

PMT-3405 – Corrosão e Proteção de Materiais

LISTA DE EXERCÍCIOS PARA ENTREGA – 2020

Data para a entrega 15/05/2020

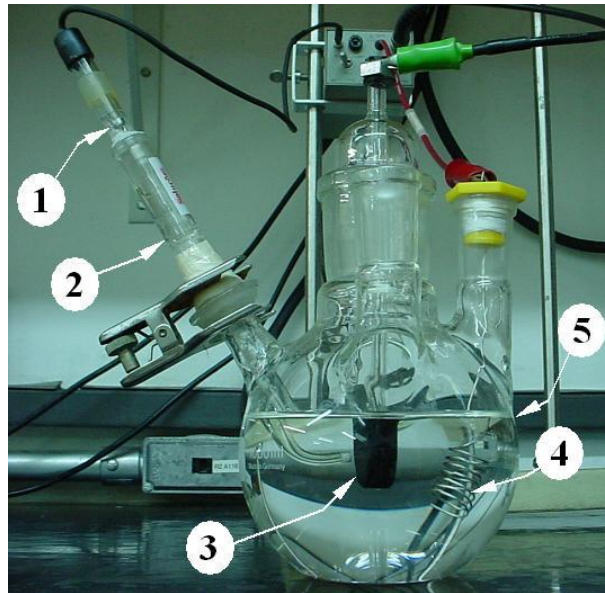
Curvas de Polarização

As curvas de polarização se constituem em ferramenta fundamental para o estudo do comportamento de corrosão dos materiais.

As curvas de polarização são obtidas com auxílio de um potenciostato. O equipamento impõe um potencial ao eletrodo de trabalho (construído com o material que desejamos conhecer o comportamento) em relação a um eletrodo de referência e registra a corrente gerada entre o eletrodo de trabalho e um contraeletrodo construído de material inerte. O conjunto se encontra imerso na solução (eletrólito) no qual se deseja estudar o comportamento de corrosão do material. As Figuras a seguir apresentam a imagem fotográfica de um potenciostato e de uma célula eletroquímica com os eletrodos posicionados em seu interior.



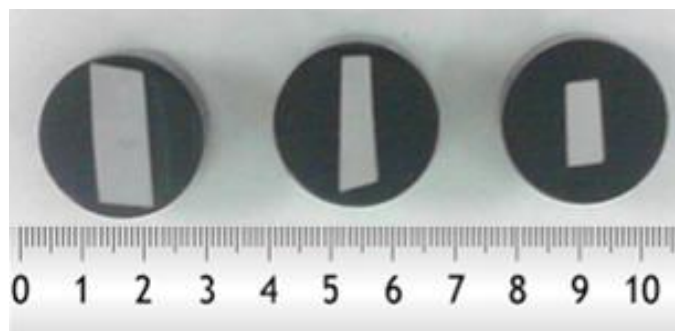
Potenciostato utilizado para obtenção de curvas de polarização. Existem diversos modelos disponíveis. Atualmente, alguns dele cabem na palma da mão. (Fonte: dissertação de Rodrigo César Nascimento Liberto. PMT-EPUSP. 2004.)



Célula eletroquímica montada. (1) Eletrodo de referência; (2) Capilar de Luggin; (3) Eletrodo de trabalho embutido (na imagem apenas o embutimento aparece); (4) Contraeletrodo de platina; (5) Nível do eletrólito. (1), (3) e (4) estão conectados a canais específicos do potenciostato através de cabos. O capilar de Luggin é utilizado para diminuir a queda ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (Fonte: dissertação de Rodrigo César Nascimento Liberto. PMT-EPUSP. 2004.)

Eletrodos de referência estão disponíveis comercialmente, sendo constituído de sistemas com potencial estável, reproduzível e, na maioria das vezes, de fácil manutenção. O contraeletrodo consiste de um material inerte e que tenha boas condições para que reações eletroquímicas envolvendo espécies iônicas e gasosas possam ocorrer com cinética rápida, evitando problemas de polarização. Os contraeletrodos mais comuns são de platina e grafite. Outros materiais nobres e inertes no meio em estudo também podem ser utilizados.

