

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

## **Resultados experimentais que ilustram diferentes modelos cinéticos aplicados em estudo de corrosão.**

*Silvia Maria Leite Agostinho<sup>1</sup>, Célia Aparecida Lino dos Santos<sup>2</sup>, Mônica Luisa Chaves de Andrade Afonso<sup>3</sup>, Klester dos Santos Souza<sup>4</sup>, Augusto Agostinho Neto<sup>5</sup>,*

### **Abstract**

Different examples of simple models of equivalent electrical circuits applied in the study of the kinetic of electrochemical processes are presented. Experimental results obtained by the research group in impedance measurements are used to illustrate these models. The importance of the use of other techniques in order to contribute in the choice of the best electrical circuit which describes the considered interface is saliented.

**Key-Words:** teaching electrochemistry, teaching corrosion, equivalent electrical circuits, electrochemical impedance spectroscopy.

### **Resumo**

São dados exemplos de diferentes modelos simples de circuitos elétricos equivalentes aplicados no estudo da cinética de processos eletroquímicos. São apresentados resultados experimentais obtidos pelo grupo de pesquisa em medidas de impedância que ilustram os referidos modelos. É dada ênfase à importância do emprego de outras técnicas no sentido de auxiliar na escolha do melhor circuito elétrico que descreve a interface considerada.

**Palavras-Chave:** ensino de eletroquímica, ensino de corrosão, circuitos elétricos equivalentes, espectroscopia de impedância eletroquímica.

### **Introdução**

Estudos eletroquímicos sobre a oxidação de metais em diferentes meios eletrolíticos vêm sendo feitos empregando técnicas das mais diversas, eletroquímicas e não eletroquímicas. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode ser considerada uma das técnicas eletroquímicas mais empregadas no estudo da cinética e do mecanismo de processos eletroquímicos (1,2). Neste caso, há basicamente, duas formas de abordar o problema: utilizando modelos físico-químicos que levam em conta as equações de velocidade e de balanço de carga e de material na interface metal/solução (3) ou, simulando a interface a partir de circuitos elétricos equivalentes (4,5).

Em estudos de corrosão, sobretudo quando se trata de uma interface complexa, envolvendo ligas metálicas e/ou uma solução contendo muitas espécies iônicas e moleculares, o

<sup>1</sup> Professora Livre Docente - Professora Pesquisadora – Instituto de Química – Universidade de São Paulo

<sup>2</sup> Doutora-Pesquisadora Química – Instituto de Pesquisas Tecnológicas- São Paulo

<sup>3</sup> Doutora –Pesquisadora Química - Instituto Tecnológico e Nuclear - Sacavém - Portugal -

<sup>4</sup> Mestre – Doutorando - Instituto de Química - Universidade de São Paulo

<sup>5</sup> Professor Livre Docente - Professor Pesquisador – Instituto de Biologia Letras e Ciências Exatas - UNESP

tratamento físico-químico se torna muito difícil, o que leva um grande número de pesquisadores a adotar um modelo de circuitos equivalentes.

A escolha apropriada de um circuito equivalente que simule os resultados experimentais é um desafio: o circuito elétrico proposto deve apresentar parâmetros com significado físico-químico e sua simulação deve levar a valores numéricos em ordem de grandeza compatíveis com as propriedades da interface metal/solução eletrolítica considerada. O ajuste de uma curva de impedância pode ser obtido a partir de diferentes circuitos equivalentes. Por esta razão, é importante se iniciar pelos modelos mais simples e deve ser escolhido aquele modelo que melhor descrever qualitativa e quantitativamente a resposta experimental da interface. Não se deve esquecer que quanto maior o número de elementos no circuito elétrico equivalente, maior a probabilidade de ajuste dos pontos experimentais, mas a simulação, além de um bom ajuste, deve corresponder também a uma interface bem interpretada sob o ponto de vista físico-químico.

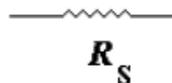
Este trabalho tem como objetivos:

- a) Descrever diferentes modelos cinéticos, do mais simples ao mais complexo, empregando circuitos elétricos equivalentes, aplicados a estudos da cinética e do mecanismo de processos eletroquímicos, dando ênfase aos processos de corrosão.
- b) Ilustrar os modelos através de resultados obtidos pelo grupo de pesquisa empregando espectroscopia de impedância eletroquímica.
- c) Mostrar a importância dos resultados obtidos com o emprego de outras técnicas na escolha mais adequada do modelo cinético.

