# MECANISMOS DE CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS

APOSTILA PARA A DISCIPLINA **PMT 2507**

**3ª. Parte**

*Neusa Alonso-Falleiros*

Mar/2008

# CAPÍTULO 3

## CINÉTICA DAS REAÇÕES COM TRANSFERÊNCIA DE CARGAS ELÉTRICAS

### Lei de Faraday

Reações com transferência de carga ocorrem através da *dupla camada compacta* e a influência da *dupla camada difusa* é normalmente desprezada.

Uma superfície metálica Me em contato com um eletrólito que contém íons $Me^{+z}$ pode apresentar a seguinte reação:

**Equação 1** $$\mathbf{Me \rightleftarrows Me^{+z} + ze}$$

Como se pode medir a velocidade desta reação?

A velocidade de qualquer reação (química ou eletroquímica) pode ser medida em termos de seus reagentes ou produtos. No presente caso, a velocidade da reação (velocidade de dissolução do metal Me, representada por $v_{diss}$) pode ser medida em termos da massa (grama, mol) de Me consumido, ou mol de íons $Me^{+z}$ formados ou mol de elétrons formados (todos por unidade de área e unidade de tempo).

Matematicamente:

**Equação 2** $$v_{diss} = -\frac{dn_{Me}}{A.dt} = +\frac{dn_{Me^{+z}}}{A.dt} = +\frac{1}{z}.\frac{dn_{e^-}}{A.dt}$$

onde $\mathbf{n_i}$ é a quantidade em mol, **A** é a área exposta e **t** o tempo. (O sinal negativo no caso de $dn_{Me}$ é necessário para que a velociade da reação, $v_{diss}$, seja um número positivo, uma vez que $dn_{Me}$ é negativo:o número de mol de Me no final da reação é menor do que o número de mol inicial.)

Multiplicando-se todos os membros pela carga de um mol de elétrons (1 F) tem-se:

$$v_{diss}.F = -\frac{dn_{Me}}{A.dt}.F = +\frac{dn_{Me^{+z}}}{A.dt}.F = +\frac{1}{z}.\frac{dn_{e^-}}{A.dt}.F, \quad \text{como,}$$

$$\frac{dn_{e^-}}{dt}.F = \frac{\text{carga}}{\text{tempo}} = \text{corrente} = I, \quad \text{tem-se que:}$$

$$v_{diss}.F = -\frac{dn_{Me}}{A.dt}.F = +\frac{dn_{Me^{+z}}}{A.dt}.F = +\frac{1}{z}.\frac{I}{A}, \quad \text{como,}$$

$$\frac{I}{A} = \text{densidade de corrente} = i$$

$$\text{então: } v_{diss}.F = -\frac{dn_{Me}}{A.dt}.F = +\frac{dn_{Me^{+z}}}{A.dt}.F = +\frac{i}{z} \Rightarrow$$

ou seja,

**Equação 3** $$i = z.F.v_{diss}$$

Esta expressão é conhecida por Lei de Faraday. Ela relaciona a velocidade da reação expressa em massa com a densidade de corrente elétrica correspondente.

**Equação Geral da Cinética do Eletrodo**

O estudo das reações eletroquímicas envolve variação de potencial elétrico. A correspondente variação no fluxo de elétrons é comumente uma medida fácil de se efetuar em laboratório. Este é um dos motivos de fazer-se a medida da velocidade da reação eletroquímica através da medida da densidade de corrente elétrica.

O próximo passo é determinar quanto vale **i**.

Esta determinação é feita para a reação $Me \rightleftarrows Me^{+z} + ze$, considerando-se que esta reação é uma reação elementar (ocorre numa única etapa) e reversível (os dois sentidos da reação - direto e inverso - contribuem para o valor da velocidade da reação). Nestas condições, a velocidade da reação é a diferença entre a velocidades direta e inversa, sendo cada uma delas obtidas por:

**Equação 4** $$\mathbf{v = k.\, a^a_A.\, a^b_B \ldots.}$$

onde, k é uma constante que reflete o efeito da temperatura sobre a velocidade da reação (constante de Arrhenius); **A, B,** … são os reagentes da reação considerada; **a, b**,… são os respectivos coeficientes estequiométricos e $a_M$ é a atividade do reagente M.

Resulta então que:

**Equação 5** $$i = k_a.a_{Me,s} - k_c.a_{Me+z}.(a_{e-})^z$$

Os termos $k_a$ e $k_c$ são as constantes de Arrhenius para a reação anódica (reação direta ou de oxidação) e para a reação catódica (reação inversa ou de redução).

Como a atividade dos elétrons é unitária, resulta:

**Equação 6** $$i = k_a.a_{Me,s} - k_c.a_{Me+z,s}$$

Algumas observações:

- O subescrito "s" indica que a atividade é a aquela da superfície da reação.
- A reação anódia (ou direta ou de oxidação) também é representada por $i_{ox}$ e a reação catódica (ou inversa ou de redução), representada por $i_{red}$.
- A reação anódica gera elétrons e portanto, $i_{ox}$ tem sinal positivo ($dn_e > 0$); reação cadódica consome elétrons e portanto, $i_{red}$ tem sinal negativo ($dn_e < 0$).
- Pode-se então escrever a velocidade da reação como sendo:

**Equação 7** $$i = i_{ox} - |i_{red}|$$

Voltando à Equação 6, as atividades podem ser escritas em termos das concentrações (considerando-se válida a Lei de Henry). Então:

**Equação 8** $$i = k_a.c_{Me,s} - k_c.c_{Me+z,s}$$

Os valores de $k_a$ e $k_c$ são constantes e dependentes do potencial[1] (e da temperatura) e são obtidos através da equação de Arrhenius:

**Equação 9** $$k_a = k'_a.\exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right)$$ **e**

**Equação 10** $$k_c = k'_c.\exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right)$$

Aqui, k' são constantes e $\Delta G^*$ é a energia de ativação para o processo considerado.