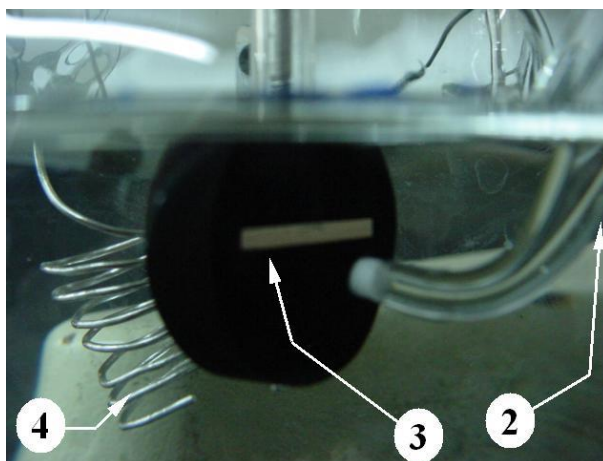
Embora não seja a única metodologia, o modo mais comum de construir um eletrodo de trabalho consiste em embutir a amostra do material que se pretende estudar em resina (baquelite é muito utilizada). O embutimento deve prover uma área bem definida exposta à solução (o resultado de corrente é fornecido geralmente como densidade de corrente, ou seja, corrente por unidade de área), e o eletrodo não deve apresentar frestas na região de contato com a resina (apenas a região a ser analisada deve entrar em contato com a solução). Adicionalmente, o material embutido deve ter um contato elétrico que irá ser conectado a um dos terminais do potenciostato. Uma das metodologias (embora não única) de prover este contato elétrico consiste em soldar um fio condutor na parte posterior do eletrodo de trabalho antes do processo de embutimento (este contato elétrico deve ficar completamente isolado da solução para evitar seu contato com o meio, o que invalidaria os resultados obtidos). Outra metodologia consiste em prover um furo na baquelite (etapa posterior ao embutimento) e parafusar uma haste metálica até que ela entre em contato com o metal. As Figuras a seguir apresentam imagens de eletrodos embutidos e detalhes da célula com posicionamento de todos os eletrodos (trabalho, referência e contraeletrodo) em seu interior. Por causa da queda ôhmica o posicionamento entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho é particularmente importante.



Amostras embutidas para os ensaios eletroquímicos (Fonte: Dissertação de Janeth Marlene Quispe-Avilés. PMT-EPUSP. 2017)



Amostra embutida e com contato elétrico com haste de aço inoxidável parafusada. A haste deve ser parafusada até haver contato elétrico com a amostra. (Fonte: Dissertação de Janeth Marlene Quispe-Avilés. PMT-EPUSP. 2017.)



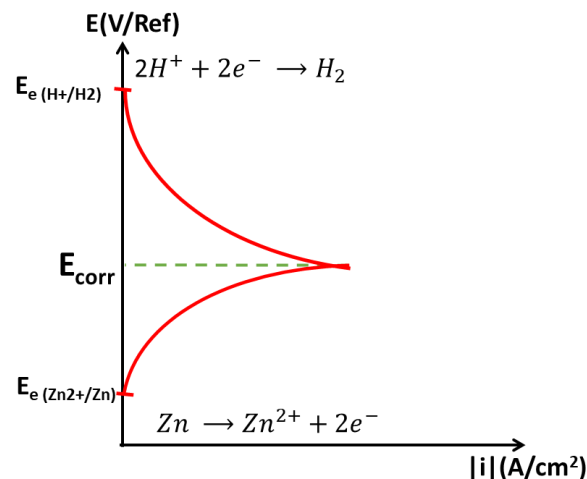
Eletrodo de trabalho (3) no interior da solução. Posicionamento do contraeletrodo de platina (4) e capilar de Luggin (2) no interior do qual está colocado o eletrodo de referência. A região branca em (2) corresponde a uma cerâmica porosa que fecha o circuito entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, permitindo a leitura e aplicação do potencial. O capilar de Luggin deve ser preenchido com uma solução condutora (Fonte: dissertação de Rodrigo César Nascimento Liberto. PMT-EPUSP. 2004.)