*Exemplos de diferentes modelos cinéticos baseados em circuitos elétricos equivalentes aplicados a processos eletroquímicos*

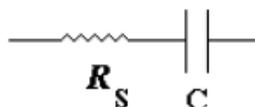
Exemplo 1 – Representação da resistência do eletrólito

Uma solução eletrolítica, entre duas placas condutoras, duas placas metálicas por exemplo, entre as quais existe uma diferença de potencial, permitirá a passagem de uma corrente, devida ao fluxo, em sentidos contrários, de cátions e ânions. Admitindo-se que a condução elétrica obedeça à lei de Ohm, o circuito elétrico envolvendo a resistência do eletrólito,  $R_s$ , seria dado por:



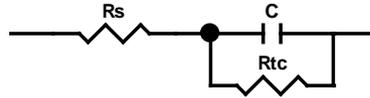
Exemplo 2 – Representação da resistência do eletrólito + carga da dupla camada elétrica

Se a corrente que chega ao eletrodo apenas carrega a interface, criando a dupla camada elétrica, sem a realização de processos de transferência de carga, surgem dois elementos em série,  $R_s$  e  $C$ , capacitância da dupla camada elétrica, dados por:



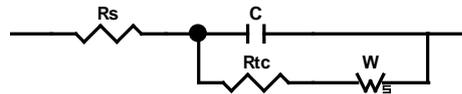
Exemplo 3 – Representação da resistência do eletrólito + carga da dupla camada elétrica+ reação de eletrodo

Neste caso, surge mais um elemento resistivo, representando a reação de transferência de carga,  $R_{tc}$ , em paralelo com a capacidade da dupla camada elétrica, dado por:



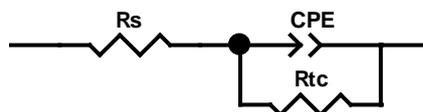
Exemplo 4 – A participação de uma etapa de transporte de massa

Se além dos elementos descritos no exemplo 3, o transporte de massa representar uma etapa lenta, além da reação de transferência de carga, surge a impedância de Warburg,  $W$ , em série com a  $R_{tc}$ , sendo o novo circuito dado por:



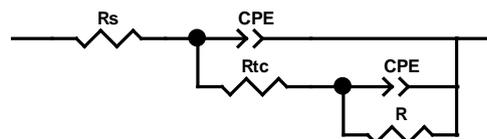
Exemplo 5 - Presença de um elemento de fase constante

Eletrodos sólidos apresentam irregularidades em sua superfície, além de não uniformidade na composição da mesma, sobretudo, no último caso, quando se trata de ligas metálicas. Neste caso o capacitor pode ser substituído por um elemento de fase constante, CPE, dado por:



Exemplo 6 – Superfície metálica passivada

Podem ocorrer, neste caso, duas interfaces, uma metal/solução e outra óxido/solução e em consequência, o aparecimento de dois capacitores e de dois resistores, conforme se vê abaixo. Em geral elementos de fase constante substituem os capacitores. As resistências relativas à reação de transferência de carga,  $R_{tc}$ , e à resistência da camada de óxido,  $R$ , apresentam ordens de grandeza bem diferentes.



Estes exemplos servem para descrever algumas das interfaces de interesse cinético no campo da corrosão metálica, onde os elementos de circuito colocados podem corresponder a uma boa descrição físico-química das mesmas.

## Resultados Experimentais

A seguir são apresentados os resultados experimentais que ilustram alguns dos modelos descritos.

### Experimento 1 – Oxidação da platina em meio alcalino

Os experimentos descritos neste item fazem parte da tese de doutorado de Célia Aparecida Lino dos Santos (6).

A platina, tida como eletrodo inerte, apresenta, dependendo do potencial aplicado, processos de oxidação e de redução em sua superfície, quando imersa em uma solução eletrolítica. A Figura 1 ilustra estes processos a partir da voltametria cíclica de um eletrodo de platina imerso em solução de NaOH 5,0 mol L<sup>-1</sup>. As correntes obtidas chegam a unidades de mA cm<sup>-2</sup>. Observam-se na varredura no sentido negativo de potencial, picos de redução a uma velocidade de varredura de 0,500 V s<sup>-1</sup>, do óxido de platina (C1) seguido dos picos de redução da água adsorvida (C2 e C3) gerando hidrogênio, H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>. Na varredura inversa, isto é, no sentido de potenciais mais positivos, observam-se os picos da oxidação do hidrogênio adsorvido (A1 e A2) e o início da formação do óxido de platina (A3) seguido de uma região de estabilidade do óxido formado (A4).

