

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## O que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto?

Silvia Maria L. Agostinho (PQ)<sup>1</sup>, Ruth F.V.V. Jaimes (PQ)<sup>2</sup> Luís Gustavo N. Barbosa (IC)<sup>3</sup>

### Abstract

It is possible, from circuit potential transitory ( $E_{ocp}$ ) and corrosion potential measurements ( $E_{corr}$ , stationary  $E_{ocp}$  value) to obtain a great number of informations about the electrochemical behavior of different interphases. This low cost technique can be used at technical colleges and undergraduate courses at electrochemistry and corrosion class, where the students can obtain fundamental concepts and to continue their investigation using more sophisticated techniques in order to confirm or to question about *a priori* conclusions. In this work the authors present the results obtained in dissertations and theses involving different students/researchers of LACIE (Laboratory of Characterization of Electrochemical Interphases) of IQ-USP. The aims are to investigate some different applications of  $E_{ocp}$  and  $E_{corr}$  and to suggest experiments where these potentials can be obtained in order to contribute to increase the knowledge level of the students.

### Resumo

É possível a partir de medidas de transitórios de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) e de determinação de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ , potencial de circuito aberto estacionário) obter uma série de informações sobre o comportamento de diferentes interfaces eletroquímicas utilizando um experimento simples, empregando equipamento de baixo custo. Pode-se aplicar a mencionada técnica em disciplinas de eletroquímica e de corrosão em cursos de graduação, ou de nível técnico. O estudante pode adquirir conceitos fundamentais e, em seguida, partir para técnicas mais sofisticadas que possam confirmar ou questionar as conclusões previamente obtidas e ampliar seus conhecimentos. Neste trabalho os autores fizeram um levantamento dos resultados obtidos em dissertações de mestrado e teses de doutorado de diferentes estudantes/pesquisadores ligados ao Laboratório de Caracterização de Interfaces Eletroquímicas (LACIE) do IQ-USP. Os objetivos foram investigar diferentes aplicações do  $E_{ca}$  e do  $E_{corr}$  e sugerir experimentos em que estes potenciais sejam obtidos e possam contribuir para elevar o nível de conhecimento dos estudantes.

**Palavras-chave:** ensino de química, potencial de circuito aberto, potencial de corrosão.

<sup>1</sup>Professor Livre Docente – Engenheiro Químico – Instituto de Química da Universidade de São Paulo

<sup>2</sup>Professor Doutor – Universidade do Grande ABC

<sup>3</sup>Estudante de IC – Estudante de graduação – Instituto de Química da Universidade de São Paulo

## Introdução

O avanço tecnológico da eletrônica e da informática permitiram o desenvolvimento de técnicas eletroquímicas mais sofisticadas, levando professores, pesquisadores e autores de livros didáticos a excluir, do conteúdo de disciplinas de eletroquímica, alguns conceitos e medidas fundamentais. O potencial de circuito aberto (Eca) se inclui entre os temas simples e pouco abordados em aulas teóricas, nem sempre enfatizado em laboratório didático e praticamente excluído das investigações científicas.

Experimentos envolvendo medidas de Eca são importantes por uma série de razões, como por exemplo:

- para um primeiro contato do aluno / pesquisador, em nível macroscópico, com a interface condutor eletrolítico / condutor iônico a ser estudada;
- a observação da interface e o acompanhamento da evolução do potencial de circuito aberto com o tempo;
- permitir determinar o potencial de circuito aberto estacionário (considerado como o potencial de corrosão neste trabalho) e registrar como evolui a superfície metálica desde a sua exposição ao ar até a solução eletrolítica.
- dados termodinâmicos de interface permitem, por comparação com os dados de Eca observados, auferir o nível de polarização da interface ou se esta se encontra em equilíbrio;
- é possível, qualitativamente comparar inibidores anódicos e catódicos de corrosão;
- variações do Eca com o pH podem informar sobre o caráter ativo / passivo de um material metálico, entre outros.