No procedimento para a obtenção das curvas de polarização, inicialmente, aplica-se um tratamento superficial ao eletrodo de trabalho (visando obter uma superfície reprodutível, pois vários experimentos devem ser realizados para comprovar a reprodutibilidade dos ensaios). Com a superfície limpa e seca estabelece-se a conexão

do eletrodo de trabalho com o potenciostato, e, em seguida, este é imerso na solução (eletrólito no qual desejamos conhecer o comportamento de corrosão do material). Liga-se o equipamento e aciona-se o programa de computador o mais rápido possível para começar a registrar os dados (note que os eletrodos de referência e o contraeletrodo devem ser previamente imersos na solução e conectados ao potenciostato).

Ao entrar em contato com a solução a superfície exposta do eletrodo começa a interagir (sofrer reações) com o meio, o que faz com que esta se modifique. Por isto, geralmente, antes de iniciar um ensaio de polarização deve-se esperar um tempo para a estabilização do potencial de corrosão, quando se supõe que o eletrodo de trabalho entrou em condição estacionária (ou seja, não existem mais modificações importantes na superfície exposta devidas ao contato com a solução). O tempo de estabilização do potencial de corrosão é variável e depende tanto do metal como da solução no qual este está imerso. Como a condição superficial influi na intensidade das interações, o tratamento superficial utilizado também é uma variável importante na determinação tanto do potencial de corrosão como do tempo necessário para a estabilização. As interações mais comuns resultam na dissolução das regiões mais ativas da superfície do eletrodo e/ou na formação de camada de óxido que irá recobrir a superfície, a qual pode ser protetora (contribuir para diminuir a corrosão) ou não.

Quando se inicia a curva de polarização, o metal se encontra no potencial de corrosão. Este potencial corresponde à condição na qual as correntes anódica (de dissolução do metal) e catódica (de redução de uma ou mais espécies oxidantes presentes no meio-pode ser a própria água, o oxigênio, íons H^+ , etc) se igualam. Nesta situação existe reação líquida (as reações anódica e catódica são diferentes) porém não existe corrente líquida atravessando a interface (a velocidade das reações anódica e catódica são iguais), mantendo, assim, a eletroneutralidade da solução. A Figura a seguir mostra esquematicamente o metal em seu potencial de corrosão e sua correlação com as curvas de polarização das reações anódica e catódica.



Representação esquemática do potencial de corrosão. O potencial de corrosão corresponde à condição em que a cinética das reações catódica e anódica se igualam (condição para manutenção da eletroneutralidade). As reações anódica e catódica ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho com a mesma intensidade o que garante eletroneutralidade. No potencial de corrosão não existe corrente líquida através da interface, embora exista reação líquida devido à natureza diferente das reações anódica e catódica.

Um dos principais objetivos de um ensaio de polarização, além de permitir determinar a corrente de corrosão e o potencial de corrosão, é conhecer como um metal se comporta se houver uma variação do seu potencial em um determinado meio (isto ocorre frequentemente em indústrias devido a instabilidades, como, por exemplo, variação na temperatura de líquidos, ocorrência de contaminações, variações de pH, etc), mostrando quanto a corrosão vai aumentar. As curvas de polarização também são bastante utilizadas para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão, que são substâncias que quando adicionadas ao meio em pequenas quantidades conseguem reduzir de forma considerável a velocidade de corrosão dos metais. Geralmente, obtém-se curvas nas diferentes condições (por exemplo: em diferentes pHs ou em soluções com diferentes concentrações de inibidor de corrosão) e se compara o comportamento. Também é comum avaliar o efeito de tratamentos superficiais sobre o comportamento de corrosão de um metal em um determinado meio. Na metodologia, trata-se o material com as diferentes condições de interesse e se obtém as curvas de polarização no meio de estudo.

A forma das curvas de polarização e seus parâmetros também permitem fazer previsões sobre quais são as reações anódica e catódica, estes procedimentos são associados à revisão de literatura. Por isto, em geral, se obtém as curvas anódicas (para obter informações sobre o processo de oxidação) e as catódicas (para obter informações sobre a espécie que está se reduzindo e provocando a corrosão).