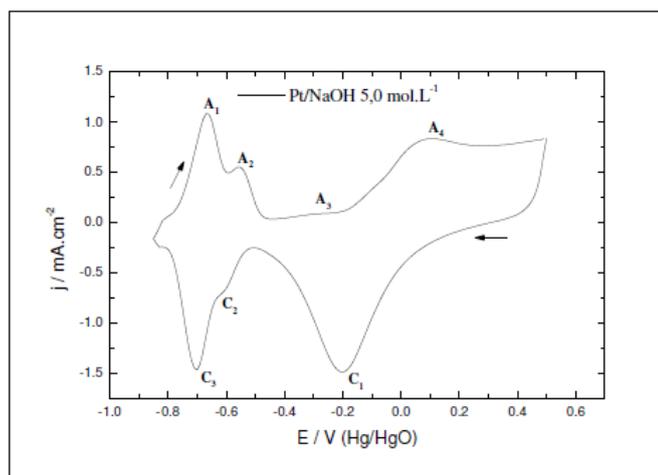
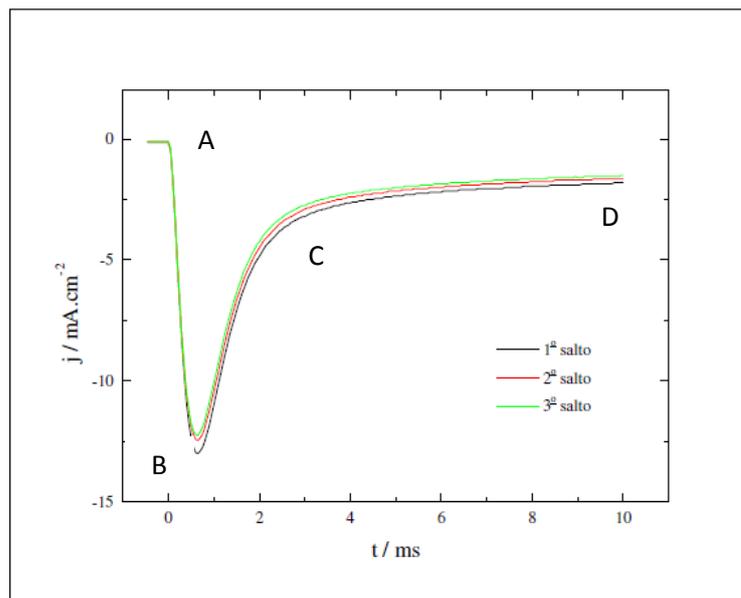


Figura 1 - Voltamograma cíclico para o sistema Pt/NaOH 5,0 mol L<sup>-1</sup>. E<sub>i</sub>=0,500 V; E<sub>in</sub>= -0,850 V; E<sub>f</sub>= 0,500 V; vv=0,500 V s<sup>-1</sup>. Referência [Erro! Indicador não definido.](#), fig. 14.18

De uma maneira geral os processos que ocorrem na interface metal/solução eletrolítica podem ser chamados de processos faradaicos, correspondentes a reações de transferência de carga (processos de oxidação ou de redução) e processos capacitivos resultantes do carregamento da dupla camada elétrica. Para ilustrar estes processos são apresentadas, na **Figura 2**, as curvas cronoamperométricas para a platina imersa em solução NaOH 5,0 mol L<sup>-1</sup>. Estas curvas correspondem a saltos de potencial entre -0,100 V(Hg/HgO) e -0,200 V(Hg/HgO).



**Figura 2 – Cronoamperogramas para o sistema Pt/NaOH 5,0 molL<sup>-1</sup>. “Saltos” de potencial realizados entre -0,100 V(Hg/HgO) e -0,200 V/(Hg/HgO). Referência [Erro! Indicador não definido.](#), fig. 4.19**

O trecho A-B da curva corresponde à corrente capacitiva, isto é, à carga da dupla camada elétrica; a partir de B se observam processos de transferência de carga de tal forma que, entre B e C, em que se iniciam processos faradaicos, a etapa limitante do processo é a reação de transferência de carga propriamente dita, enquanto que o trecho C-D, correspondente a tempos superiores a milissegundos, caracteriza o controle difusional do processo de eletrodo.

