

4. Polarização

4.1. Gráficos de polarização

Já se sabe do Capítulo 3 que o potencial elétrico medido em qualquer instante após a imersão do material no eletrólito é o potencial instantâneo (E_{inst}). Quando a corrente anódica (I_a) é igual à corrente catódica (I_c), em módulo, o potencial instantâneo de um eletrodo em meio corrosivo é o potencial de corrosão ($E_{inst} = E_{cor}$) e o potencial instantâneo de um eletrodo em equilíbrio com seu produto de reação de meia pilha é o potencial reversível ($E_{inst} = E_{rev}$).

O potencial instantâneo pode ser alterado com a aplicação de um potencial externo (E) superior ou inferior ao potencial instantâneo por meio de uma fonte de tensão contínua. Chama-se de sobrepotencial ou sobretensão (η) a diferença de potencial entre o potencial aplicado e o potencial instantâneo:

$$\eta = E - E_{inst} \quad \text{ou} \quad E = E_{inst} + \eta \quad (4.1)$$

O sobrepotencial anódico tem valor positivo, e o catódico negativo. Um pequeno ou baixo sobrepotencial significa uma pequena diferença de potencial entre o aplicado e o instantâneo (η próximo de zero na Equação 4.1). Um grande, alto ou elevado sobrepotencial significa uma grande diferença de potencial entre o aplicado e o instantâneo, independentemente do sinal do sobrepotencial.

Para alterar o potencial instantâneo de um eletrodo utiliza-se um potenciostato e uma célula eletroquímica com três eletrodos (Figura 4.1). O contra eletrodo ou eletrodo auxiliar (EA) é feito de um material inerte em forma de chapa, tela ou fio em forma de espiral e é usado para evitar passagem de corrente elétrica pelo eletrodo de referência (ER) nos ensaios com circuito elétrico fechado. A passagem de corrente elétrica pelo eletrodo de referência influenciaria no equilíbrio de sua reação e, por consequência, no seu potencial de equilíbrio. Para poder avaliar o comportamento elétrico do eletrodo de trabalho (ET), o potencial do eletrodo de referência deve se manter estável durante os ensaios.

A Figura 4.1a mostra em forma esquemática o ensaio com circuito aberto para medir o potencial do ET e as Figuras 4.1b e 4.1c mostram ensaios com circuito fechado para medir a corrente elétrica do sistema em função do potencial (ou sobrepotencial) aplicado. Também é possível medir o potencial elétrico do ET com relação ao eletrodo de referência em função da corrente elétrica aplicada. Neste caso o ensaio é feito com controle de corrente, e no anterior com controle de potencial.

O ER fica deslocado da linha de centro entre o EA e o ET para não interferir na passagem de corrente elétrica durante os ensaios com circuito fechado, como mostra a Figura 3.17c. Tendo em vista que a área de ensaio do eletrodo de trabalho pode ser diferente, a corrente elétrica registrada (ou aplicada) nos ensaios pode ser normalizada em função da área da face imersa do eletrodo de trabalho exposta à corrente elétrica de ensaio. Assim, nos resultados experimentais apresenta-se a densidade de corrente elétrica (i), que é definida como sendo igual à corrente

elétrica (I) por unidade de área da face imersa do eletrodo de trabalho exposta à corrente elétrica (A). Tendo em vista que os equipamentos de alta precisão são fabricados para operar com corrente elétrica de até alguns amperes, a área exposta não pode ser grande para se conseguir altas densidades de corrente. De modo geral, nas células eletroquímicas comerciais o eletrodo de trabalho apresenta área exposta de 1 cm^2 . Neste caso, a corrente que passa pela área exposta do eletrodo de trabalho, em amperes (A), é igual à densidade de corrente em $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

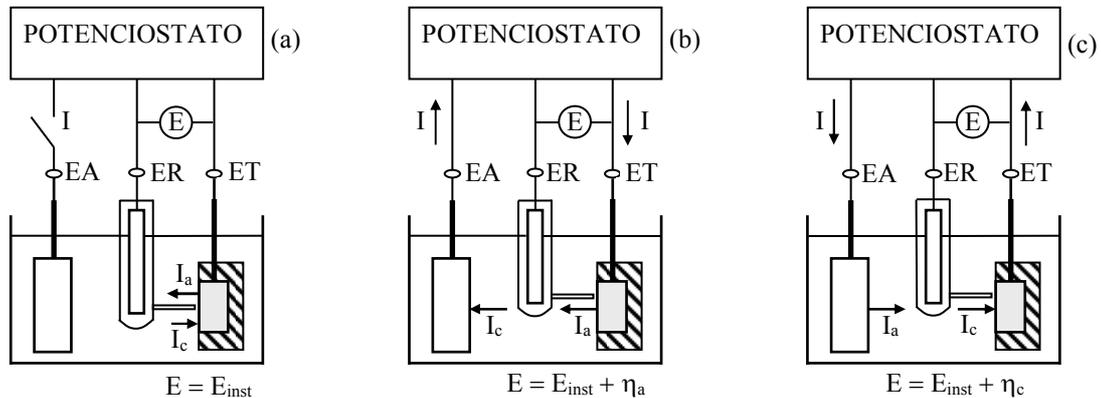


Figura 4.1. Ilustração da medida do potencial instantâneo (a) e da aplicação de sobrepotencial anódico (η_a) (b) ou de sobrepotencial catódico (η_c) (c) no eletrodo de trabalho, onde I é a corrente elétrica registrada, I_a é a corrente anódica e I_c é a corrente catódica.

Para realizar os ensaios com circuito fechado a partir do potencial de corrosão é necessário registrar o potencial em função do tempo até o potencial estabilizar (Figura 4.1a), como explicado no final do Capítulo 3. Note que nesta etapa o ensaio é feito com circuito aberto, sendo que não há passagem de corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Portanto, a corrente elétrica total no eletrodo de trabalho é igual a zero quando $I_a = |I_c|$ ($I = I_a + I_c = 0$), pois a corrente catódica tem valor negativo por convenção. Em seguida, pode-se alterar o potencial do eletrodo de trabalho aplicando-se sobrepotenciais (ou potenciais) anódicos (Figura 4.1b) ou catódicos (Figura 4.1c) com circuito elétrico fechado entre o ET e o EA. Com isso observa-se a evolução da corrente anódica (I_a) ou densidade de corrente anódica (i_a) em função dos potenciais anódicos ou sobrepotenciais anódicos ($\eta = \eta_a$), e a evolução da corrente catódica (I_c) ou densidade de corrente catódica (i_c) em função dos potenciais catódicos ou sobrepotenciais catódicos ($\eta = \eta_c$).

A Figura 4.2 mostra em forma gráfica as curvas de densidade de corrente em função dos potenciais (ou sobrepotenciais) aplicados no eletrodo de trabalho a partir do potencial estacionário (E_{st}), quando $I_a = |I_c|$. No potencial estacionário de um eletrodo em equilíbrio com seu produto de reação de meia pilha (reação reversível) tem-se que $E_{inst} = E_{st} = E_{rev}$ e $I_a = |I_c| = I_0$ (veja na seção 3.1), e para um eletrodo imerso em meio corrosivo tem-se que $E_{inst} = E_{st} = E_{cor}$ e $I_a = |I_c| = I_{cor}$ (veja na seção 3.3).

As curvas apresentadas na Figura 4.2 são chamadas de curvas de polarização: curva de polarização anódica e curva de polarização catódica.

Com a aplicação de sobrepotenciais anódicos acima de aproximadamente 50 mV a corrente catódica sobre o eletrodo de trabalho pode ser desprezada. A redução ocorre, então, sobre o eletrodo auxiliar. Para sobrepotenciais catódicos inferiores a aproximadamente -50 mV a corrente anódica sobre o eletrodo de trabalho torna-se desprezível. Neste caso, a oxidação ocorre no eletrodo auxiliar e a redução no eletrodo de trabalho.

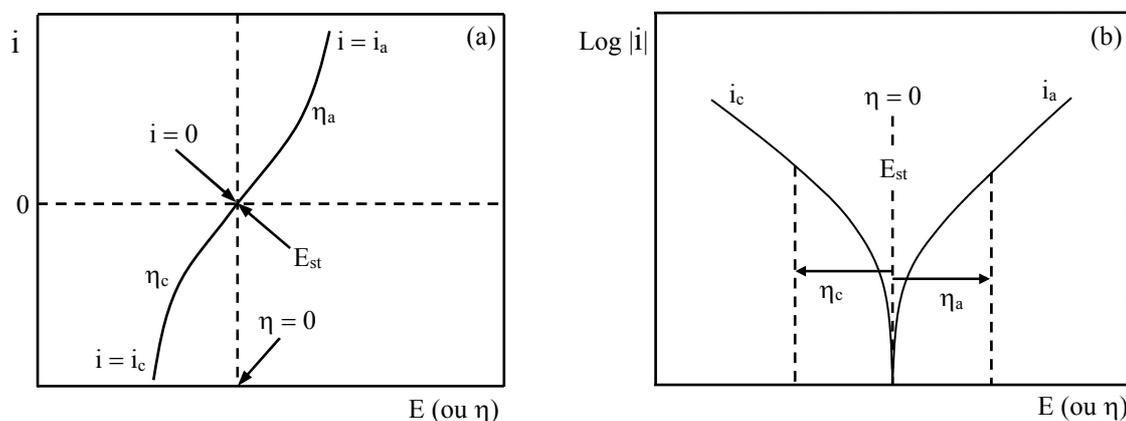


Figura 4.2. Densidade de corrente anódica (i_a) e catódica (i_c) em função do potencial (ou sobrepotencial), onde η_a é o sobrepotencial anódico, η_c é o sobrepotencial catódico e E_{st} é o potencial estacionário (E_{rev} ou E_{cor}). Representação em escala linear (a) e em escala logarítmica para a densidade de corrente (b).

Ao invés de aplicar um potencial E e medir a resposta da corrente elétrica I pode-se aplicar uma corrente elétrica I e medir o potencial E . Neste caso, o ensaio é feito em modo galvanostático e no anterior, em modo potenciostático. Geralmente, o mesmo equipamento pode trabalhar em modo potenciostático ou galvanostático. Quando se impõe taxa de potencial ou de corrente (varredura), tem-se, respectivamente, as curvas de polarização potenciodinâmica ou galvanodinâmica.

Independentemente do método, a resposta da corrente elétrica em função do potencial aplicado (ou *vice-versa*) representa o comportamento elétrico da interface ET/meio quando a resistência elétrica do eletrólito é desprezível ou compensada. **A variação da densidade da corrente elétrica da interface ET/meio em função da variação do potencial (ou vice-versa) é chamada de polarização do eletrodo de trabalho.** Ela pode ser observada pela inclinação da reta tangente à curva de polarização E (ou η) *versus* i em cada ponto j da curva, $P_j(i_j, \eta_j)$, ou pela inclinação da reta secante que passa pelos pontos $P_j(i_j, \eta_j)$ e $P_0(i=0, \eta=0)$, para resistência elétrica do eletrólito desprezível ou compensada. O coeficiente angular (em módulo) da reta tangente é a resistência instantânea e o coeficiente angular (em módulo) da reta secante é a resistência média, para cada sobrepotencial η_j anódico ou catódico. As resistências média e instantânea caracterizam o grau de polarização do eletrodo de trabalho para cada sobrepotencial η_j . Quanto maior o coeficiente angular da reta tangente/secante, em módulo, maior é a polarização.

Quando os resultados são apresentados no gráfico de i *versus* E (ou η) (Figura 4.2a), a

polarização aumenta com a diminuição do coeficiente angular da reta tangente/secante, em módulo – a polarização é inversamente proporcional ao coeficiente angular da reta tangente/secante (em módulo) no gráfico i versus E (ou η).

A polarização também pode ser observada pela inclinação das retas tangente e/ou secante em cada ponto das curvas de polarização no gráfico de E (ou η) versus $\log|i|$ ou $\log|i|$ versus E (ou η) (Figura 4.2b). **Como regra geral, quanto menor a variação da densidade de corrente com a variação do potencial (em módulo), maior é a polarização.**

A corrente elétrica que passa entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar cria um gradiente de potencial elétrico no eletrólito (queda ôhmica), principalmente para eletrólitos de baixa condutividade elétrica. O potencial elétrico do eletrodo de trabalho com relação ao eletrodo de referência (E) é igual ao potencial instantâneo do eletrodo de trabalho (E_{inst}) mais da queda ôhmica no eletrólito (E_e), entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho:

$$E = E_{inst} + E_e \quad (4.2)$$

A queda ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (E_e) é igual ao produto da densidade de corrente (i) pela resistência elétrica do eletrólito (R_e), entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho ($E_e = R_e i$).

