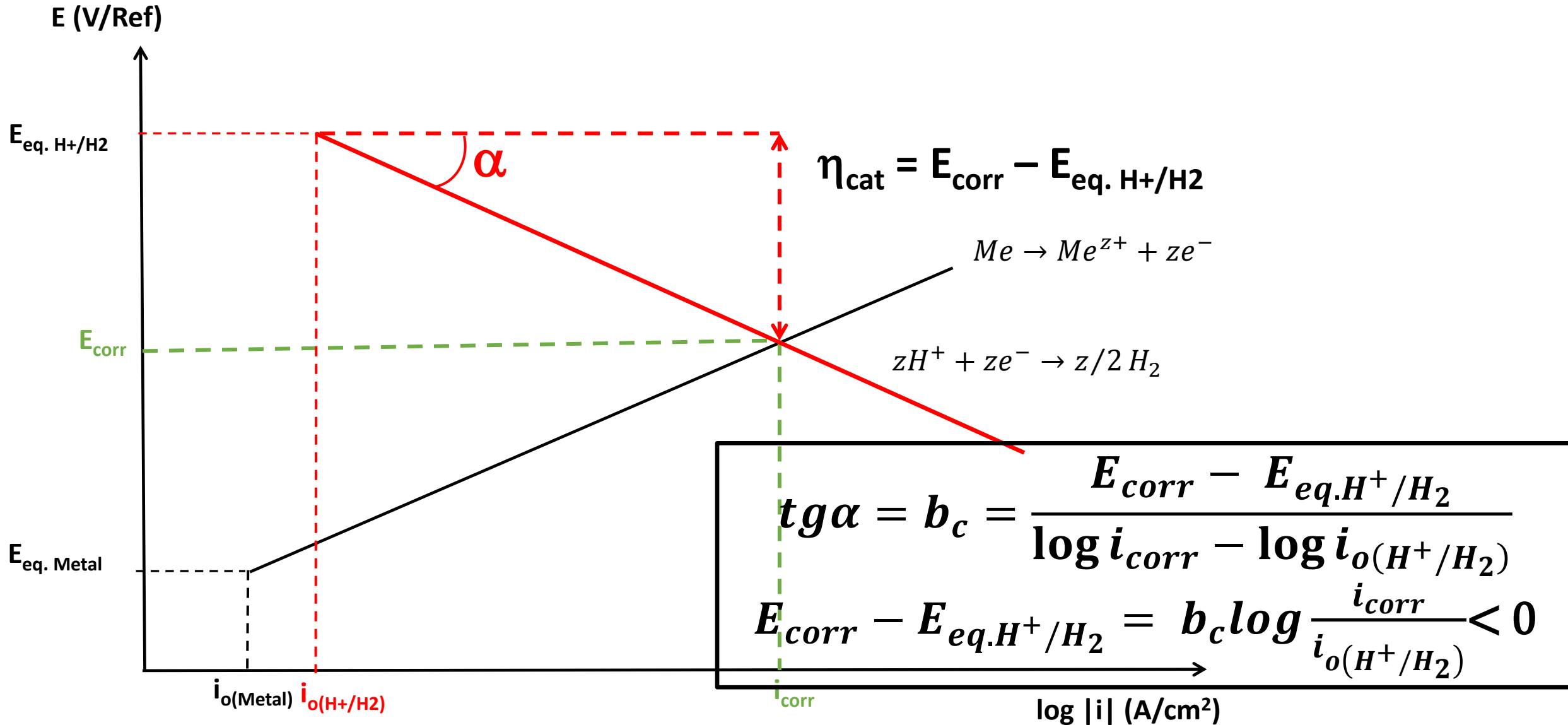


$$tg\theta = b_a = \frac{E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)}}{\log i_{corr} - \log i_{o(Me^{z+}/Me)}}$$

$$E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)} = b_a \log \frac{i_{corr}}{i_{o(Me^{z+}/Me)}} > 0$$

$$\eta_{anod} = E_{corr} - E_{eq. Metal}$$

Representação gráfica da Eq. de Tafel



Temos um sistema de duas equações e duas incógnitas

$$E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)} = b_a \log \frac{i_{corr}}{i_{o(Me^{z+}/Me)}}$$

$$E_{corr} - E_{eq.H^+/H_2} = b_c \log \frac{i_{corr}}{i_{o(H^+/H_2)}}$$

Tome NOTA

$$E_{eq.(Me^{z+}/Me)} < E_{corr} < E_{eq. Oxidante}$$

$$i_{corr} > i_{o(Me^{z+}/Me)}$$

$$i_{corr} > i_{o(Oxidante)}$$

$$E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)} = \eta_{anod} > 0 \quad b_a > 0$$

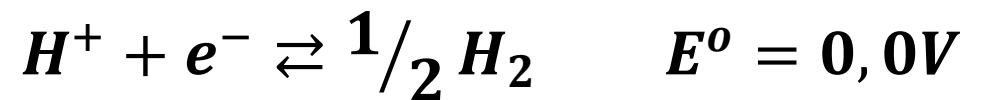
$$E_{corr} - E_{eq. Oxidante} = \eta_{cat} < 0 \quad b_c < 0$$

(Geralmente fornecido em módulo)

Exercício

Uma tubulação de aço encontra-se em contato com uma solução ácida ($\text{pH} = 3$) de FeSO_4 0,05 M, desaerada (sem oxigênio). Determine a velocidade de corrosão e a corrente de corrosão para a tubulação no meio em questão. Considere a temperatura como sendo igual a 25°C . Sabendo que a tubulação está sofrendo corrosão generalizada transforme a corrente de corrosão em perda de espessura (cm/ano).

Dados: 1 Faraday = 96500 C = 96500 A.s



$$i_{o(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = 10^{-5} \left(\text{A}/\text{cm}^2 \right)$$

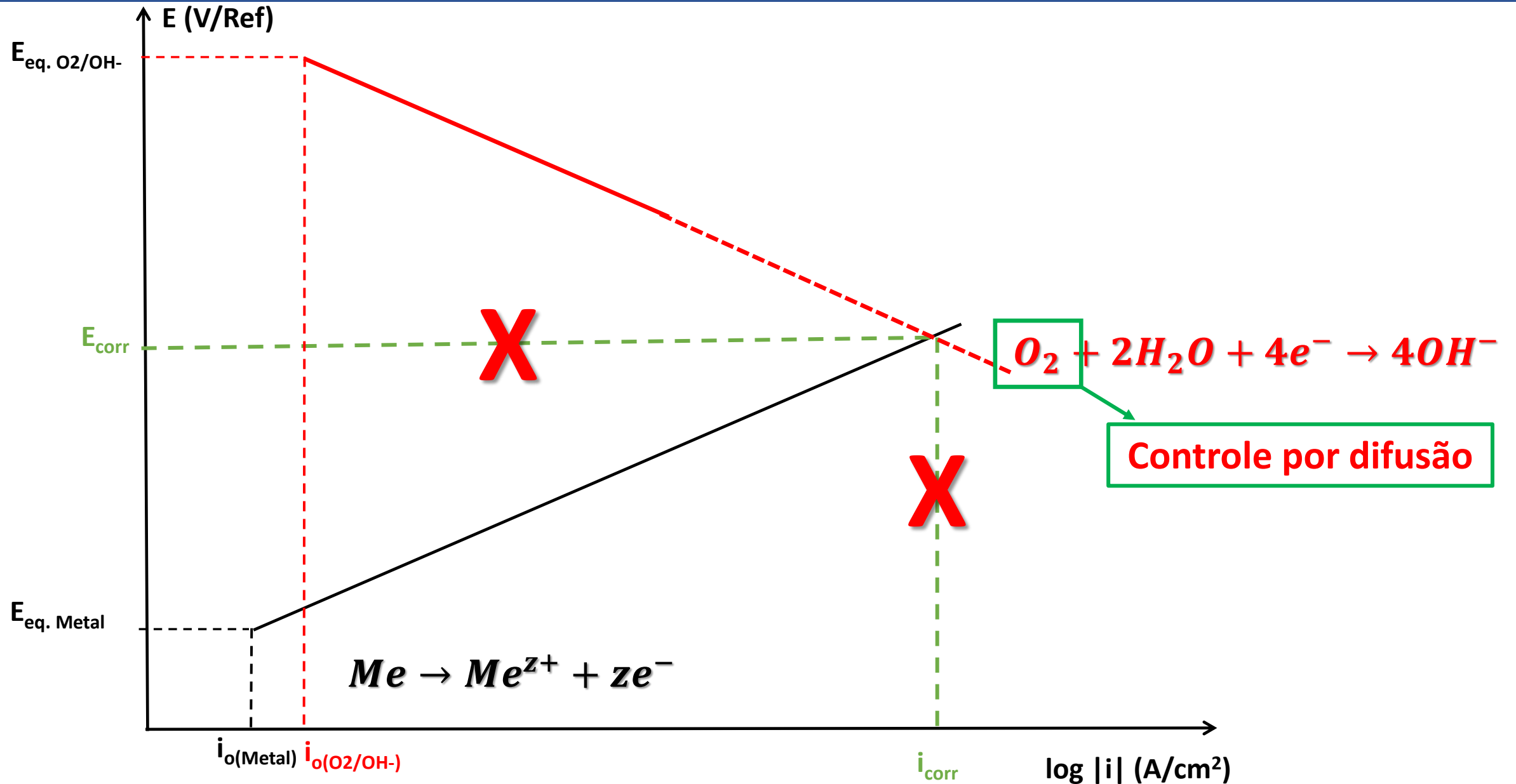
$$i_{o(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 10^{-6} \left(\text{A}/\text{cm}^2 \right)$$

$$b_a = 100 \text{ mV/década logarítmica} \quad b_c = 120 \text{ mV/década logarítmica}$$

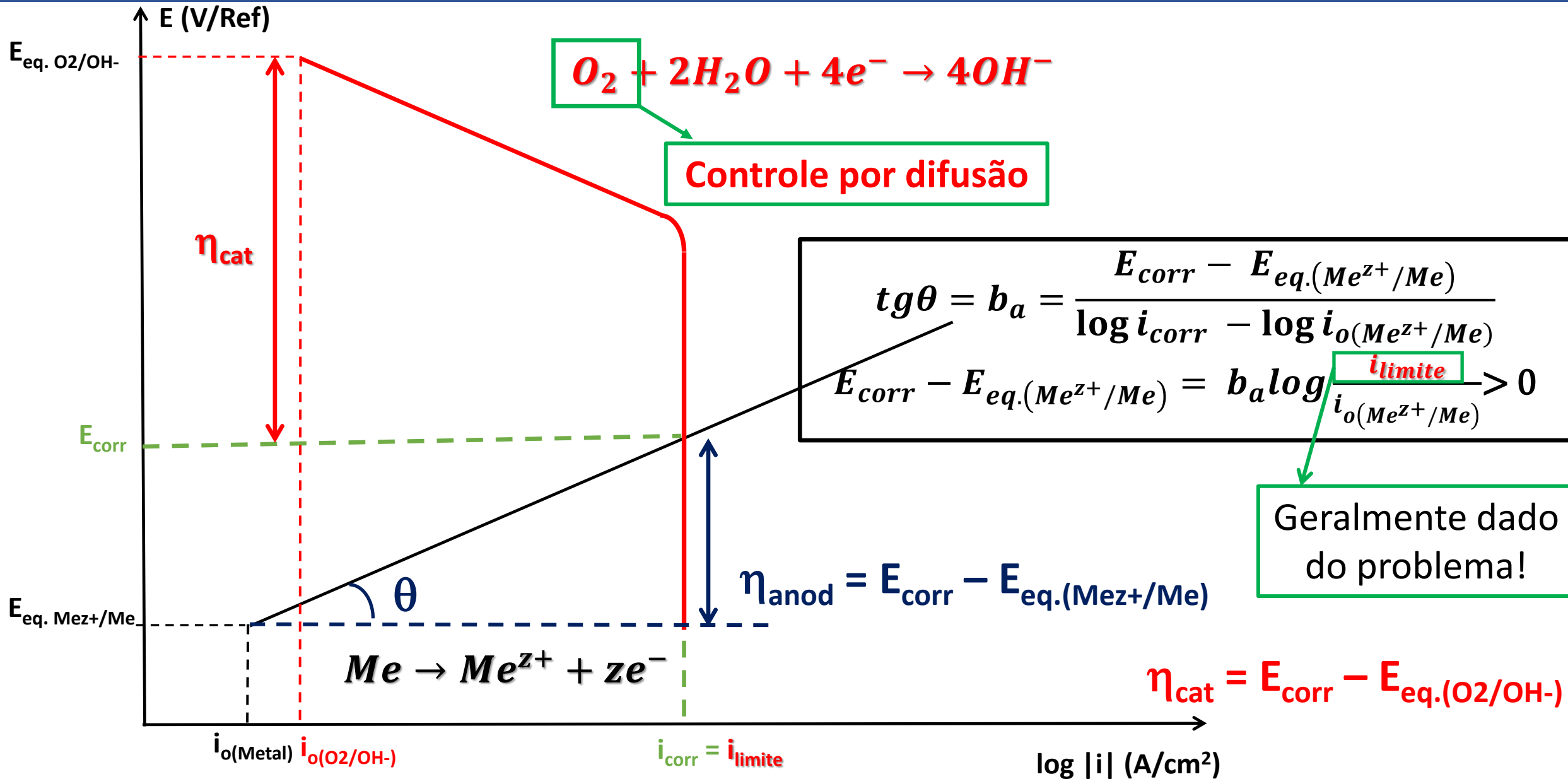
$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad \text{massa molar do Fe} = 56 \text{ g} \quad \rho_{\text{Fe}} = 7,87 \text{ g}/\text{cm}^3$$

Respostas: $i_{\text{corr}} = 6,76 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ $E_{\text{corr}} = -0,395 \text{ V}$ $e = 0,0786 \text{ cm}/\text{ano}$

E_{corr} e i_{corr} – Limite por difusão



E_{corr} e i_{corr} – Limite por difusão



Eletrodo misto

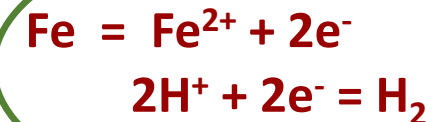
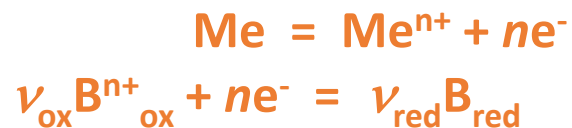
Metal + Eletrólito (com agente oxidante):

Duas ou mais reações podem ocorrer simultaneamente no mesmo potencial.

Tal situação é chamada de **ELETRODO MISTO**.



Reações parciais:
as reações anódica e catódica são de naturezas distintas



DEFINIÇÃO – eletrodo que se encontra em contato com dois ou mais sistemas redox.

Hipóteses

- ✓ Qualquer reação eletroquímica pode ser dividida em duas ou mais reações parciais de oxidação e de redução – **processo(s) anódico(s) e catódico(s) ocorre(m) em local(is) diferente(s)**;
- ✓ Não pode haver acúmulo líquido de cargas elétricas durante uma reação eletroquímica – **lei da conservação das cargas**;

Considerando **as cinéticas** de todas as reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo, o **único ponto onde a lei da conservação das cargas é satisfeita** é no **potencial de corrosão ou no POTENCIAL MISTO**.

DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE E_{corr} – corresponde ao ponto onde o somatório de todas as reações catódicas e anódicas se encontra

EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER – Eletrodo em condição de corrosão

- No potencial de corrosão a corrente corresponde a i_{corr} – não existe corrente líquida na interface

$$\overleftarrow{i}_{an} - \overrightarrow{i}_{cat} = 0$$

$$\overleftarrow{i}_{an} = |\overrightarrow{i}_{cat}| = i_{corr}$$

Reações Interfaciais



Equação Geral da Cinética de Eletrodo

$$i = F \overleftarrow{k}_{C(Me)} C_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta)_{an} z F \Delta E_{pol}}{RT}\right)} - F \overrightarrow{k}_{C(Ox)} C_{Ox^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta_{cat} z F \Delta E_{pol}}{RT}\right)}$$

O Eletrodo não se encontra em equilíbrio e sim no potencial de corrosão

$$\eta = \Delta E_{pol} - \Delta E_{corr}$$

$$\Delta E_{pol} = \eta + \Delta E_{corr}$$

EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER – Eletrodo em condição de corrosão

$$i = \left\{ \overleftarrow{Fk}_{C(Me)} C_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta)anzF\Delta E_{corr}}{RT}\right)} \right\} e^{\left(\frac{(1-\beta)anzF\eta}{RT}\right)} - \left\{ \overrightarrow{Fk}_{C(Ox)} C_{Ox^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta_{cat}zF\Delta E_{corr}}{RT}\right)} \right\} e^{-\left(\frac{\beta_{cat}zF\eta}{RT}\right)}$$

No Potencial de Corroção

$$\overleftarrow{i}_{an} = |\overrightarrow{i}_{cat}| = i_{corr}$$

$$\overleftarrow{i}_{an} = \overleftarrow{Fk}_{C(Me)} C_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta)anzF\Delta E_{corr}}{RT}\right)}$$

$$\overrightarrow{i}_{cat} = \overrightarrow{Fk}_{C(Ox)} C_{Ox^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta_{cat}zF\Delta E_{corr}}{RT}\right)}$$

Para o eletrodo polarizado a partir do potencial de corrosão

$$i = i_{corr} \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)anzF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta_{cat}zF\eta}{RT}\right)} \right\}$$

EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER PARA UM ELETRODO POLARIZADO A PARTIR DO POTENCIAL DE CORROÇÃO

IMPORTANTE – No **potencial de corrosão** as reações anódica e catódica são de naturezas diferentes. No **potencial de equilíbrio** as reações anódica e catódica são da mesma natureza.

EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER – Eletrodo em condição de corrosão

$$i = i_{corr} \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)_{an} z F \eta}{RT} \right)} - e^{-\left(\frac{\beta_{cat} z F \eta}{RT} \right)} \right\}$$

- Polarização anódica com $\eta_{an.} > 30 \text{ mV}$:

$$i_{an} = i_{corr} \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)_{an} z F \eta_{an.}}{RT} \right)} \right\}$$

$$\frac{i_{an.}}{i_{corr}} = e^{\left(\frac{(1-\beta)_{an} z F \eta_{an.}}{RT} \right)}$$

$$\ln \frac{i_{an.}}{i_{corr}} = \frac{(1-\beta)_{an} z F \eta_{an.}}{RT}$$

$$\eta_{an.} = 2,303 \frac{RT}{(1-\beta)_{an} z F} \log \frac{i_{an.}}{i_{corr}}$$

- Polarização catódica com $\eta_{cat.} < -30 \text{ mV}$:

$$i_{cat.} = i_{corr} \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta_{cat} z F \eta_{cat.}}{RT} \right)} \right\}$$

$$\frac{i_{cat.}}{i_{corr}} = -e^{-\left(\frac{\beta_{cat} z F \eta_{cat.}}{RT} \right)}$$

$$\ln \frac{|i_{cat.}|}{i_{corr}} = -\frac{\beta_{cat} z F \eta_{cat.}}{RT}$$

$$\eta_{cat.} = -2,303 \frac{RT}{\beta_{cat} z F} \log \frac{|i_{cat.}|}{i_{corr}}$$

EQUAÇÃO DE TAFEL – Eletrodo em condição de corrosão

- ✓ Para **sobretensões elevadas** – a equação de Tafel define uma **dependência linear** entre o potencial e o logaritmo da corrente.

$$\eta_{an.} = 2,303 \frac{RT}{(1 - \beta)_{an} zF} \log \frac{i_{an.}}{i_{corr}}$$

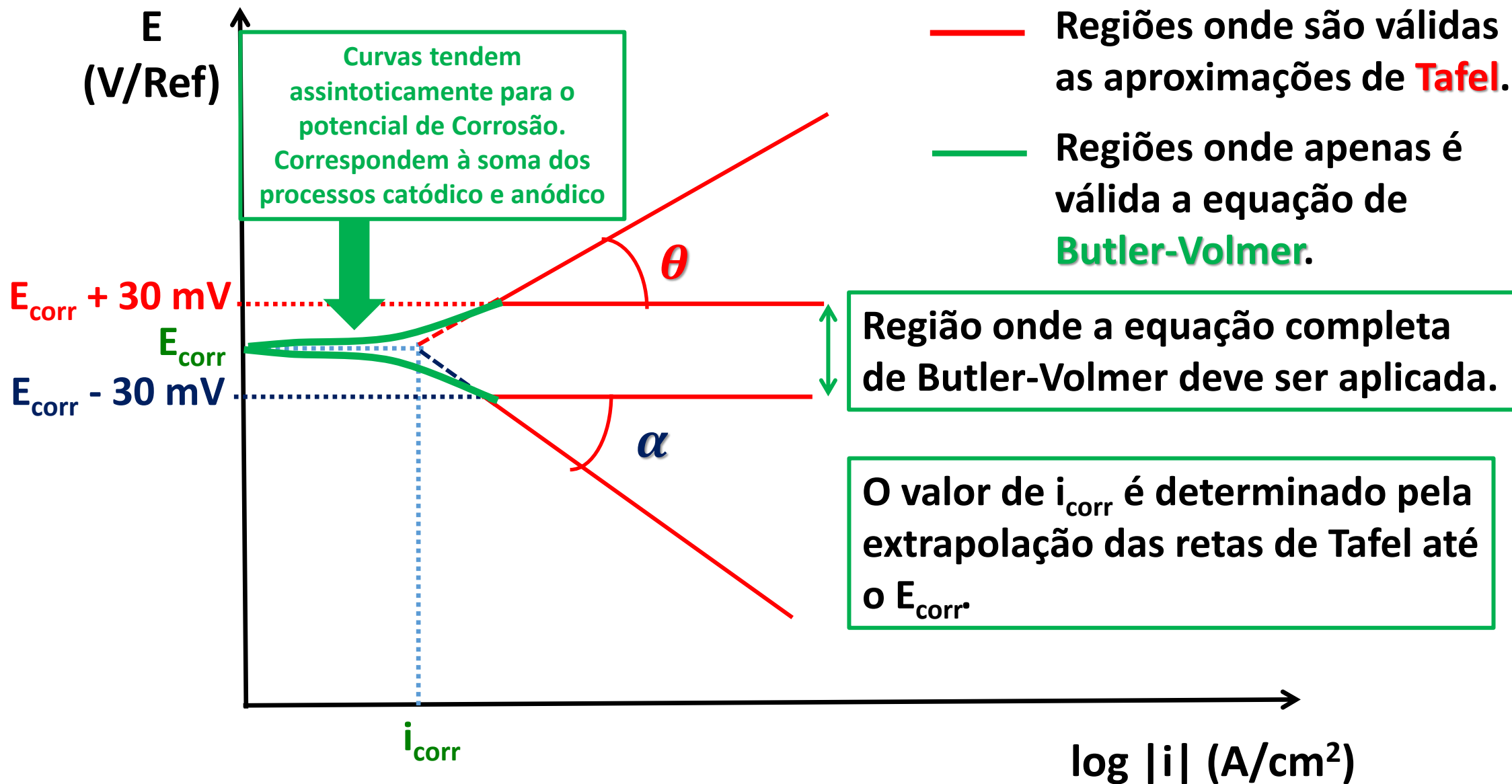
$$\eta_{an.} = b_{an} \log \frac{i_{an.}}{i_{corr}}$$

$$\eta_{cat.} = -2,303 \frac{RT}{\beta_{cat} zF} \log \frac{|i_{cat.}|}{i_{corr}}$$

$$\eta_{cat.} = b_{cat} \log \frac{|i_{cat.}|}{i_{corr}}$$

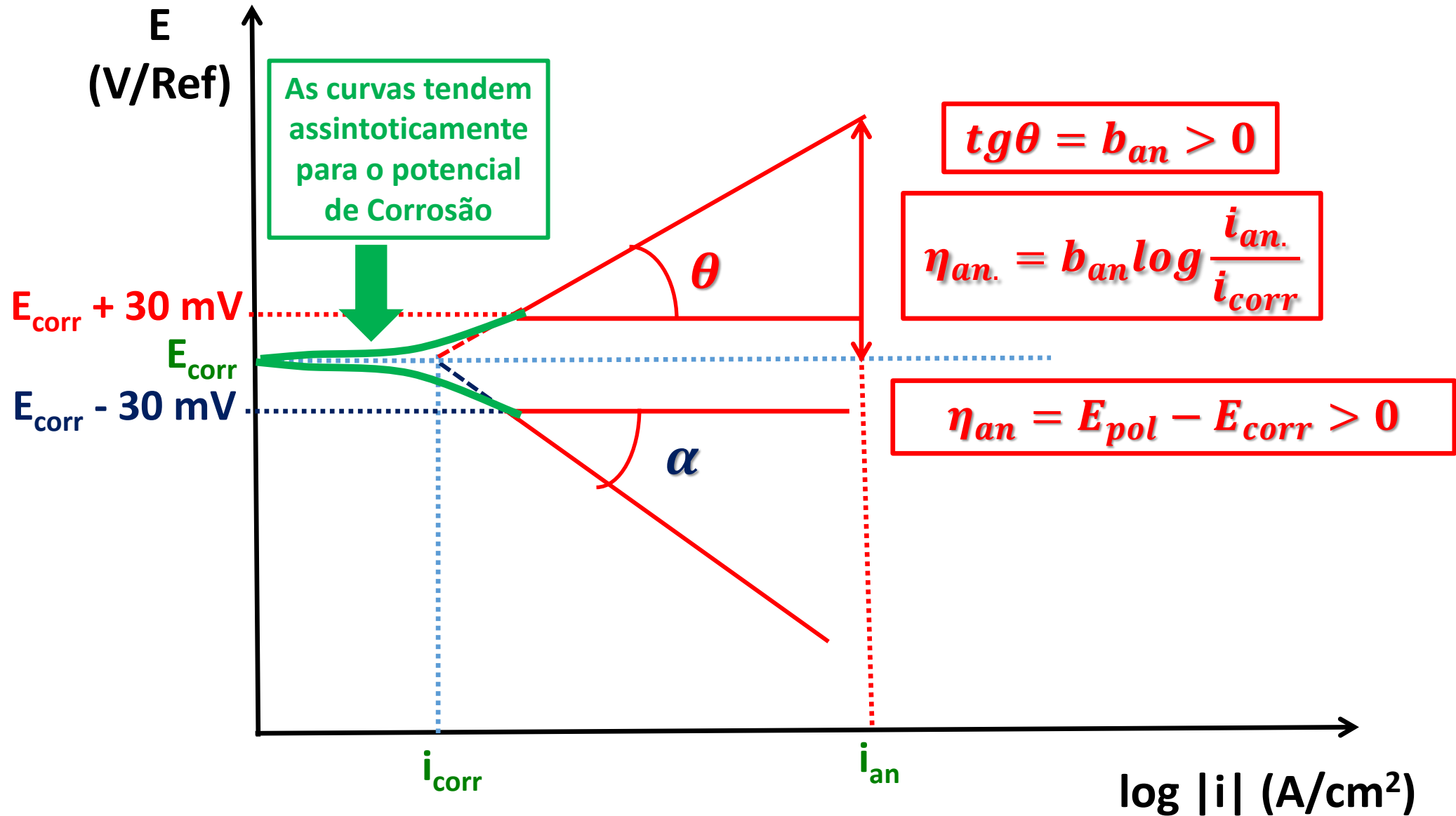
- ✓ $b_{an.}$ → Coeficiente de Tafel anódico (> 0);
- ✓ $b_{cat.}$ → Coeficiente de Tafel catódico (< 0);

CURVAS DE POLARIZAÇÃO – DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE E_{corr} E DE i_{corr}

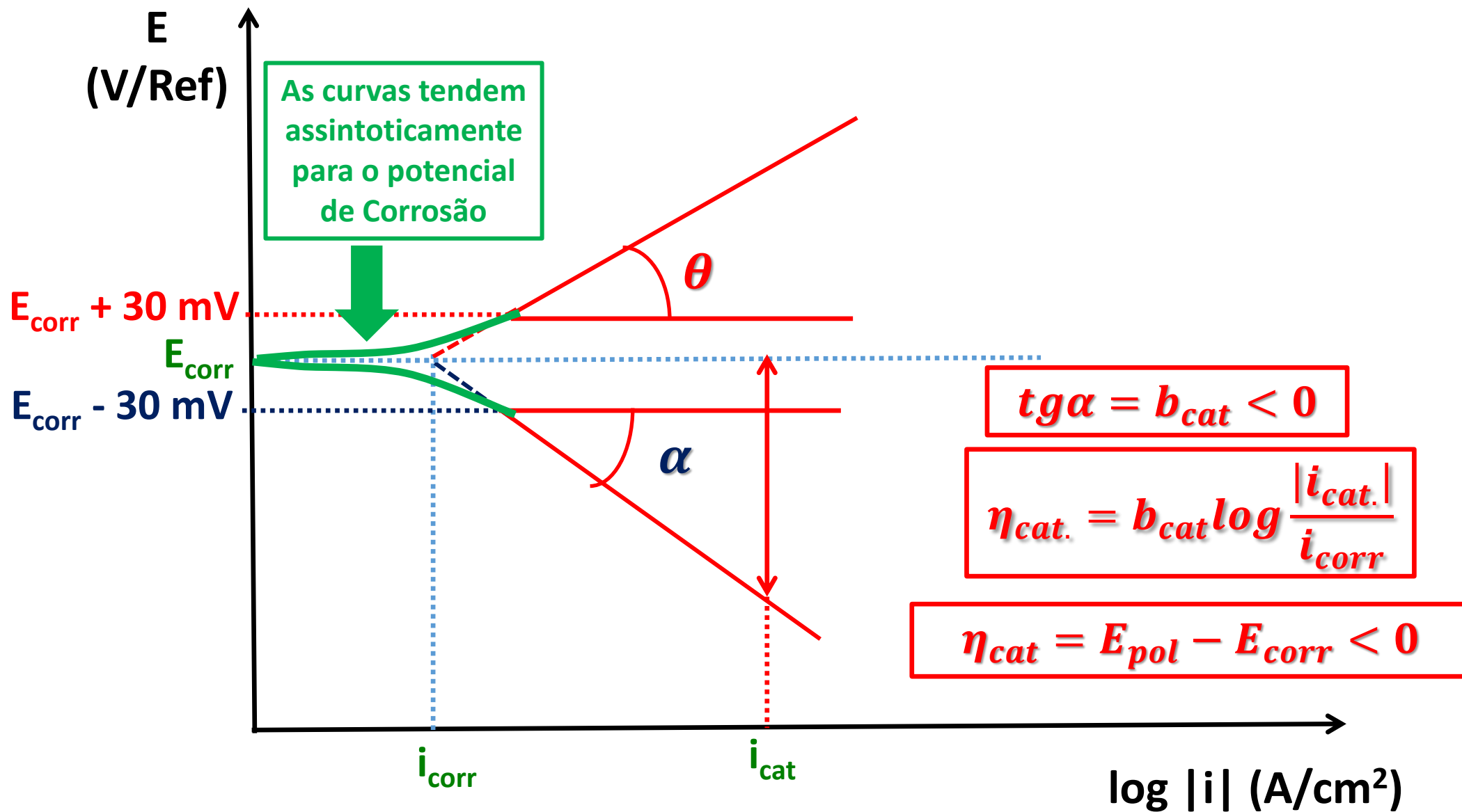


CURVAS DE POLARIZAÇÃO – DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE E_{corr} E DE i_{corr}

EQUAÇÃO DE TAFEL

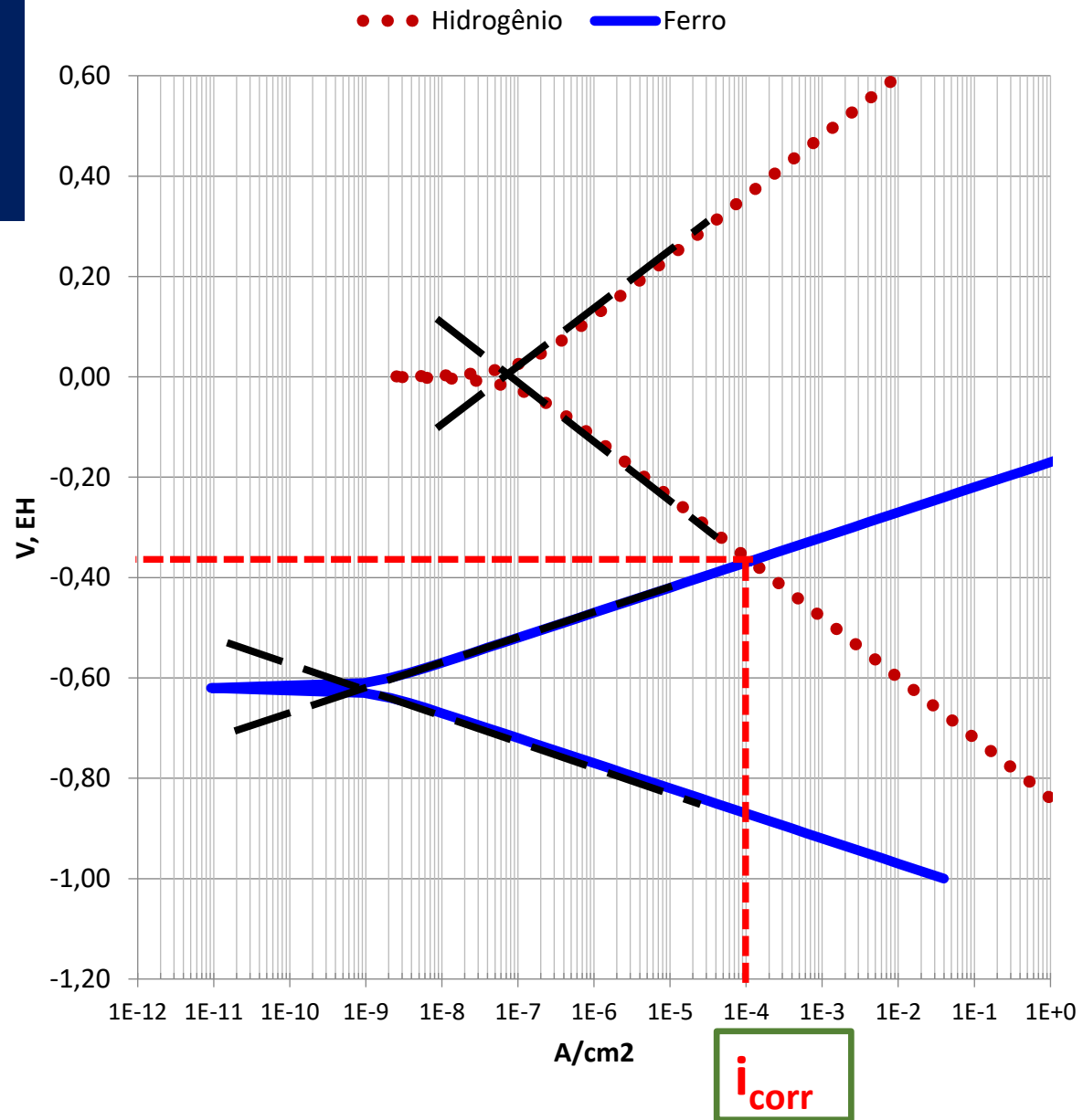


CURVAS DE POLARIZAÇÃO – DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE E_{corr} E DE i_{corr}



Determinação de E_{corr} e de i_{corr} por extrapolação das retas de Tafel

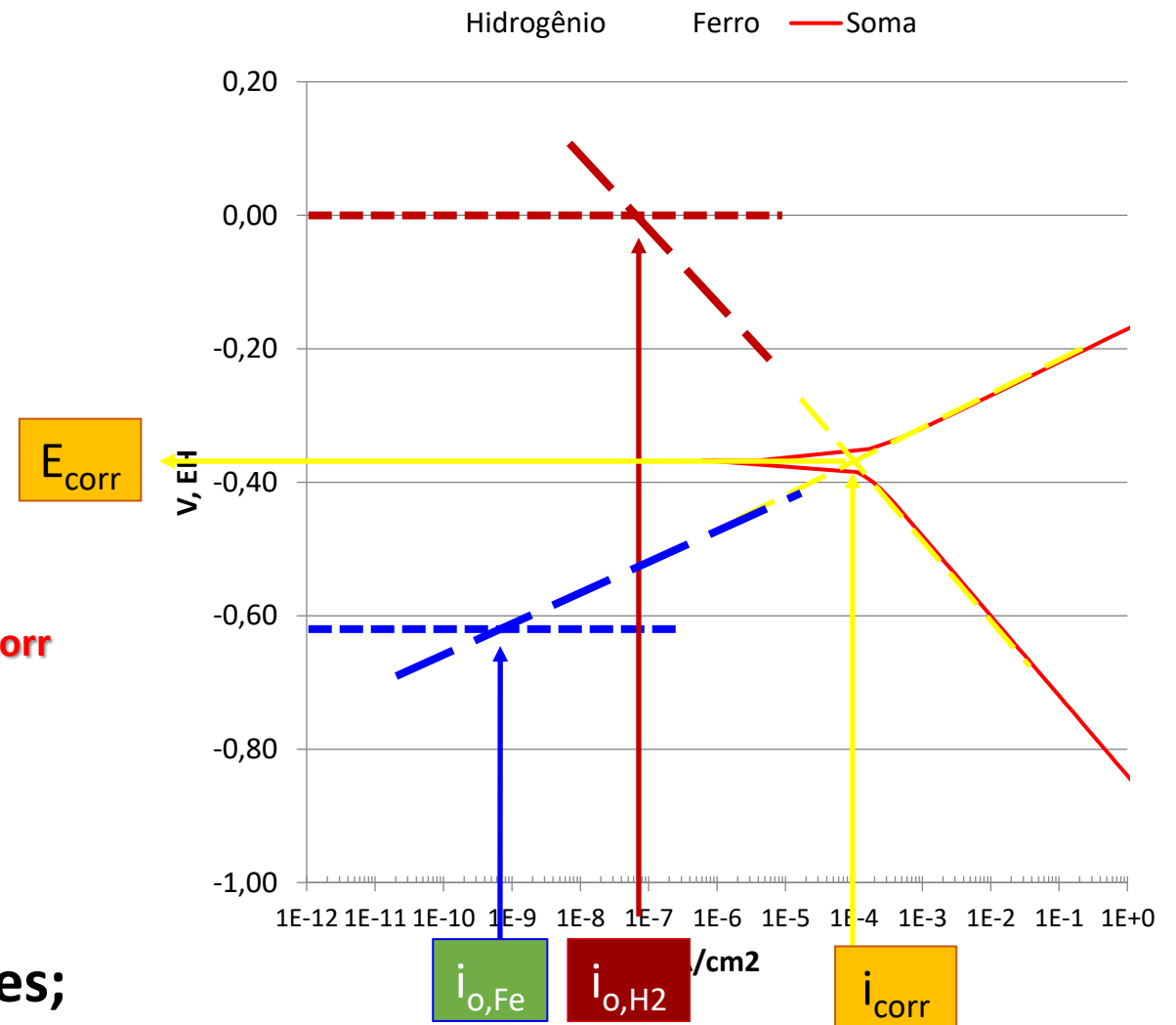
E_{corr}



Necessita conhecer os valores teóricos (E_{eq} , i_0 e coeficientes de Tafel) das reações individuais – **nem sempre disponíveis!**

Método de Extrapolação de Altos Potenciais

- ✓ **Processo controlado por ativação** - extrapolação da região linear das curvas de polarização experimentais:
 - ✓ ± 30 mV acima da mudança de sinal da corrente;
 - ✓ região linear deve se estender por no mínimo uma década logarítmica.
- ✓ Cruzamento entre as duas retas determina E_{corr} e i_{corr} ;
- ✓ A extrapolação das retas até o potencial de equilíbrio da reação catódica (H^+/H_2) e da anódica (Fe^{2+}/Fe) determina o i_0 destas reações;