[1] A alteração do potencial, altera o valor de $\varphi^{red}$ ou $\varphi^{ox}$ , alterando as respectivas energias livres e seu perfil na DCE. Isto resulta na alteração da energia livre de ativação.

*Análise cinética no estado de equilíbrio*

Neste ponto, é possível analisar a cinética no estado de equilíbrio.

No equilíbrio, as densidades de corrente de oxidação, $i_{ox}$ , e redução, $i_{red}$ , são iguais em valor absoluto e a corrente total, **i**, é nula. Este valor particular de densidade de corrente assumido pela oxidação e redução é chamado de *densidade de corrente de troca* e é identificado por $\mathbf{i_0}$. Ou seja, no equilíbrio:

**Equação 11** $$\mathbf{i_{ox} = |i_{red}| = i_0}$$

E, considerando-se as expressões apresentadas logo acima, pode-se escrever seu valor como sendo:

**Equação 12** $$i_0 = i_{ox} = |i_{red}| = k_a . c_{Me,s(eq)} = k_c . c_{Me+z,s(eq)}$$

**Equação 13** $$i_0 = k_a^{'} . c_{Me,s(eq)} . \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) = k_c^{'} . c_{Me+z,s(eq)} . \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right)$$

No equilíbrio a soma das energias livre molares (potenciais químicos) dos reagentes ($G_{Me} = \mu_{Me}$) é igual a soma das energias livre dos produtos, ponderadas pelos coeficientes estequiométricos, ($\overline{G}_{Me^{+z}} + z\overline{G}_e = \mu_{Me+z} + z\mu_e$) e a energia livre de ativação para a reação de oxidação é igual àquela para a reação de redução, ou seja, $\Delta G^*$ (Figura 1). O fator $\alpha$ indica a posição dentro da dupla camada elétrica da energia de ativação $\Delta G^*$. Seu valor é normalmente considerado como 0,5 (LANDOLT, in: MARCUS & OUDAR,1995, p.7) e é chamado de *coeficiente de transferência de carga*.

Tem-se, portanto, que o valor da densidade de corrente de troca para a reação: $Me \rightleftarrows Me^{+z} + ze$, vale:

**Equação 14** $$i_o = k_a^{'} . c_{Me,s(eq)} . \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = k_c^{'} . c_{Me+z,s(eq)} . \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$

Convém ressaltar que, no equilíbrio, as concentrações da superfície de Me e $Me^{+z}$ são iguais às respectivas concentrações do interior de Me e do interior do eletrólito (em termos de $Me^{+z}$). Ou seja:

**Equação 15** $$\mathbf{c_{Me,s(eq)} = c_{Me,b}} \quad \text{e}$$

**Equação 16** $$\mathbf{c_{Me+z,s(eq)} = c_{Me+z,b}}$$

onde, o índice **"b"** vem do inglês "bulk".

Nota-se, inclusive, que é válida a relação:

**Equação 17** $$k'_a.c_{Me,s(eq)}=k'_c.c_{Me+z,s(eq)}$$

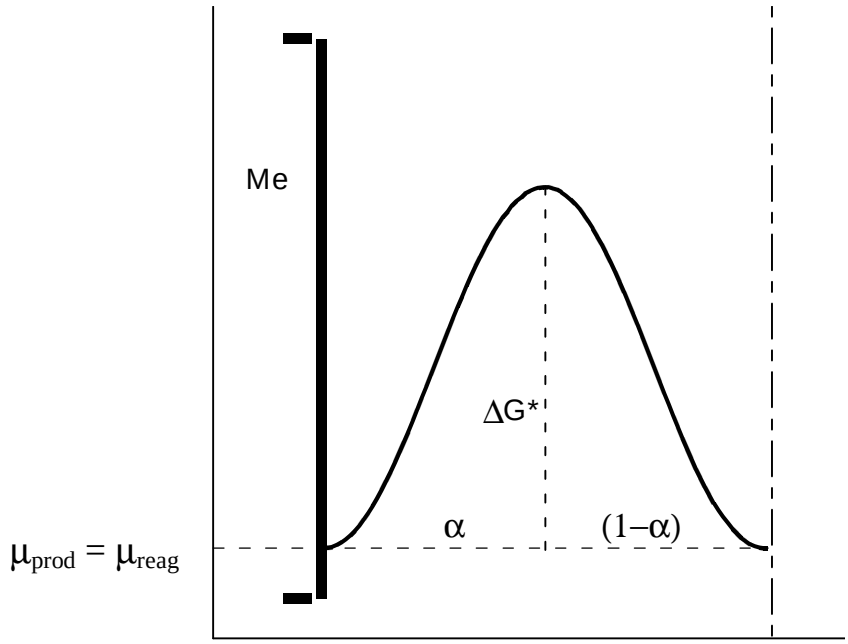


**Figura 1. Representação esquemática da energia livre de Gibbs ao longo da dupla camada elétrica para o equilíbrio $Me^{+z}$/Me.**

*Análise cinética fora do estado de equilíbrio*

O sistema em análise pode ser colocado num estado de não equilíbrio através de um agente externo (fonte de tensão) ou através de alterações do substrato metálico ou, ainda, do eletrólito. Quando o sistema metal/eletrólito (eletrodo) encontra-se fora do estado de equilíbrio, diz-se que o eletrodo sofreu uma polarização, ou simplesmente, que está polarizado. Nesta condição, o resultado será uma densidade de corrente anódica ou catódica dependendo dos valores de $i_{ox}$ e $i_{red}$ assumidos com a polarização imposta. Isto é, o resultado da diferença:

**Equação 18** $$\mathbf{i = i_{ox} - |i_{red}|}$$

será um valor $i_a$ ou $i_c$.

A determinação dos valores de $i_a$ ou $i_c$ é feita basicamente com o mesmo procedimento apresentado para a análise no estado de equilíbrio. A diferença está nas energias livres de ativação para as reações de oxidação e redução que não serão iguais, como no equilíbrio. A polarização implicará no favorecimento daquela que tiver a menor energia livre de ativação.