Este trabalho teve como objetivo mostrar o que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo, tomando como exemplos resultados obtidos por integrantes do Laboratório de Caracterização de Interfaces Eletroquímicas (LACIE) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

## O que significa potencial de circuito aberto?

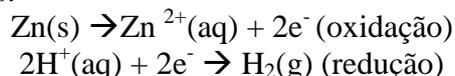
Dá-se o nome de potencial de circuito aberto ao potencial de um eletrodo medido em relação a um eletrodo de referencia. Este potencial pode corresponder, sob condições de idealidade, a um potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nernst. Alguns exemplos práticos podem ser dados de sistemas eletroquímicos que correspondem a esta situação: o eletrodo de hidrogênio, constituído de platina-platinizada imersa em solução ácida desaerada, eletrodos de referência, em geral; platina imersa em solução desaerada de íons Fe(III)/Fe(II). Na maior parte dos sistemas, o potencial de circuito aberto, no caso de um metal imerso em solução eletrolítica, corresponde a um potencial misto, uma condição de “compromisso” entre diferentes processos pelo menos um de oxidação e pelo menos um de redução.

Tomemos como exemplo o par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  na ausência de oxidante em solução. A imersão de um eletrodo de platina inerte em solução contendo estes dois íons corresponderá ao equilíbrio



Este equilíbrio será descrito pelo potencial termodinâmico  $E_e$  e as reações de oxidação e redução correspondem a  $\text{Fe}^{2+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,

respectivamente. Tomemos, por outro lado, o exemplo de um eletrodo de zinco imerso em solução de ácido clorídrico. Neste caso, os processos de oxidação e de redução serão dadas pelas semi-equações:



O potencial de circuito aberto, neste caso, corresponde à condição em que o processo irreversível, fora do equilíbrio, descrito acima, está ocorrendo no instante  $t$ .

### **Qual a diferença entre potencial de circuito aberto e potencial de corrosão?**

Neste trabalho, será apresentado o conceito empregado por parte dos pesquisadores: o potencial de corrosão será considerado como sendo o potencial de circuito aberto estacionário, isto é, o valor do potencial de circuito aberto constante ou quase constante, quando a condição estacionária ou quase estacionária for atingida na interfase metal-solução. Note-se que a palavra interfase, neste caso, é melhor do que a palavra interface, admitindo-se que a primeira corresponde a uma mudança “volumétrica” das propriedades quando se consideram a superfície do metal e o meio da solução. A palavra interface passa a representar uma superfície de separação entre duas fases, mais aplicável a sistemas envolvendo uma mesma superfície (equilíbrio líquido-vapor, por exemplo).

### **O que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto?**

Exemplos de aplicações de medidas de potencial de circuito aberto

1- Evolução do potencial de circuito aberto para uma superfície metálica imersa em um eletrólito; efeito qualitativo do emprego de convecção forçada

Na Figura 1 são apresentadas medidas de potencial de circuito aberto para cobre imerso em solução aerada de ácido sulfúrico na ausência e presença de agitação da solução. Observa-se que em meio sem agitação o potencial decai, nos primeiros minutos, em virtude da dissolução do filme formado ao ar, e em seguida se eleva, atingindo um valor estacionário igual a  $-80\text{mV/ECS}$ . O emprego da agitação promove, em um intervalo de tempo bem menor, a dissolução do filme formado ao ar e o sistema atinge rapidamente a condição estacionária a um potencial mais negativo do que no meio sem agitação, igual a  $-110\text{mV/ECS}$ . Nota-se, por estas medidas, o efeito do transporte de massa sobre a composição da interfase, mais rica em óxidos hidratados quando não há convecção forçada.