**DETERMINAÇÃO DE i_{corr} POR
MEDIDA DE RESISTÊNCIA DE
POLARIZAÇÃO (R_p)**

EQUAÇÃO DE STERN-GEARY

$$\Delta i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,303 \Delta E_{apl}}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303 \Delta E_{apl}}{b_c}\right) \right]$$

$$\Delta E_{apl} = \eta = E - E_{corr}$$

$$\frac{d(\Delta i)}{d(\Delta E)} = i_{corr} \left[\frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303 \Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \exp\left(\frac{2,303 \Delta E}{b_c}\right) \right]$$

- Se ΔE é pequeno as exponenciais tendem para 1, logo:

$$\left(\frac{d(\Delta i)}{d(\Delta E)}\right)_{\Delta E=0} = i_{corr} \left(\frac{2,303}{b_a} - \frac{2,303}{b_c} \right)$$

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{\left(\frac{d(\Delta E)}{d(\Delta i)}\right)_{\Delta i=0}} = i_{corr} \cdot \frac{2,303(b_a + |b_c|)}{b_a \cdot |b_c|}$$

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

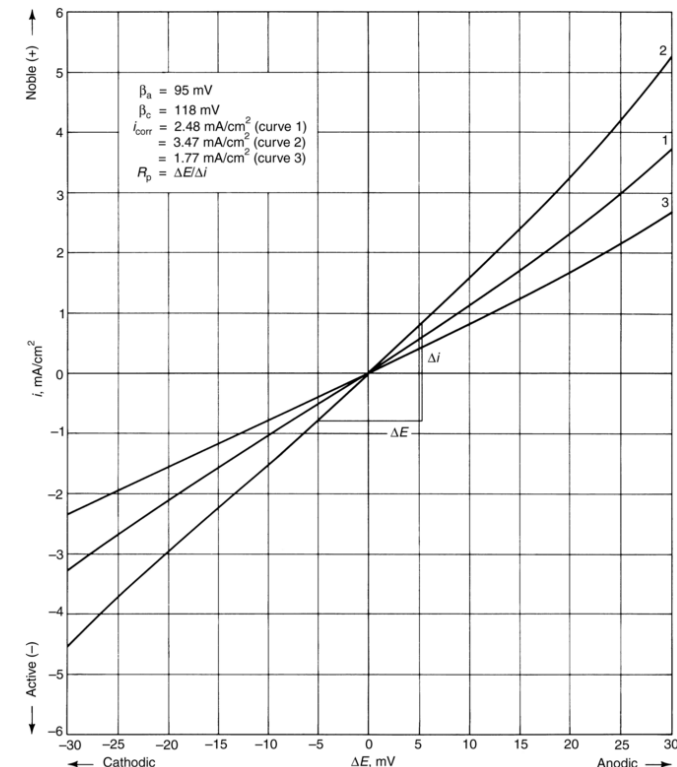
Equação de Stern-Geary

RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR

- ✓ R_p → Declive da tangente da curva de polarização no potencial de corrosão;
- ✓ Obtida traçando uma **curva de polarização em torno do potencial de corrosão**;
- ✓ Os valores de ΔE empregados normalmente estão **em torno de ± 10 mV**;
- ✓ Para **minimizar a distorção** da curva de polarização utiliza-se uma **baixa velocidade de varredura**;
- ✓ A curva tem que ser traçada em torno do valor de corrente nula (**no potencial de corrosão não existe corrente líquida na interface**).

Como frequentemente b_a e b_c não estão disponíveis, associa-se R_p diretamente à resistência à corrosão → ↑
 R_p significa **maior resistência à corrosão**.

Como a perturbação é de pequena amplitude, o **eletrodo praticamente não é retirado da condição estacionária** – ideal para determinar resistência à corrosão instantânea.



Arranjos experimentais para obtenção de curvas de polarização

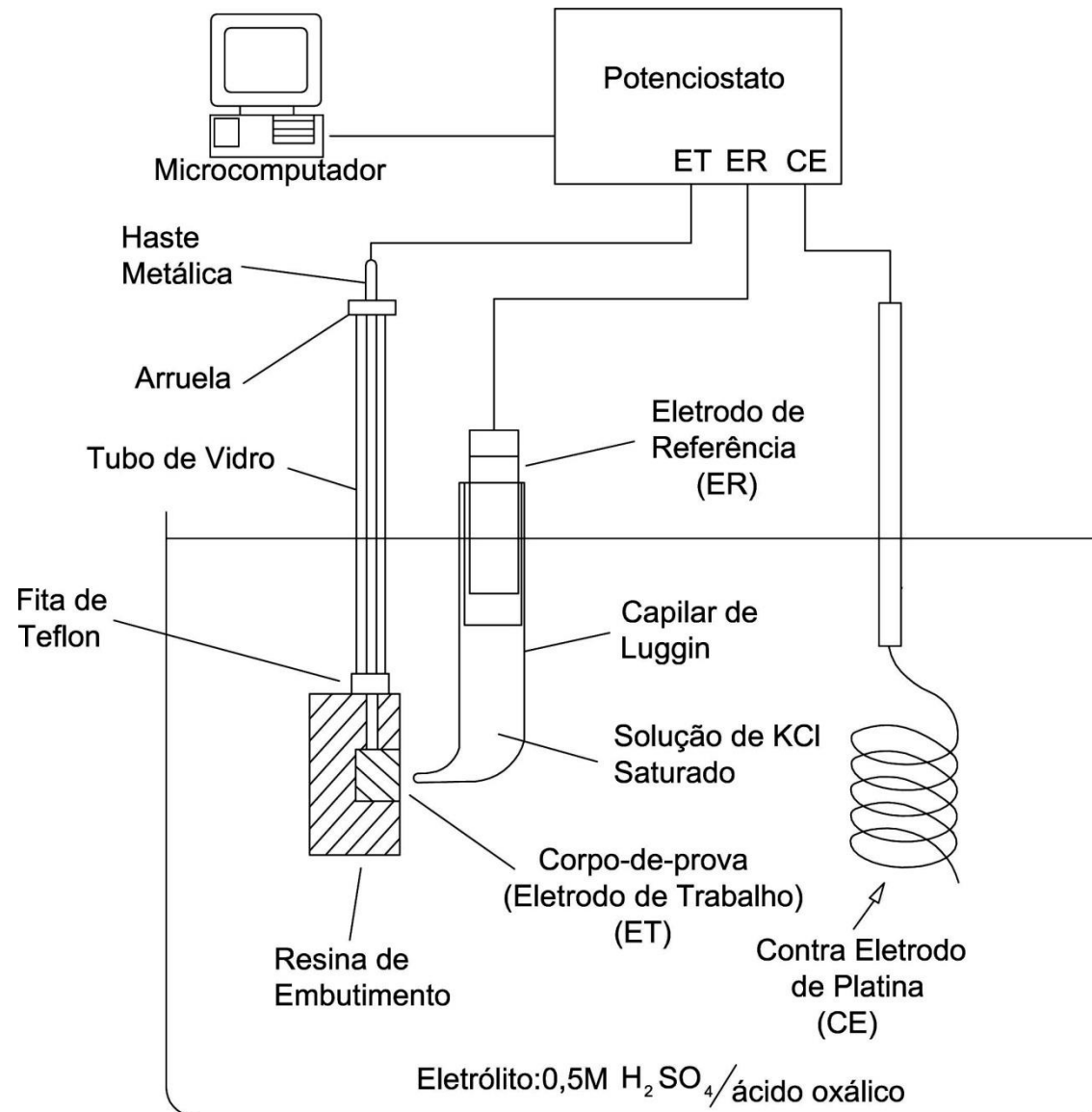
As fotos e esquemas apresentados a seguir ilustram o arranjo experimental para o levantamento de curvas de polarização experimentais.

1. WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo. EDUSP, 2003, p.79-85.
2. SHREIR, L. L.; JARMAN, R.A. and BURSTEIN, J. T. **Corrosion**. Butterworths – Heinemann Ltd, Oxford; Thrid Edition 1994 – Reprinted: 1995. *(Na 2a. ed, reprinted 1979, as páginas são: cap. 20.2 (p. 20:123-20:143).*

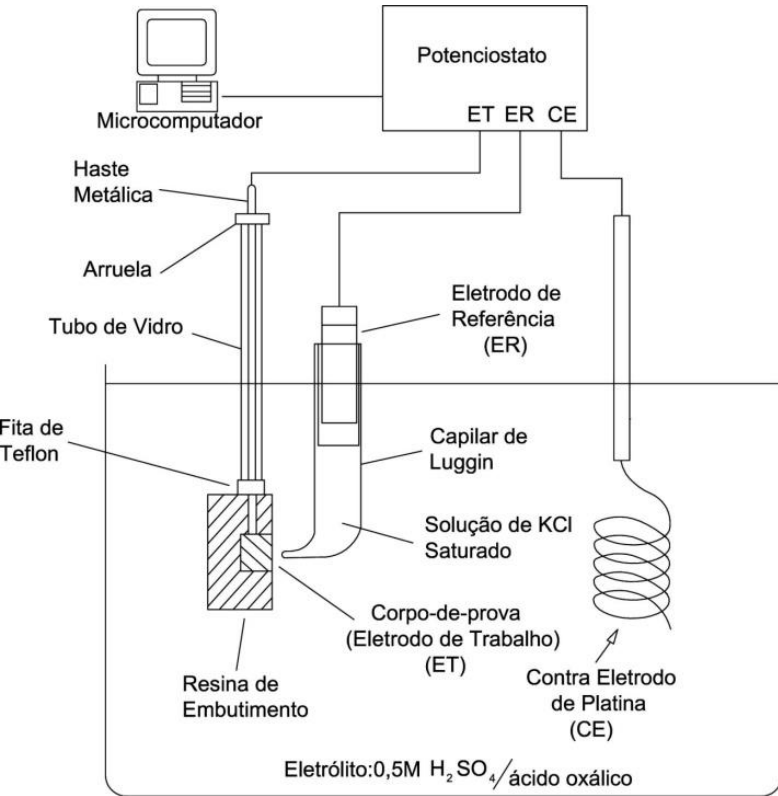
ESQUEMA DE MONTANTE DA CÉLULA EXPERIMENTAL

Marcelo Magri, Mestrado, 1995.

Potenciostato acoplado a um microcomputador e com a célula eletroquímica já conectada.



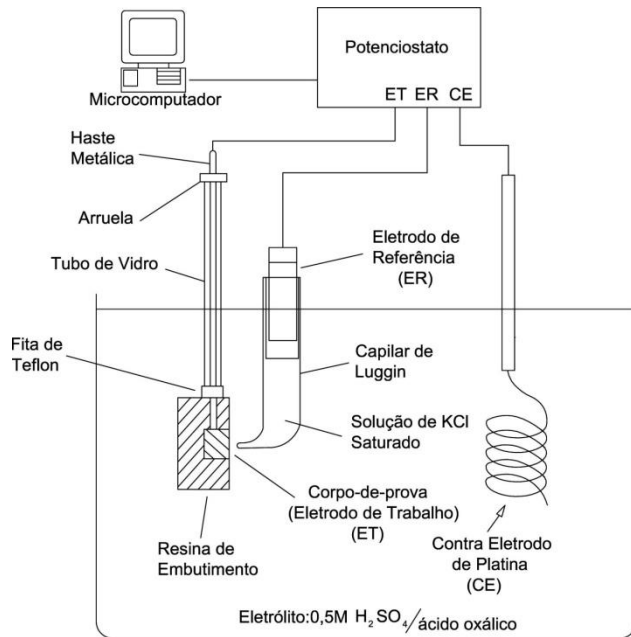
PRINCÍPIOS PARA A OBTENÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO



Marcelo Magri, Mestrado, 1995.

- ✓ O eletrodo de referência (**ER**) possui **potencial invariante**;
- ✓ O **potenciostato** registra a **ddp entre** o eletrodo de trabalho (**ET**) e o **ER**;
- ✓ Por meio de um programa de computador, o **potenciostato aplica a ddp** desejada **entre o ET e o ER** e a registra - **pode ser em rampa (varredura) ou pulso**;
- ✓ Para cada potencial aplicado a **corrente entre o ET** e o contra-eletrodo (**CE**) é registrada pelo potenciostato – esta corrente **compensa a corrente resultante dos processos interfaciais** devida às reações eletroquímicas no novo potencial;
- ✓ A **curva de polarização** é a representação da **variação da corrente em função do potencial aplicado** - sua análise permite avaliar a intensidade e obter informações sobre os processos na interface em corrosão.

CUIDADOS PARA A OBTENÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO



Marcelo Magri, Mestrado, 1995.

Potencial aplicado – E_{apl} :

- ✓ a ddp necessária para originar um dado E_{apl} depende da natureza do eletrólito (queda ôhmica), geometria da célula e posicionamento dos eletrodos;
- ✓ os potenciostatos são instrumentos de grande precisão e com eletrônica sensível, por isto possuem uma faixa de registro de corrente e de potencial bastante limitados.

Fonte de tensão:

- ✓ são mais versáteis quanto aos valores de potenciais (ddp em relação à referência) que podem ser aplicados aos sistemas.
- ✓ não permite o controle simultâneo de potencial e registro da corrente, o que impede sua utilização na construção de curvas de polarização

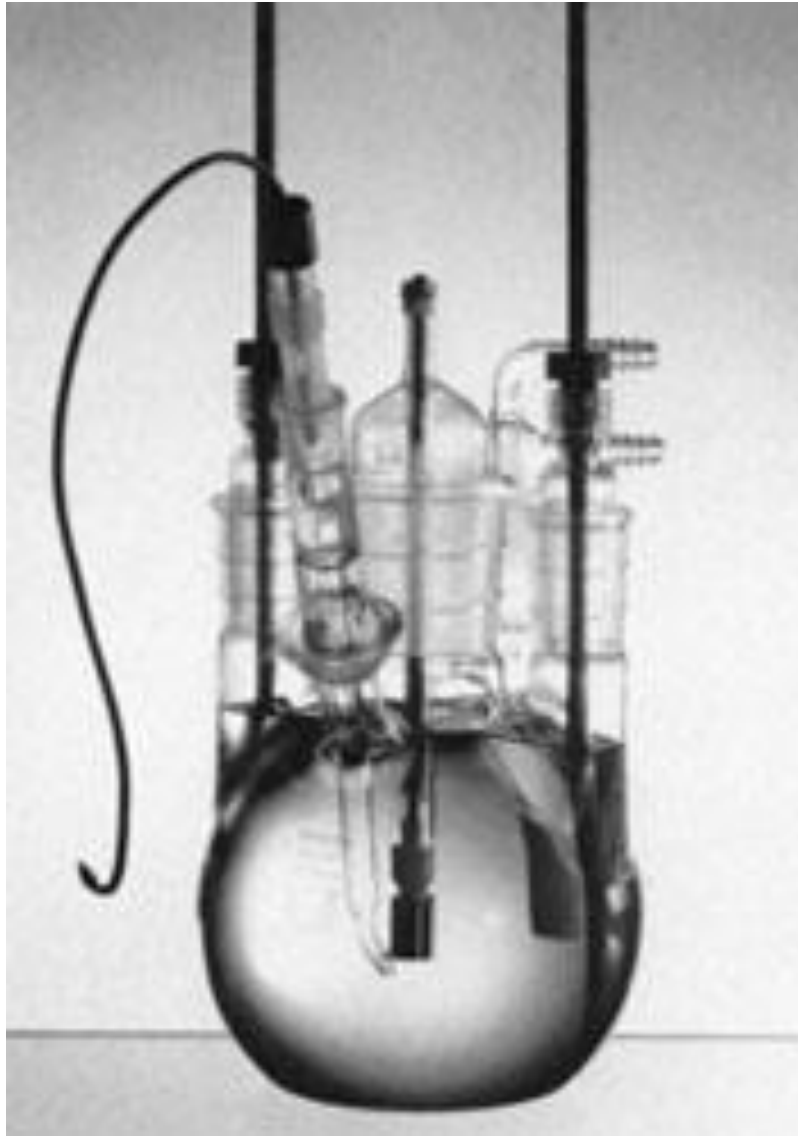
MONTAGEM EXPERIMENTAL



Potenciostato acoplado a um microcomputador e com a célula eletroquímica já conectada.

LIBERTO, Rodrigo César Nascimento.
Mestrado EPUSP/PMT, 2004.

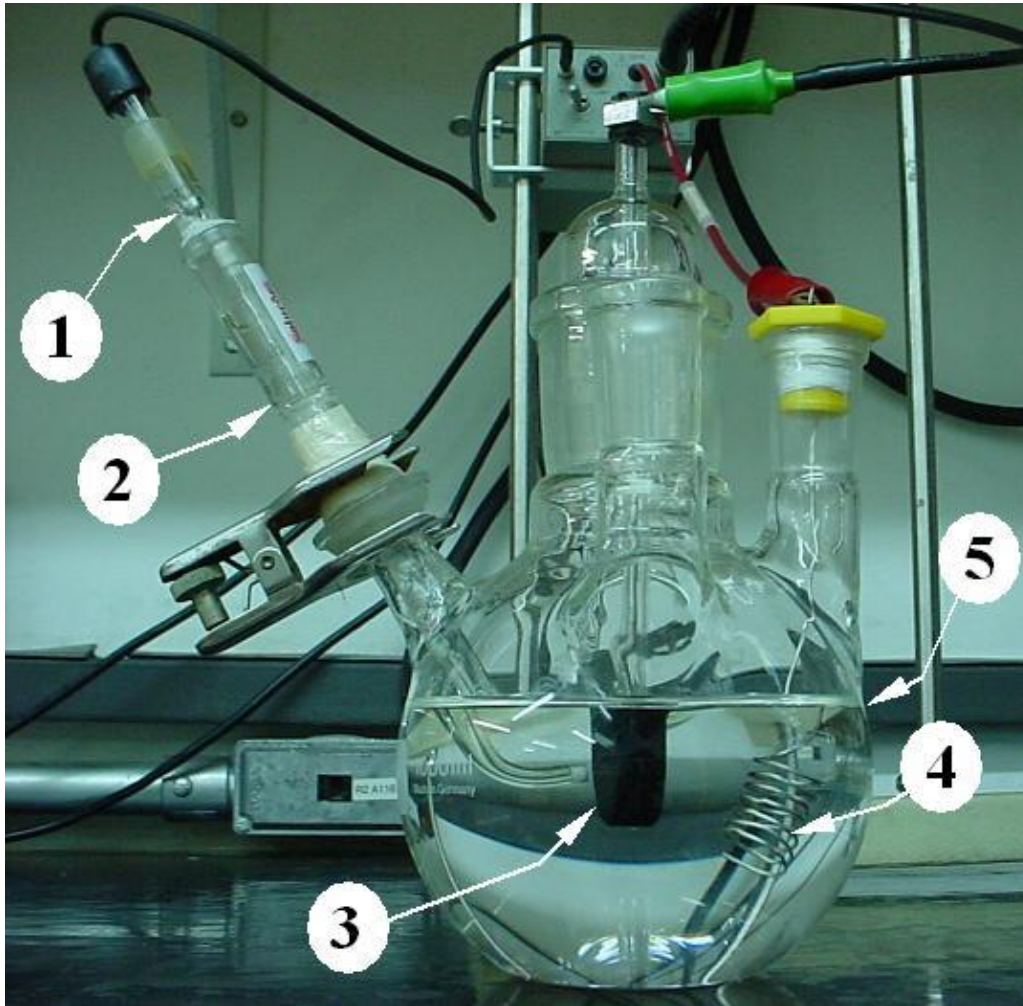
DETALHES DA CÉLULA ELETROQUÍMICA



Célula Eletroquímica:

- capacidade: 500mL
- amostra embutida
- **contra-eletrodos de grafita**
- eletrodo de referência:
Calomelano Saturado.
- dispositivo para entrada de gás (aeração forçada ou desaeração).