Estes valores de energias de ativação, após uma certa polarização, são obtidos a partir do novo perfil de energia livre de Gibbs que se estabelece ao longo da dupla camada elétrica. A polarização pode ser feita tanto no sentido negativo, quanto no positivo, e seu valor é dado pela diferença entre o potencial aplicado ou imposto e o potencial reversível. Esta diferença é chamada de sobretensão ($\eta$), ou seja, a sobretensão é a medida da polarização.

**Equação 19** $$\boldsymbol{\eta = E_{ap} - E_{rev}}$$

Uma sobretensão positiva, é chamada de $\eta_a$. Quando aplicada sobre o metal Me, tem a ela associada uma quantidade de energia $\mathbf{zF\eta_a}$ que se agrega ao valor de energia livre do metal, o qual estava inicialmente em equilíbrio. Quer dizer, com a polarização aplicada, o metal que tinha energia livre $\overline{G}_{Me}$, passa a ter o valor:

**Equação 20** $$\overline{G}_{Me,a} = \overline{G}_{Me} + zF\eta_a$$

Desse modo, fica determinado o primeiro ponto do novo perfil de energia livre no interior da dupla camada elétrica. A determinação dos demais pontos é feita, assumindo-se que a quantidade de energia agregada devido à polarização decresce linearmente através da dupla camada elétrica, sendo nula ao término desta.

Considerando que o tamanho da dupla camada elétrica vale 1, e que o eixo *x* tem sentido crescente (de 0 a 1) da superfície do metal para o interior do eletrólito, tem-se então que os novos pontos de energia livre serão:

**Equação 21** $$\overline{G} = \overline{G}_{\text{do perfil de equilíbrio}} + zF\eta_a(1 - x)$$

A Figura 2 apresenta o perfil esquemático para esta polarização realizada no sentido positivo, isto é, aplicação de um potencial ao metal Me maior do que aquele do equilíbrio ($E_{rev}$).

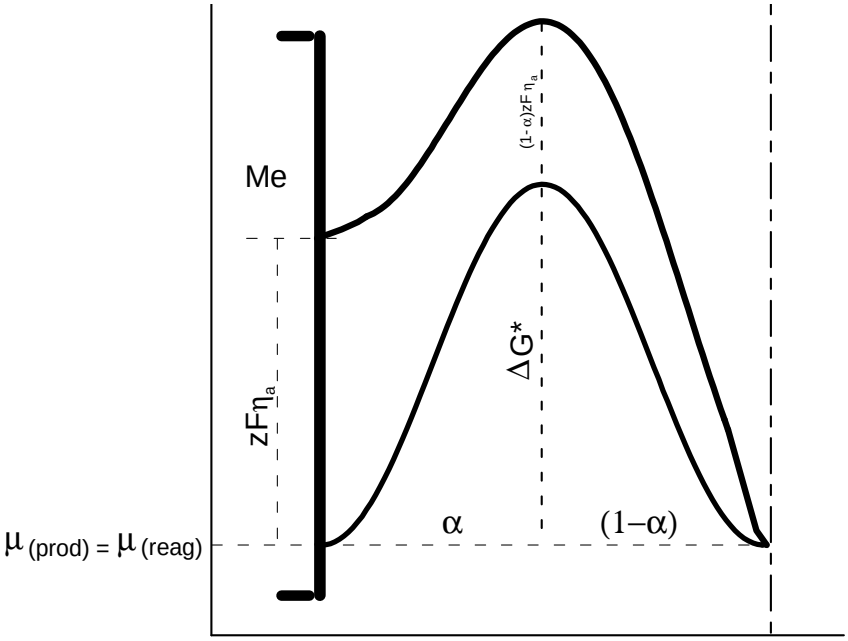


**Figura 2. Representação esquemática da energia livre de Gibbs ao longo da dupla camada elétrica para o equilíbrio $Me^{+z}/Me$ e após a aplicação da sobretensão anódica $\eta_a$.**

Desse modo, tem-se que o ponto máximo de energia livre dentro da dupla camada elétrica, que ocorre para x = α, valerá:

**Equação 22** $$\overline{G} = \Delta G^* + zF\eta_a(1-\alpha)$$

Considerando o esquema da Figura 2, o valor do intervalo indicado como $\Delta G^*_c$ é:

**Equação 23** $$\Delta G^*_c = \Delta G^* + zF\eta_a(1-\alpha)$$

E o valor do intervalo indicado como $\Delta G^*_a$ é:

**Equação 24** $$\Delta G^*_a = \Delta G^* + zF\eta_a(1-\alpha) - zF\eta_a$$

que fornece:

**Equação 25** $$\Delta G^*_a = \Delta G^* - \alpha zF\eta_a$$

Neste ponto, pode-se observar a curva de energia livre, após a polarização positiva $\eta_a$, da Figura 2 e concluir que a *energia de ativação para o processo de oxidação* ($\Delta G^*_a$) é menor do que a *energia de ativação para o processo de redução* ($\Delta G^*_c$). Isto é, uma

sobretensão positiva favorece a reação no sentido da oxidação e o resultado disto é uma densidade de corrente total no sentido da oxidação chamada de *densidade de corrente anódica*, $i_a$, que terá sinal igualmente positivo, uma vez que $i = i_a = i_{ox} - |i_{red}|$ (e o sentido favorecido é o da oxidação). Por sua vez, a sobretensão $\eta_a$ é chamada de *sobretensão anódica* e a polarização correspondente, de *polarização anódica*.

Resta, portanto, determinar o valor numérico de $i_a$.