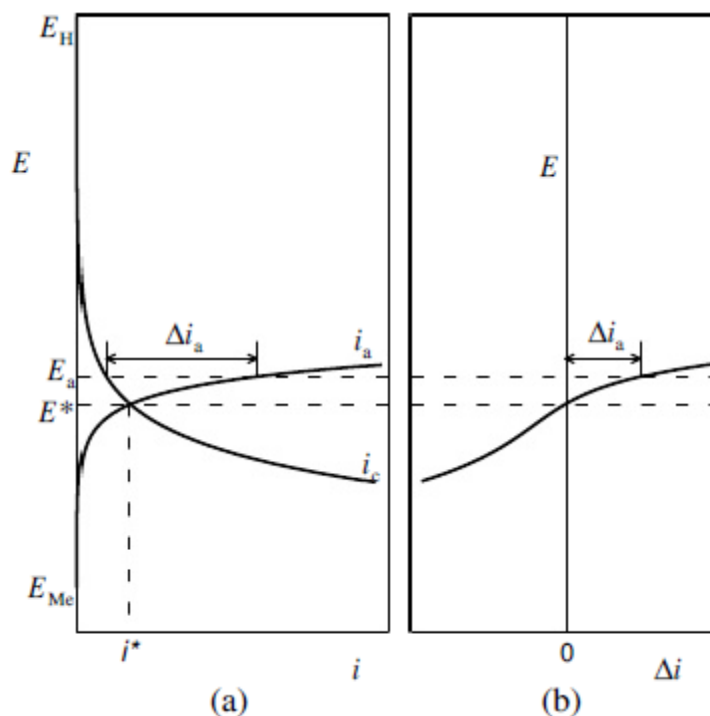
Nas curvas anódicas aumenta-se o potencial do metal em relação ao potencial de corrosão (potencial de referência, ou seja, aplica-se uma sobretensão positiva). Para aumentar o potencial, o potenciostato retira elétrons do eletrodo. Para compensar este processo, a reação de oxidação (dissolução do metal) é incentivada na interface em detrimento da reação de redução. O valor da corrente gerada para um determinado potencial depende da cinética das reações interfaciais, e corresponde à resultante entre a diferença entre as correntes geradas pelas reações anódicas e catódicas na superfície do eletrodo. Quanto mais rápida a cinética maior a corrente gerada na interface em um determinado potencial aplicado. Para manter a eletroneutralidade da solução o potenciostato injeta uma corrente catódica da mesma magnitude daquela gerada na interface no contraeletrodo, provocando reações de redução (as principais reações de redução envolvem o H^+ , o H_2O e também o O_2 dissolvido na solução).

No processo de polarização catódica, o potenciostato aplica uma sobretensão negativa em relação ao potencial de corrosão (diminui o potencial do eletrodo). Isto corresponde a injetar elétrons em excesso na superfície do metal. Este excesso de elétrons passa a ser consumido pelo(s) agente(s) oxidante(s) presentes na solução. Novamente, a velocidade com a qual os elétrons vão ser consumidos depende da cinética das reações interfaciais. Para manter a eletroneutralidade da solução o potenciostato injeta uma corrente anódica da mesma magnitude daquela gerada na superfície do eletrodo no contraeletrodo, provocando reações de oxidação de espécies do meio (como a maioria das soluções são aquosas, a principal reação de oxidação é do OH^-).

Podemos fazer uma correlação entre cinética e resistência. Todos sabem que pela lei de Ohm $\Delta V = Ri$. Se o valor de R for muito grande, um pequeno valor de corrente (i) será gerado para um determinado valor de ΔV aplicado (isto significaria, por analogia, uma cinética muito lenta, a reação interfacial tem dificuldade para consumir (polarização catódica) ou gerar (polarização anódica) elétrons. De modo análogo, se R for pequeno, para o mesmo valor de ΔV aplicado será gerada uma maior corrente interfacial, isto

significaria que reações com cinética mais rápida (com maior capacidade de gerar ou consumir elétrons) estão acontecendo na interface.

A Figura a seguir mostra como é obtida a corrente resultante em cada potencial. Observe que a leitura de corrente do potenciostato (representada na Figura (b)) corresponde a Δi (diferença entre as velocidades das reações de oxidação e de redução) no potencial correspondente à polarização anódica-veja que o potencial aplicado é maior que o potencial de corrosão).