Independentemente do método utilizado, é necessário minimizar a queda ôhmica no eletrólito, pois ela interfere nos resultados experimentais. A técnica usual consiste em colocar o eletrodo de referência em um capilar de Luggin, que nada mais é do que um tubo de vidro (ou de polímero) com um fino capilar, cuja extremidade é posicionada bem perto do eletrodo de trabalho, como mostra a Figura 4.1 (ou Figura 3.17) e a Figura 4.3. Pode-se observar na Figura 4.3 que o eletrólito contido no capilar de Luggin é o mesmo do meio externo quando é utilizado um dos eletrodos de referência apresentados na Figura 3.15.

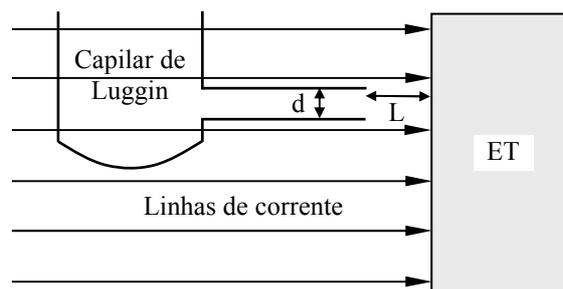


Figura 4.3. Posicionamento do tubo de Luggin para minimizar a queda ôhmica no eletrólito.

O valor de E_e aumenta com a distância L entre a extremidade do capilar e a superfície do eletrodo de trabalho (Figura 4.3):

$$E_e = L \frac{i}{\sigma} \quad (4.3)$$

onde σ é a condutividade elétrica do eletrólito e L é a distância entre a extremidade do capilar e a superfície do eletrodo de trabalho.

De acordo com a Equação 4.3, é necessário colocar a extremidade do capilar de Luggin rente à superfície do eletrodo de trabalho. Na realidade, deve-se encontrar um compromisso, pois uma distância muito próxima pode perturbar as linhas de corrente sobre o eletrodo de trabalho, distorcendo as medidas. Um bom compromisso corresponde a uma distância equivalente a três vezes o diâmetro (d) do capilar (Figura 4.3) [1]. Na prática é comum deixar uma distância de 1 mm, que é a distância mínima recomendada nos ensaios convencionais.

A queda ôhmica no eletrólito também pode ser minimizada por meio de ensaios com microeletrodos, ou compensada pela técnica de interrupção da corrente, nos ensaios com controle de corrente, ou compensada conhecendo-se a resistência elétrica do eletrólito nos ensaios com controle de potencial (veja as Equações 2.19/2.20 e Equações 2.22/2.23, e na subseção 5.3.1).

A Figura 4.4a mostra em forma esquemática a polarização da meia pilha anódica e da meia pilha catódica de um eletrodo misto (material metálico em meio corrosivo) a partir de seus respectivos potenciais reversíveis (curvas contínuas). Observa-se que a densidade de corrente de cada meia pilha varia à medida que a diferença de potencial entre elas diminui. A meia pilha que mais se polariza é a que controla a corrente da pilha quando $I_a = |I_c|$. Tem-se, neste caso, um controle catódico quando a corrente catódica é menor (em módulo) do que a anódica, e um controle anódico quando a situação se inverte.

Pode-se observar na Figura 4.4a que a densidade de corrente de corrosão do sistema metal-meio depende da polarização anódica e da catódica. Para um metal (M) com um patamar de baixa densidade de corrente anódica devido à passivação, a polarização catódica não tem influência na densidade de corrente de corrosão, pois a curva de polarização catódica intercepta a anódica na região do patamar (Figura 3.12c). Exceto para o caso onde uma curva intercepta a outra na região do patamar no gráfico de $\log|I|$ (ou $\log|i|$) versus E , a densidade de corrente de corrosão depende da polarização anódica e catódica. Quanto maior a polarização anódica e catódica, menor a densidade de corrente de corrosão e, por consequência, menor a taxa de corrosão generalizada do material.

Evidentemente que não é possível registrar as curvas de polarização das meias pilhas de um eletrodo imerso em meio corrosivo. Contudo, a partir do potencial de corrosão, as curvas de polarização anódica e catódica das reações parciais do sistema podem ser "extrapoladas" com um potenciostato, como mostram as curvas de polarização com linhas tracejadas na Figura 4.4a (veja na Figura 4.10). Essas curvas são aquelas apresentadas na Figura 4.2b.

A Figura 4.4a mostra que com os ensaios de polarização a partir do potencial estacionário do sistema é possível saber se é a corrente anódica ou a corrente catódica que controla a corrente de corrosão, se o mecanismo reativo do sistema for independente dos sobrepotenciais aplicados e se o ensaio não tem influência significativa nas curvas de polarização das reações parciais. Isso se observa para sobrepotenciais logo acima ou abaixo de aproximadamente ± 50 mV (curvas tracejadas), que correspondem a extrapolações das curvas de polarização anódica e catódica do sistema, conforme explicado por meio das Figuras 4.1 e 4.2.

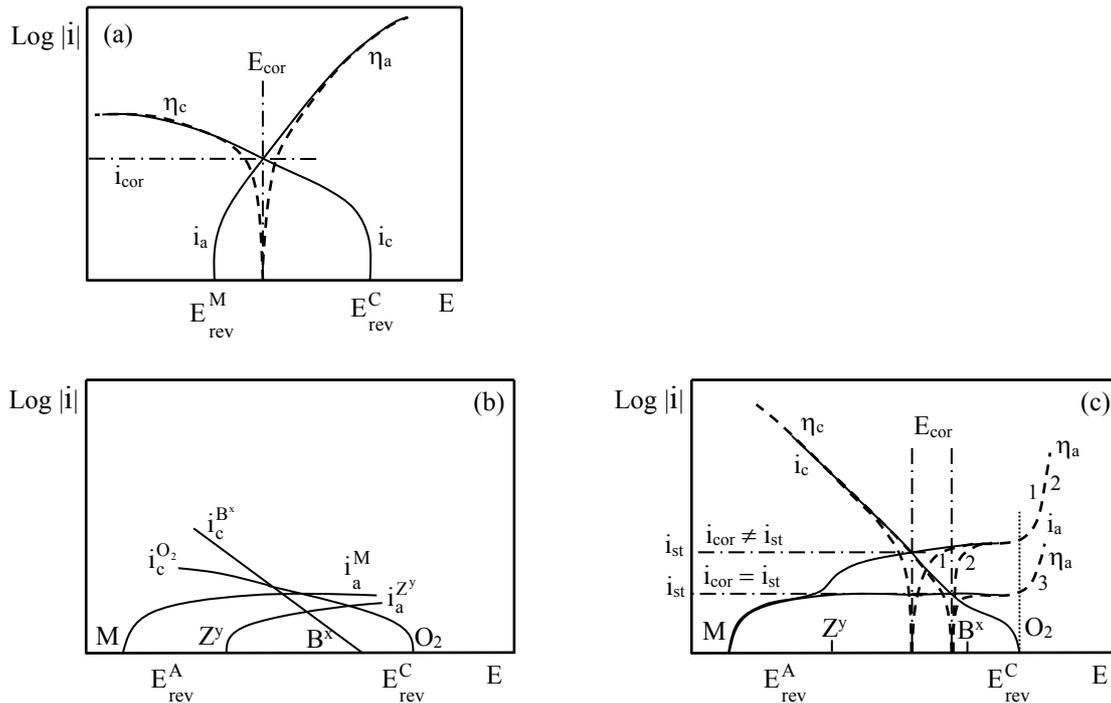


Figura 4.4. Curvas de polarização de meias pilhas (curvas contínuas) e curvas de polarização a partir do potencial de corrosão, obtidas com um potenciostato (curvas tracejadas). Sistema com um redutor e um oxidante (a) e sistema com um ou dois redutores e dois oxidantes (b, c), onde M é metal, A e C representam meias pilhas anódicas e catódicas, respectivamente, e os índices x e y são as cargas simbólicas das espécies B e Z , respectivamente. Eletrodos com áreas expostas iguais.

Se no meio houvesse somente um oxidante e se a corrente anódica fosse somente devida à oxidação de um metal e a corrente catódica somente devida à redução do oxidante, a curva de polarização anódica ou catódica obtida com um potenciostato a partir do potencial de corrosão corresponde, respectivamente, a uma extrapolação da curva de polarização anódica do redutor (metal) ou a uma extrapolação da curva de polarização catódica do oxidante (Figura 4.4a) para sobrepotenciais a partir de aproximadamente ± 50 mV, considerando que o ensaio não tem influência significativa nas curvas de polarização das reações parciais. Contudo, nos sistemas eletroquímicos várias reações parciais podem ocorrer simultaneamente dependendo do meio e do potencial aplicado. Portanto, um sobrepotencial anódico durante a corrosão de um material metálico gera corrente anódica que não é necessariamente somente de oxidação de metal. A corrente anódica registrada durante o ensaio corresponde, então, à soma de todas as reações parciais de oxidação e a corrente catódica corresponde à soma de todas as reações parciais de redução.

A Figura 4.4b mostra as curvas de polarização das meias pilhas de um sistema hipotético contendo um ou dois redutores e dois oxidantes. A densidade de corrente anódica dos redutores e a densidade de corrente catódica dos dois oxidantes do sistema estão representadas pelas curvas contínuas na Figura 4.4c, considerando inalterada a curva da parte catódica (dois oxidantes) e

duas situações para a parte anódica: corrente de oxidação de metal (M) e de uma espécie Z' presente no eletrólito, ou corrente somente de oxidação de metal.

No exemplo hipotético da Figura 4.4b e 4.4c, o mecanismo reativo catódico do sistema é composto pelas reações de redução do oxigênio dissolvido (O_2) e de uma espécie B^x presente no eletrólito. Portanto, durante o ensaio de polarização catódica, a corrente registrada é igual à corrente de redução dos oxidantes do sistema, representada pelas curvas catódicas tracejadas no gráfico de $\log|i|$ versus E da Figura 4.4c.

Supondo que o mecanismo reativo anódico do sistema é composto pelas reações de oxidação do metal e da espécie Z' durante o processo corrosivo, então a corrente anódica registrada no ensaio de polarização é igual à corrente de oxidação dos redutores do sistema para potenciais anódicos abaixo do potencial de desprendimento de oxigênio da água. Para potenciais mais elevados ocorre oxidação do oxigênio da água (linha vertical pontilhada), aumentando rapidamente a densidade de corrente anódica (curva tracejada 1 na Figura 4.4c). Neste caso, a densidade de corrente estacionária do sistema não representa a perda de massa real de metal por oxidação por causa da oxidação da espécie Z' . Portanto, a densidade de corrente estacionária do sistema não é igual à densidade de corrente de corrosão.

Se o mecanismo reativo anódico do sistema é somente da reação de oxidação do metal, então a densidade de corrente estacionária do sistema é igual à densidade de corrente de corrosão e a curva de polarização anódica correspondente é a curva tracejada 3 na Figura 4.4c. Mas se durante o ensaio de polarização anódica houver oxidação da espécie Z' , induzida pelos potenciais aplicados, então a corrente anódica registrada é igual à soma das correntes parciais de oxidação do metal, da espécie Z' e da água, para potenciais acima do potencial de desprendimento de oxigênio da água, e a curva de polarização anódica passa a ser a curva tracejada 2. Neste caso, o mecanismo reativo anódico do sistema é alterado desde o início do ensaio, enquanto que nos casos precedentes o mecanismo reativo do sistema muda somente a partir do potencial de desprendimento de oxigênio da água (linha vertical pontilhada).

Portanto, as curvas de polarização obtidas com um potenciostato a partir do potencial de corrosão somente correspondem a uma extrapolação das curvas de polarização das reações parciais do sistema se o mecanismo reativo do sistema for independente dos sobrepotenciais aplicados e se a influência do ensaio nas curvas de polarização das reações parciais é desprezível. As curvas de polarização podem ser influenciadas pela velocidade de varredura dos potenciais, sentido da varredura, alterações no estado da interface eletrodo/eletrólito provocadas pelos sobrepotenciais aplicados e resistência elétrica do eletrólito (veja no Capítulo 5).