DETALHES DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

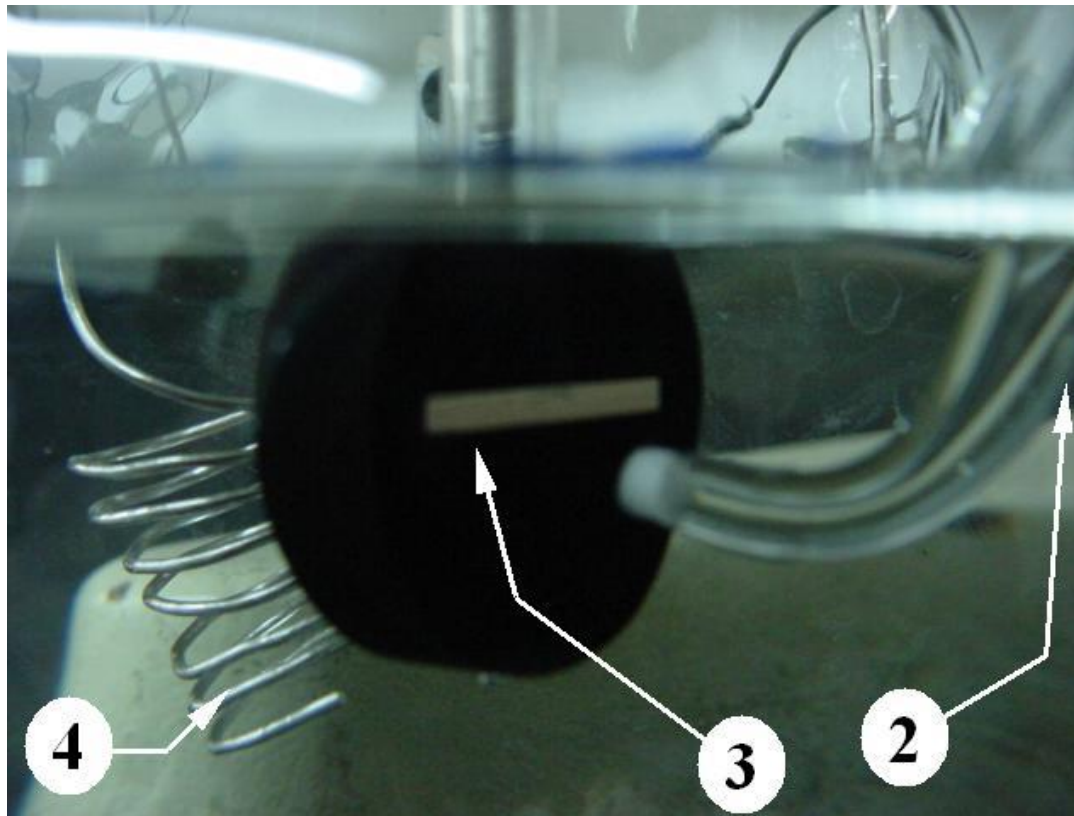


Célula eletroquímica tipo balão volumétrico.

- 1. Eletrodo de referência: calomelano.**
- 2. Capilar de Luggin: extensão para o eletrodo de referência.**
- 3. Eletrodo de trabalho: corpo-de-prova embutido.**
- 4. Contra-eletrodo: fio de platina em forma de espiral ou mola.**
- 5. Nível do eletrólito.**

LIBERTO, Rodrigo César Nascimento.
Mestrado EPUSP/PMT, 2004.

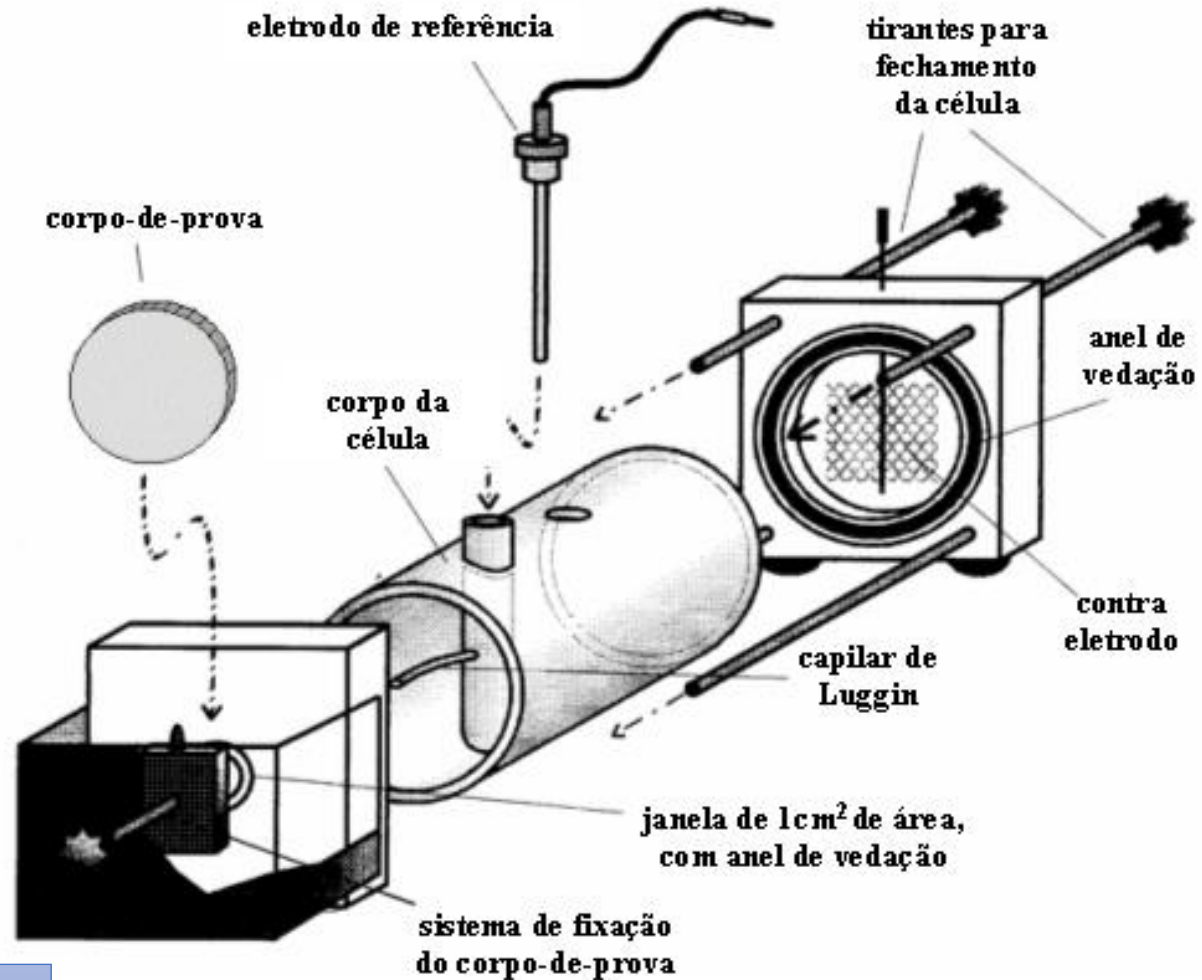
DETALHES DA CÉLULA ELETROQUÍMICA



- 2 - ponta do capilar de Luggin – minimiza a queda ôhmica entre o ET e o ER;
- 3 - corpo-de-prova (ET) – deve ter área bem definida;
- 4 – CE de Pt – **cinética rápida para a contra-reação.**

LIBERTO, Rodrigo César Nascimento. *Mestrado EPUSP/PMT, 2004.*

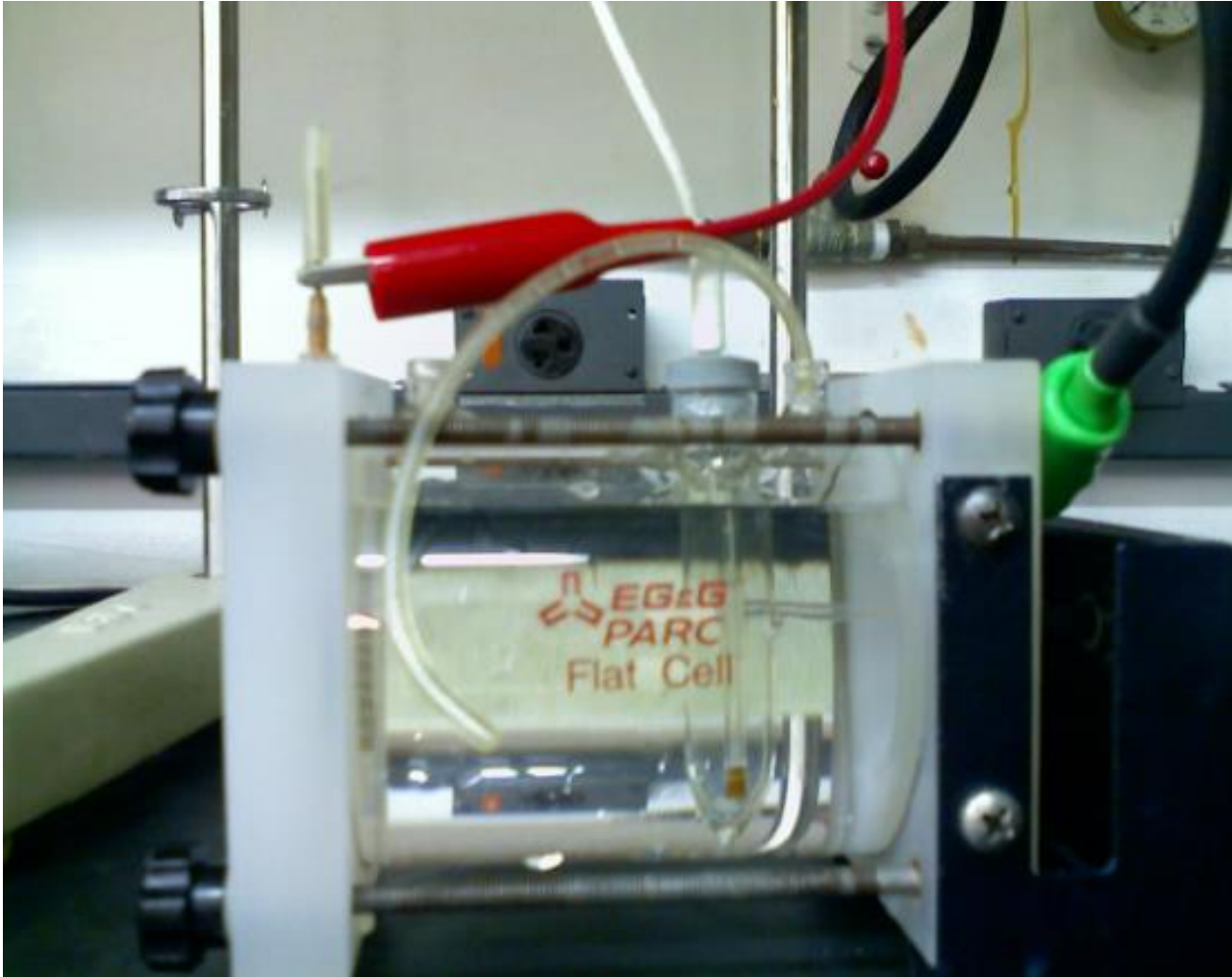
OUTROS TIPOS DE CÉLULAS



Célula Eletroquímica (*célula plana*) com eletrodo de referência Ag/AgCl e como contra-eletrodo uma rede quadrada de platina com 1,5cm de lado.

CORDEIRO, Dirceu Braglia. *Mestrado EPUSP/PMT, 2001. (Influência de tratamentos superficiais de nitretação e nitrocarbonetação, obtidos por plasma pulsado, sobre a resistência à corrosão do aço UNS G 10350.)*

OUTROS TIPOS DE CÉLULAS

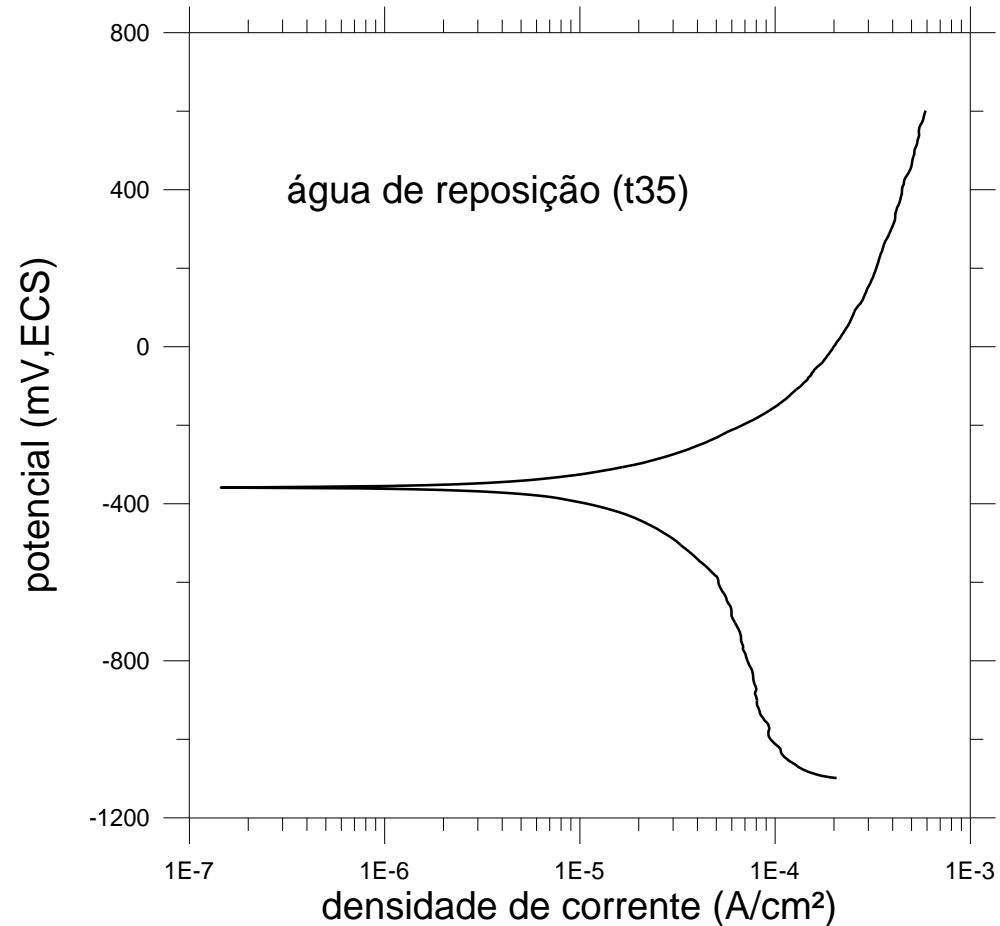


Célula Eletroquímica (*célula plana*) com eletrodo de referência Ag/AgCl e como contra-eletrodo uma rede quadrada de platina com 1,5cm de lado.

Bruna Del Monaco, novembro/2008 - TF

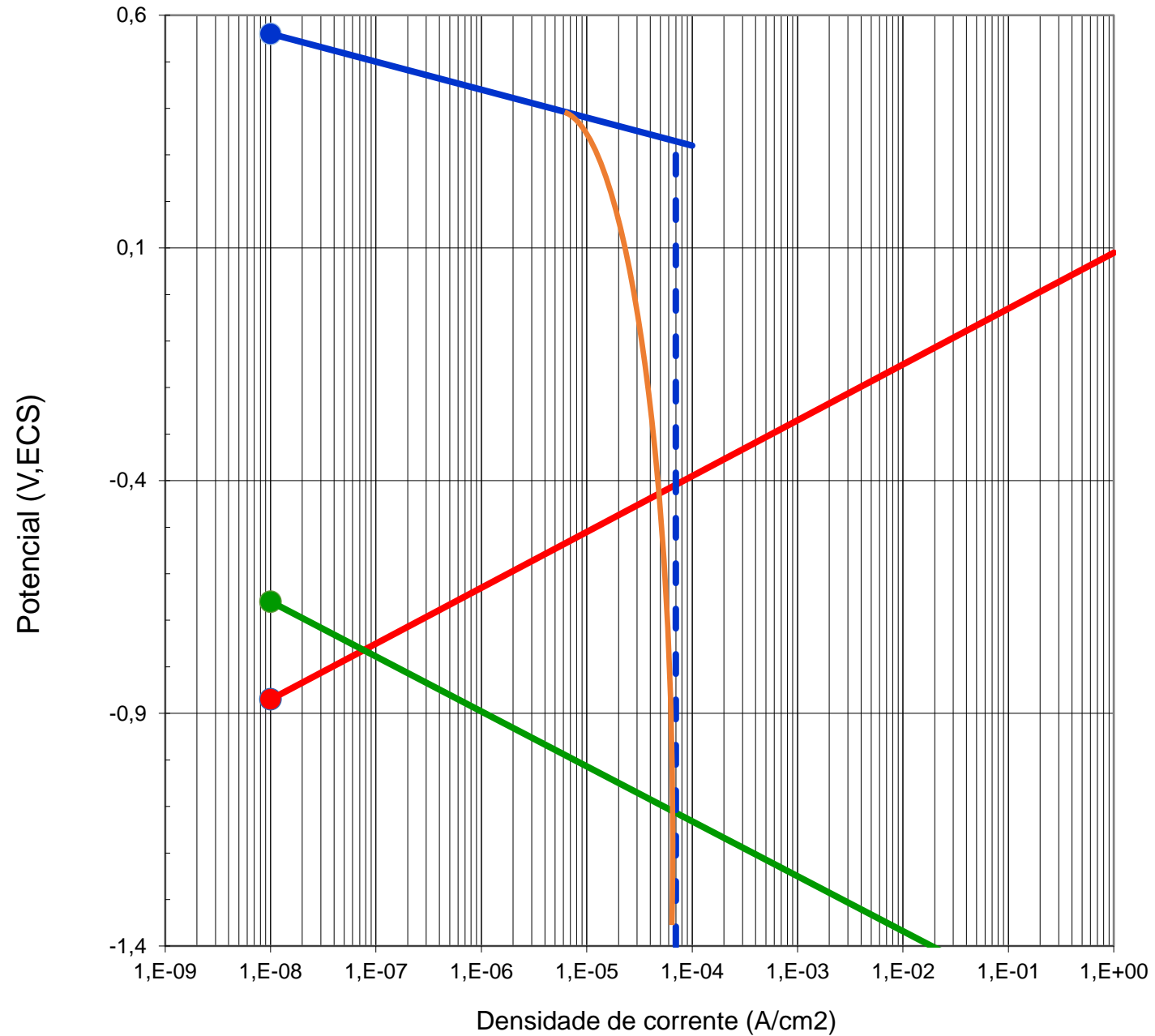
Curvas de polarização experimentais: ELETRODO MISTO (!)

- ✓ Controle por transferência de carga
- ✓ Controle por transferência de massa: difusão
 - *densidade de corrente limite: i_L*



Este resultado foi obtido por Wilson Barreto, em seu trabalho de Mestrado (1997). Trata-se de aço carbono, utilizado em tubos para trocadores de calor de água de refrigeração da Petrobrás, em água de reposição (água proveniente do próprio sistema de refrigeração utilizado pela Petrobrás). Nota-se no trecho catódico a densidade de corrente limite do oxigênio e no trecho anódico a formação de densidade de corrente limite após um trecho de dissolução ativa.