2- Efeito da água empregada como solvente sobre o potencial de corrosão(1)

Na tabela 1 são apresentados os valores de potencial de corrosão para aço carbono 1005 em meio aquoso na ausência e presença de benzotriazol (BTAH)1 e de benzotriazol e cloreto de dodecilamônio (DAC). A água 1 corresponde à água da rede, a 2, a água bidestilada (água destilada, seguida de uma destilação com permanganato de potássio, e a 3, água deionizada (água da rede submetida a uma resina de troca iônica). É importante notar que o potencial mais positivo é observado na água bidestilada,

contendo menos sais do que a água 1 e menos matéria orgânica do que a água 3. Na presença de BTAH o mesmo comportamento é observado. Quando se adiciona o DAC, entretanto, os potenciais se igualam, dentro da precisão experimental, mostrando que o surfactante, uma macromolécula, está adsorvido na superfície da liga, sendo o maior responsável pela composição da interface, já afetada pela presença do BTAH. Em outras palavras, a presença ou ausência de impurezas orgânicas neste caso, na presença de DAC, deixou de ser importante. Nota-se ainda, o efeito inibidor anódico do BTAH.

### 3- Efeito de um surfactante sobre o potencial de corrosão(2)

Na tabela 2 se observa que o dodecil sulfato de sódio (SDS), quando adicionado a uma solução ácida de ácido sulfúrico, não afeta o potencial de corrosão do cobre, sugerindo um efeito desprezível sobre o mecanismo de corrosão do cobre neste meio. Na tabela 3, por outro lado, quando o meio é ácido clorídrico, o efeito do SDS é notável, tanto na ausência quanto na presença de BTAH.

Pag 23

### 4- Efeito da natureza do anion e da sua concentração sobre o potencial de corrosão(3)

Na tabela 4 é apresentado o efeito da adição de íons cloreto no potencial de corrosão do aço inoxidável austenítico 304, bem como o comportamento do sistema quando se troca cloreto por nitrato. Nota-se que quanto maior a concentração de íons cloreto, mais negativo é o potencial, mostrando o efeito da complexação do ferro por estes íons, favorecendo a dissolução do metal. Nota-se ainda que o nitrato, em igual força iônica, não exerce o mesmo efeito que o cloreto, por não ser um íon complexante.

### 5- Emprego do potencial de corrosão na caracterização de ligas aplicadas em odontologia(4)

Na tabela 5 se observa o efeito da composição de ligas empregadas em odontologia (próteses sobre implante de titânio) no potencial de corrosão das mesmas quando imersas em solução de NaCl  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  a  $37^\circ\text{C}$ . A comparação entre valores para a liga áurica, nobre, e para a liga passivada, mostra que esta apresenta um potencial bem mais negativo, o que pode favorecer o aparecimento de corrosão galvânica

### 6- Efeito da aeração e da natureza do cátion sobre o potencial de corrosão (5)

É comum se verificar, por suas propriedades de adsorção, o efeito do ânion sobre as interfaces eletroquímicas. Por outro lado, quando a concentração do eletrólito é alta, o cátion pode afetar o valor do potencial de corrosão, indicando a sua presença na interfase. Na tabela 6 são apresentados, para ilustrar, os resultados para nióbio em meios alcalinos de NaOH e KOH, aerados e desaerados. Neste experimento se pode mostrar, também, a importância da presença do oxigênio, auxiliando a formação do filme de óxido hidratado em solução.

### 7- Emprego de medidas de potencial de corrosão na caracterização de eletrodepósitos(6)

Na tabela 7 se comparam os valores de potencial de corrosão com o objetivo de verificar o maior ou menor desempenho de um eletrodepósito de tântalo realizado sobre cobre.

#### 8. Efeito quantitativo do emprego da convecção forçada sobre o potencial de corrosão(7)

Na Figura 2 se observa o efeito da velocidade de um eletrodo de cilindro rotativo sobre o potencial de corrosão da liga cobre-níquel, 90:10, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência (curva A) e presença de ions  $\text{Fe(III)}$ . Na ausência de ions  $\text{Fe(III)}$  o processo anódico, a oxidação do cobre, é controlado por transporte de massa, enquanto, em meio de  $\text{Fe(III)}$  o processo catódico é que passa a ser limitado por transporte... As restas paralelas B a F indicam que o mecanismo é o mesmo em toda a faixa de concentração de ions  $\text{Fe(III)}$  estudada.