4.2. Fenômenos de polarização

A Figura 4.5 mostra os possíveis fenômenos que podem limitar a corrente anódica e a corrente catódica durante a corrosão generalizada de um material metálico ativo ou passivado em meio aquoso na ausência de efeitos devido à adsorção – quando as espécies adsorvidas na superfície do material não têm influência na corrente elétrica. A corrosão envolve no mínimo uma reação parcial catódica (corrente catódica) e uma reação parcial anódica (corrente anódica),

cada uma dependendo dos fenômenos de polarização do sistema. Por um lado, cada oxidante do sistema dissolvido no eletrólito se desloca até a superfície do eletrodo e se reduz na área catódica (catodo). Em seguida, o produto da reação parcial de cada oxidante tende a deixar o eletrodo, na forma iônica ou sob forma de gás, conforme mostra a Figura 4.5. Na ausência de efeitos devido à adsorção, a corrente catódica de materiais ativos é, então, limitada pelo transporte de massa no eletrólito e/ou pela transferência de elétrons para o(s) oxidante(s). No caso de material passivado, a redução ocorre sobre o filme passivo e a corrente catódica também depende da resistência elétrica do filme (transporte eletrônico), se ela não for desprezível na polarização catódica, conforme Equação 2.24. Caso contrário, a corrente catódica depende do transporte de massa e/ou da transferência de elétrons na ausência de efeitos devido à adsorção.

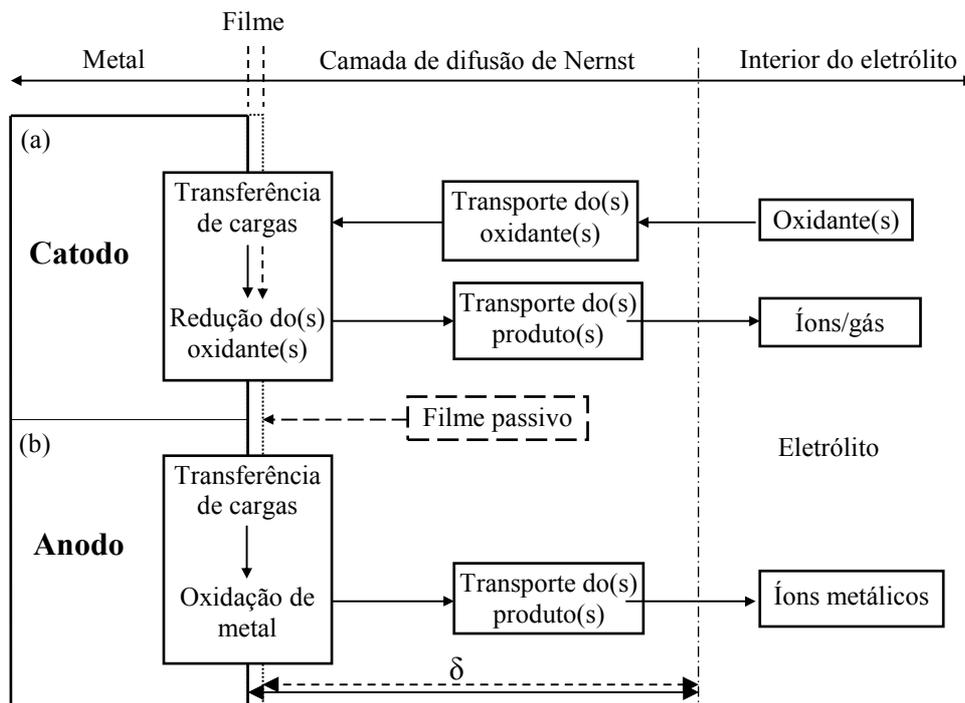


Figura 4.5. Fenômenos que podem limitar a corrente catódica (a) e a corrente anódica (b) durante a corrosão generalizada de um material metálico ativo ou passivado (linha pontilhada) em meio aquoso na ausência de efeitos devido à adsorção.

Por outro lado, na área anódica (anodo) os átomos metálicos perdem um ou mais elétrons, se dissolvem e tendem a se deslocar para o interior do eletrólito na corrosão generalizada (Figura 4.5). Na corrosão localizada há também transporte de massa entre os locais de corrosão. No caso de ligas pode haver a oxidação de um ou mais elementos da liga.

Na ausência de efeitos devido à adsorção, a corrente anódica de materiais ativos é limitada pela transferência de cargas, da(s) reação(ões) de oxidação, e/ou pelo transporte de massa dos íons metálicos que se dissolvem, conforme Equação 2.21. No caso de material passivado, a corrente anódica é limitada pelo transporte iônico através do filme passivo.

De acordo com a Figura 4.5, quando as espécies adsorvidas não têm influência na polarização, os possíveis fenômenos que podem limitar a corrente elétrica são: transferência de

cargas, transporte de massa no eletrólito e transporte eletrônico ou iônico através do filme depositado na superfície do material. Esses fenômenos de polarização correspondem a elementos elétricos equivalentes que limitam a corrente anódica e a corrente catódica conforme Equações 2.21 e 2.24.

O transporte de massa no eletrólito é um processo que envolve a difusão (de espécies neutras e/ou iônicas), a migração (de espécies iônicas) e a convecção natural ou artificial. Mesmo com convecção artificial (forçada) o movimento do fluido é freado pela superfície do eletrodo formando o que se chama de **camada limite** em mecânica dos fluidos. Portanto, dentro da camada limite o transporte de massa ocorre por difusão e migração. Para espécies neutras, como é comumente o caso do oxigênio, o transporte de massa dentro da camada limite ocorre por difusão.

Dependendo da velocidade de transferência de cargas com relação ao transporte de massa no eletrólito pode haver a formação de gradientes de concentração de reagentes e/ou de produtos das reações parciais nas proximidades da superfície do eletrodo. A contribuição da migração devida aos gradientes de potencial elétrico das espécies iônicas no eletrólito é muito pequena e pode ser desprezada. Portanto, pode-se considerar que o transporte de massa dos reagentes e dos produtos das reações parciais ocorre por difusão na ausência de convecção. Essa região de difusão, adjacente ao eletrodo, é chamada de **camada de difusão de Nernst** ou, simplesmente, **camada de difusão** (Figura 4.5). Na ausência de convecção no eletrólito a espessura (δ) da camada de difusão de Nernst aumenta com o tempo e a camada de difusão é chamada de **camada de difusão semi-infinita**. Na presença de convecção constante a espessura da camada de difusão de Nernst é constante e a camada de difusão é chamada de **camada de difusão finita**.

Do ponto de vista cinético existem quatro tipos de controles reacionais dependendo do(s) fenômeno(s) limitante(s) da cinética de corrosão de materiais metálicos em meios aquosos na ausência de efeitos devido à adsorção:

- ◆ **Controle (ou polarização) por ativação** – a cinética de corrosão é controlada pela transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito.
- ◆ **Controle (ou polarização) por concentração/difusão** – assim chamado devido à formação de gradientes de concentração no eletrólito adjacente ao eletrodo, ou devido ao transporte de massa por difusão na camada de difusão de Nernst. A cinética de corrosão é controlada pela difusão.
- ◆ **Controle (ou polarização) por ativação-difusão** – A cinética de corrosão é controlada pela transferência de cargas e pela difusão.
- ◆ **Controle (ou polarização) por resistência** – a cinética de corrosão é controlada pelo transporte iônico ou eletrônico através do **filme** depositado na superfície do eletrodo.

A influência das espécies adsorvidas no comportamento elétrico do sistema é equivalente a uma resistência elétrica, chamada de resistência de adsorção (R_{ad}), quando a influência é significativa na corrente elétrica do sistema. Não é um tipo de fenômeno de polarização que limita sozinha a corrente elétrica como pode acontecer com os outros tipos de fenômenos de polarização. Normalmente as espécies adsorvidas atuam junto com a ativação, limitando a corrente elétrica por uma associação de resistências elétricas equivalentes devido à ativação e à

adsorção, podendo estar associadas ou não a outros fenômenos limitantes da corrente elétrica conforme Equações 2.21 e 2.24.

Na corrosão de materiais metálicos em meios aquosos as espécies adsorvidas podem interferir no processo de corrosão de materiais ativos, como é o caso típico da inibição da corrosão de materiais ativos por espécies adsorvidas, ou no processo de corrosão de materiais com filmes não protetores, como é o caso da corrosão de materiais com filmes porosos (veja na subseção 7.2.5). Em materiais passivados a influência das espécies adsorvidas normalmente é desprezível na corrosão de materiais metálicos em meios aquosos.

A Figura 4.6 mostra comportamentos típicos da resposta da corrente elétrica em função dos sobrepotenciais aplicados no eletrodo de trabalho a partir de seu potencial de corrosão, considerando resistência elétrica do eletrólito desprezível/compensada e corrente anódica somente de oxidação de metal. O gráfico mostra a densidade de corrente em escala logarítmica ($\log|i|$) em função do sobrepotencial (η). De acordo com a Equação 4.1, quando $I_a = |I_c|$ o potencial instantâneo de um material metálico imerso em meio corrosivo corresponde ao potencial de corrosão: $\eta = E - E_{cor}$, onde E representa o potencial aplicado durante o ensaio. Quando $E = E_{cor}$ o sobrepotencial é nulo. Assim, as curvas de polarização anódica ou catódica têm origem em $\eta = 0$ como mostra a Figura 4.6.

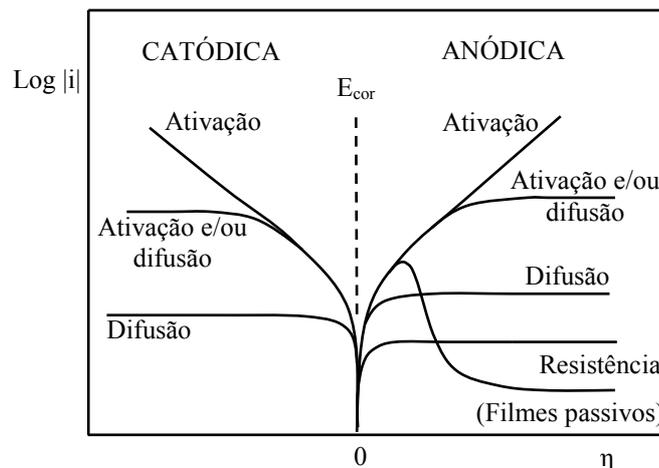


Figura 4.6. Curvas típicas de polarização de materiais metálicos em meios aquosos corrosivos, obtidas com controle de potencial, considerando resistência elétrica do eletrólito desprezível/compensada e corrente anódica somente de oxidação de metal.

As curvas de polarização mostradas na Figura 4.6 correspondem a comportamentos típicos de controles reacionais da parte catódica e anódica que podem ser encontrados nos ensaios de polarização com controle de potencial. O controle reacional por ativação, ativação-difusão ou difusão pode ocorrer na parte anódica ou catódica. O controle reacional por ativação ou por difusão são caracterizados por uma linearidade ou por um patamar de densidade de corrente (ou de corrente) no gráfico de $\log|i|$ (ou $\log|I|$) versus η (ou E), respectivamente (Figura 4.6). Quando o transporte de massa por difusão interfere no controle por ativação da cinética das reações parciais as curvas de polarização apresentam um desvio de linearidade e um

patamar de controle por difusão no gráfico da Figura 4.6 para sobrepotenciais mais elevados (controle por ativação e/ou difusão).

A Figura 4.6 mostra o controle por resistência na parte anódica devido à formação de filme passivo. Na ausência de reações de oxidação do solvente ou de solutos do eletrólito, a corrente anódica é limitada pelo transporte de íons metálicos através do filme.

A polarização anódica em presença de um filme passivo é caracterizada por um patamar de baixa densidade de corrente no gráfico da Figura 4.6, observado desde o início da curva de polarização anódica, ou após um determinado pico de densidade de corrente. Esse pico ou valor máximo de densidade de corrente indica que determinados materiais ativos podem se passivar a partir de um determinado potencial aplicado. Com a formação do filme passivo, a densidade de corrente diminui rapidamente para um patamar de baixos valores. Dependendo do material e do meio o pico de densidade de corrente pode ser achatado, ou há um patamar de densidade de corrente, seguido de uma queda da densidade de corrente por causa da deposição de produtos insolúveis a partir de um determinado potencial anódico.