As curvas de polarização individuais



Fe: -0,87_{ECS}

H₂: -0,66_{ECS}

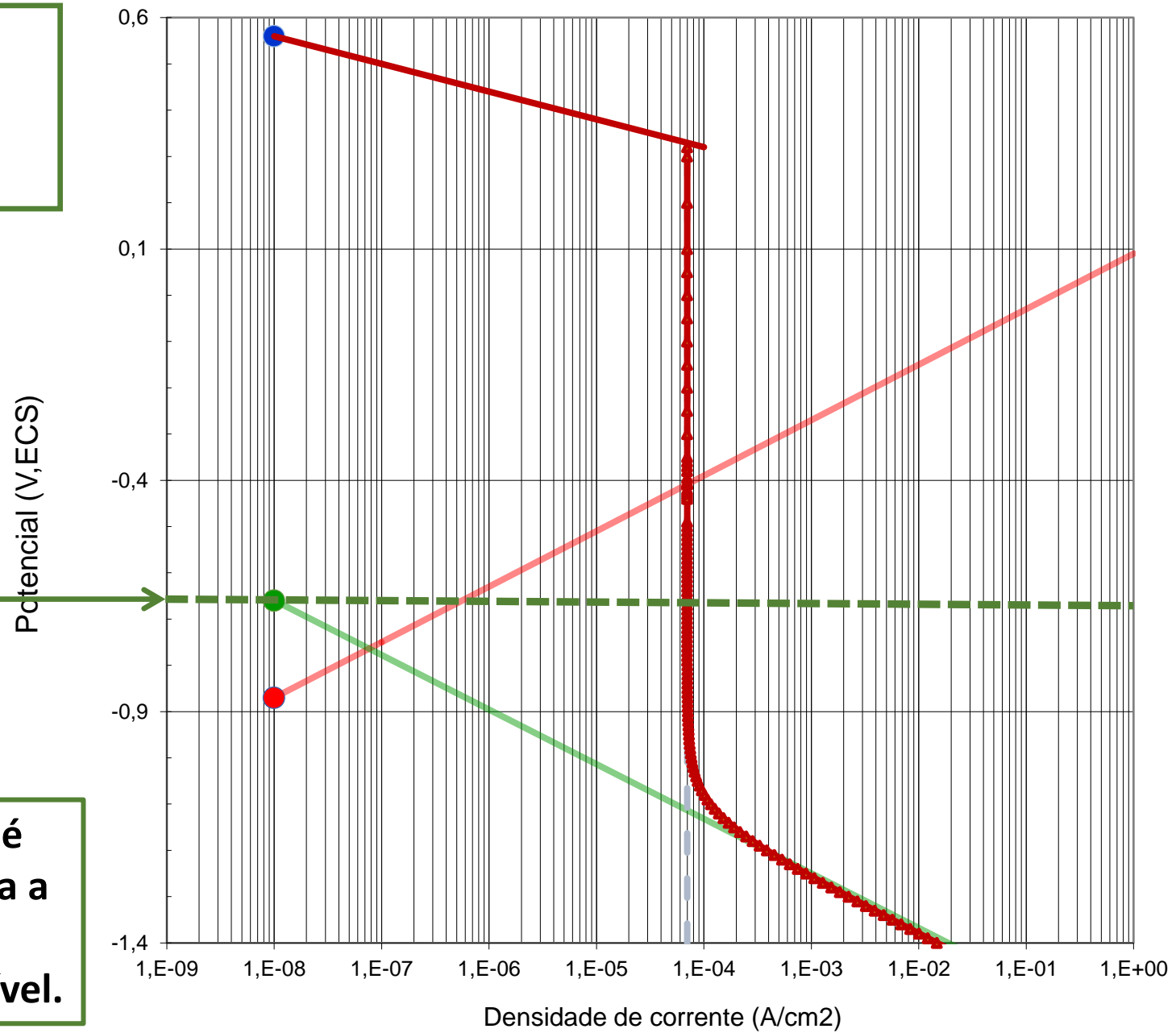
O₂: +0,56_{ECS}

A CURVA CATÓDICA RESULTANTE

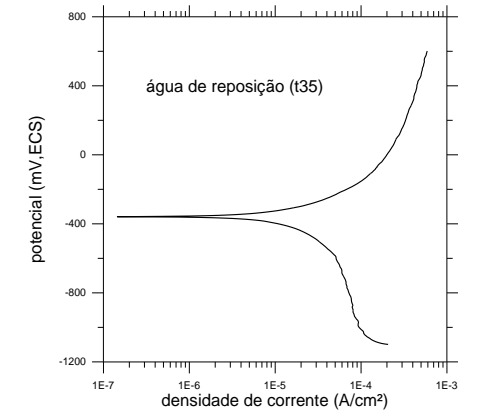
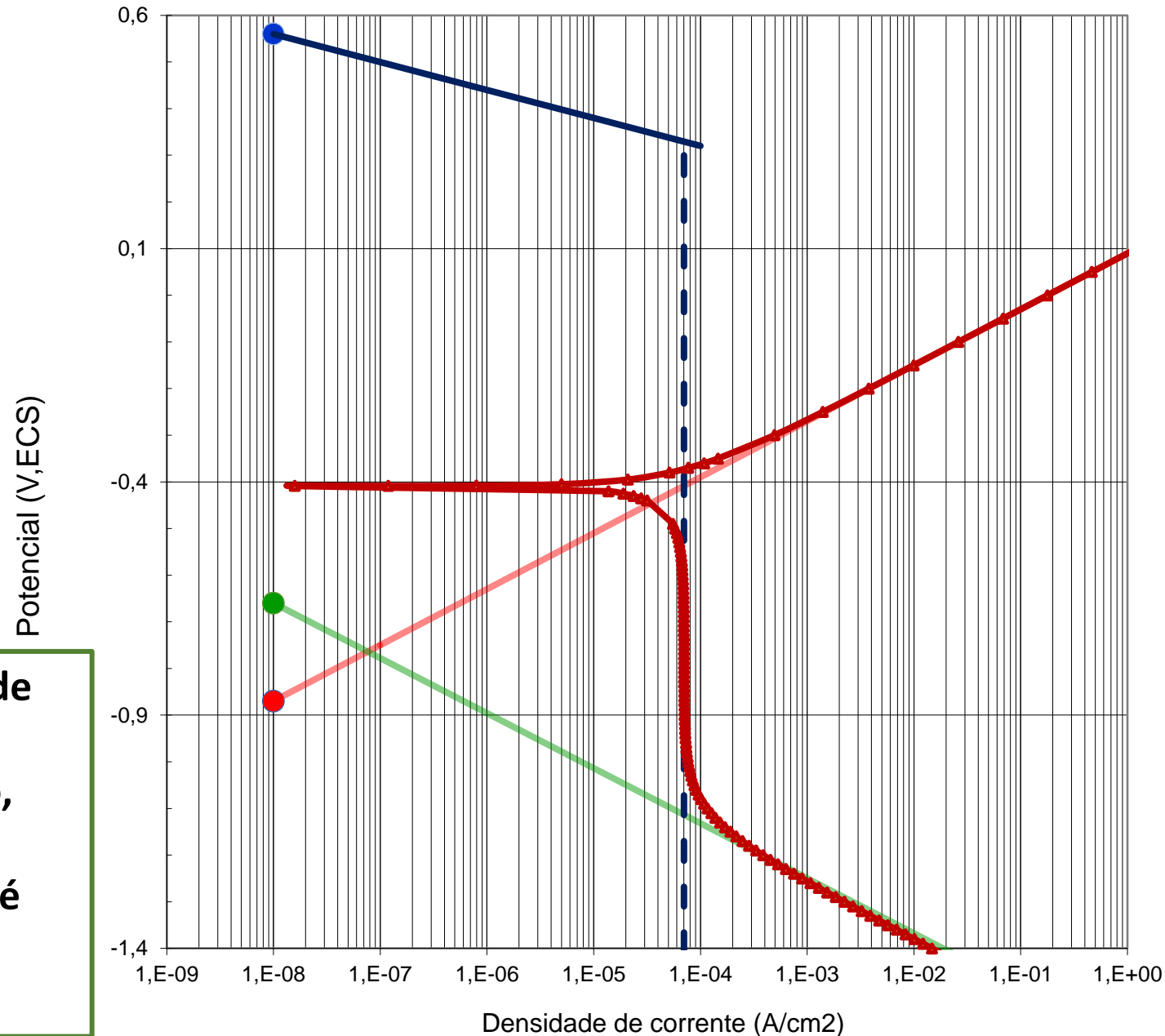
Fe: $-0,87_{ECS}$
H₂: $-0,66_{ECS}$
O₂: $+0,56_{ECS}$

IMPORTANTE – a contribuição da reação de redução do hidrogênio para a corrente total tem início a partir de $-0,66$ V (ECS) – E_{eq} do par H^+/H_2 .

No início do processo a contribuição é muito pequena e, portanto, não afeta a resultante catódica. Apenas um processo anódico é possível.

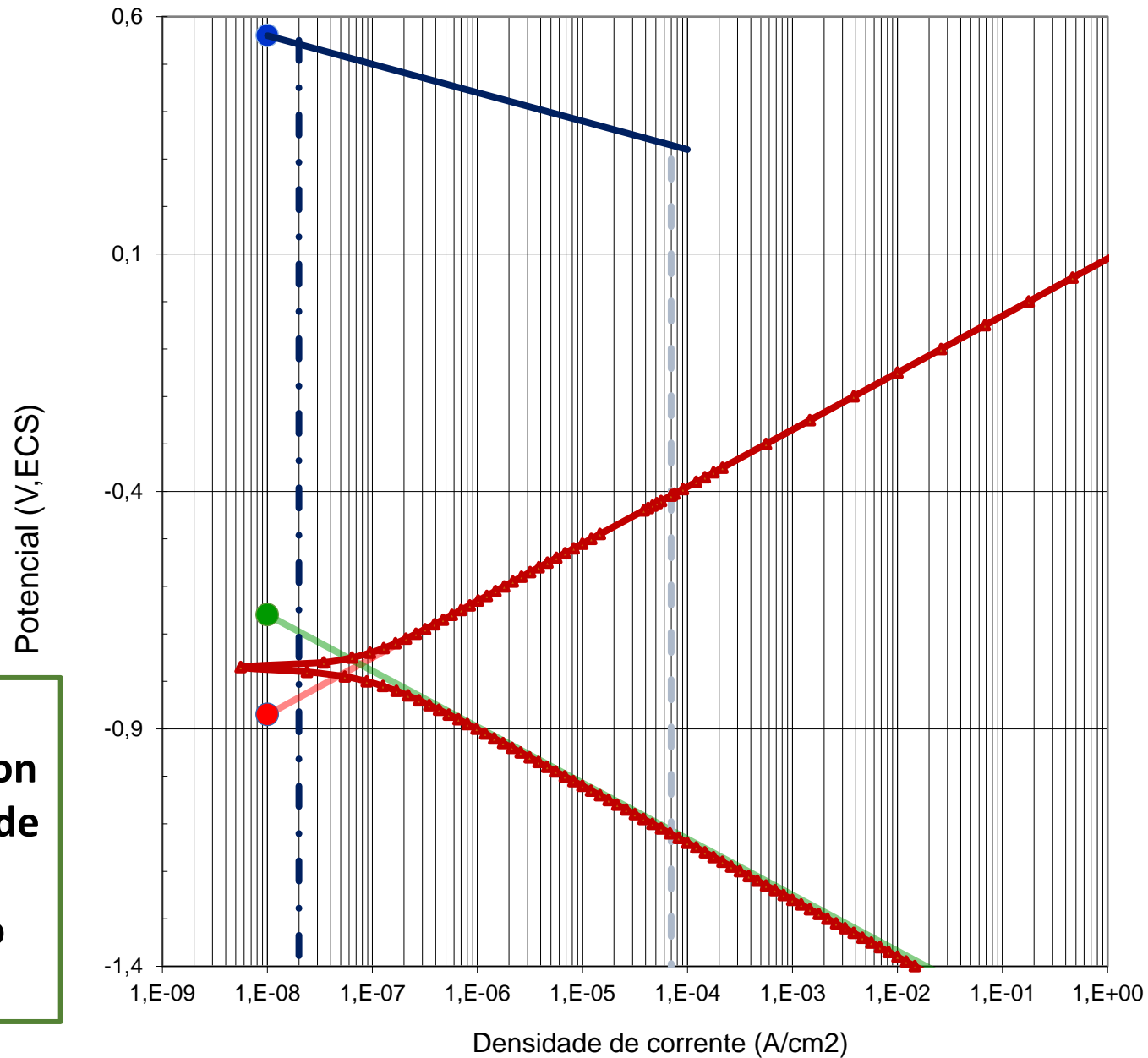


A CURVA DE POLARIZAÇÃO EXPERIMENTAL



Note que no potencial de corrosão não ocorre a liberação de hidrogênio, pois o potencial de equilíbrio desta reação é inferior ao potencial de corrosão

E SE A SOLUÇÃO FOR DESAERADA?



Potencial (V,ECS)

Densidade de corrente (A/cm²)

Neste caso, a reação catódica é a redução do íon H^+ . Note que o potencial de corrosão é inferior ao potencial de equilíbrio do H^+ .

ENSAIOS DE PERDA DE MASSA



Procedimento:

1. Tratamento superficial do ET;
2. Desengraxamento e secagem;
3. Pesagem em balança de precisão;
4. Imersão no eletrólito teste pelo período de tempo desejado;
5. Retirada, lavagem;
6. Decapagem eventual para remoção de produtos de corrosão aderidos;
7. Lavagem e secagem;
8. Pesagem;

Ensaio geralmente realizado em triplicata: quantidade de eletrólito, profundidade de imersão e tamanho dos CPs devem ser semelhantes.

DIAGRAMAS DE POURBAIX ou DIAGRAMAS E vs pH

Engenheiro Belga de origem
Russa

Diagramas de Pourbaix

- **Diagramas E x pH** primeiramente concebidos em 1938;
- Construídos com bases em **dados da termodinâmica**;
- Indicam os **domínios de estabilidade termodinâmica** de uma espécie ou composto químico em função do **potencial e do pH**;
- Disponíveis, em sua grande maioria, para o **equilíbrio eletroquímico de metais em água destilada a 25° C**;
- Como inicialmente concebidos, refletem o comportamento do metal em água destilada **sem a presença de espécies agressivas**.
- **Não são adequados** para fazer previsão sobre a **cinética** das reações;
- *Pourbaix, M., Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars Paris, 1963*

As regiões do diagrama de Pourbaix

Meios oxidantes
e ácidos

Meios oxidantes
e básicos

Meios redutores
e ácidos

Meios redutores
e básicos

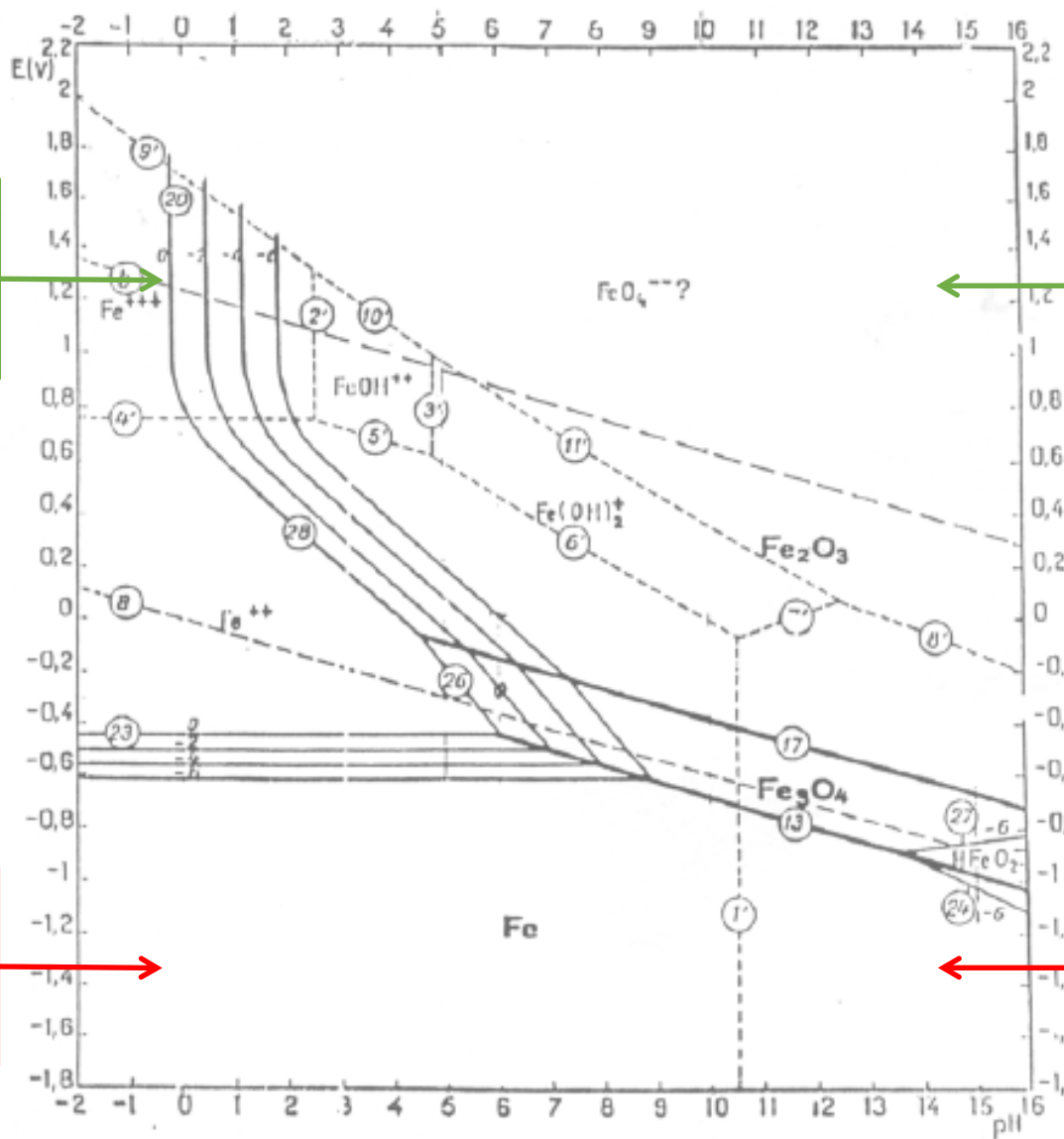
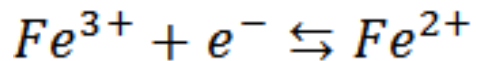


Figura 8 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C

As linhas do diagrama de Pourbaix

Linhas horizontais – equilíbrios eletroquímicos (dependentes do potencial) e independentes do pH.

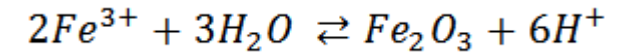


$$E_{eq} = +0,77 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

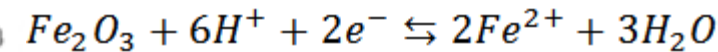


$$E_{eq} = -0,44 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe}}$$

Linhas verticais – equilíbrios químicos (independentes do potencial) e dependentes do pH.