Considerando que:

**Equação 26** $$\mathbf{i = i_a = i_{ox} - |i_{red}|}$$

Tem-se que:

**Equação 27** $$\mathbf{i_a = k_a.c_{Me,s} - k_c.c_{Me+z,s}}$$

Então, pelo já exposto anteriormente:

**Equação 28** $$i_a = k_a^{'}.c_{Me,s}.\exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) - k_c^{'}.c_{Me+z,s}.\exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right)$$

Substituindo pelos valores de energia de ativação determinados:

**Equação 29** $$i_a = k_a^{'}.c_{Me,s}.\exp\left(-\frac{\Delta G^* - \alpha zF\eta_a}{RT}\right) - k_c^{'}.c_{Me+z,s}.\exp\left(-\frac{\Delta G^* + zF\eta_a(1-\alpha)}{RT}\right)$$

**Equação 30** $$i_a = k_a^{'}.c_{Me,s}.\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right).\exp\left(\frac{\alpha zF\eta_a}{RT}\right) - k_c^{'}.c_{Me^{+z},s}.\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right).\exp\left(-\frac{zF\eta_a(1-\alpha)}{RT}\right)$$

Lembrando a Equação 14

$$i_o = k_a^{'}.c_{Me,s(eq)}.\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = k_c^{'}.c_{Me+z,s(eq)}.\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right):$$

vem:

**Equação 31** $$i_a = \frac{i_o}{c_{Me,s(eq)}}.c_{Me,s}.\exp\left(\frac{\alpha zF\eta_a}{RT}\right) - \frac{i_o}{c_{Me^{+z},s(eq)}}.c_{Me^{+z},s}.\exp\left(-\frac{zF\eta_a(1-\alpha)}{RT}\right)$$

O que vale dizer que (vide Equação 15 e Equação 16):

**Equação 32** $$i_a = \frac{i_o}{c_{Me,b}}.c_{Me,s}.\exp\left(\frac{\alpha zF\eta_a}{RT}\right) - \frac{i_o}{c_{Me+z,b}}.c_{Me+z,s}.\exp\left(-\frac{zF\eta_a(1-\alpha)}{RT}\right)$$

Mas, se a velocidade da reação do eletrodo é totalmente controlada por transferência de carga, então as concentrações dos reagentes e produtos na superfície do eletrodo são iguais às concentrações do interior do metal e do interior do eletrólito, ou em inglês: *"are equal to the bulk concentrations"*.

Resulta então a seguinte equação:

**Equação 33**

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

Repetindo-se este exercício para a aplicação de uma sobretensão negativa, ou seja, para um potencial aplicado menor do que o potencial reversível, $E_{rev}$, obtém-se como resultado, um perfil de energia livre na dupla camada elétrica que demonstra o favoritismo da reação de redução sobre a de oxidação. Surge, então, como resultante, uma *densidade de corrente catódica*, $i_c$, com sinal negativo. Por fim, chega-se que seu valor é:

**Equação 34**

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

Que tem exatamente a mesma forma da equação para $i_a$.

Consequentemente, a equação:

**Equação 35**

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

é conhecida como *Equação Geral da Cinética do Eletrodo* ou *Equação de Butler-Volmer* (Landolt, in Marcus and Oudar, cap.1, p.9).

Concluindo, a Equação de Butler-Volmer descreve a relação entre a densidade de corrente e o potencial para a reação de um eletrodo simples controlada por transferência de carga.

Normalmente, as reações com transferência de mais de um elétron ocorrem em etapas subseqüentes de reações com um elétron envolvido. Para $z > 1$, a Equação 35, por isso, não descreve o mecanismo. De fato, dependendo da etapa limitante da reação o valor dos termos exponenciais podem variar. Por exemplo, a reação catódica de redução de prótons

**Equação 36**

$$\mathbf{2H^+ + 2e \rightarrow H_2}$$

ocorre em duas etapas. O mecanismo de Volmer-Heyrovsky aplica-se a muitos substratos metálicos:

**Equação 37**

$$\mathbf{H^+ + e \rightarrow H_{ads}}$$

**Equação 38** $\mathbf{H^+ + H_{ads} + e \rightarrow H_2}$

Entretanto, sobre certos metais nobres do grupo platina, aplica-se o mecanismo chamado de Volmer-Tafel:

**Equação 39** $\mathbf{H^+ + e \rightarrow H_{ads}(x2)}$

**Equação 40** $\mathbf{H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2}$

**Equação 41** $\mathbf{2H^+ + 2e \rightarrow H_2}$

Neste caso, a segunda etapa é uma reação química dos átomos de hidrogênio adsorvidos produzidos na primeira etapa, a qual, devido a estequiometria da reação deve ocorrer duas vezes. Os dois mecanismos aqui apresentados e as etapas determinantes da velocidade da reação podem ser identificadas através dos declives de Tafel. Mais adiante este assunto está comentado.

Em sistemas de corrosão os mecanismos detalhados das reações de eletrodo parciais são freqüentemente desconhecidos. No entanto, mesmo assim, tem sido interessante utilizar os coeficientes empíricos de Tafel, $\beta_a$ e $\beta_c$, que estão apresentados no próximo item.

**Declives de Tafel**

Considerando os seguintes valores de parâmetros de um eletrodo hipotético:

$i_o = 10^{-3}$ A/m$^2$;
$\alpha = 0,5$;
$z = 1$;
$\frac{RT}{F} = \frac{8,621x10^{-5}x298}{1} = 0,0257$; ou $= \frac{0,059}{2,303} = 0,0256$ (vide **Erro! Fonte de referência não encontrada.**)

A equação de Butler-Volmer fornece:

$$i = 10^{-3}.\left\{\exp\left(\frac{0,5\,x\,1}{0,0256}\eta\right) - \exp\left[-\frac{(1-0,5)\,x\,1}{0,0256}\eta\right]\right\} \Rightarrow$$

**Equação 42** $i = 10^{-3}.[\exp(19,53\eta) - \exp(-19,53\eta)]$

A Equação 42 fornece, portanto, o valor das densidades de corrente anódica e catódica do eletrodo hipotético polarizado, conforme, sejam aplicados potenciais anódicos ou catódicos, respectivamente.