A partir da figura 2 e utilizando curvas cronoamperométricas a outros potenciais, foi possível determinar a densidade de carga no metal. Estes cálculos foram feitos no sentido de se obter a densidade de carga  $\Delta Q_m$  correspondente ao processo capacitivo. Se apenas houvesse processo capacitivo a curva cronoamperométrica seria simétrica em relação ao mínimo; nestas circunstâncias,  $\Delta Q_m$  foi calculado multiplicando-se por dois a integral sob a curva no trecho A-B, isto é,

$$\Delta Q_m = 2 \int_0^t j(t) dt$$

Levando em conta que a capacitância da dupla camada elétrica é dada por

$$C = \frac{dQ_m}{dE}$$

Os seguintes resultados foram obtidos para C em função de E, como se vê na Figura 3 para diferentes concentrações de NaOH.

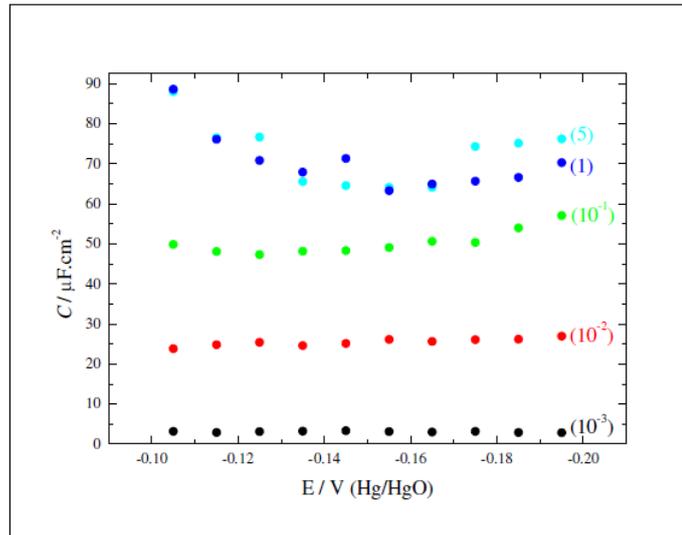


Figura 3 – C em função de  $E_{\text{médio}}$  para os sistemas Pt/NaOH. [NaOH] =  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$  a  $5,0$  mol L $^{-1}$ .  
Referência [Erro! Indicador não definido.](#), fig. 4.21

Estudos para o sistema Pt/NaOH a várias concentrações foram feitos também por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O diagrama de Nyquist é apresentado, na Figura 4, para o sistema Pt/NaOH  $0,1$  mol L $^{-1}$  para  $E = -0,150$  V/HgHgO. Neste potencial, conforme se pode ver na Figura 1, ocorre redução do óxido de platina, de modo que sua superfície é semelhante à de um metal passivado.

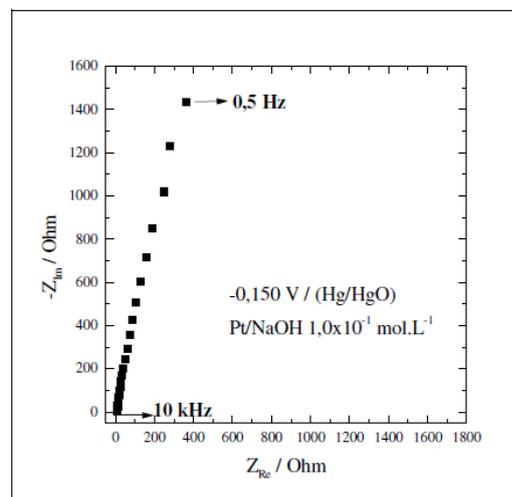
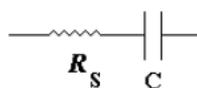