Linhas inclinadas – equilíbrios eletroquímicos (dependentes do potencial) e dependentes do pH.



$$E_{eq} = +0,728 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^{+}})^6}{(a_{Fe^{2+}})^2}$$

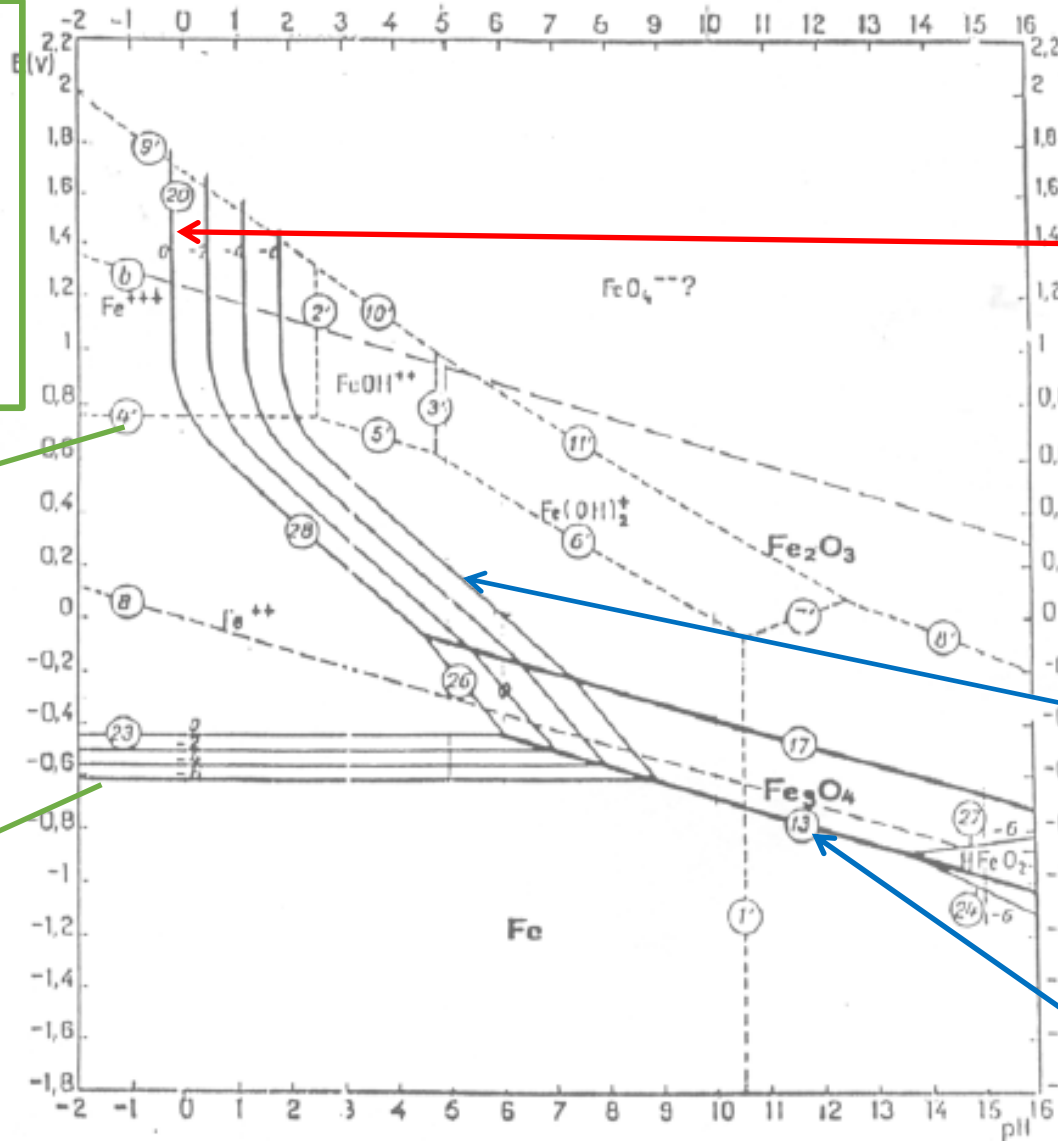
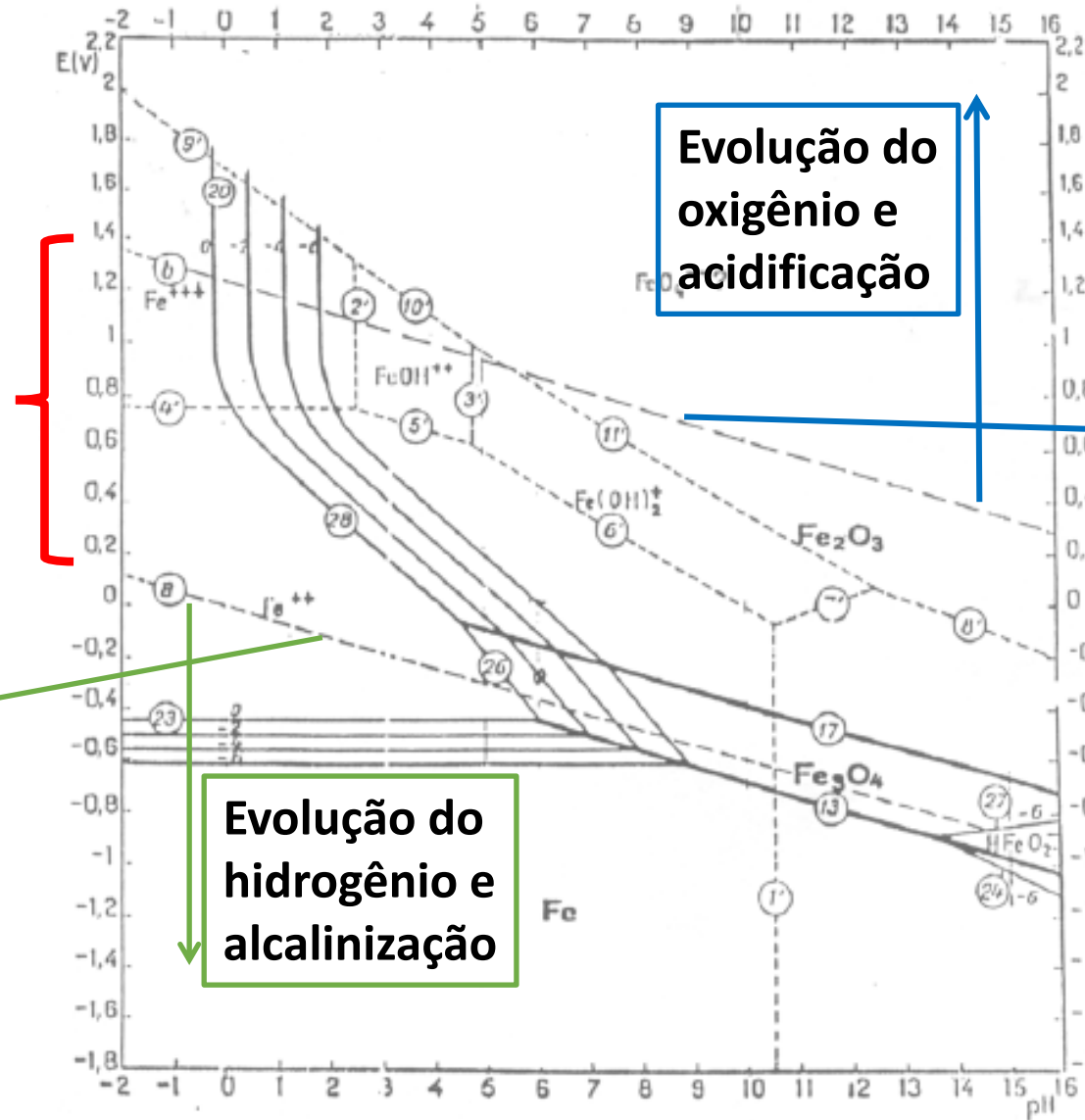
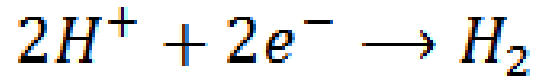


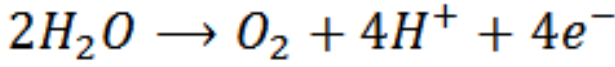
Figura 8 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C

Região de estabilidade da água

Região onde ocorre a maioria dos casos de corrosão



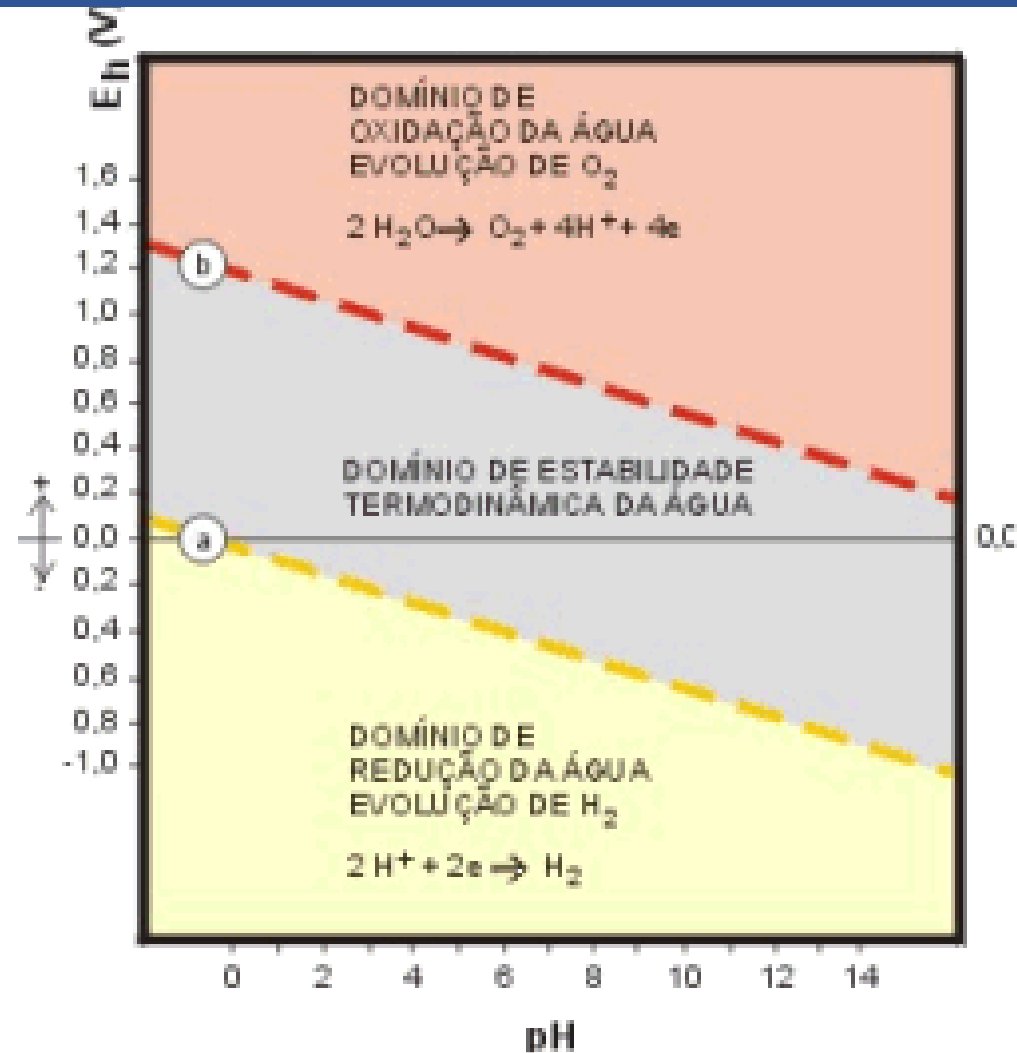
Evolução do oxigênio e acidificação



Estabilidade termodinâmica da água

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

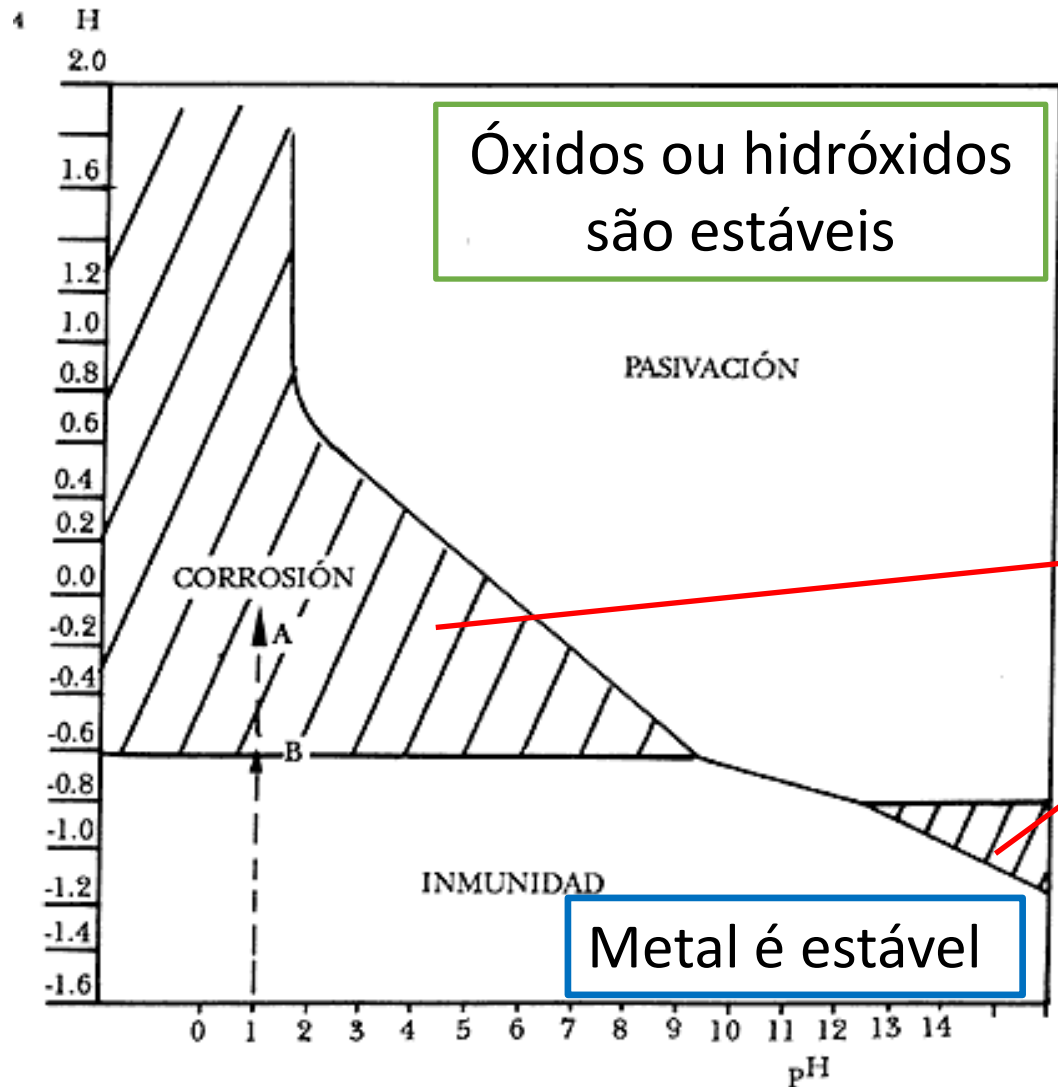
Região de estabilidade da água



- Figura 01 -

Diagrama de POURBAIX para água

Análise qualitativa dos diagramas de Pourbaix



IMPORTANTE:

- ✓ A **região de imunidade** é garantida pela termodinâmica – O **metal não corrói** pois se encontra abaixo de seu potencial de equilíbrio;
- ✓ As **regiões de corrosão e de passivação** dependem da cinética e **não podem ser garantidas** através da simples análise dos diagramas de Pourbaix!
- ✓ A presença de **íons agressivos** pode modificar os diferentes domínios

Análise qualitativa dos diagramas de Pourbaix

● **IMUNIDADE**

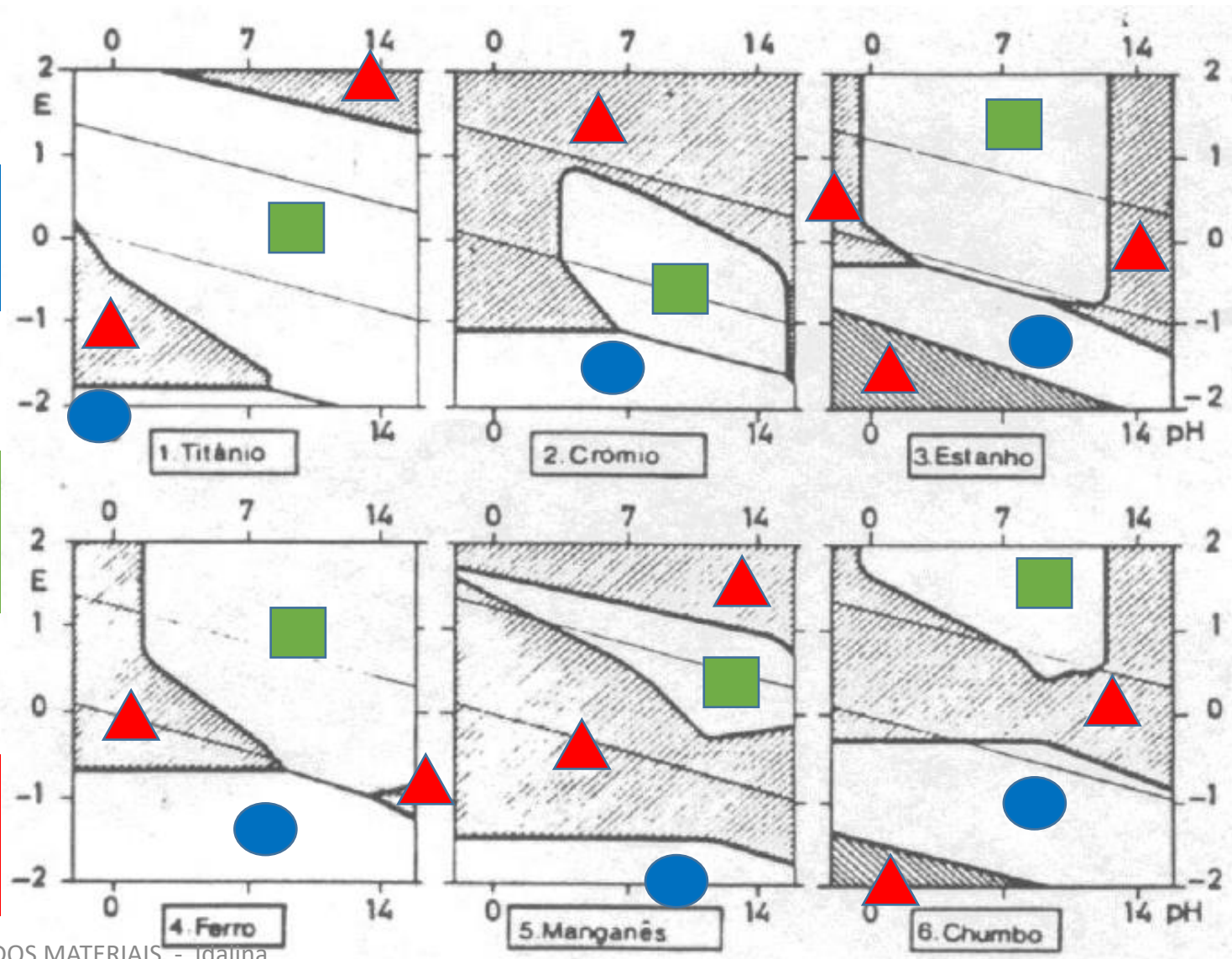
Estado metálico estável – domínio de imunidade. METAL NÃO CORRÓI.