A diminuição da corrente ou da densidade de corrente na curva de polarização somente é percebida se o ensaio for feito em modo potencioestático ou potenciodinâmico como mostra a Figura 4.7. Por outro lado, a técnica galvanostática torna-se mais interessante quando a inclinação $d|i|/dE$ é elevada (em módulo), pois em modo potencioestático, uma pequena variação no potencial aplicado provoca grande variação na corrente elétrica medida.

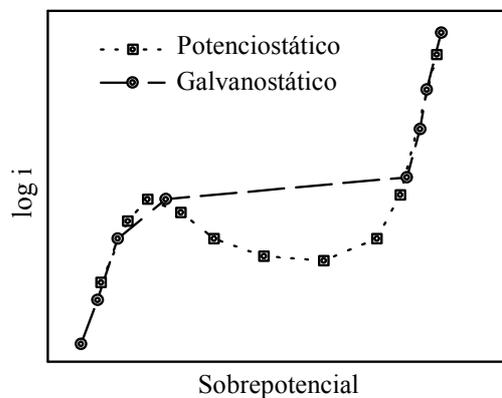


Figura 4.7. Curvas de polarização anódica em modo potencioestático e galvanostático.

De acordo com a figura 4.6, as informações que podem ser obtidas das curvas de polarização são de dois tipos: **grau de polarização e tipos de controles reacionais**. O grau de polarização está relacionado com a intensidade da densidade de corrente elétrica em função do potencial e os tipos de controles reacionais estão relacionados com os tipos de fenômenos limitantes das cinéticas das reações parciais. Portanto, o tipo de controle da cinética de corrosão entre um sistema e outro pode ser o mesmo, mas o grau de polarização depende de cada sistema para uma mesma área exposta. Pode-se observar na Figura 5.5 que os dois materiais apresentam um patamar característico de controle por difusão nas curvas de polarização catódica, mas a densidade de corrente catódica do aço-carbono 1010 é maior do que aquela do aço-carbono 1010 galvanizado para um mesmo sobrepotencial catódico.

A avaliação do grau de polarização pode ser feita facilmente pela observação da inclinação das curvas de polarização ou pela variação da densidade de corrente em função da variação do potencial ou *vice-versa*. Quanto aos tipos de controles reacionais, pode-se identificar diretamente no gráfico de polarização o controle por ativação, por difusão ou por resistência. Já os controles reacionais de comportamentos intermediários entre a reta inclinada do controle por ativação e o patamar de controle por difusão ou por resistência da Figura 4.6 não são possíveis de serem identificados somente com os ensaios de polarização, pois o comportamento das curvas de polarização depende de cada sistema. Para identificar os fenômenos de polarização é necessário realizar ensaios de impedância eletroquímica (veja no Capítulo 7), que podem ser complementados com análises de superfície.

De acordo com a Figura 4.2b ou 4.6, o sobrepotencial correspondente ao controle por ativação é o sobrepotencial de ativação, por concentração/difusão é o sobrepotencial de concentração/difusão e por resistência é o sobrepotencial de resistência.

4.2.1. Controle por ativação

O controle por ativação ocorre quando a cinética de corrosão é controlada pela velocidade de transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito. O controle por ativação é equivalente a uma resistência elétrica **não ôhmica**, chamada de resistência de transferência de cargas, devido à energia de ativação da reação – energia mínima necessária para que a reação ocorra. O controle por ativação da cinética das reações parciais é caracterizado por retas na parte anódica e catódica das curvas de polarização $\log|i|$ versus E (ou η) ou *vice-versa* para sobrepotenciais a partir de aproximadamente ± 50 mV (Figura 4.8a).

Durante o controle por ativação da cinética das reações parciais de um material ativo, se ocorrer algum depósito isolante tanto para a corrente anódica como para a corrente catódica em um determinado local da superfície, o grau de polarização anódica e catódica aumenta, mas a cinética das reações parciais continua sendo controlada pela resistência (ou velocidade) de transferência de cargas na ausência de efeitos devido à adsorção e ao transporte de massa no eletrólito. Se o depósito local for isolante somente para a corrente anódica, então a cinética de oxidação é controlada somente pela resistência de transferência de cargas na parte ativa da superfície, e a cinética de redução é controlada pela resistência de transferência de cargas na parte ativa e pela resistência elétrica do depósito na parte da superfície coberta pelo depósito. Neste caso, o controle da cinética de corrosão será por ativação se a corrente de corrosão for controlada pela corrente anódica. Mas veja que, considerando todos os elementos, o grau de polarização anódica/catódica e a perda de massa generalizada de metal durante a polarização anódica dependem da resistência de transferência de cargas na parte ativa e da resistência elétrica do depósito na parte da superfície coberta pelo depósito.

No controle por ativação de materiais com toda a superfície exposta ativa tanto o grau de polarização anódica/catódica como a perda de metal por oxidação durante a polarização anódica somente dependem da resistência de transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito. Quando há deposição de compostos porosos na superfície, o controle reacional na interface

eletrodo/eletrolito nas partes ativas da superfície metálica é por ativação e/ou difusão quando as espécies adsorvidas não têm influência na corrente elétrica (veja na subseção 7.2.4). Neste caso, o grau de polarização e a corrente de corrosão dependem da resistência elétrica dos elementos elétricos equivalente R_f , R_{tc} e/ou Z_d , conforme Equações 2.21 e 2.24.

Independentemente da situação, no controle por ativação a cinética de corrosão é controlada somente pela resistência (ou velocidade) de transferência de cargas da parte anódica e/ou catódica. A parte que apresentar maior resistência de transferência de cargas é a que controla a corrente de corrosão (I_{cor}). Portanto, no controle por ativação a interface eletrodo/eletrolito pode ser representada por um circuito elétrico equivalente resistivo-capacitivo (circuito RC) formado por um capacitor devido à dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrolito (C_{dc}), conforme apresentado na Figura 3.2, e por um resistor não ôhmico devido à transferência de cargas (R_{tc}) (Figura 4.8b).

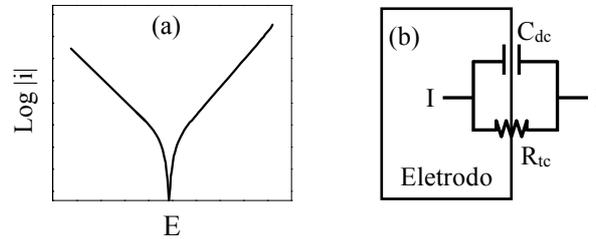


Figura 4.8. Curvas de polarização mostrando controle por ativação da cinética das reações parciais (a) e circuito elétrico equivalente de controle reacional por ativação de um sistema eletrodo-meio aquoso corrosivo (b).

A equação matemática da curva experimental de controle por ativação da cinética das reações parciais foi formulada por Butler-Volmer [1]. Ela fornece o valor da densidade de corrente total (i) em função do sobrepotencial:

$$i = i_{st} e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)} - i_{st} e^{\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right)} \quad (4.4)$$

onde o primeiro termo do lado direito da igualdade da Equação 4.4 representa a densidade de corrente anódica (i_a) e o segundo a catódica (i_c), i_{st} representa a densidade de corrente estacionária (i_o ou i_{cor}), α é o coeficiente de transferência de cargas ($0 < \alpha < 1$), n é o número de elétrons da reação, F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), R é a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura em kelvin (K).

Julius Tafel simplificou a equação de Butler-Volmer com a definição dos coeficientes $\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F}$ e $\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)n F}$, conhecidos como sendo os coeficientes de Tafel anódico e catódico, respectivamente [2]. Com isso, a equação de Butler-Volmer é usada da seguinte forma:

$$i = i_{st} e^{(\eta/\beta_a)} - i_{st} e^{(-\eta/\beta_c)} \quad (4.5)$$

Tafel também observou pela primeira vez, no início do século XX [2], que para sobrepotenciais anódicos ($\eta = \eta_a$) superiores a $|\beta_a|$ e sobrepotenciais catódicos ($\eta = \eta_c$) inferiores a $-\beta_c$ as curvas de polarização apresentavam uma linearidade para densidade de corrente em escala logarítmica. De modo geral, a linearidade começa para sobrepotenciais a partir de aproximadamente ± 50 mV [1]. Para sobrepotenciais anódicos $\eta > |\beta_a|$ (onde $\eta = \eta_a$), a densidade de corrente catódica da Equação 4.5 torna-se desprezível, prevalecendo a densidade de corrente anódica:

$$i = i_{st} e^{(\eta_a/\beta_a)} \quad (4.6)$$

Aplicando logaritmo base e (\ln) para todos os termos e isolando η_a tem-se que:

$$\eta_a = -\beta_a \ln i_{st} + \beta_a \ln i \quad (4.7)$$

Passando para logaritmo base dez obtém-se a equação da **reta de Tafel anódica**:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i \quad (4.8)$$

onde: $a_a = -2,303 \beta_a \log i_{st}$

$$b_a = 2,303 \beta_a \quad (4.9)$$

De maneira análoga, para sobrepotenciais catódicos $\eta < -|\beta_c|$ na Equação 4.5 (onde $\eta = \eta_c$) a densidade de corrente anódica é desprezível:

$$|i| = i_{st} e^{(-\eta_c/\beta_c)} \quad (4.10)$$

$$\eta_c = \beta_c \ln i_{st} - \beta_c \ln |i| \quad (4.11)$$

Substituindo os termos constantes da Equação 4.11 por a_c e b_c tem-se a forma final da equação da **reta de Tafel catódica**:

$$\eta_c = a_c - b_c \log |i| \quad (4.12)$$

$$a_c = 2,303 \beta_c \log i_{st}$$

$$b_c = 2,303 \beta_c \quad (4.13)$$

As constantes b_a e b_c correspondem aos coeficientes angulares das retas de Tafel anódica e catódica, respectivamente, chamadas de **constantes de Tafel, inclinações das retas de Tafel** ou, simplesmente, de inclinações de Tafel.

A Equação 4.5 também pode ser escrita em função das constantes de Tafel, com as

Relações 4.9 e 4.13:

$$i = i_{st} e^{\left(\frac{2,303\eta}{b_a}\right)} - i_{st} e^{\left(-\frac{2,303\eta}{b_c}\right)} \quad (4.14)$$

As constantes de Tafel da Equação 4.14 correspondem aos valores em módulo dos coeficientes angulares das retas de Tafel. Elas podem ser obtidas experimentalmente das curvas de polarização de E em função do $\log|i|$ como mostra a Figura 4.9. O ponto de interseção das retas de Tafel no potencial estacionário (E_{st}) corresponde à densidade de corrente estacionária (i_{st}) do sistema.

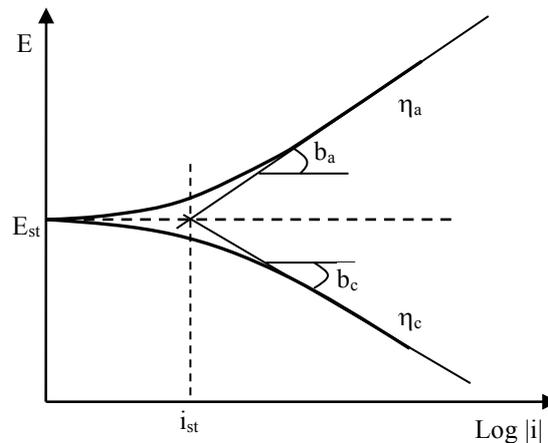


Figura 4.9. Gráfico de potencial *versus* logaritmo da densidade de corrente anódica e catódica (valores em módulo) de um sistema eletrodo-eletrólito.