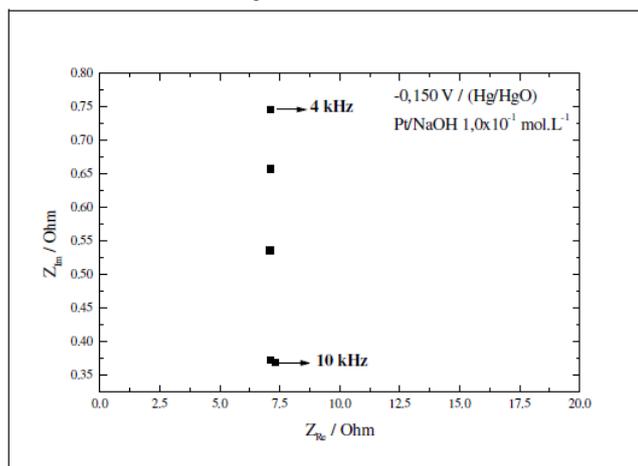
Figura 4 – Diagrama de Nyquist para o sistema Pt/NaOH  $1,0 \times 10^{-1}$  mol L $^{-1}$

Os resultados obtidos por cronoamperometria e por EIE permitem escrever para a platina, no limite das mais altas frequências estudadas, o seguinte circuito equivalente,



onde,  $R_s$  representa a resistência da solução e  $C$  a capacitância da dupla camada elétrica.

Observa-se que na faixa de frequência compreendida entre 10 kHz e 0,5 Hz a platina apresenta processos faradaicos em sua superfície. Se forem analisados apenas os valores das partes imaginária e real da impedância entre 10 kHz e 4 kHz verifica-se que nesta faixa de frequência o diagrama é dado pela Figura 5, onde a componente imaginária varia com a frequência, enquanto a componente real é praticamente constante. Este valor constante de  $Z_{re}$  corresponde à resistência ôhmica da solução.



**Figura 5** –Diagrama de impedância para Pt/NaOH 0,1 molL-1 para E= -0,150 V/(Hg/HgO), a altas frequências. Referência [Erro! Indicador não definido.](#), fig. 4.27

## Experimento 2 – Estudo de interfaces aço inoxidável/eletrólito

Foi estudada a interface aço inoxidável austenítico ISO 5832-9/NaCl 0,11 M mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de albumina bovina. Detalhes experimentais deste trabalho são apresentados na tese de doutorado de Mónica Luísa Chaves de Andrade Afonso (4). Trata-se de um aço empregado em implantes ortopédicos.

Após caracterização dos sistemas estudados por medidas de potencial de circuito aberto, polarização linear e croamperometria, foram feitos estudos de impedância e simulado os resultados a partir de circuitos elétricos equivalentes.

Na Figura 6, são apresentados os circuitos elétricos equivalentes mais simples que melhor simulam a interface estudada na ausência e presença da albumina, e na Tabela 1 os valores obtidos para os elementos destes circuitos. Na Figura 7, são apresentadas as curvas de EIE obtidas a partir dos resultados experimentais e do modelo de simulação.

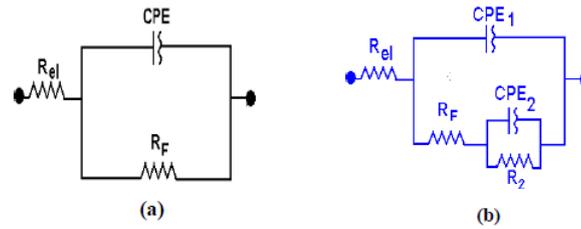


Figura 6 - Circuitos equivalentes utilizados para ajuste dos dados de EIE para o aço ISO 5832-9 em meio de NaCl 0,11 mol L<sup>-1</sup>. (a) sem albumina, E<sub>corr</sub> e (b) com albumina 200 mg L<sup>-1</sup>, a todos os potenciais

Tabela 1 – Parâmetros obtidos a partir da simulação dos dados experimentais aos circuitos equivalentes propostos para o aço ISO 5832-9 em NaCl 0,11 mol L<sup>-1</sup> sem e com albumina 200 mg L<sup>-1</sup> potenciais contra o eletrodo de calomelano saturado.