#### 9. Efeito de um inibidor sobre o deslocamento do potencial de corrosão (8)

Na Figura 3 é observado o efeito da frequência de rotação de um eletrodo rotativo de cobre e da adição do BTAH nos valores de potencial de circuito aberto estacionário da interface  $\text{Cu/H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Fe(III)}$   $6,9 \text{ mmol L}^{-1}$ : a elevação do potencial de corrosão com o aumento da frequência, através de uma dependência linear, é uma indicação de que o processo catódico é controlado por transporte de massa tanto na ausência quanto na presença de BTAH. A mudança de inclinação, a partir da curva E, indica mudança de mecanismo a elevadas concentrações de BTAH.

#### 10. Emprego de medidas de potencial de circuito aberto na determinação de pH (9)

A Figura 4 ilustra a utilização de medidas de potencial de circuito aberto na determinação de pH. Neste caso, um aço inoxidável austenítico (UNS S31254) foi empregado como eletrodo indicador em medidas de pH de soluções de ácido clorídrico, mantida a força iônica constante com cloreto de sódio. Muito embora a interface não responda a uma condição de equilíbrio, a baixa densidade de corrente de corrosão permite estabelecer uma condição estacionária na superfície passivada do aço.

#### 11. Efeito da temperatura no potencial de circuito aberto(2)

A figura 5 serve para ilustrar o efeito da temperatura sobre o potencial de circuito aberto. Verifica-se qualitativamente que o mecanismo de evolução do potencial de circuito aberto com o tempo não depende da temperatura, mas, à medida que esta se eleva, os potenciais se tornam mais negativos, uma indicativa de que a superfície do cobre, exposta à solução de ácido sulfúrico, se torna mais ativa. Neste experimento se pode discutir o efeito da temperatura sobre a presença ou não de óxidos protetores.

#### 12. Medidas de potencial de circuito aberto acopladas a curvas de polarização(10)

As Figuras 6a e 6b servem para mostrar a importância de se acoplar o acompanhamento do potencial de circuito aberto (Figura 6a) a medidas de polarização (Figura 6b). No caso trata-se de uma liga odontológica, Ni-Cr-Mo-Ti, em que se monitorou o potencial em meio de  $\text{NaCl}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência (branco) e presença de

NaF e de albumina bovina (BSA). Empregou-se o mesmo eletrodo, e, sem retirá-lo da solução, se adicionavam os outros dois componentes, na ordem indicada na Figura...

Monitoramento do potencial de circuito aberto serve, neste caso, para mostrar que após a polarização o potencial de corrosão praticamente volta ao valor inicial, que os íons fluoreto deixam a superfície mais ativa e que a albumina torna os potenciais ainda mais negativos. Pode-se discutir o efeito do fluoreto em modificar a condição passivante do óxido de cromo, bem como a ação complexante da proteína, favorecendo a dissolução da liga.

### **Considerações Finais**

É importante deixar claro, para o estudante, que as informações retiradas de medidas de  $E_{ca}$  e de  $E_{corr}$  devem ser completadas com outras técnicas. É preciso ter cuidado com as conclusões precipitadas! Não apenas empregando técnicas simples, mas sob quaisquer condições experimentais, mesmo empregando técnicas mais sofisticadas, é importante que se aliem aos estudos obtidos o que se pode encontrar ou o que existe na literatura a respeito da interfase estudada. Qualquer resultado experimental será tão melhor interpretado e conduzirá a maiores conclusões quanto maior o conhecimento científico prévio que se tem sobre o sistema.

### **Conclusões**

Medidas de potencial aberto em função do tempo podem fornecer uma série de informações tanto sob o ponto de vista termodinâmico quanto cinético a respeito de interfaces metal-solução eletrolítica.

A técnica deve ser completada se possível experimentalmente, quando não, na forma de exercícios, com resultados obtidos por outras técnicas que ajudem a interpretar a interfase.

É possível, a partir do apresentado neste trabalho desenvolver experimentos tanto em nível de ensino técnico quanto de graduação, com material acessível e detalhado nas referências indicadas.