A Equação 4.5 (ou 4.14) mostra que a densidade de corrente total é igual à soma da densidade de corrente anódica com a catódica. A densidade de corrente total da reação de corrosão do ferro em solução ácida deaerada (Reação 3.71) é igual à densidade de corrente da meia pilha de ferro (Reação 3.69) mais a densidade de corrente da meia pilha de hidrogênio (Reação 3.70):

$$i = i_{Fe} + i_{H_2(Pt)} = i_{a,Fe} + i_{c,Fe} + i_{a,H_2(Pt)} + i_{c,H_2(Pt)} \quad (4.15)$$

A Figura 4.10a mostra a representação gráfica das curvas de polarização das meias pilhas (eletrodos simples) de ferro e de hidrogênio (Pt) a partir de seus potenciais reversíveis. Veja que o ponto de interseção entre as curvas de polarização anódica do ferro e catódica do hidrogênio (Pt) corresponde ao potencial e densidade de corrente de corrosão da reação de oxirredução da pilha (Reação 3.71). As Reações 3.69 e 3.70 mostram que $i_{c,Fe}$ e $i_{a,H_2(Pt)}$ são desprezíveis ($i_{c,Fe} \approx i_{a,H_2(Pt)} \approx 0$), o que permite simplificar a Equação 4.15:

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H_2(Pt)} \quad (4.16)$$

A densidade de corrente no ponto de interseção das curvas de polarização das meias pilhas de ferro e de hidrogênio corresponde à densidade de corrente obtida por extrapolação das retas de polarização anódica e catódica (retas de Tafel) no potencial de corrosão do eletrodo de ferro imerso na solução ácida (eletrodo misto):

$$i_{\text{cor}} = i_{a,\text{Fe}(E_{\text{cor}})} = |i_{c,\text{H}_2(\text{Pt})(E_{\text{cor}})}| \quad (4.17)$$

A Figura 4.10b mostra as retas de Tafel dos eletrodos simples (meias pilhas) e do eletrodo misto da Figura 4.10a. Os pontos de interseção das retas correspondem ao potencial estacionário e à densidade de corrente estacionária de cada sistema. A representação da Figura 4.10b é chamada de **Diagrama de Evans**.

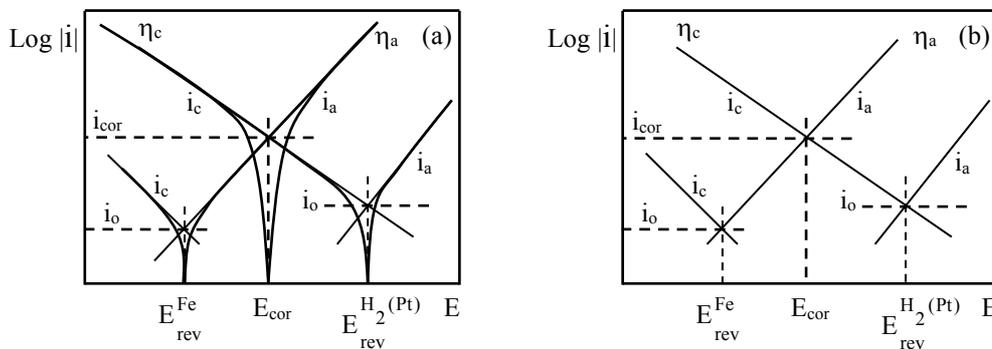


Figura 4.10. Curvas de polarização e retas de Tafel das reações reversíveis do ferro e do hidrogênio e da reação de oxirredução entre o ferro e o hidrogênio (a). Gráfico de Evans correspondente às curvas de polarização da Figura 4.10a (b).

O modelo de polarização anódica de metais ativos, baseado na transferência de elétrons e de íons tem sido discutido na literatura [3]. Na reação de oxidação admite-se que o metal no estado sólido tem grau de oxidação zero (M^0) e perde elétrons quando se dissolve no meio aquoso (aq):



Contudo, um metal não é formado por um empilhamento de átomos neutros, mas por íons positivos e elétrons livres, formando uma nuvem eletrônica entre os íons. Desta forma, a dissolução metálica não envolve transferência de elétrons:



Adotando este modelo, a polarização anódica não pode mais ser relacionada com a transferência de elétrons e de íons, mas somente com a transferência de íons na interface eletrodo/eletrolito. Contudo, este modelo não afeta as equações de Tafel, pois sua teoria foi validada por meio de ensaios de polarização em soluções ácidas de aeradas em metais ativos e

continua sendo uma das principais teorias usadas nos estudos de corrosão [4,5].

4.2.2. Controle por difusão

O controle por difusão (ou por concentração) ocorre quando a cinética de corrosão é controlada pela difusão na camada de difusão de Nernst. De modo geral, o transporte de massa no eletrólito resulta de três fenômenos:

- ◆ da difusão, devida a um gradiente de concentração;
- ◆ da migração, devida a um gradiente de potencial elétrico;
- ◆ e da convecção, devida a um movimento do fluido.

Na presença de gradiente de concentração iônica no eletrólito, o transporte de massa devido ao gradiente de potencial elétrico contribui muito pouco para o fluxo de íons e pode ser desprezado. Desta forma, de acordo com o **modelo de Nernst**, considera-se transporte das espécies unicamente por difusão na camada de difusão, e transporte unicamente por convecção fora da camada de difusão, conforme mostra a Figura 4.5. A camada de difusão se forma mesmo quando o eletrodo entra em contato com um líquido em movimento, pois a velocidade do fluido é nula na superfície do eletrodo por causa das tensões de cisalhamento que freiam o fluido nas vizinhanças da parede do eletrodo.

A espessura δ da camada de difusão de Nernst da Figura 4.5 representa uma zona contígua da interface, na qual a concentração de produtos e/ou de reagentes difere daquela existente no interior (*bulk*) do eletrólito. Ela se forma quando o transporte de massa do(s) reagente(s) e/ou do(s) produto(s) de corrosão é mais lento do que a transferência de cargas. Assim, gradientes de concentração se formam devido ao consumo do(s) reagente (s) e/ou devido ao acúmulo do(s) produto(s) de corrosão nas vizinhanças da superfície do eletrodo.

Quando a concentração de um reagente ou produto atinge o limite na superfície do eletrodo (no eletrólito rente ao eletrodo), a cinética da reação parcial correspondente passa a ser controlada pela difusão (controle por difusão), se a contribuição da migração é desprezível quando a espécie é iônica. Nos sistemas com convecção (artificial ou natural) a espessura da camada de difusão é aproximadamente constante. Quando não há convecção no eletrólito ou ela é desprezível a espessura da camada de difusão aumenta com o tempo, pois nesta situação o transporte de massa depende essencialmente da difusão.

A Figura 4.11 mostra o perfil de concentração (c) de um reagente (Figura 4.11a) ou de um produto (Figura 4.11b), representados pela letra B , em função da distância (y) do eletrodo. O gradiente de concentração da espécie B (∇c_B) é positivo no primeiro caso e negativo no segundo:

$$\nabla c_B = \frac{c_{B,b} - c_{B,s}}{\delta} \quad (4.20)$$

onde $c_{B,b}$ é a concentração de B no interior do eletrólito, $c_{B,s}$ é a concentração de B na superfície do eletrodo (em $y = 0$) e δ é a espessura da camada de difusão.

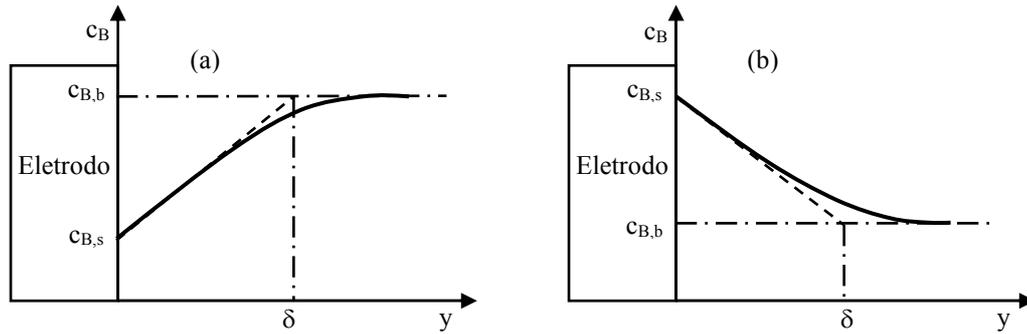


Figura 4.11. Perfil de concentração de um reagente B (a) ou de um produto B (b) na camada de difusão de Nernst.

A densidade de corrente, em módulo, na interface eletrodo/eletrólito devida à difusão da espécie B na camada de difusão de Nernst fica da seguinte forma [6]:

$$i = \left| nFD_B \frac{c_{B,b} - c_{B,s}}{\delta} \right| \quad (4.21)$$

na qual D_B é o coeficiente de difusão da espécie B no eletrólito, F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons da reação.

4.2.2.1. Densidade de corrente limite

A densidade de corrente limite (i_L) é a densidade de corrente máxima do sistema eletroquímico. Para uma reação parcial, a densidade de corrente limite devida à difusão ocorre quando a concentração do reagente na superfície do eletrodo é nula ($c_{B,s} = 0$):

$$i_L = \pm nFD_B \frac{c_{B,b}}{\delta} \quad (4.22)$$

ou quando a concentração do produto da reação na superfície do eletrodo atinge a saturação ($c_{B,s} = c_{B,sat}$):

$$i_L = \pm \left| nFD_B \frac{c_{B,b} - c_{B,sat}}{\delta} \right| \quad (4.23)$$

Em corrosão, a Equação 4.22 normalmente se aplica à difusão de um oxidante e a Equação 4.23 se aplica à difusão de um produto da reação anódica. O sinal da densidade de corrente é considerado positivo para polarização anódica e negativo para polarização catódica. Contudo, quando a densidade de corrente é plotada em escala logarítmica considera-se valores

em módulo de densidade de corrente ($|i|$).

O controle por difusão (ou concentração) pode ser demonstrado teoricamente para uma reação reversível de uma espécie B :



Inicialmente, a concentração de B_{ox} é homogênea no eletrólito. Portanto, a concentração de B_{ox} na superfície do eletrodo ($c_{B_{ox,s}}$) é igual à concentração de B_{ox} no interior do eletrólito ($c_{B_{ox,b}}$) ($c_{B_{ox,s}} = c_{B_{ox,b}}$). O potencial elétrico no equilíbrio da Reação 4.24 pode ser calculado com a equação de Nernst (Equação 3.54). Considerando a atividade como sendo igual à concentração tem-se que:

$$E_{rev}(i = 0) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(c_{B_{ox,b}}) \quad (4.25)$$

Para uma polarização catódica forma-se um gradiente de concentração de B_{ox} no eletrólito adjacente à interface e o potencial (E) depende da concentração de B_{ox} na superfície do eletrodo:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(c_{B_{ox,s}}) \quad (4.26)$$

O sobrepotencial devido ao gradiente de concentração de B_{ox} na interface eletrodo/eletrólito é igual ao potencial da Equação 4.26 menos o potencial reversível da Equação 4.25 ($E - E_{rev} = \eta$):

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{B_{ox,s}}}{c_{B_{ox,b}}} \quad (4.27)$$

Para sobrepotencial catódico, a densidade de corrente catódica depende da difusão de B_{ox} conforme Equação 4.21:

$$i_c = -nFD_{B_{ox}} \frac{c_{B_{ox,b}} - c_{B_{ox,s}}}{\delta} \quad (4.28)$$

A densidade de corrente limite catódica (i_{Lc}) ocorre quando a concentração da espécie B na superfície do eletrodo ($c_{B_{ox,s}}$) é nula (Equação 4.22):

$$i_{Lc} = -nFD_{B_{ox}} \frac{c_{B_{ox,b}}}{\delta} \quad (4.29)$$

Dividindo a Equação 4.28 pela Equação 4.29 e rearranjando os termos tem-se que:

$$\frac{c_{B_{ox,s}}}{c_{B_{ox,b}}} = 1 - \frac{i_c}{i_{Lc}} \quad (4.30)$$

Substituindo as concentrações da Equação 4.30 na Equação 4.27 tem-se a equação do sobrepotencial catódico devido à difusão:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i_c}{i_{Lc}}\right) \quad (4.31)$$

Isolando o termo i_c / i_{Lc} da Equação 4.31 tem-se outra forma de representação do sobrepotencial catódico de difusão (ou de concentração):

$$\frac{i_c}{i_{Lc}} = 1 - e^{\frac{nF}{RT}\eta} \quad (4.32)$$

O sobrepotencial catódico (η) tem valor negativo e o termo exponencial se aproxima de zero para valores elevados de sobrepotencial (mais negativos). Simultaneamente, o termo i_c / i_{Lc} da Equação 4.32 se aproxima de 1. Pode-se observar na Equação 4.31 que quando i_c / i_{Lc} se aproxima de 1, η tende a $-\infty$ (menos infinito). Significa que, por maior que seja o sobrepotencial aplicado, a densidade máxima de corrente na interface eletrodo/eletrólito será igual à densidade de corrente limite – densidade de corrente do patamar na curva de polarização $\log|i|$ versus η (ou E). O patamar indica que a densidade de corrente independe dos sobrepotenciais (ou potenciais) aplicados. Portanto, o transporte de massa depende somente da difusão. A densidade de corrente limite pode ser determinada experimentalmente por meio de ensaios de polarização.