ISO 5832-9									
E / mV	R <sub>0</sub> /Ωcm <sup>2</sup>	R <sub>F</sub> /kΩcm <sup>2</sup>	CPE <sub>1</sub>		R <sub>2</sub> /Ωcm <sup>2</sup>	CPE <sub>2</sub>		χ <sup>2</sup>	
			Y <sub>0</sub> /μFcm <sup>-2</sup>	n		Y <sub>0</sub> /μFcm <sup>-2</sup>	n		
Sem albumina	E <sub>corr</sub>	7	170	53,2	0,90	—	---	---	8 x 10 <sup>-4</sup>
	E <sub>corr</sub>	9	159	14,0	0,95	8	33,3	0,87	4 x 10 <sup>-4</sup>
Com albumina	400	9	172	8,3	0,95	9	19,2	0,86	7 x 10 <sup>-4</sup>
	800	9	76	4,5	1	7	28,3	0,82	8 x 10 <sup>-4</sup>
	1000	8	18	24,6	0,82	7	15,9	0,88	6 x 10 <sup>-4</sup>

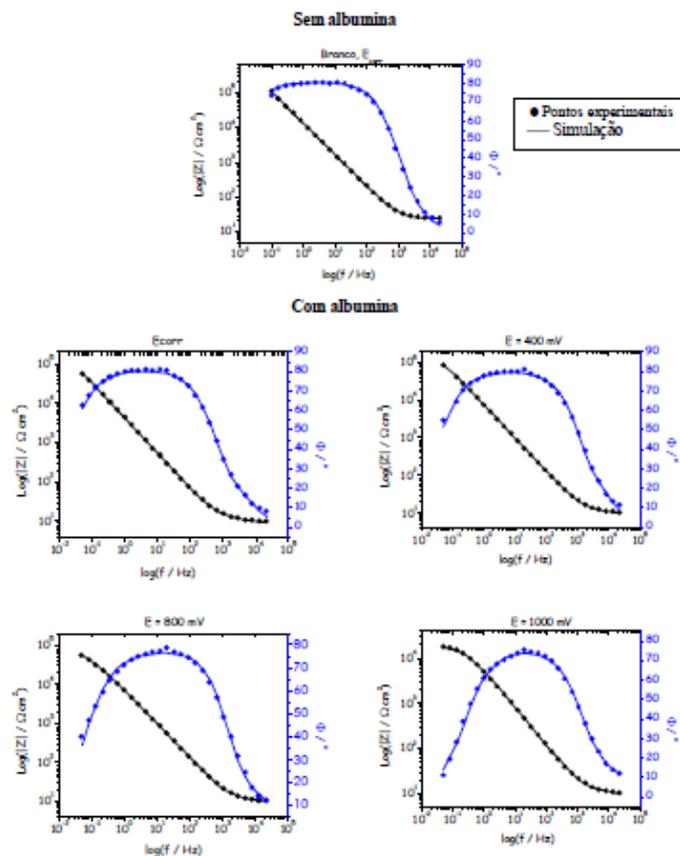


Figura 7 - Diagrama de Bode correspondentes aos dados experimentais e respectivo ajuste, do aço ISO 5832-9 em meio de NaCl  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  sem e com albumina  $200 \text{ mg L}^{-1}$  registrados a vários potenciais.  $E_{ac} = 5 \text{ mV (PP) vs ECS}$ .  $\Theta = (36,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$

Observa-se uma concordância muito boa entre os resultados experimentais e a simulação. Os circuitos da Figura 6 (a) e (b) servem para e ilustrar os exemplos 5 e 6, respectivamente. Nota-se que, na ausência de albumina, a reação de eletrodo se dá com formação do filme passivante, com elevados valores de resistência.

A presença da proteína adsorvida sobre a liga fragiliza o filme, dando lugar a outro processo de eletrodo, o de dissolução do metal, para o qual a resistência de transferência de carga chega a ser dez mil vezes menor.

### Experimento 3 – Estudos eletroquímicos envolvendo ligas aplicadas em odontologia

Os resultados apresentados neste item fazem parte da dissertação de mestrado de Klester dos Santos Souza (5). Foram estudadas três ligas aplicadas em próteses sobre implantes no Brasil: as ligas CoCr, NiCr e CoCrW em meio de NaCl  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , de saliva artificial e em NaCl  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com adição de caseína, fluoreto de sódio ou ácido acético.

Na Figura 8, é apresentado o circuito elétrico equivalente que melhor descreve as interfaces estudadas, e na Tabela 2 se encontram os valores obtidos, por simulação, para os elementos do circuito.