## Bibliografia

1. CUSTODIO, J.V. **Viabilidade do emprego do Benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojetamento e na composição de tintas à base d'água.** 2006. 116p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.
2. VILLAMIL, R.F.V. **Estudo espectroeletróquímico do dodecilsulfato de sódio na ausência e presença do benzotriazol nas interfaces Cu/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Cu/HCL.** 2000. 134p. Tese (Doutorado em Química), – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2000.
3. MICHELI, L. DE. **Estudo comparativo da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis autênticos 254, 316 e 304 em meios de cloreto.** 1994. Dissertação (Mestrado em Química), – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1994.
4. INADA, E. **Estudos eletroquímicos “in vitro” e “in vivo” da liga níquel-cromo-molibdênio-titânio aplicada em supraestruturas de implantes orais.** 2005. 157p. Dissertação (Mestrado em Odontologia), Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, 2005.
5. ALMEIDA, S. H. **Estudo da corrosão do nióbio em meio alcalino.** 1987. 137p. Dissertação (Mestrado em Química), – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1987.
6. PINTO, D.V.B.S. **Eletrorrevestimento de substratos metálicos com tântalo em meio de fluoretos fundidos; caracterização física e eletroquímica dos revestimentos.** 1998. 137p. Dissertação (Mestrado em Química), – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1998.
7. MACIEL, J.M. **Construção, caracterização e emprego de um eletrodo de cilindro rotativo no estudo da corrosão da liga cupro-níquel 90:10.** 1996. 133p. Tese (Doutorado em Química), – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1996.
8. COSTA, S.L.F.A. **Ação do inibidor benzotriazol (BTAH) na corrosão do cobre por íons Fe (III) em meios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M e de HCl 1,0 M.** 1987. 188p. Dissertação (Mestrado em Química), – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1987.
9. TERRA, L.H. **Caracterização eletroquímica de aços inoxidáveis austeníticos visando à otimização de banhos de decapagem.** 1998. 111p. Dissertação (Mestrado em Química), – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1998.
10. VIEIRA, J.C. **Estudo de interfaces eletroquímicas envolvendo materiais metálicos de uso odontológico.** 2006. 80p. Dissertação (Mestrado em Química), – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.

## Tabelas e Gráficos

Meio	Água 1	Água 2	Água 3
sem inibidor	- 752 ± 3	- 708 ± 11	- 734 ± 14
com BTAH	- 493 ± 4	- 446 ± 1	- 470 ± 18
com BTAH + DAC	- 457 ± 3	- 460 ± 7	- 469 ± 14

**Tabela 1** - Medidas de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) em mV vs ECS, para o aço carbono 1005, nas diferentes águas a 25 C.

[SDS] / mol.L <sup>-1</sup>	$\bar{E}_{corr}$ / V vs ECS
0	- 15 ± 1 (14)
1.10 <sup>-4</sup>	- 16 ± 1 (4)
3.10 <sup>-4</sup>	- 18 ± 2 (3)
5.10 <sup>-4</sup>	- 12 ± 1 (3)
8.10 <sup>-4</sup>	- 18 ± 1 (2)
1.10 <sup>-3</sup>	- 16 ± 1 (12)
5.10 <sup>-3</sup>	- 15 ± 1 (2)
1.10 <sup>-2</sup>	- 15 ± 2 (3)

**Tabela 2** – Valores de potencial de corrosão do cobre em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> a 25° C na ausência e presença de SDS.

Sistema	$\bar{E}_{corr}$ / mV vs ECS
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol.L <sup>-1</sup>	- 243,5 ± 0,9 (8)
[SDS] = 1.10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	- 253,3 ± 1,0 (8)
[BTAH] = 2.10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup>	- 250,4 ± 0,6 (5)
[SDS] + [BTAH]	- 240,6 ± 1,2 (5)

**Tabela 3** – Valores do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) para o eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> na presença e ausência de SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH (eletrodo parado e soluções aeradas)

Solução	$E_{corr}$ (mV)
NaNO <sub>3</sub> 0,51M	- 74 ± 24 (3)
NaCl 0,05M	- 74 ± 33 (10)
NaCl 0,51M	- 108 ± 52 (11)
NaCl 2,0M	- 144 ± 49 (3)
NaCl 5,0M	- 156 ± 75 (3)