■ **PASSIVAÇÃO**

Compostos insolúveis do metal – domínio de passivação

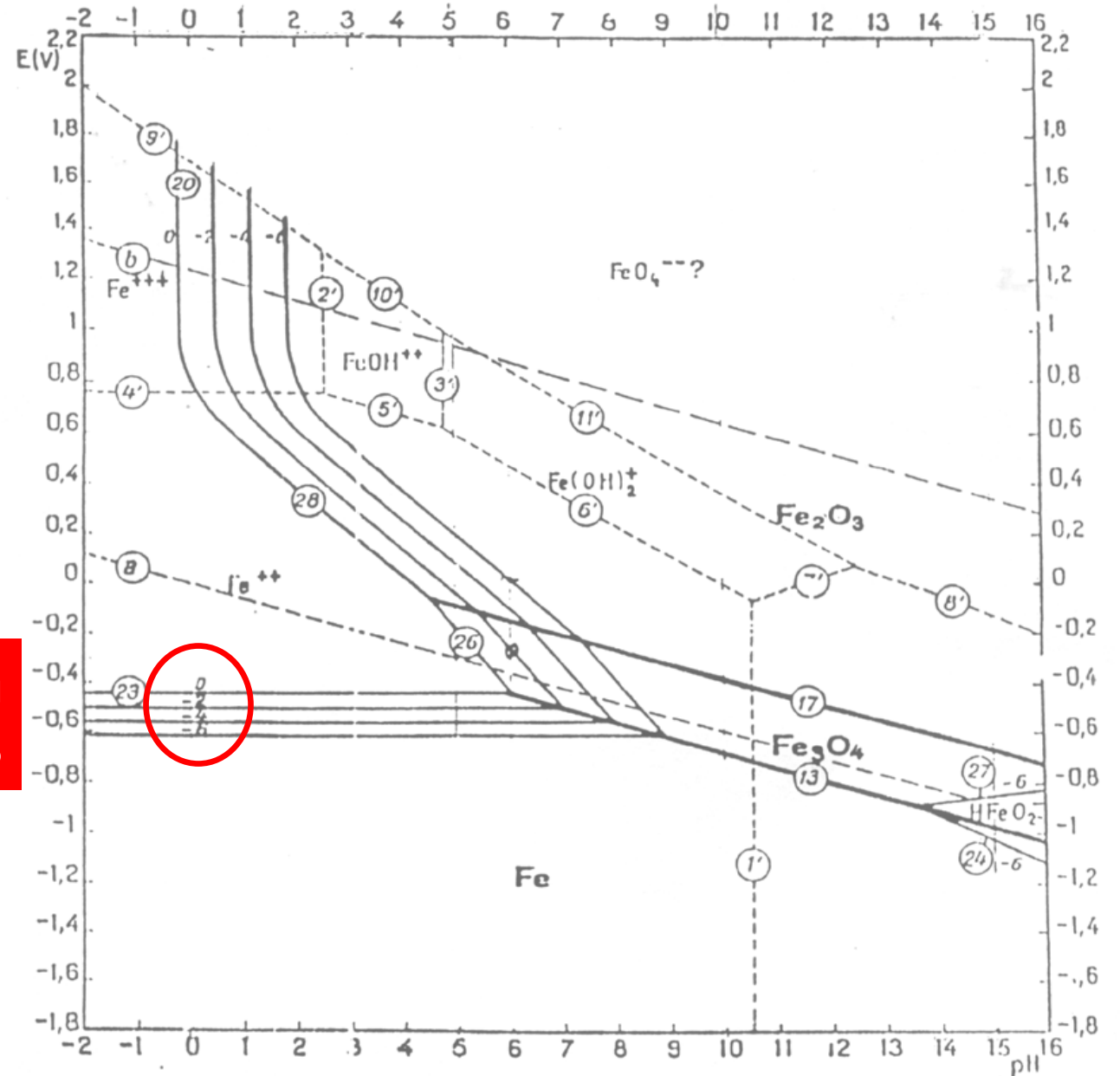
▲ **CORROSÃO**

Espécies iônicas do metal estáveis - domínio de corrosão



Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

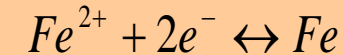
Figura 14 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C



Linha horizontal 23

Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

para se chegar na linha horizontal nº23. Essa linha representa o equilíbrio:



O potencial de equilíbrio é dado pela equação de Nernst:

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

Cada linha paralela é definida para uma atividade de Fe²⁺

como $a(Fe)=1$, então:

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

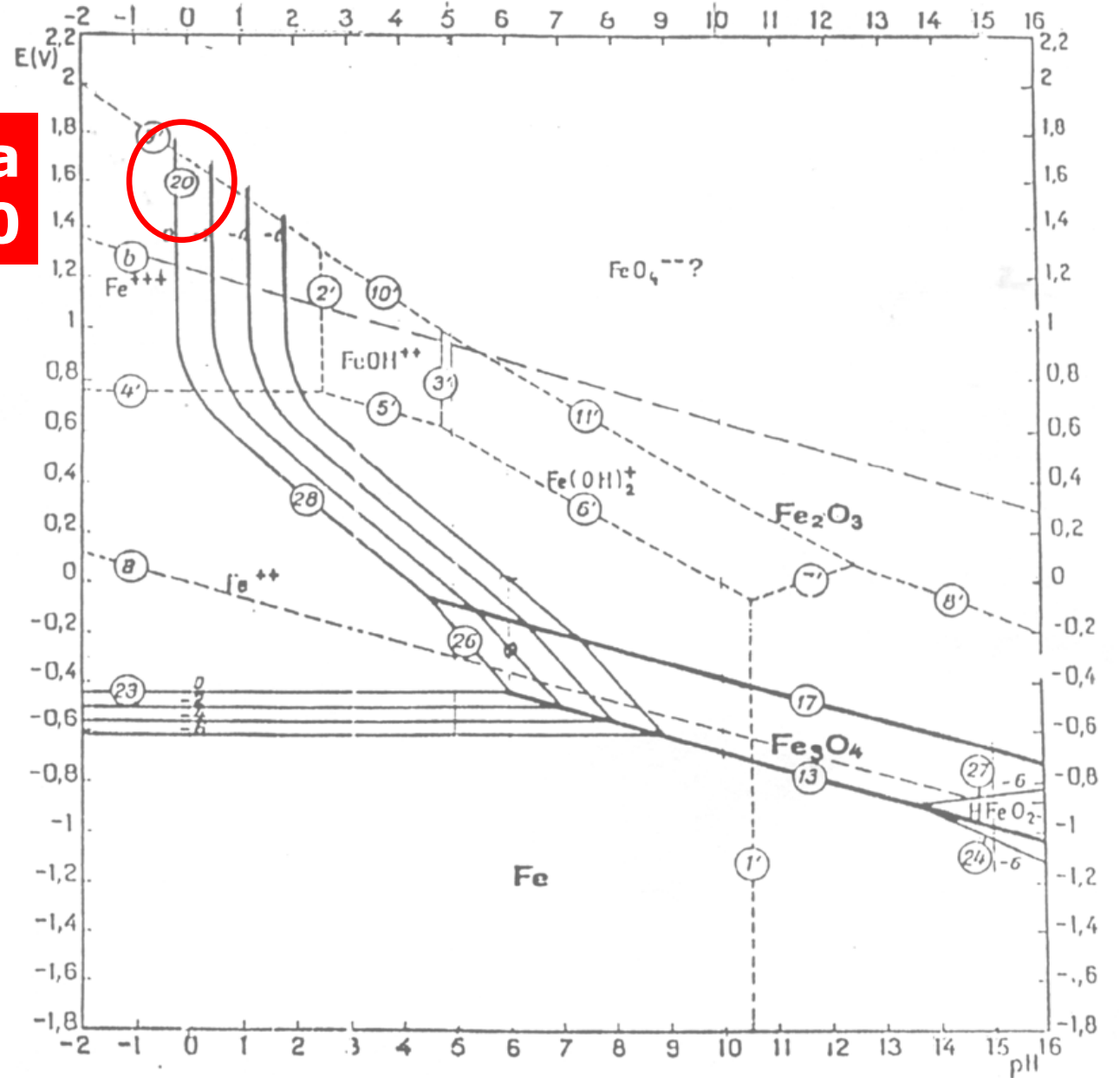
Assim esse equilíbrio independe do pH e apenas do potencial que variará com diferentes $a_{Fe^{2+}}$. Para $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}M$:

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

Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

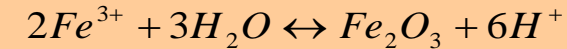
Linha Vertical 20

Figura 14 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C



Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

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



Sua constante de equilíbrio é dada por:

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

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

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

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

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

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

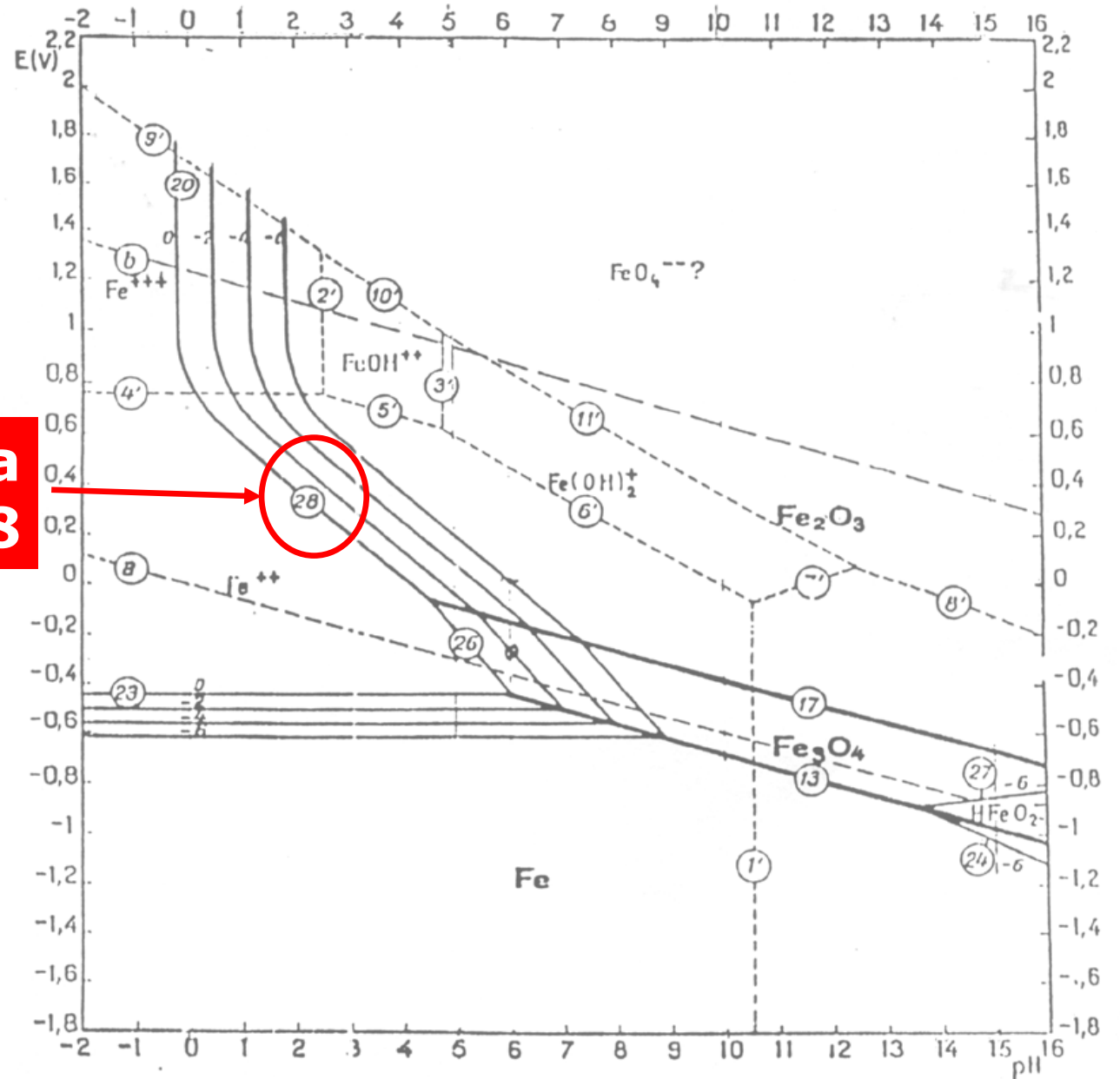
$$pH = \frac{(-1,43 + 2 \cdot 6)}{6}$$

$$pH = 1,76$$

Cada linha paralela é definida para uma atividade de Fe³⁺ - que implica em um deslocamento do pH de equilíbrio.

Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

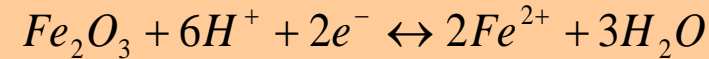
Figura 14 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C



Linha inclinada 28

Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

A linha inclinada nº28 representa o equilíbrio:



A constante de equilíbrio para essa reação é expressa por:

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

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

$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = E^0_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log K = E^0_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{(a_{Fe^{2+}})^2}{(a_{H^+})^6}$$

$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = +0,728 - \frac{2 \cdot 0,059}{2} \log a_{Fe^{2+}} + \frac{6 \cdot 0,059}{2} \log a_{H^+}$$

$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = +0,728 - 0,059 \log a_{Fe^{2+}} - 0,177 \text{ pH}$$

Para uma determinada atividade de Fe²⁺ o potencial varia com o pH da solução

Diagrama de Pourbaix (Cu em H₂O)

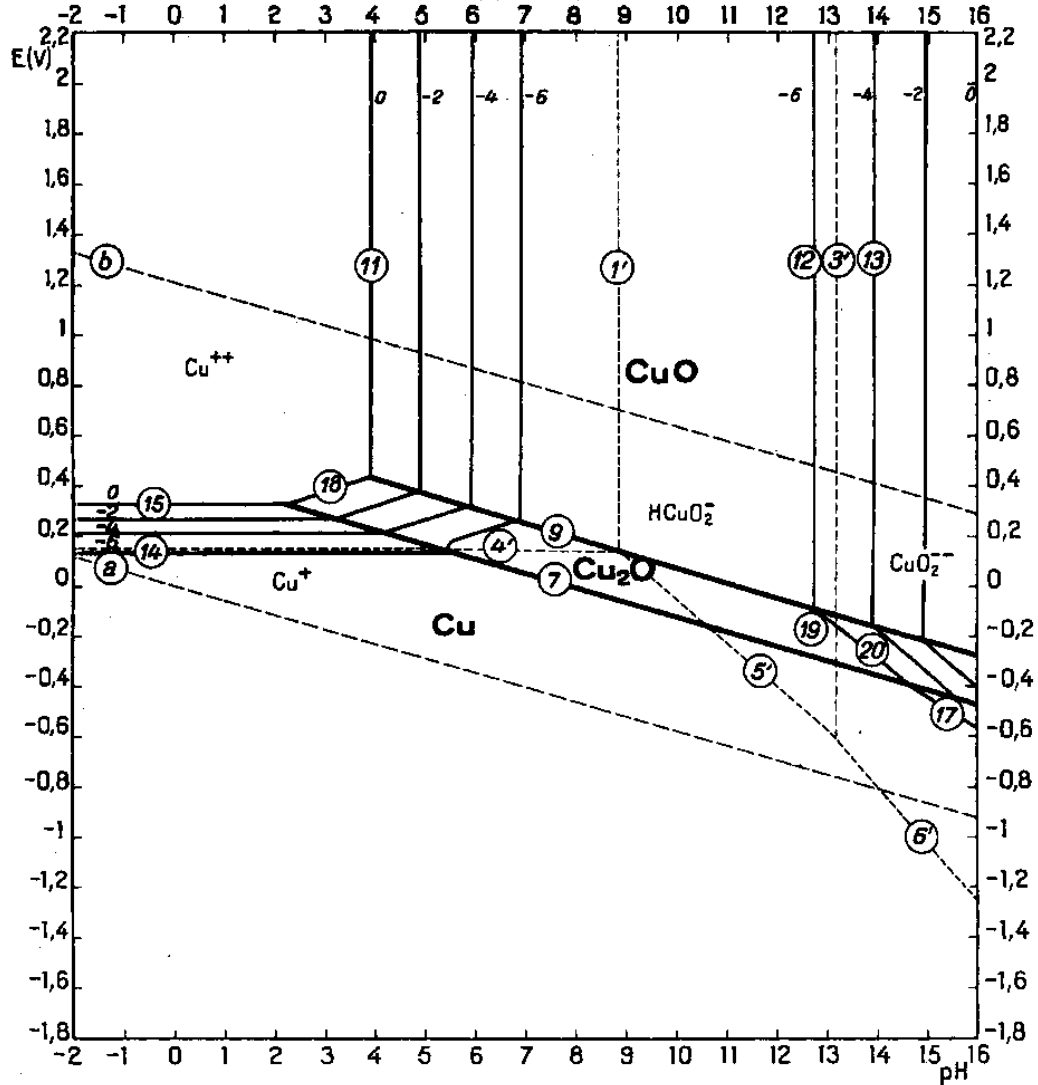
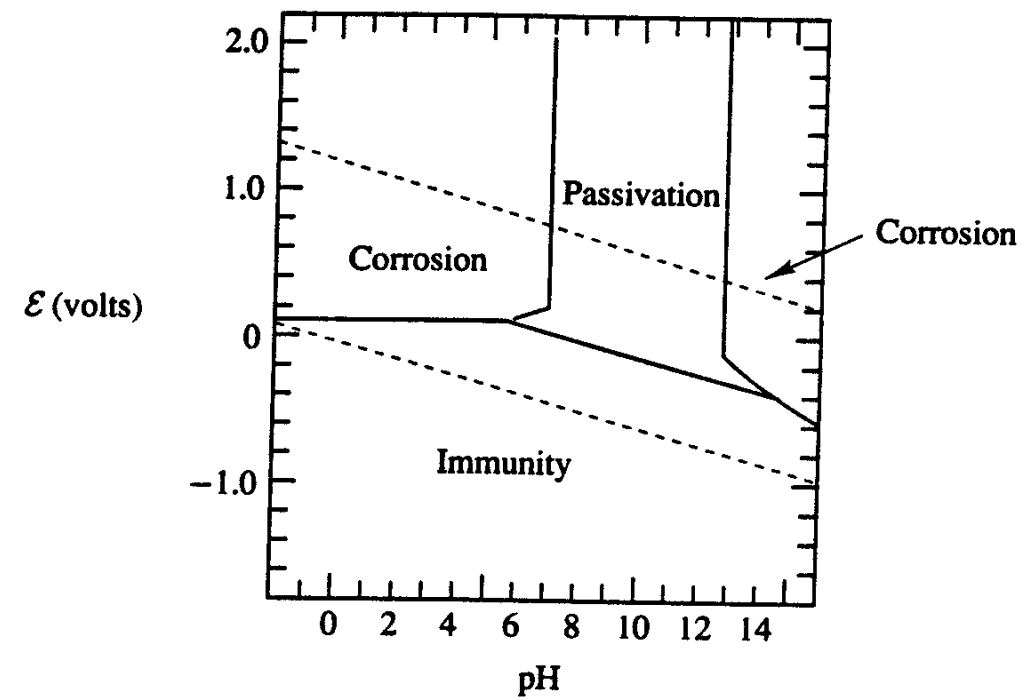
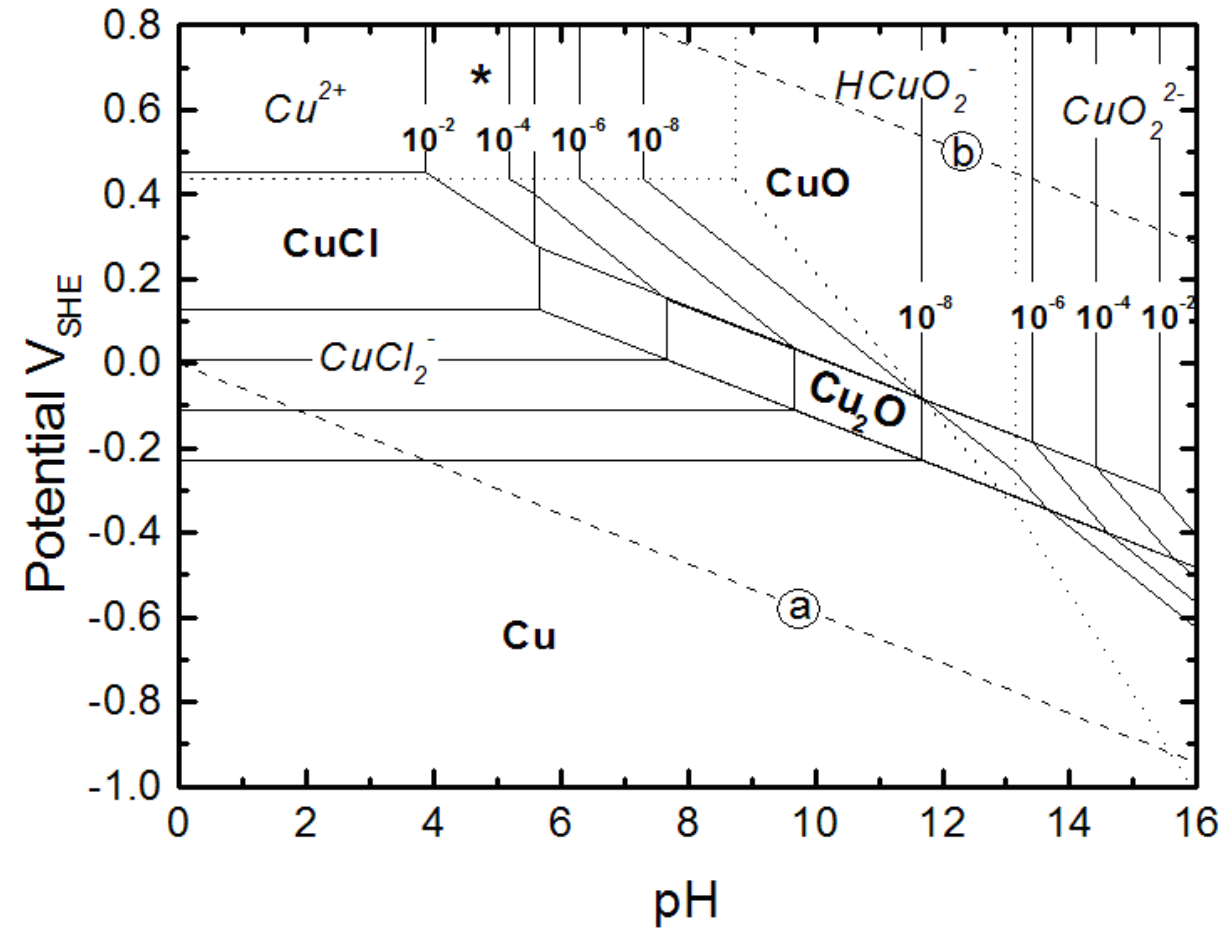
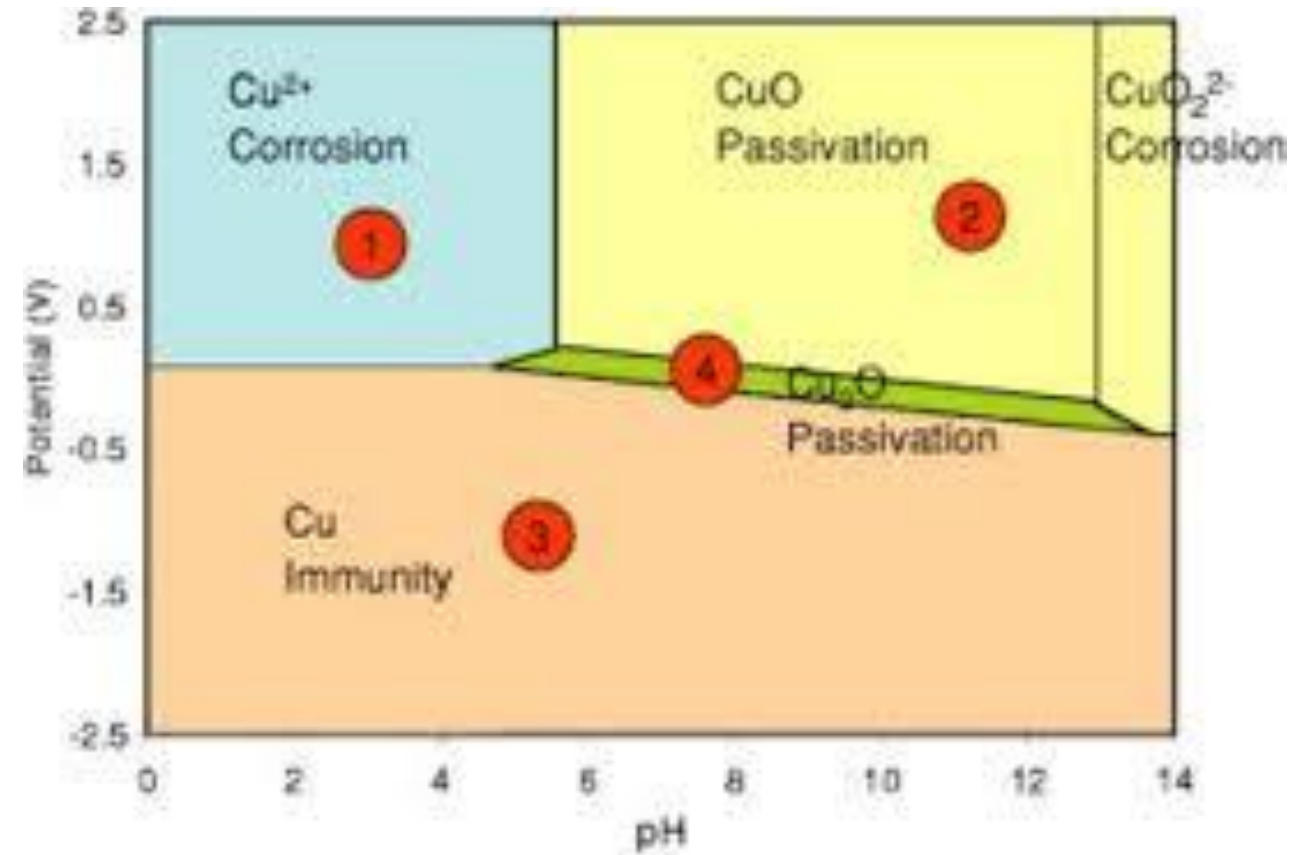