A Figura 4.12 mostra uma curva de polarização catódica calculada com a Equação 4.32 para $n = 2$ e $T = 25$ °C (298,15 K) [1]. A densidade de corrente catódica aumenta rapidamente para valores próximos da densidade de corrente limite (patamar) para pequenos sobrepotenciais catódicos. Logo em seguida se aproxima do limite ($i = i_L$) e se mantém constante, independentemente dos sobrepotenciais aplicados.

Para uma reação parcial anódica de um material metálico, a velocidade de dissolução metálica é máxima quando a concentração do produto da reação atinge a saturação na superfície do eletrodo. Devido à saturação ocorre precipitação de íons metálicos na forma de um sal e a cinética da reação anódica passa a ser controlada pelo transporte de massa dos íons metálicos da superfície do eletrodo em direção ao interior do eletrólito.

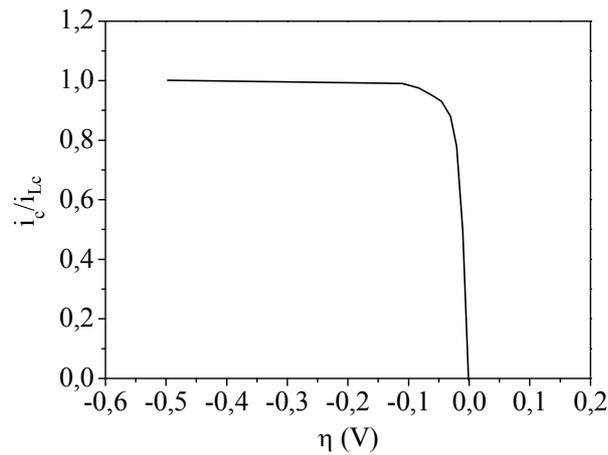


Figura 4.12. Curva de polarização catódica calculada com a Equação 4.32 para $n = 2$, $T = 298,15$ K, $R = 8,314$ J·mol⁻¹·K⁻¹ e $F = 96485$ C·mol⁻¹ [1].

De acordo com a Equação 4.23, a densidade de corrente limite anódica depende do gradiente de concentração. Quanto menor o gradiente de concentração, menor é a densidade de corrente limite. Portanto, a densidade de corrente limite diminui com a concentração inicial da espécie B no eletrólito para um mesmo valor de δ – mesmas condições hidrodinâmicas. Por exemplo, para um eletrodo de ferro imerso em solução de cloreto de ferro, a densidade de corrente limite anódica diminui com a concentração de cloreto de ferro inicial para as mesmas condições hidrodinâmicas, pois quanto maior a concentração de íons de ferro da solução ($c_{Fe^{2+},b}$) mais próxima ela fica da concentração de saturação de íons de ferro na superfície do eletrodo ($c_{Fe^{2+},sat}$). A relação entre densidade de corrente limite de dissolução de ferro e concentração de cloreto de ferro da solução pode ser determinada experimentalmente por meio de ensaios de polarização anódica.

Para as mesmas condições hidrodinâmicas e quando o meio não contém inicialmente íons do eletrodo, por exemplo, eletrodo de ferro imerso em solução de cloreto de sódio, o gradiente de concentração somente depende da concentração do produto da reação anódica na superfície do eletrodo. Neste caso, $c_{B,b} = 0$ na Equação 4.23, e a densidade de corrente limite anódica (i_{La}) é proporcional à concentração de saturação de íons metálicos da espécie B na superfície do eletrodo: $i_{La} = nFD_B(c_{B,sat}/\delta)$.

Para uma espécie iônica B , o coeficiente de difusão D_B da Equação 4.21 pode ser substituído por um coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) para incluir a contribuição da migração no transporte de massa. Contudo, o seu valor precisa ser determinado experimentalmente para cada eletrólito, pois ele depende das condições físico-químicas do meio.

As Equações 4.22 e 4.23 mostram que a densidade de corrente limite também depende da espessura da camada de difusão de Nernst (valor de δ). Portanto, a densidade de corrente limite também depende das condições hidrodinâmicas do meio. Em meios sintéticos aquosos ou águas naturais estagnadas o movimento do eletrólito acontece quando há diferença de densidade no meio. Por exemplo, onde o metal se dissolve a densidade do eletrólito aumenta e onde íons se

depositam sobre o material a densidade diminui, criando assim uma movimentação natural do eletrólito por causa dessas diferenças de densidades. Contudo, a movimentação do eletrólito é lenta ou muito lenta e, de modo geral, não afeta significativamente o valor de delta (δ). O valor de delta pode ser alterado significativamente na convecção artificial, por exemplo, com agitação mecânica do eletrólito, ou quando o material está em contato com o meio em movimento como é o caso de escoamento de água em tubulações. O valor de δ diminui, então, com a intensidade da convecção e, por consequência, a densidade de corrente limite aumenta. A influência da convecção sobre os valores de i_L e de δ pode ser estudada experimentalmente por meio de ensaios de polarização com eletrodos rotatórios.

4.2.2.2. Eletrodos rotatórios

Os eletrodos rotatórios mais utilizados no estudo do transporte de massa são o eletrodo de disco rotatório e o eletrodo de cilindro rotatório (ou cilíndrico rotatório). A Figura 4.13 mostra em forma esquemática esses dois tipos de eletrodos rotatórios.

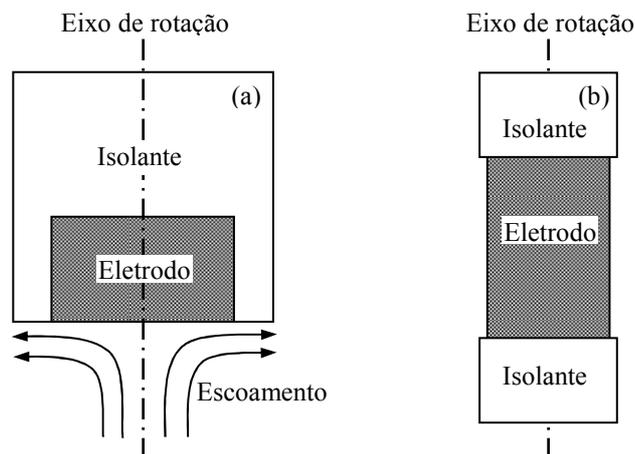


Figura 4.13. Escoamento laminar do eletrólito nas proximidades de um eletrodo de disco rotatório (a) e configuração experimental de um eletrodo de cilindro rotatório (b).

Isolando a parte lateral e superior de um eletrodo de trabalho cilíndrico tem-se um eletrodo na forma de um disco plano em contato com o eletrólito (Figura 4.13a). A rotação do eletrodo aspira o eletrólito em direção ao disco e o projeta em direção à sua borda pelas forças tangenciais, criando um movimento em espiral.

Levich desenvolveu pela primeira vez a teoria sobre o transporte de massa para um eletrodo de disco rotatório [7]. Ele encontrou uma equação para a densidade de corrente limite de redução de uma espécie iônica B em função da rotação do eletrodo sob condição laminar do eletrólito (sem turbulência) [7]:

$$|i_L| = 0,62 n F c_{B,b} D_B^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (4.33)$$

Na equação de Levich (Equação 4.33), ω é a velocidade angular do disco rotatório ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$), n é o número de elétrons da reação da espécie B , F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), ν é a viscosidade cinemática ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), D_B é o coeficiente de difusão da espécie B ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), $c_{B,b}$ é a concentração da espécie B no interior do eletrólito ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) e i_L é a densidade de corrente limite ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Combinando a Equação 4.33 com a equação da densidade de corrente limite devida ao transporte de um oxidante, por difusão, Equação 4.22:

$$|i_L| = nFD_B \frac{c_{B,b}}{\delta} \quad (4.34)$$

obtém-se uma expressão para a espessura da camada de difusão de Nernst para o eletrodo de disco rotatório em regime laminar:

$$\delta = 1,61 D_B^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (4.35)$$

A equação de Levich (Equação 4.33) mostra que a densidade de corrente limite para o eletrodo de disco rotatório é proporcional a $c_B D_B^{2/3}$. Por outro lado, o modelo de Nernst indica uma proporcionalidade entre a densidade de corrente limite e o produto $c_B D_B$ (Equação 4.34). Combinando as duas equações, vê-se que δ depende de $D_B^{1/3}$. Este resultado demonstra o valor relativo da espessura da camada de difusão de Nernst. Cada espécie dissolvida que reage em um sistema eletroquímico possui um valor de δ particular, pois o coeficiente de difusão depende de cada espécie.

Para o eletrodo de cilindro rotatório, a densidade de corrente limite é calculada com a seguinte expressão [8]:

$$|i_L| = 0,0791 n F c_{B,b} D_B^{0,644} d^{-0,30} \nu^{-0,344} U^{0,70} \quad (4.36)$$

onde U é a velocidade periférica (linear) do cilindro e d é o diâmetro do cilindro.

O eletrodo de cilindro rotatório também apresenta transporte de massa uniforme sobre a sua superfície, mas o fluxo turbulento tem início a uma velocidade de rotação bem menor comparado com o eletrodo de disco rotatório. Assim, o eletrodo de cilindro rotatório é muito usado para estudar o transporte de massa em condições de fluxo turbulento, particularmente para estudar a corrosão-erosão de sistemas em regime turbulento.

A Figura 4.14 apresenta curvas típicas da influência da convecção na densidade de corrente limite de deposição de uma espécie catiônica do eletrólito sobre um eletrodo rotatório. A densidade de corrente catódica aumenta progressivamente com os potenciais catódicos e, em seguida, tende a um patamar de densidade de corrente limite, característico de um processo controlado pelo transporte de massa. O valor da densidade de corrente limite varia de acordo

com a velocidade de rotação do eletrodo, que tem influência direta na intensidade da convecção. Quanto maior a convecção, menor é a espessura da camada de difusão e, portanto, maior a densidade de corrente limite.

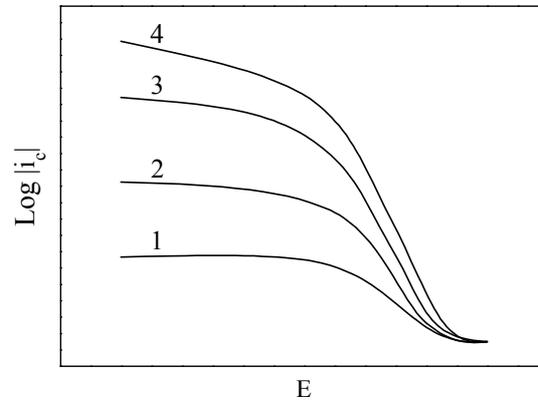


Figura 4.14. Curvas típicas de densidade de corrente de deposição de uma espécie catiônica do eletrólito sobre um eletrodo rotatório para velocidades de rotação do eletrodo de 1 a 4, onde $1 < 2 < 3 < 4$.

A convecção é particularmente importante nos processos de eletrodeposição ou nos tratamentos de efluentes industriais. Nesses processos eletrolíticos é muito comum utilizar um eletrólito suporte para melhorar a eficiência do processo. Chama-se de **eletrólito suporte** (ou de suporte) uma solução eletrolítica suplementar que é adicionada em um eletrólito de base somente para melhorar as condições eletroquímicas do meio e da interface eletrodo/eletrólito. Os solutos da solução suporte não reagem com o eletrodo e nem com as demais espécies presentes no eletrólito de base durante o processo eletrolítico [9].

Para sistemas em que $c_{B,b}$ se mantém aproximadamente constante ou sua variação é desprezível, a densidade de corrente limite depende somente da convecção. A densidade de corrente limite da Equação 4.33 é igual a uma constante (α) que multiplica $\omega^{1/2}$:

$$|i_L| = \alpha \omega^{1/2} \quad (4.37)$$

na qual $\alpha = 0,62 n F c_{B,b} D_B^{2/3} \nu^{-1/6}$.