**Tabela 4** – Efeito da natureza do ânion e da sua concentração para aço 304 a 25° C.

Material	$E_{\text{corr}}$ (mV / ECS)
Ni-Cr-Mo-Ti	$-200 \pm 40$
Au-Pt-Pd	$114 \pm 5$
Ti cp	$12 \pm 6$

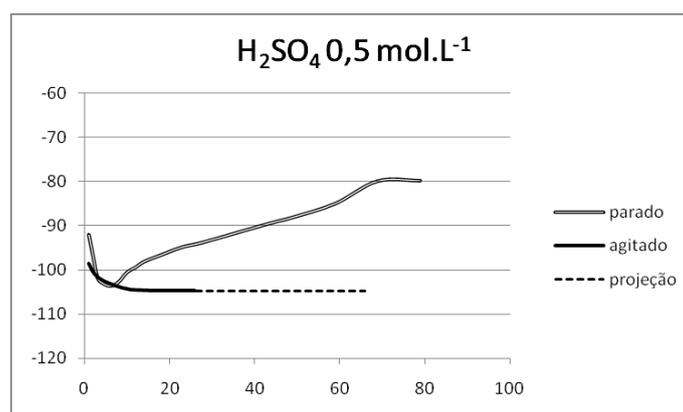
**Tabela 5** – Valores de potencial de corrosão para diferentes ligas metálicas em meio de NaCl  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  a  $37^\circ\text{C}$

Solução	Meio	$E_{\text{corr}}$ (mV)
NaOH 2,8M	aerado	-1253
NaOH 2,8M	desaerado	-1314
KOH 2,8M	aerado	-1033
KOH 2,8M	desaerado	-1243

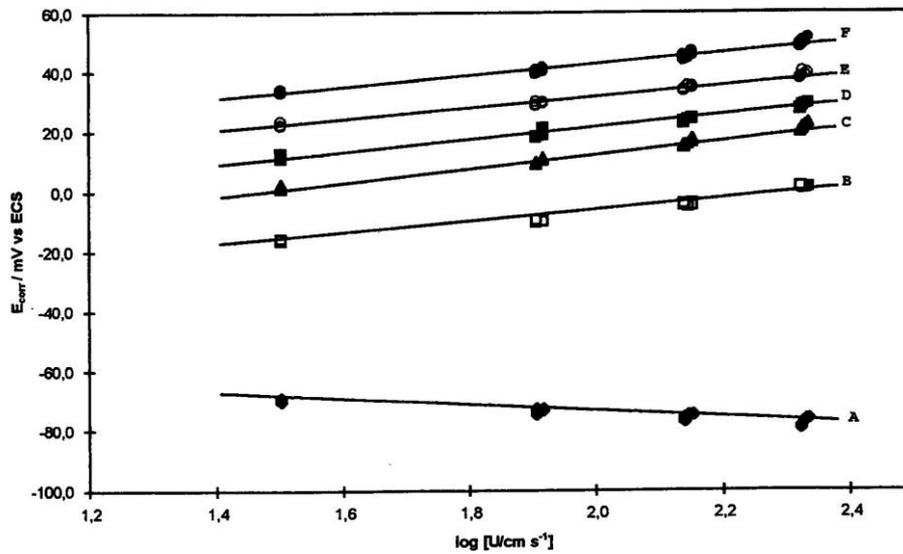
**Tabela 6** – Efeito da aeração e da natureza do cátion no potencial de corrosão do nióbio a  $25^\circ\text{C}$  Eletrodo de Disco Rotativo, frequência = 56rps

Meio (% em peso)	Tântalo maciço	Revestimento Ta / Cu ( $e = 18$ a $25\mu\text{m}$ )
HNO <sub>3</sub> 40%	$764 \pm 15$	$813 \pm 6$
HNO <sub>3</sub> 50%	$839 \pm 15$	$852 \pm 2$
HNO <sub>3</sub> 60%	$873 \pm 10$	$873 \pm 11$
HCl 3,6%	$-226 \pm 15$	$-220$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80%	$\sim 400$	487