Diagrama de Pourbaix Simplificado
Exemplo para o Cu.



Presença de íons agressivos



Efeito da Temperatura

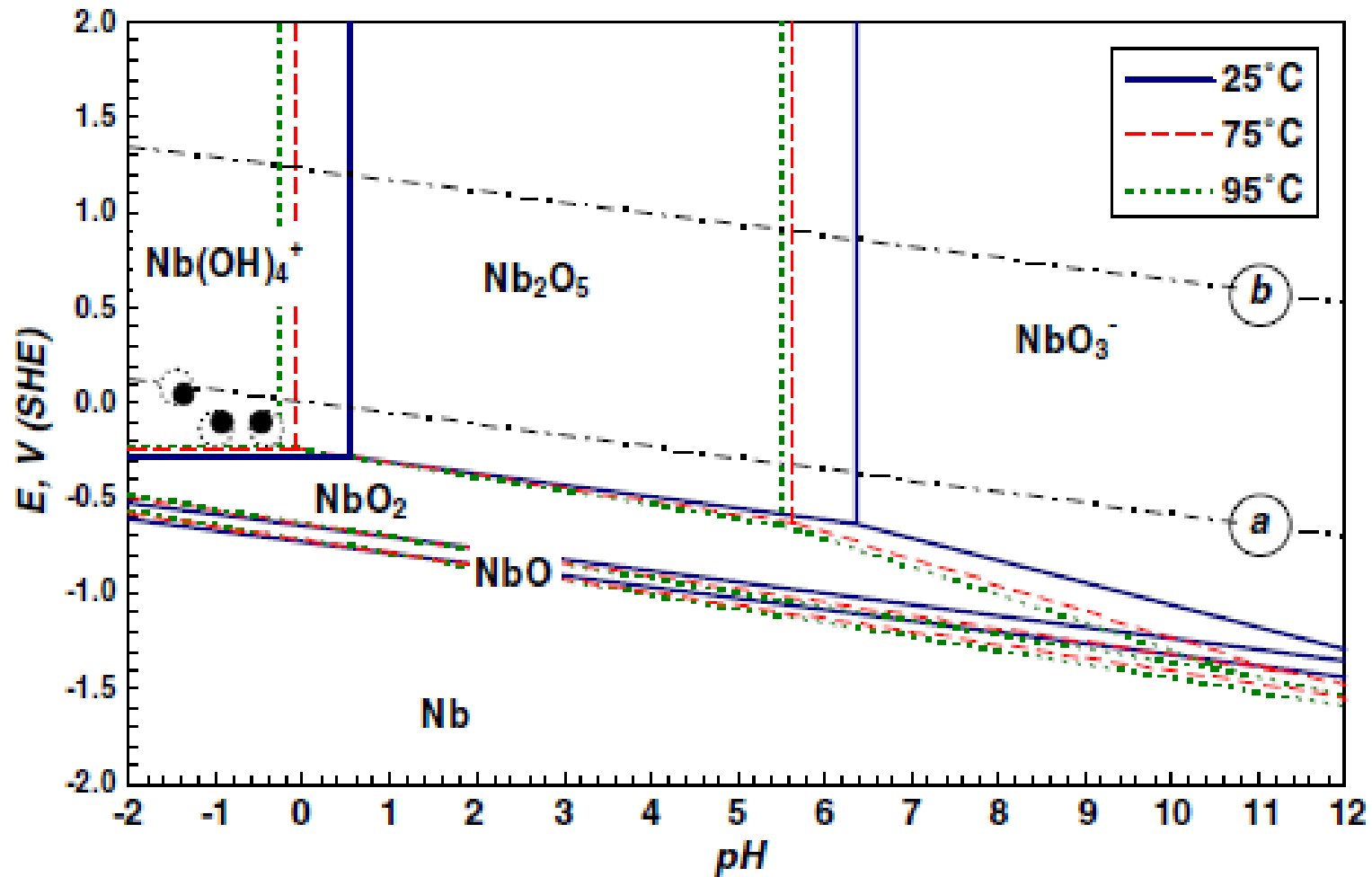
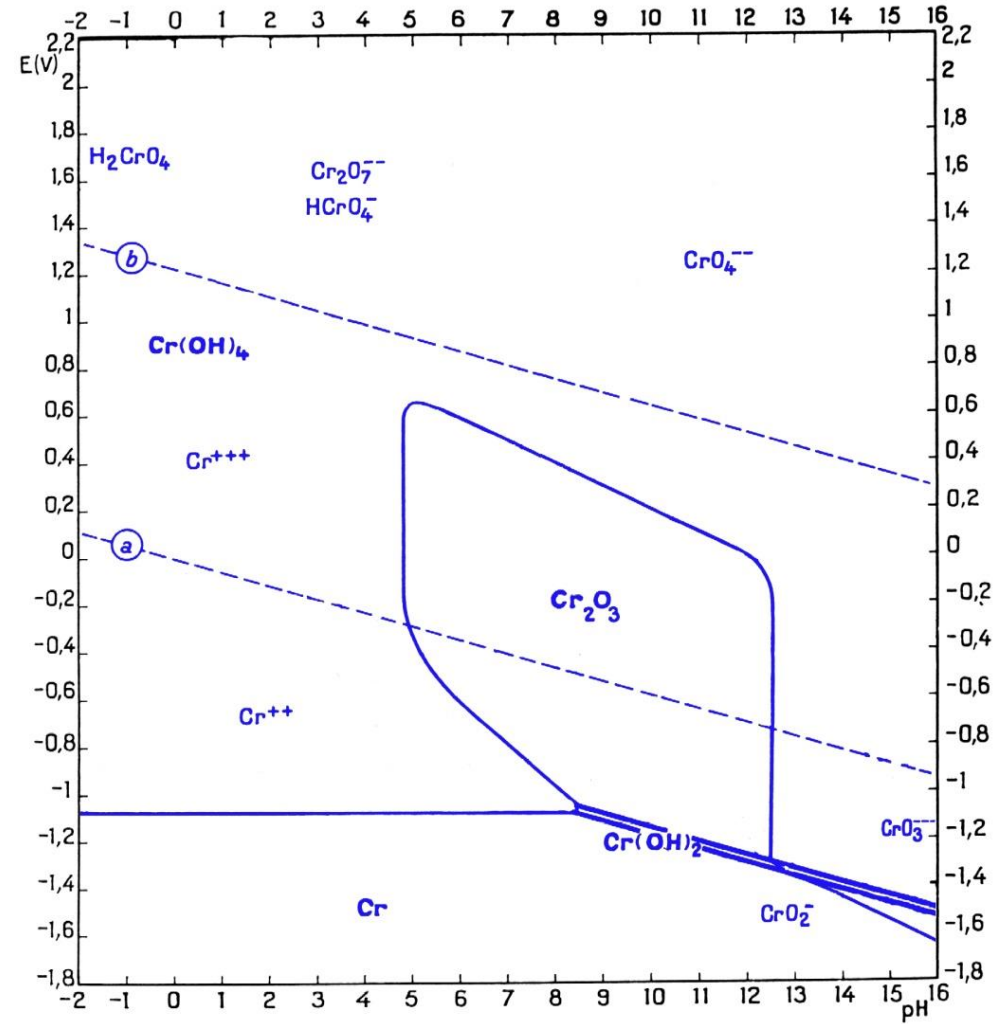
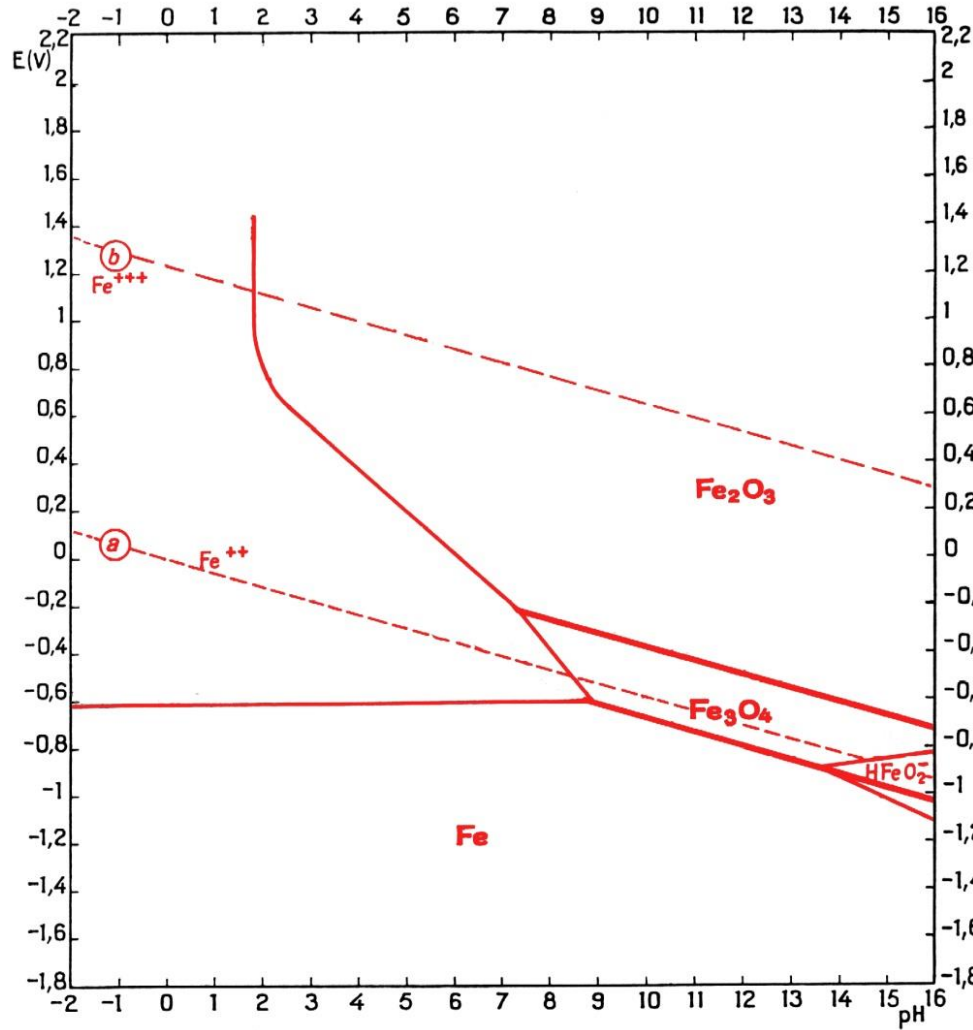


Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H₂O a 25°C, 75°C e 95°C, segundo Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007.

Ref.: Asselin, E., Ahmed, T. M., & Alfantazi, A. (2007). Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C. *Corrosion Science*, 49, pp. 694-710. (Ver também: Trabalho de Formatura de RICARDO YUZO YAI, PMT, 2010.)

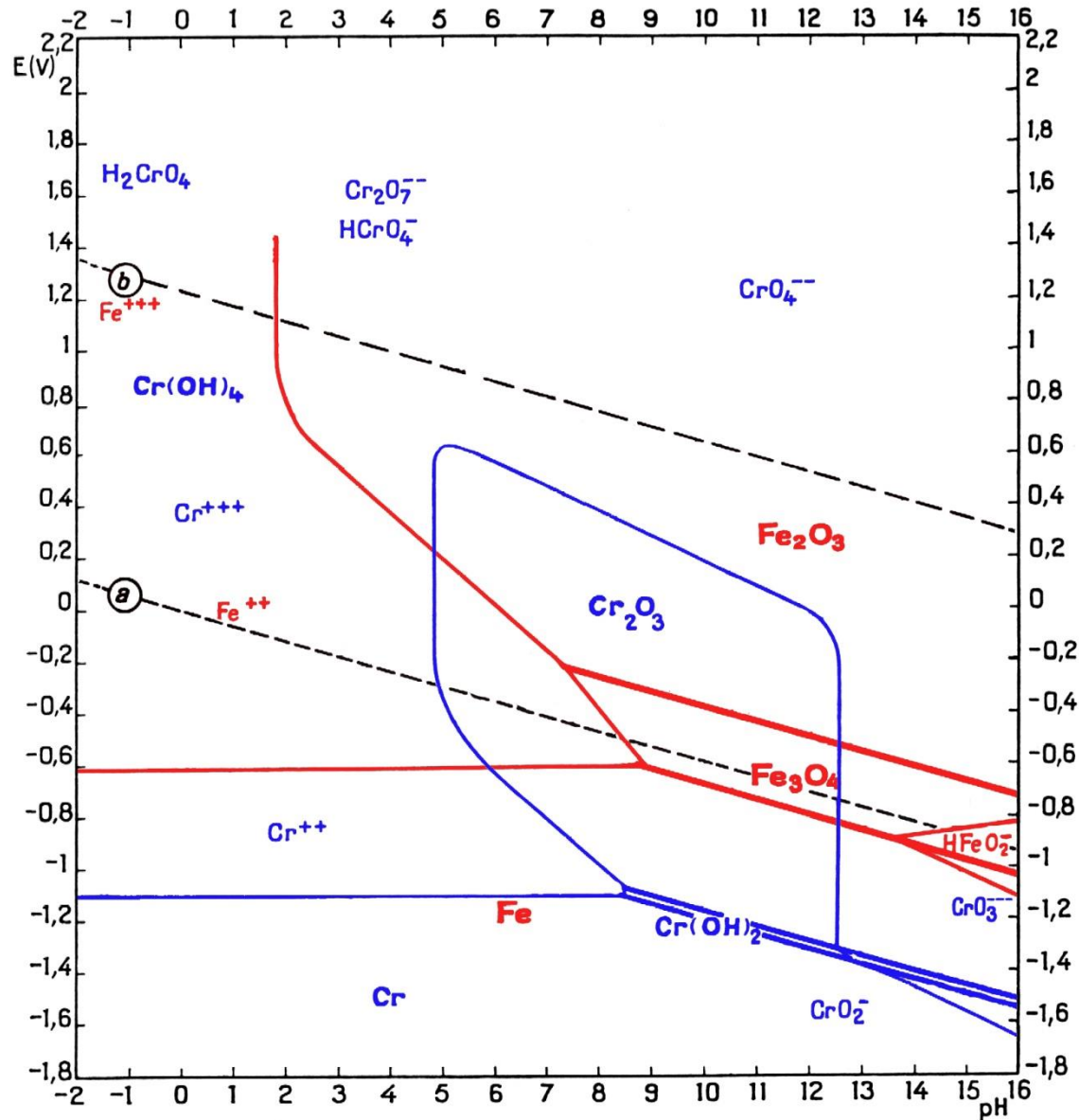
Efeito de Elementos de Liga



Colaboração dos Engs. Andreza Sommerauer Franchim e Luiz Iama Pereira Filho – Formandos 2003

Efeito de Elementos de Liga

Aços Inoxidáveis: ligas Fe-Cr



Colaboração dos Engs. Andreza Sommerauer Franchim e Luiz Iama Pereira Filho – Formandos 2003