Medindo-se a densidade de corrente limite em função da rotação do eletrodo tem-se uma relação linear no gráfico de $|i_L|$ em função de $\omega^{1/2}$. O coeficiente angular da reta corresponde ao valor de α . Para um processo corrosivo o interesse está no menor valor de α possível. Já para os processos de eletrodeposição o interesse está no maior valor de α possível. O valor de α depende do eletrólito. Para $c_{B,b}$ aproximadamente constante o valor de α depende de D e de ν . Alterações químicas e/ou físicas do eletrólito afetam diretamente esses parâmetros e, por consequência, o valor de α . O valor de α também depende da concentração da espécie B no eletrólito ($c_{B,b}$). Quanto maior a sua concentração, maior é a densidade de corrente limite.

A Figura 4.15 mostra a relação linear entre a densidade de corrente limite catódica ($|i_{Lc}|$) e $\omega^{1/2}$ para o aço API 5L X65 em solução aquosa, sem óleo e com óleo emulsionável, a 60 °C e pH em torno de 8,6 [10]. O valor de α e, conseqüentemente, a densidade de corrente limite catódica (em módulo) são maiores para o aço em emulsão água/10% em massa de óleo. Neste caso, a cinética da reação catódica é controlada pelo transporte de massa do oxigênio dissolvido quando a densidade de corrente catódica atinge o limite. A densidade de corrente limite catódica de redução do oxigênio é maior (em módulo) em presença de óleo por causa da maior solubilidade do oxigênio na emulsão (maior $c_{B,b}$) do que na água isenta de óleo [10].

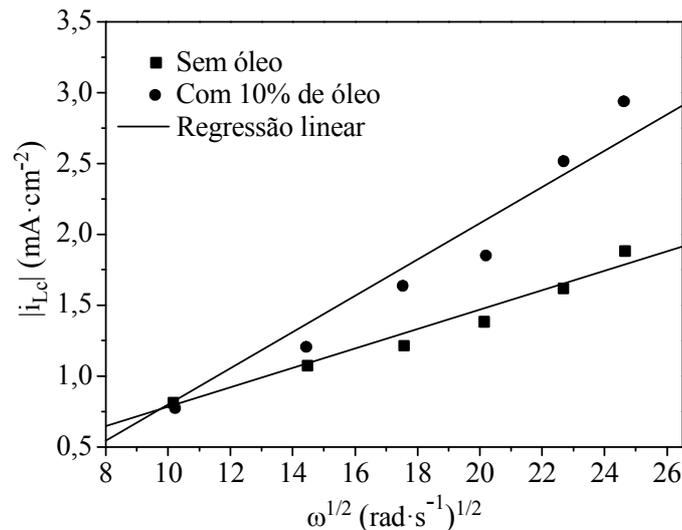


Figura 4.15. Gráfico de Levich para o aço API 5L X65 em solução aquosa sem óleo e com 10% em massa de óleo emulsionável, ambas a 60 °C [10].

O controle por difusão devido ao transporte do oxigênio dissolvido é muito comum em águas neutras ou básicas aeradas. Nesses meios a cinética de corrosão é controlada pela corrente catódica devido à difusão do oxigênio quando a corrente de corrosão atinge a corrente limite catódica. A Figura 5.2 mostra um exemplo típico de corrosão controlada pela difusão do oxigênio em meio salino aquoso.

4.2.3. Controle por ativação-difusão

Além do controle por ativação ou por difusão também existe a possibilidade de uma situação intermediária onde a cinética de corrosão é controlada pela ativação e pela difusão. Neste caso, a cinética de corrosão do sistema está sob controle misto ativação-difusão, lembrando que para o caso de espécies iônicas a contribuição da migração é, então, desprezível no transporte de massa na camada de difusão de Nernst.

A influência da difusão no controle por ativação da cinética das reações parciais de um sistema eletrodo-eletrólito pode ser observada nas curvas de polarização. O controle por ativação é caracterizado por uma linearidade entre potencial e densidade de corrente no gráfico de E (ou

η) em função de $\log|i|$, ou *vice-versa*, e o desvio da linearidade é atribuído à influência da difusão para resistência elétrica do eletrólito desprezível/compensada. Portanto, o desvio da linearidade marca o início da transição de controle por ativação para controle por difusão, e o final da transição ocorre quando a concentração na superfície do eletrodo chega no limite, que é o instante onde a resistência de transferência de cargas não tem mais influência na corrente elétrica.

Para uma reação do tipo $B_{ox} + ne = B_{red}$, a equação geral de Butler-Volmer em presença de gradientes de concentração das espécies B_{ox} e B_{red} é a seguinte [1]:

$$i = i_{st} \frac{c_{B_{red,s}}}{c_{B_{red,b}}} e^{(\eta/\beta_a)} - i_{st} \frac{c_{B_{ox,s}}}{c_{B_{ox,b}}} e^{(-\eta/\beta_c)} \quad (4.38)$$

na qual i é a densidade de corrente total ($i = i_a + i_c$), i_{st} é a densidade de corrente estacionária e c representa a concentração da espécie B com grau de oxidação maior (B_{ox}) ou menor (B_{red}) na superfície do eletrodo (s) ou no interior do eletrólito (b).

Considerando controle misto ativação-difusão somente na parte catódica e substituindo as concentrações da Equação 4.30 na densidade de corrente catódica da Equação 4.38 tem-se a equação geral da densidade de corrente catódica:

$$i_c = -i_{st} \left(1 - \frac{i_c}{i_{Lc}} \right) e^{(-\eta/\beta_c)} \quad (4.39)$$

Dividindo por i_{Lc} e rearranjando a Equação 4.39 chega-se na seguinte expressão [1]:

$$\frac{i_c}{i_{Lc}} = - \frac{\frac{i_{st}}{i_{Lc}} e^{(-\eta/\beta_c)}}{1 - \frac{i_{st}}{i_{Lc}} e^{(-\eta/\beta_c)}} \quad (4.40)$$

Para pequenos sobrepotenciais catódicos (próximos de $\eta = 0$) e se a densidade de corrente estacionária do sistema está muito abaixo da densidade de corrente limite ($i_{st} \ll |i_{Lc}|$), o segundo termo do denominador do lado direito da igualdade pode ser desprezado. A Equação 4.40 corresponde, então, à parte catódica da equação de Butler-Volmer ($i_c = -i_{st} \exp(-\eta/\beta_c)$). Isso significa que os gradientes de concentração formados pela aplicação de sobrepotenciais são desprezíveis para sobrepotenciais próximos do potencial estacionário do sistema durante o controle por ativação. Na prática isso também significa que a corrente elétrica do sistema não é influenciada pela difusão quando há pequenas variações de concentração dos reagentes e produtos no eletrólito. Portanto, a corrente elétrica do sistema somente é influenciada pela difusão a partir de um determinado gradiente de concentração.

Para maiores sobrepotenciais na Equação 4.40, ou a partir de um determinado gradiente de concentração, a corrente elétrica também depende da difusão (controle por ativação-difusão). Para sobrepotenciais elevados, ou quando o gradiente de concentração atinge o limite, a cinética da reação catódica passa a ser controlada pela difusão (corrente atinge o limite). Para sobrepotenciais catódicos elevados (mais negativos) os termos exponenciais predominam e, conseqüentemente, a relação i_c / i_{Lc} da Equação 4.40 se aproxima de 1.

A Figura 4.16 mostra as curvas de polarização catódica calculadas com a Equação 4.40 para dois valores de $i_{st} / |i_{Lc}|$ (10^{-2} e 10^{-5}), considerando $n = 2$, $\alpha = 0,5$ e temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Quanto menor o valor de i_{st} com relação a $|i_{Lc}|$ (menor o valor da relação $i_{st} / |i_{Lc}|$), maior é a extensão da reta de Tafel catódica – maior é o controle por ativação. Quanto menor a diferença de i_{st} com relação a $|i_{Lc}|$ (maior o valor da relação $i_{st} / |i_{Lc}|$) e quanto maior o sobrepotencial, mais rapidamente ocorre a transição de controle por ativação para controle por difusão.

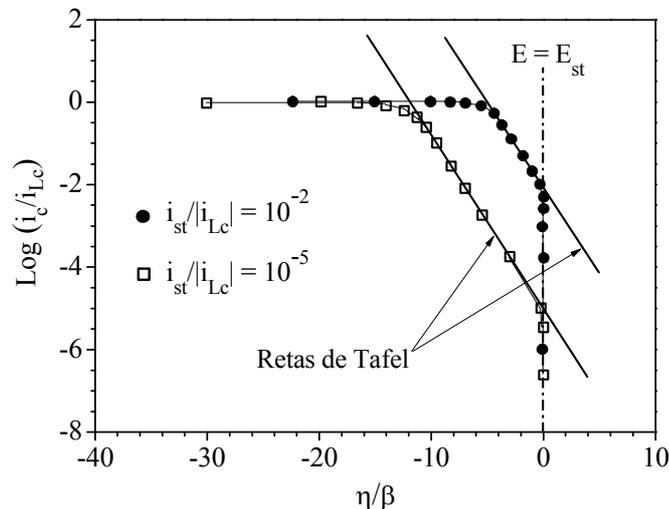


Figura 4.16. Densidade de corrente catódica calculada com a Equação 4.40 para $n = 2$, $\alpha = 0,5$, $T = 298,15\text{ K}$, $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $F = 96485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $i_{st} / |i_{Lc}|$ igual a 10^{-2} ou 10^{-5} [1].

A curva de polarização da Figura 4.12 mostra a ausência da reta de Tafel e que a densidade de corrente se aproxima rapidamente do patamar, mesmo para baixos sobrepotenciais catódicos (próximos de $\eta = 0$), pois a densidade de corrente catódica já está no limite. Em ambos os casos o patamar indica que o gradiente de concentração do reagente atingiu o valor máximo – a concentração do reagente na superfície do eletrodo é nula e, portanto, a densidade de corrente chegou no limite máximo. A partir desse instante a cinética da reação catódica somente depende da difusão do reagente no eletrólito, independentemente dos sobrepotenciais aplicados. Na prática, acima de um determinado sobrepotencial catódico, ocorrem outras reações de redução, como a redução do hidrogênio da água, mudando o comportamento da curva de polarização.

A Figura 4.16 mostra que quando o transporte de massa por difusão é mais lento do que a transferência de cargas, a partir de um determinado momento a difusão passa a influenciar na

corrente elétrica do sistema. Quando a corrente do sistema atinge o limite a cinética de corrosão passa a ser controlada pela difusão. A transição pode ser mais ou menos rápida dependendo do potencial e da corrente inicial do sistema com relação à sua corrente limite.

Embora o controle por ativação-difusão possa ocorrer na parte catódica (Figura 4.17a) ou na parte anódica (Figura 4.17b), normalmente o controle por ativação-difusão da cinética de corrosão está relacionado com a reação de redução do oxigênio dissolvido em meios aquosos aerados com pH maior que 4. Isso acontece quando a corrente do sistema fica entre o final da reta de Tafel e abaixo de seu patamar de corrente limite. Portanto, os ensaios de polarização mostram a possibilidade de ocorrer este tipo de controle quando a corrente elétrica do sistema ainda não é influenciada pela difusão.

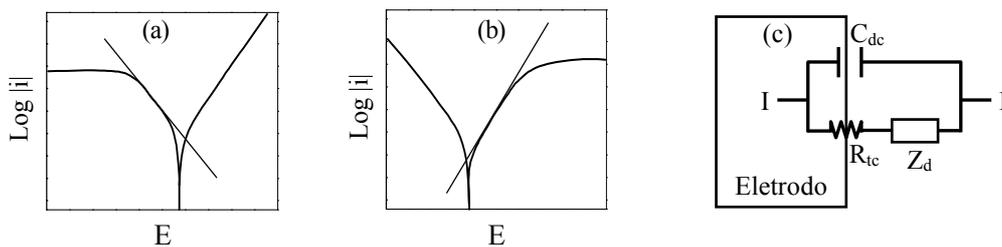


Figura 4.17. Curvas de polarização mostrando a influência da difusão no controle por ativação da cinética reacional catódica (a) e anódica (b). Circuito elétrico equivalente de controle reacional por ativação-difusão de um sistema eletrodo-meio aquoso corrosivo (c).

Quando uma curva de polarização catódica apresenta um patamar na faixa de potenciais aplicados ou desde o início do ensaio no gráfico de $\log|i|$ versus E (ou η) significa que a densidade de corrente catódica já está no limite e, portanto, a cinética reativa catódica é controlada pela difusão como pode ser observado na curva de polarização catódica da Figura 5.2.