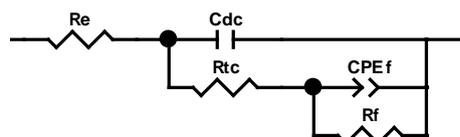


Figura 8 - Circuito elétrico equivalente que melhor descreveu os sistemas estudados. Referência [Erro! Indicador não definido.](#), fig. 20

A última coluna da Tabela 2 corresponde aos valores para a resistência de polarização,  $R_p$ , obtidos por simulação no limite de frequência nula. Foi possível, a partir destes ajustes, comparar os diferentes materiais metálicos. Os resultados de impedância estão perfeitamente de acordo com os obtidos por polarização linear e por cronoamperometria.

Tabela 2 – Parâmetros simulados a partir do circuito equivalente proposto para as ligas CoCrW, NiCrMo e CoCrMo em NaCl  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  no  $E_{\text{corr}}$ .

	$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_f$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f$ ( $M\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_p$ $M\Omega \text{ cm}^2$
CoCrW	18,3	11,0	18,6	30,2	0,81	0,46	0,56
NiCrMo	14,3	11,0	18,6	14,3	0,84	1,09	0,89
CoCrMo	12,8	8,3	11,9	14,3	0,88	1,00	1,14

Diagramas de Nyquist para elevadas frequências mostram que as três ligas apresentam comportamento puramente capacitivo, de maneira semelhante à platina em meio de NaOH.

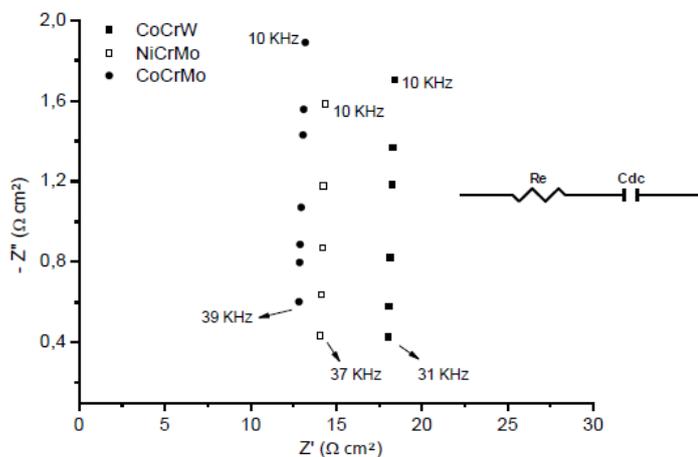


Figura 9 – Diagrama de Nyquist para as ligas CoCrW, NiCrMo e CoCrMo em NaCl  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  no  $E_{\text{corr}}$  a altas frequências. Referência [Erro! Indicador não definido.](#), fig. 22.

## Conclusões

Os circuitos elétricos equivalentes simples podem ser empregados como modelos cinéticos na simulação de resultados experimentais obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em estudos de processos eletroquímicos.

É fundamental que os elementos do circuito, obtidos por simulação dos pontos experimentais, apresentem valores em ordem de grandeza compatíveis com as propriedades elétricas e físico-químicas da interface.

O emprego de diferentes técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas, no estudo da mesma interface, muito contribuem para uma escolha criteriosa do circuito elétrico equivalente que melhor descreverá os resultados obtidos por EIE.

### Referências Bibliográficas

- (1) BARD, A. J; FALKNER, L.R. **Electrochemical Methods: fundamentals and applications**. New Jersey:Wiley & Sons. 2<sup>nd</sup> ed. 2004.
- (2) ORAZEN, M.E; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. New Jersey: John Wiley & Sons. 1<sup>st</sup> ed. 2008.
- (3) MATTOS, O. R. **Sur Une etude systematique des mecanismes de dissolution anodique Du fer par analyse de L'impedance interfaciale. Extension aux alliages fer-chrome**. 1981. These de doctorat d'etat – l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1981.
- (4) AFONSO, M. C. A. **Caracterização do aço inoxidável austenítico UNS S31254 em meio de NaCl 0,11 mol L<sup>-1</sup> visando seu emprego em implantes ortopédicos**. 2006. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-07022007-220153/>>. Acesso em: 2012-03-10.
- (5) SOUZA, K. S. **Estudo eletroquímico de ligas à base de cobalto-cromo e níquel-cromo**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-13102011-095002/>>. Acesso em: 2012-03-10.
- (6) SANTOS, C. A. L. **Contribuições ao processo de eletrodeposição do gálio sobre cobre e estudo das interfaces Cu/NaOH e Pt/NaOH na ausência e presença de íons acrilato**. 2003. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-30092006-112330/>>. Acesso em: 2012-03-10.