A forma gráfica da Equação 42 é um instrumento muito conveniente de análise das cinéticas dos eletrodos. Essas formas gráficas são conhecidas como *curvas de polarização.*

A Figura 3 é a forma gráfica para a equação (1.70) para sobretensões variando de -1,00 V a 1,00 V.

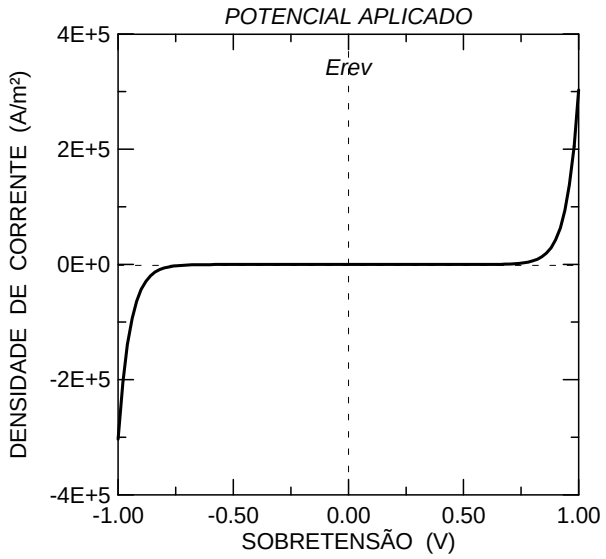


**Figura 3. Forma gráfica da equação de Butler-Volmer para os valores apresentados no texto.**

Deve-se notar que para as sobretensões "iniciais" (de aproximadamente, -0,75 V até 0,75 V) a densidade de corrente varia muito pouco, contrastando com um aumento muito acentuado para as sobretensões seguintes.

Outra forma gráfica de apresentar a Equação 42 é empregando a densidade de corrente catódica em módulo, o que resulta na curva da Figura 4.

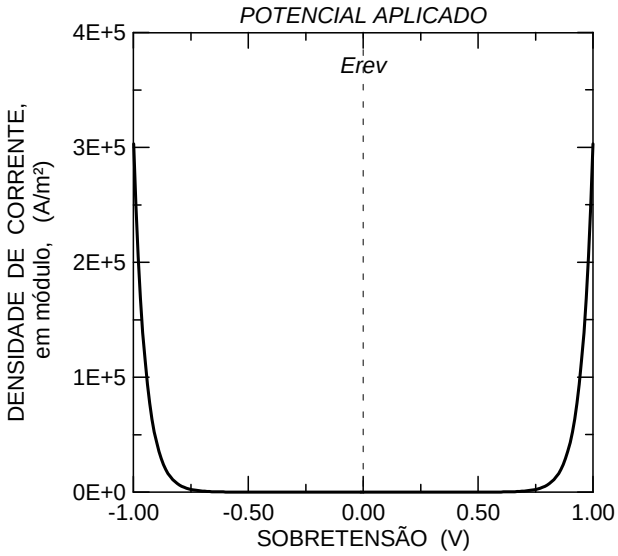


**Figura 4. Análogo a Figura 3, mas com representação da densidade de corrente catódica em módulo.**

No entanto, a forma mais usual de apresentação das curvas de polarização é usando o logaritmo do módulo da densidade de corrente. Sua forma é então a apresentada na Figura 5.

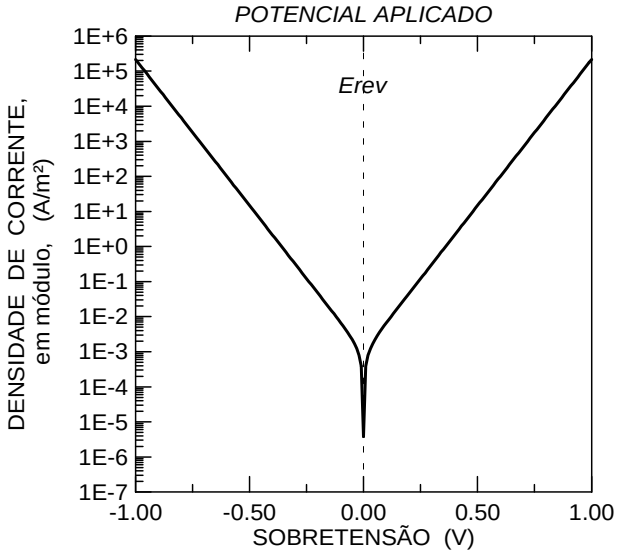


**Figura 5. Análogo a Figura 4, mas com representação do logaritmo do módulo da densidade de corrente.**

Nota-se, que, para a sobretensão 0,00 V, onde se tem o módulo das densidades de correntes iguais à densidade de corrente de troca e, portanto, com valor total igual a *zero*, a curva tende para valores cada vez menores. E, nota-se também que, a curva logo assume um aspecto linear para sobretensões crescentes.

Estes trechos lineares são a origem das chamadas *constantes de Tafel* ou *declives de Tafel catódico* e *anódico* (homenagem ao *Baron Heinrich von Tafel*).

É possível visualizar estes trechos lineares a partir de uma simplificação da equação de Butler-Volmer (Equação 35):

Equação 35 $$i = i_o.\left\{\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right]\right\}$$

Quando $|\eta| \geq$ 30mV um dos termos da equação de Butler-Volmer torna-se desprezível, sendo, portanto, possível escrever:

**Equação 43** $$i_a = i_o.\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta_a\right) \text{ , para } \eta_a \geq 30\text{mV} \quad \text{e}$$

**Equação 44** $$i_c = -i_o.\exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta_c\right] \text{ , para } \eta_c \leq -30\text{mV}$$

Estes pontos da equação de Butler-Volmer são justamente aqueles onde $\Delta G^*_a$ e $\Delta G^*_c$ (Figura 2) tornam-se muito difíceis de serem ultrapassados, isto é, a reação inversa é pouco provável para as sobretensões $\eta_c$ e $\eta_a$, respectivamente.