Quando o patamar é na parte anódica, normalmente o controle é por resistência. Contudo, um patamar de densidade de corrente limite devido ao controle por difusão também pode ocorrer na parte anódica, mas a densidade de corrente do patamar de controle por resistência de filmes passivos é bem menor do que aquele de controle por difusão. Um patamar de baixa densidade de corrente anódica devido ao controle por difusão somente ocorre em condições específicas.

O controle reacional por ativação-difusão de um sistema eletrodo-eletrólito corrosivo pode ser identificado nos ensaios com corrente alternada (veja na subseção 7.2.2).

O circuito elétrico equivalente de controle reacional por ativação-difusão de sistemas eletroquímicos está apresentado na Figura 4.17c. O circuito elétrico equivalente é composto por três elementos: pelo capacitor (C_{dc}) devido à dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, pelo elemento de transferência de cargas (R_{tc}) na interface eletrodo/eletrólito e pelo elemento de difusão (Z_d) (veja na subseção 7.2.2). O elemento de difusão é o elemento elétrico equivalente que simula a limitação de corrente elétrica devida à difusão na camada de difusão de Nernst.

Quando a cinética de corrosão é controlada pela resistência de transferência de cargas (controle por ativação) o circuito elétrico da Figura 4.17c corresponde ao circuito elétrico da

Figura 4.8b. Quando a cinética de corrosão é controlada pela difusão (controle por difusão) o circuito elétrico equivalente da Figura 4.17c contém somente o elemento de difusão (Z_d).

4.2.4. Controle por resistência

Quando há formação de espécies condensadas (compostos insolúveis) sobre a superfície metálica ocorre uma queda na corrente de corrosão do sistema, independentemente das características físicas do filme. Por isso que a deposição de um filme sobre toda a superfície exposta reduz a taxa de corrosão generalizada. Contudo, o grau de polarização (ou de proteção da corrosão generalizada) depende das qualidades protetoras do filme.

Quando o filme é poroso, o grau de proteção vai depender da relação de área entre as partes ativas e as partes passivadas. A corrente anódica é igual à corrente que passa pelas áreas ativas mais a corrente que passa pelas áreas passivadas. Tendo em vista que a densidade de corrente elétrica que passa pelas áreas ativas é maior do que aquela que passa pelas áreas passivadas, quanto menor a área total ativa, menor é a corrente anódica e, portanto, maior é o grau de polarização e de proteção da corrosão generalizada. Quando toda a superfície está passivada a corrente anódica é limitada pela barreira física do filme passivo (controle por resistência).

Supondo que não haja passagem de corrente elétrica nas partes passivadas, então a corrente anódica é igual à corrente que passa nas áreas ativas e a cinética da reação de oxidação depende somente da dissolução metálica nas áreas ativas. Aumentando as áreas isoladas, o grau de polarização vai aumentar, mas o tipo de controle reacional pode ser o mesmo, pois a corrente que passa pelas áreas ativas não depende da resistência elétrica do filme.

No controle por resistência a cinética de corrosão é controlada pelo transporte iônico ou eletrônico através do filme. O controle por resistência iônica do filme ocorre na parte anódica e o controle por resistência eletrônica do filme ocorre na parte catódica. A parte mais polarizada é quem controla a corrente de corrosão. Portanto, o grau de polarização depende da espessura e das propriedades dielétricas do filme passivo. Quanto maior a resistência elétrica do filme, maior é o grau de polarização e, conseqüentemente, maior é a proteção da superfície coberta pelo filme.

A Figura 4.18a mostra as curvas de polarização de um material passivado e de um material passivável, considerando que a curva de polarização catódica é igual para os dois materiais. No material passivado a corrente anódica é limitada pela resistência iônica do filme passivo. Tendo em vista que a polarização anódica é maior do que a catódica, a corrente de corrosão é controlada pela corrente anódica e, portanto, a cinética de corrosão é controlada pela resistência iônica do filme. No material passivável o controle por resistência na parte anódica ocorre somente quando o potencial aplicado mantém o material passivado.

De acordo com o modelo de Helmholtz, o potencial elétrico formado em uma interface pode ser modelizado como um capacitor elétrico de placas paralelas carregado. Em materiais passivados há a formação de um potencial elétrico na interface interna (metal/filme) e outro na interface externa do filme (filme/eletrólito). Entre a interface interna e a externa do filme há também um potencial elétrico devido à barreira física do filme (veja na Figura 6.1). Assim, a

região da interface eletrodo/eletrólito de um material passivado pode ser representada como sendo equivalente a três capacitores ligados em série (Figura 4.18b): um da interface interna metal/filme (C_l), outro do filme (C_f) e o terceiro da dupla camada elétrica na interface filme/eletrólito (C_{dc}). As impedâncias dos capacitores da interface interna (C_l) e da interface externa (C_{dc}) são muito baixas comparadas com a impedância de um filme de alta proteção (C_f) e podem ser desprezadas. O circuito elétrico equivalente simplificado de controle reacional por resistência de um sistema eletrodo-meio aquoso corrosivo para filme passivo com superfície lisa e plana está apresentado na Figura 4.18c, onde R_f é a resistência elétrica do filme. Outros modelos de circuitos elétricos equivalentes de materiais com filmes passivos são apresentados na subseção 7.2.3.

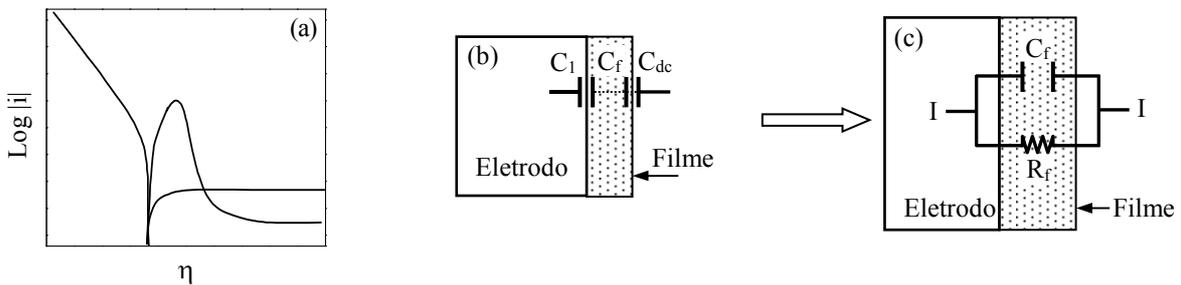


Figura 4.18. Curvas de polarização de material passivado e passivável (a), capacitores elétricos equivalentes de material passivado (b) e circuito elétrico equivalente simplificado de controle reacional por resistência de material metálico passivado (c).

Quando há formação de filme poroso sobre a superfície do material, a resistência elétrica do sistema depende da resistência elétrica do filme (R_f) e da resistência elétrica dos elementos elétricos equivalentes R_{ic} e/ou Z_d nas partes ativas do material, na ausência de efeitos devido à adsorção, conforme Equações 2.21 e 2.24 – veja os circuitos elétricos equivalentes apresentados na subseção 7.2.4.

Em materiais passivados o capacitor do filme (C_f) se aproxima melhor de um capacitor elétrico, pois o filme apresenta propriedades mais próximas de um dielétrico de um capacitor elétrico quando comparado com o capacitor elétrico equivalente da interface eletrodo/eletrólito de um material ativo onde a dupla camada elétrica de Helmholtz é separada pelas moléculas de água e outras espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. A capacitância (C) de um capacitor eletroquímico de superfície plana pode ser calculada com a mesma equação da capacitância de um capacitor elétrico de placas planas [11-13]:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{L} \quad (4.41)$$

na qual ε é a constante dielétrica do capacitor, ε_0 é a constante de permissividade a vácuo, A é a área efetiva da face imersa do eletrodo de trabalho exposta à corrente elétrica (ou a área das faces frontais das placas de um capacitor elétrico) e L é a espessura do capacitor eletroquímico (ou a distância entre as faces das placas de um capacitor elétrico). A permissividade do vácuo é de

$8,85 \times 10^{-14} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ ou $8,85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ [13-15].

De acordo com a Equação 4.41 a capacitância do sistema depende da constante dielétrica, da área efetiva da superfície exposta do eletrodo e da espessura L do capacitor. A constante dielétrica do eletrólito aquoso é maior do que a constante dielétrica de filmes passivos. A constante dielétrica da água pura fica em torno de 80 à temperatura ambiente [16,17] enquanto que a constante dielétrica do filme de óxido formado sobre os aços inoxidáveis é igual a 15,6 [15,18]. Portanto, a capacitância de circuitos elétricos equivalentes de materiais passivados é menor do que aquela de materiais ativos para um mesmo valor de A e de L na Equação 4.41. Tendo em vista que a impedância do capacitor é inversamente proporcional à capacitância (veja na subseção 7.1.4), a impedância do capacitor aumenta com a diminuição de sua constante dielétrica.

Quando o filme passivo torna-se poroso o eletrólito penetra na porosidade do filme e a capacitância aumenta (a impedância diminui). Nesses casos, o aumento no valor da capacitância está relacionado com a degradação do filme passivo. Contudo, a capacitância também varia em função de L e de A da Equação 4.41. Quanto maior a espessura L do filme passivo, menor é a capacitância e, conseqüentemente, maior é a impedância.

Em materiais ativos a adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo durante o processo de corrosão tende a aumentar o valor de L . Por outro lado, a rugosidade provocada pela corrosão aumenta a área efetiva da superfície exposta e, conseqüentemente, a capacitância. A formação de porosidade ou de rugosidade na superfície de filmes passivos também aumenta a área efetiva exposta. Portanto, a determinação experimental da capacitância dos circuitos elétricos equivalentes pode fornecer informações importantes sobre o estado da superfície e suas modificações durante o processo de corrosão. Em determinadas situações, contudo, pode haver uma combinação dessas variáveis sem que haja alteração significativa na capacitância. Por exemplo, se o L aumenta proporcionalmente com o aumento de A , a capacitância permanece com o mesmo valor. Assim pode acontecer com o ε e com o L , ou com ε e A com relação a L .

Referências

- [1] LANDOLT, D. *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*. Lausanne (Suíça): Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, p. 115, 117, 136, 137.
- [2] TAFEL, J. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 50, p. 641, 1905.
- [3] GILEADI, E.; KIROWA-EISNER, E. *Corrosion Science*, 47, p. 3068, 2005.
- [4] FLITT, H.J.; SCHWEINSBERG, D.P. *Corrosion Science*, 47, p 2125, 2005.
- [5] FLITT, H.J.; SCHWEINSBERG, D.P. *Corrosion Science*, 47, p 3034, 2005.
- [6] SHEMILT, L.W.; CHA, C.Y.; FIADZIGBE, E.; PONTER, A.B. *Corrosion Science*, 20, p. 443, 1980.
- [7] LEVICH, V.G. *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs-NJ (Estados Unidos da América): Prentice-Hall, 1962.
- [8] MAKRIDES, A.C. *Journal of the Electrochemical Society*, 107, p. 869, 1960.
- [9] AGOSTINHO, S.M.L.; VILLAMIL, R.F.V.; NETO, A.A.; ARANHA, H. *Química Nova*, 27,

p. 813, 2004.

[10] ZHANG, G.A.; CHENG, Y.F. *Corrosion Science*, 51, p. 901, 2009.

[11] MOZALEV, A.; SAKAIRI, M.; TAKAHASHI, H.; HABAZAKI, H.; HUBÁLEK, J. *Thin Solid Films*, 550, p. 486, 2014.

[12] HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E.; VAGANOV, G.V.; YUDIN, V.E.; VUORINEN, J. *Progress in Organic Coatings*, 76, p. 757, 2013.

[13] SOUZA, M.E.P.; BALLESTER, M.; FREIRE, C.M.A. *Surface and Coatings Technology*, 201, p. 7775, 2007.

[14] ZHENG, Z.B.; ZHENG, Y.G.; SUN, W.H.; WANG, J.Q. *Corrosion Science*, 82, p. 115, 2014.

[15] SUN, Y. *Corrosion Science*, 52, p. 2661, 2010.

[16] DEB, N.; MUKHERJEE, A.K. *Chemical Physics Letters*, 462, p. 243, 2008.

[17] GEREBEN, O.; PUSZTAI, L. *Chemical Physics Letters*, 507, p. 80, 2011.

[18] QIAO, Y.X.; ZHENG, Y.G.; KE, W.; OKAFOR, P.C. *Corrosion Science*, 51, p. 979, 2009.