(a) Curvas de polarização anódica e catódica com representação da corrente (Δi_a) registrada no potenciostato; (b) Curva de polarização resultante (observe que o registro da corrente corresponde a Δi). Em (b) as correntes estão apresentadas em seus valores reais: positiva para a corrente anódica e negativa para a corrente catódica; o potencial onde a corrente é 0 (zero) corresponde ao potencial de corrosão (não tem corrente líquida na interface). (Fonte: Stephan Wolyneć. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. EDUSP)

Para os corrosionistas, na representação das curvas de polarização o potencial aplicado é representado no eixo das abscissas e a corrente representada no eixo das ordenadas. Esta última é geralmente representada em módulo (lembrar que a corrente catódica é negativa) e sob a forma de densidade de corrente. A representação do módulo da corrente em escala logarítmica também é bastante utilizada. No eixo de potencial informa-se o eletrodo de referência utilizado na medida, já que o potencial é uma medida relativa (mede-se o potencial do eletrodo de trabalho em relação à referência).

As curvas de polarização podem ser obtidas por metodologia potenciodinâmica, na qual o potencial é varrido (modificado) em rampa a uma velocidade constante e a corrente é registrada simultaneamente, ou por metodologia potenciostática, na qual se aplica um pulso de potencial e espera-se um determinado intervalo de tempo até a estabilização do sistema para registrar a corrente e aplicar um novo pulso de potencial. A metodologia

potenciodinâmica é mais frequentemente empregada, pois os ensaios são mais curtos. O potenciostato é controlado por um programa de computador que controla os parâmetros do experimento e faz aquisição simultânea dos dados. O programa fornece a imagem em tempo real das curvas de polarização que estão sendo obtidas.

Atividade:

Você está recebendo em conjunto com este texto um arquivo excel com dados de duas curvas de polarização obtidas para aço em solução contendo 50 g de NaCl + 5 ml de ácido acético (por litro de solução) na ausência e na presença de H₂S. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de 1 cm², e para obter as curvas de polarização utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um eletrodo de platina como contraeletrodo. Para os dois conjuntos de dados pede-se:

1 – Trace as curvas de polarização com a corrente em escala linear, considerando o valor real da corrente e o módulo da corrente catódica. A corrente deverá ser expressa como densidade de corrente.

2 – Trace as curvas de polarização com a corrente em escala logarítmica (lembre-se que a corrente catódica deverá, necessariamente, ser representada em módulo). A corrente deverá ser expressa como densidade de corrente.

3 – Comente qual das duas metodologias permite uma melhor análise dos dados. Por quê? Para a metodologia que você achou mais esclarecedora, trace as duas curvas em um mesmo gráfico.

4 – Para as duas curvas de polarização, determine os coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c), o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão. Em qual das duas condições o metal corrói mais rapidamente, i.e., encontra-se mais eletroquimicamente ativo? Comente qual seria o motivo entre as diferenças de comportamento. **(Lembre-se das regras estabelecidas nas aulas, porém não fique restrito em aplicar os limites de + ou – 30 mV, o mais importante é encontrar um trecho linear nas curvas, mesmo que ele esteja acima deste limite. Regiões lineares abaixo deste limite não são válidas, pois, para esta condição, a equação de Tafel não se aplica)**. A corrente deverá ser expressa como densidade de corrente. Para determinação das curvas de Tafel consultar o material de aula.

5 – A partir dos resultados determinados no item 4 utilize a equação de Stern e Geary, fornecida a seguir, para determinar o valor da resistência de polarização (R_p) do aço em cada uma das soluções. Qual a relação entre o valor de R_p e a velocidade de corrosão do material em cada um dos meios.

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

Complementação da atividade:

- Na internet procure um modelo de potenciostato. Apresente a imagem e as dimensões do equipamento (**não esqueça de colocar a referência do site no qual a informação foi obtida**). Não será considerada como válida a imagem fornecida neste texto.

- b) Procure modelos de eletrodos de referência na internet. Apresente a imagem. Quais as recomendações do fabricante para a manutenção do eletrodo? (**não esqueça de colocar a referência do site no qual a informação foi obtida**)
- c) Faça um desenho com uma montagem esquemática de um sistema para determinar uma curva de polarização. Inclua no esquema, além dos três eletrodos, o potenciostato e também o computador que irá controlar a aquisição dos dados.