Tomando-se o logaritmo decimal da Equação 43 e Equação 44, obtém-se para a sobretensão anódica:

**Equação 45** $$\log i_a = \log i_o + \frac{\alpha zF}{2{,}303.RT}\eta_a$$

**Equação 46** $$\Rightarrow \eta_a = -\frac{2{,}303RT}{\alpha zF}\log i_o + \frac{2{,}303RT}{\alpha zF}\log i_a$$

**Equação 47** $$\Rightarrow \quad \eta_a = -\beta_a.\log i_o + \beta_a.\log i_a \quad \text{ou} \quad \eta_a = \beta_a \log\frac{i_a}{i_o}$$

**Equação 48** $$\Rightarrow \quad \eta_a = a_a + \beta_a.\log i_a$$

onde:

**Equação 49** $$a_a = -\beta_a.\log i_o \qquad \textbf{e}$$

**Equação 50** $$\beta_a = \frac{2{,}303RT}{\alpha zF}$$

E, para a sobretensão catódica:

**Equação 51** $$\log|i_c| = \log|-i_0| - \frac{(1-\alpha)zF}{2{,}303RT}\eta_c$$

**Equação 52** $$\Rightarrow \quad \eta_c = \frac{2{,}303RT}{(1-\alpha)zF}\log i_o - \frac{2{,}303RT}{(1-\alpha)zF}\log|i_c|$$

**Equação 53** $$\Rightarrow \quad \eta_c = -\beta_c.\log i_o + \beta_c.\log|i_c| \quad \text{ou} \quad \eta_c = \beta_c \log\frac{|i_c|}{i_o}$$

**Equação 54** $$\Rightarrow \quad \eta_c = a_c + \beta_c.\log|i_c|$$

onde:

**Equação 55** $$a_c = -\beta_c.\log i_o \quad \textbf{e}$$

**Equação 56** $$\beta_c = -\frac{2{,}303RT}{(1-\alpha)zF}$$

Como pode-se observar, a Equação 48 e a Equação 54 são equações de retas da sobretensão ($\eta$) em função do logaritmo decimal do módulo densidade de corrente ($\log|i|$).

As *constantes ou declives de Tafel* são justamente as inclinações destas duas retas: $\beta_a$ é o *declive anódico de Tafel*, e $\beta_c$ é o *declive catódico de Tafel*. Seus valores são dados pela Equação 50 e Equação 56, respectivamente. As constantes de Tafel têm como unidade *volts por variação de uma potência de dez da densidade de corrente*, isto é, V/década ou simplesmente, **V** (West, Basic Corrosion and Oxidation, 2.ed., p.81).

Outro detalhe importante que deve ser mencionado é que para a sobretensão nula ($\eta$=0, ou seja, potencial aplicado igual ao potencial reversível $E_{rev}$), o valor da densidade de corrente (i) é o valor da densidade de corrente de troca ($i_o$), ou seja, pode-se obter o valor da densidade de corrente de troca através da extrapolação dos trechos anódico ou catódico de Tafel. Em resumo:

$$\eta_a = -\beta_a.\log i_o + \beta_a.\log i_a$$
$$\Rightarrow E_{ap} - E_{rev} = -\beta_a.\log i_o + \beta_a.\log i_a$$
$$\Rightarrow 0 = -\beta_a.\log i_o + \beta_a.\log i_a$$
$$\Rightarrow i_a = i_o$$

Graficamente tem-se:

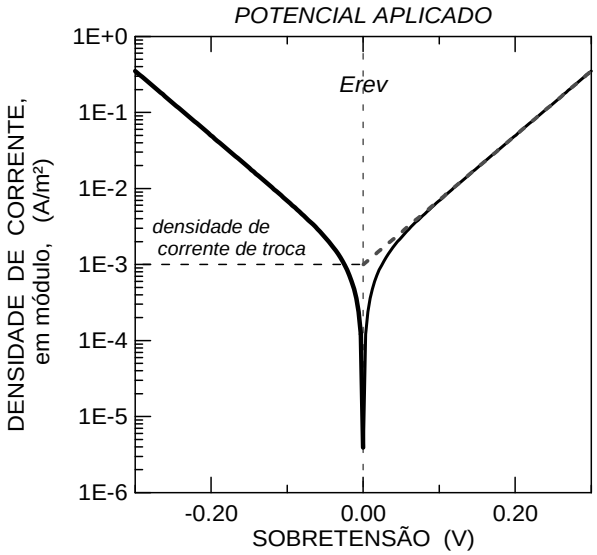


**Figura 6. Curvas de polarização (detalhe da Figura 5) mostranto a extrapolação do trecho linear de Tafel anódico que fornece o valor de $i_o$ para a sobretensão nula ($\eta$ = 0, ou $E_{ap} = E_{rev}$).**

Esta teoria da cinética do eletrodo é a ferramenta fundamental para o entendimento das reações sólido/líquido com transferência de carga.

**Densidade de Corrente de Troca e Concentração Iônica**

Seja o eletrodo:

$$Me = Me^{+z} + ze$$

No trecho onde valem os declives de Tafel tem-se a Equação 47 e a Equação 53:

$$\eta_a = E - E_{rev} = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o}$$

$$\eta_c = E - E_{rev} = \beta_c \log \frac{|i_c|}{i_o}$$

Supondo $\alpha$ = 0,5, ou seja, $\beta_a = |\beta_c|$, as curvas de polarização deste eletrodo são, esquematicamente, as apresentadas na Figura 7.