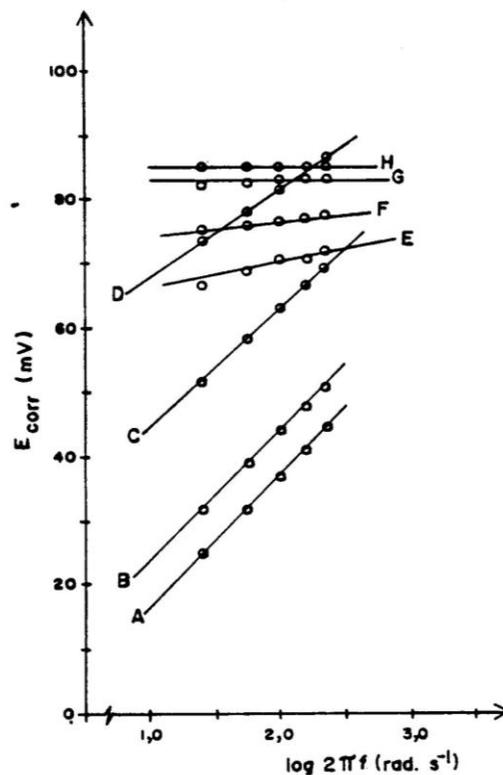
**Tabela 7** – Comparação entre os valores médios dos potenciais de corrosão (mV) observados para o Tântalo Maciço Comercial e para os revestimentos de tântalo sobre cobre em soluções de ácidos em várias concentrações



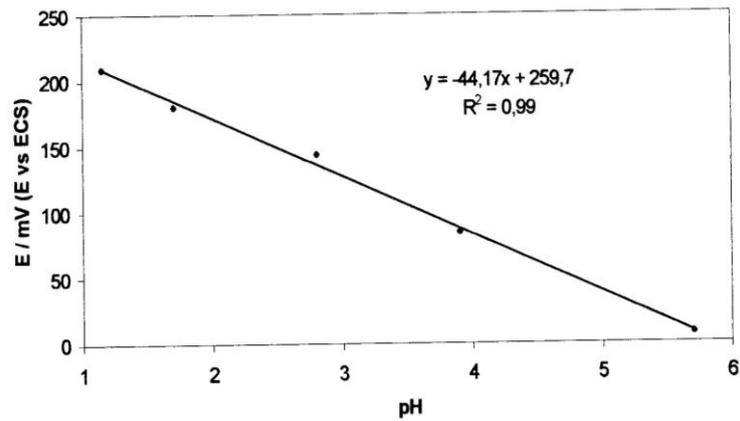
**Fig. 1** – Transitório de potencial de circuito aberto para a interface Cu/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  na ausência e presença de convecção forçada.



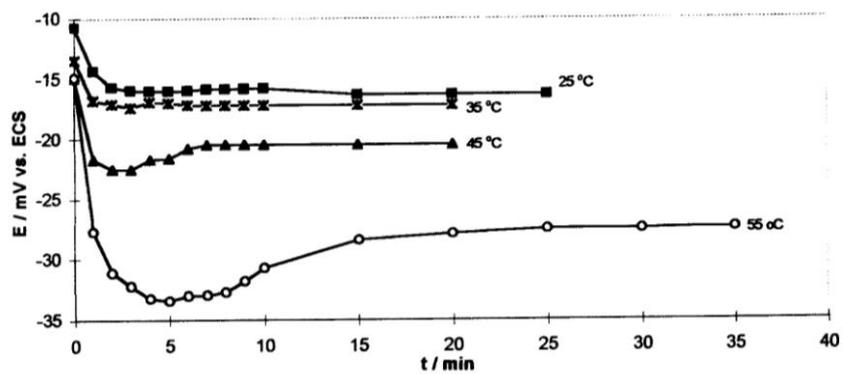
**Fig. 2** – Variação do potencial de corrosão da liga Cu-Ni 90:10 com a velocidade do ECR em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M na presença e ausência de íons  $\text{Fe}^{+3}$ .  $[\text{Fe}^{+3}]$  em mM: A=0; B=0,5; C=1,3; D=2,9; E=6,0; F=12,8.