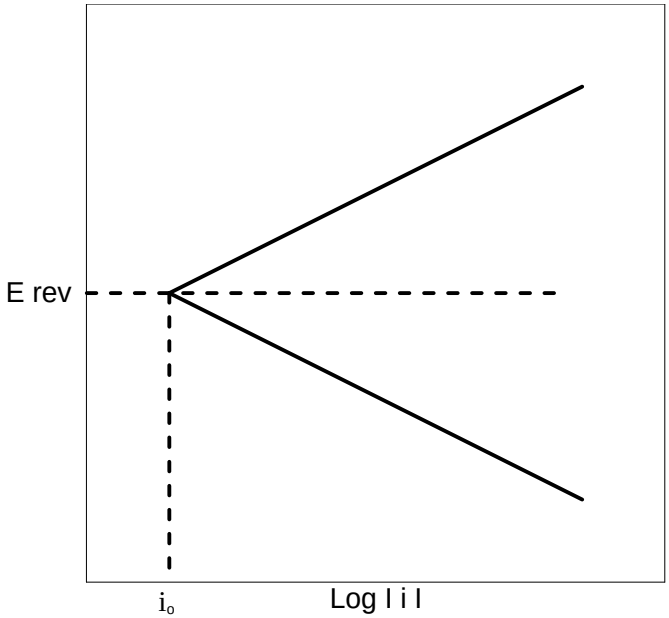


**Figura 7. Curvas de polarização esquemáticas para o eletrodo Me = $Me^{+z}$ + ze.**

Quando se altera a concentração de íons $Me^{+z}$, $c_{Me+z}$, para $c'_{Me+z}$, o potencial de equilíbrio, $E_{rev}$, fica alterado $E'_{rev}$. Sendo que este valor $E'_{rev}$ é obtido pela equação de Nernst:

**Equação 57**

$$E'_{rev} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln c'_{Me^{+z}}$$

Supondo um aumento da concentração de $Me^{+z}$, o novo potencial $E'_{rev}$ será maior do que $E_{rev}$. Ou seja, o novo valor de $i_o$, $i'_o$, estará situado sobre a linha correspondente ao potencial $E'_{rev}$ indicado na Figura 8.

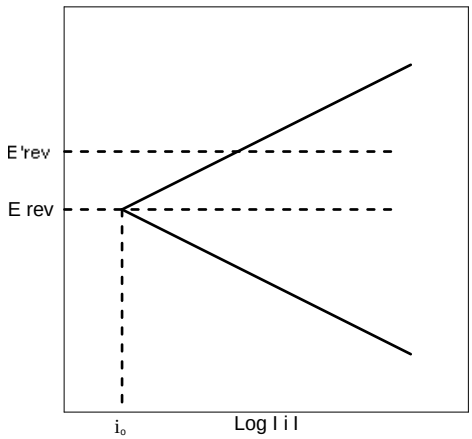


**Figura 8. Mesmas curvas da Figura 7, indicando a posição do novo potencial de equilíbrio, $E'_{rev}$.**

Lembrando que onde vale o declive de Tafel tem-se:

**Equação 58** $$i_a = k'_a . c_{Me,s} . \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right)$$ **e**

**Equação 59** $$|i_c| = k'_c . c_{Me^{+z},s} . \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right),$$

nota-se que a curva de polarização anódica não depende de $c_{Me+z}$, apenas a curva catódica é que sofre influência desta concentração.

Considerando que o mecanismo da reação catódica não se alterou com a mudança da concentração, o valor de $\beta_c$ continuará o mesmo. Portanto, a nova curva será paralela à anterior e o novo valor de $i_o$, $i'_o$, será a interseção sobre a curva anódica no potencial $E'_{rev}$ , conforme mostra a Figura 9. Note que mesmo que o mecanismo catódico mude, o valor $i'_o$ já está determinado: é o cruzamento do $E'_{rev}$ com a curva $i_a$.

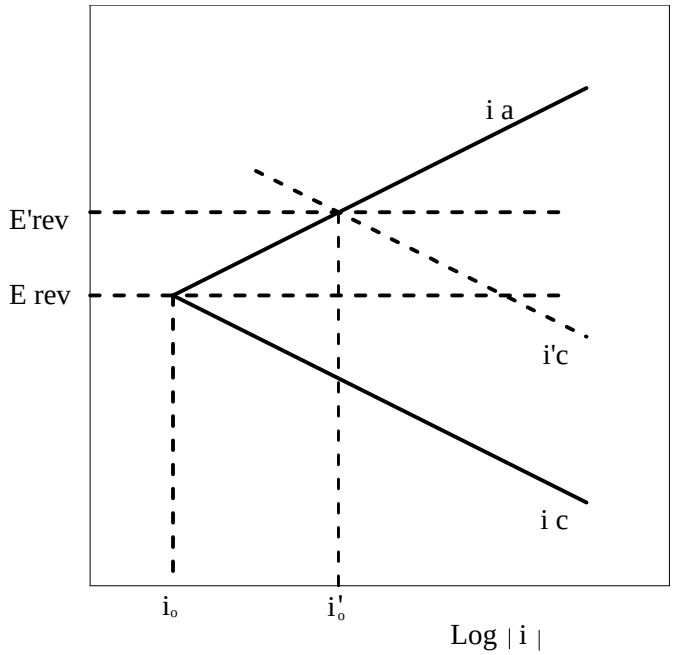


**Figura 9. Mesmas curvas da Figura 8, indicando a nova curva catódica para a concentração $c'_{Me+z}$.**

Sendo assim, tem-se:

$$\eta_a = E'_{rev} - E_{rev} = \beta_a \log \frac{i'_o}{i_o}$$

No entanto, pode-se substituir os valores dos potenciais, que são potenciais de equilíbrio, pelas respectivas equações de Nernst:

$$E'_{rev} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln c'_{Me^{+z}}$$

$$E_{rev} = E^{o} + \frac{RT}{zF} \ln c_{Me^{+z}}$$

e substituir o valor de $\beta_a$ por:

$$\beta_a = \frac{2{,}303RT}{\alpha zF}$$

Com este procedimento, obtém-se:

**Equação 60**

$$\frac{i'_o}{i_o} = \left( \frac{c_{Me^{+z}}}{c_{Me^{+z}}} \right)^{\alpha}$$

Ou seja, como no presente caso $\alpha$=0,5:

**Equação 61**

$$i'_o = i_o . \sqrt{\frac{c'_{Me^{+z}}}{c_{Me^{+z}}}}$$

**Exercícios**

1. Calcule a $\mathbf{i_a}$ para o eletrodo $Fe^{+2}/Fe$ submetido a uma sobretensão de 5 mV através da:

(a) equação de Butler-Volmer;
(b) equação de Tafel.

Considere que $\mathbf{i_{o\ Fe+2/Fe}}$ sobre o Fe vale $10^{-5}$ A/m$^2$.

2. Calcule a $\mathbf{i_a}$ para o eletrodo $Fe^{+2}/Fe$ submetido a uma sobretensão de 1,2 V através da:

(a) equação de Butler-Volmer;
(b) equação de Tafel.

Considere que $\mathbf{i_{o\ Fe+2/Fe}}$ sobre o Fe vale $10^{-5}$ A/m$^2$.

3. A curva de polarização apresentada a seguir foi obtida por Marcelo Magri em seu trabalho de Mestrado (1995), para um aço UNS S 41000 (inoxidável martensítico), temperado a partir de 975°C, em 0,5M $H_2SO_4$. Para este sistema pede-se:

(a) determine graficamente o valor da $\mathbf{i_{0H+/H2}}$ sobre o aço UNS S 41000; compare seu resultado com os valores apresentados por West (p. 91): $\mathbf{i_{oH+/H2}}$ sobre o Fe vale $10^{-2}$ a $10^{-1}$ A/m$^2$.
(b) determine graficamente o declive catódico de Tafel para o hidrogênio. Comente.
(c) a densidade de corrente de troca do hidrogênio sobre a Pt vale $10^2$ A/m$^2$. Qual seria o efeito da adição de Pt à composição do aço?

Considere pH = 0 e $E_{EH} = E_{ECS} + 0{,}243$ (V).

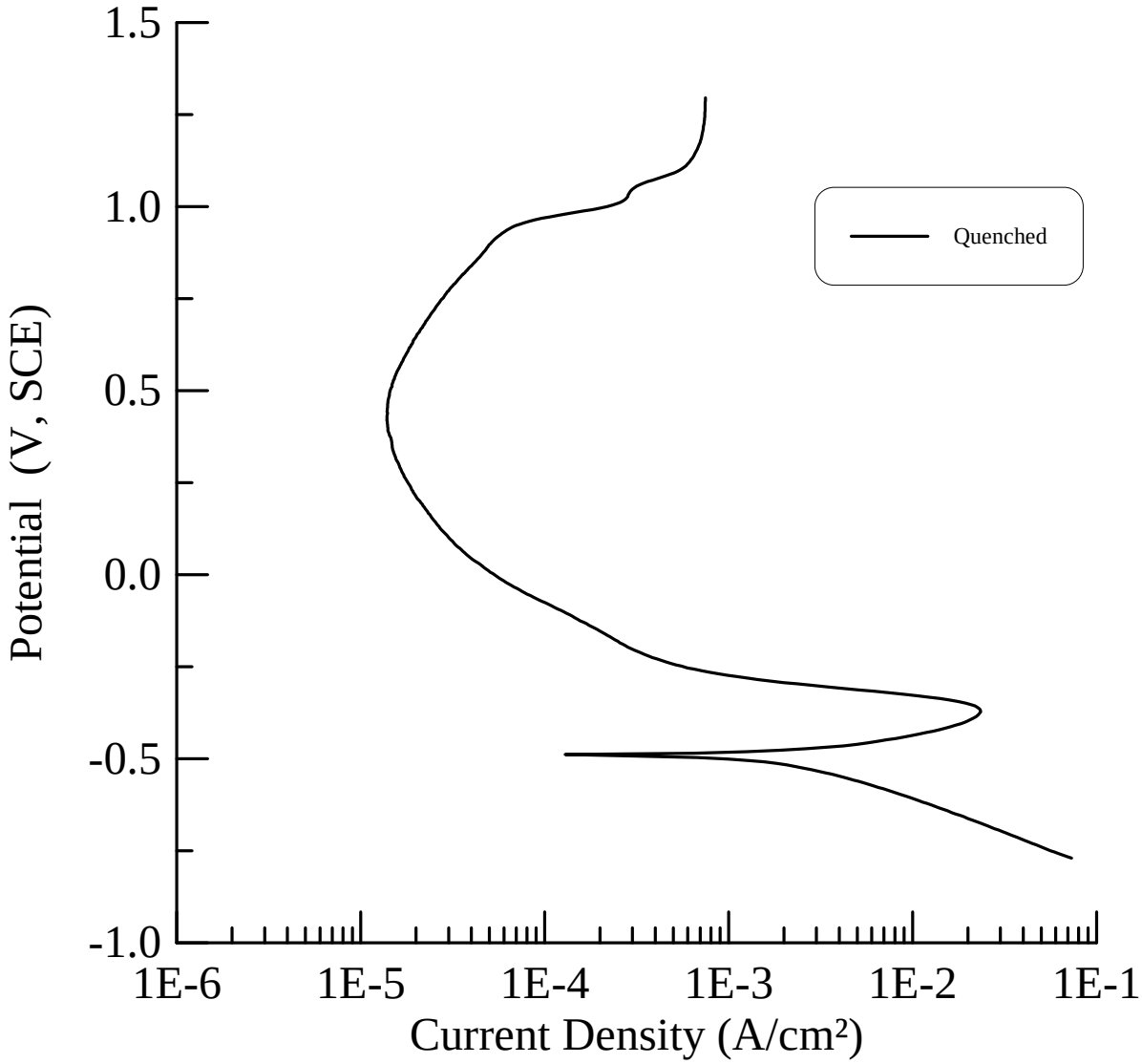


**Figura 10. Curva de polarização potenciodinâmica para o aço UNS S41000, obtida por Marcelo Magri (1995, Mestrado), em ácido sulfúrico.**