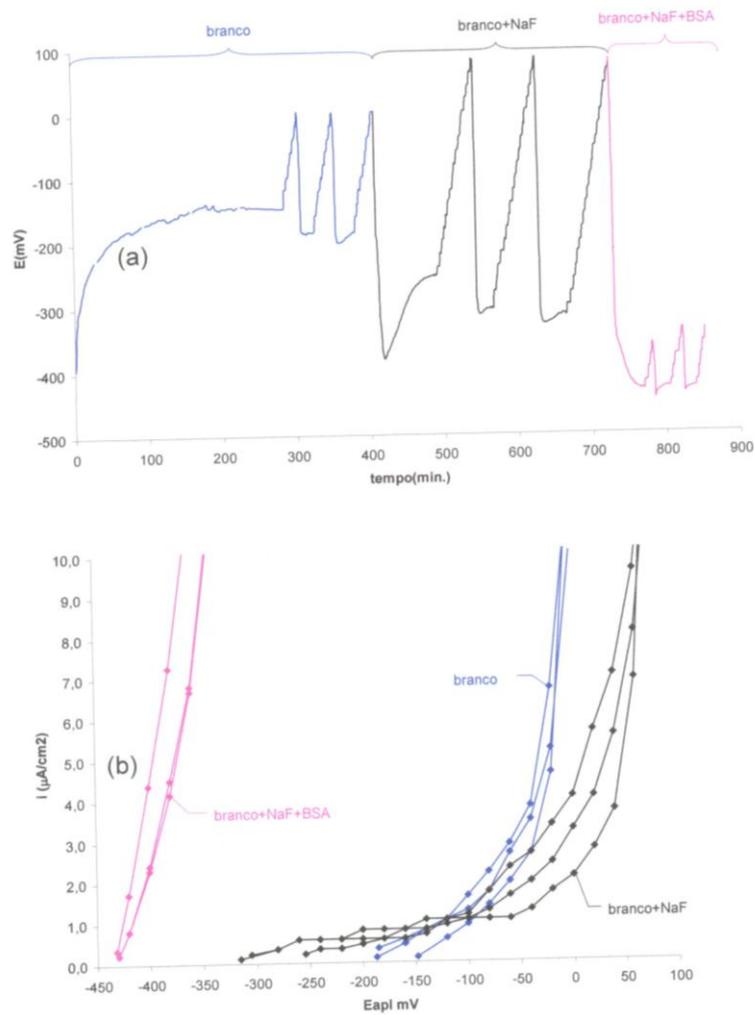
**Fig. 3** – Potencial de corrosão do sistema Cu-Fe(III)  $6,9 \text{ mmolL}^{-1}$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M como uma função do logaritmo da velocidade angular do disco para as seguintes concentrações de BTAH, em  $\text{molL}^{-1}$ . Concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{molL}^{-1}$ : A = 0; B= $6,2 \cdot 10^{-7}$ ; C= $6,8 \cdot 10^{-6}$ ; D= $8,0 \cdot 10^{-5}$ ; E= $1,5 \cdot 10^{-4}$ ; F= $1,710^{-3}$ ; G= $6,010^{-3}$ ; H= $10,7 \cdot 10^{-3}$ .



**Fig. 4** – Potencial de circuito aberto estacionário em função do pH para diferentes soluções HCl + NaCl, utilizando-se eletrodo de aço 254 (força iônica = 0,15).



**Fig. 5** – Potencial de circuito aberto para o cobre em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> quando se varia a temperatura.



**Fig. 6** – Determinação do potencial de circuito aberto estacionário ou  $E_{\text{corr}}$  (a) e curvas de polarização potenciostática anódica (b) da liga Ni-Cr-Mo-Ti, mostrando o efeito da adição de NaF ao branco e de BSA ao branco + NaF.