

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).

Cinética eletroquímica: comparação de curvas de polarização teóricas com as curvas experimentais

Juliana Lopes Cardoso^a, Zehbour Panossian^b

Abstract

The Butler and Volmer work contributions provided to electrochemistry are represented by the general electrochemical kinetic equation, known as the Butler-Volmer equation. This equation relates the electric current resulting from a potential perturbation applied to a system in which a single reversible redox reaction occurs. The Butler-Volmer equation assumes that the charge transfer reaction is the determining step of the considered system, i.e., only an activation polarization occurs. This paper briefly describes the deduction of the Butler-Volmer equation and discusses its limitations. For the latter purpose, a polarization curve was obtained for the system H^+/H_2 and this curve was compared to the theoretical curve predicted by the Butler-Volmer equation. It is observed that the experimental polarization curve is significantly influenced by changes occurred both in the electrolyte at the vicinity of metal/electrolyte interface and at the metal surface, as well as by the occurrence of other types of polarization such as concentration polarization. Only for low overpotential values, the experimental curves were coincidental. This shows that numerical values of electrochemical parameters must be carefully obtained, particularly for the Tafel constants, because the errors associated with these values can be very large.

Keywords: Butler-Volmer equation, pH, hydrogen, electrochemical kinetic, reversible redox reaction. Wagner-Traud.

Resumo

As contribuições fornecidas pelos trabalhos de Butler e Volmer à eletroquímica estão representadas pela equação geral da cinética eletroquímica, conhecida como equação de Butler-Volmer. Esta equação relaciona a corrente resultante da perturbação (aplicação de potencial) a um sistema no qual ocorre uma única reação de oxirredução reversível, sendo válida apenas quando a etapa determinante da referida reação é a etapa de transferência de carga. Este trabalho descreve sucintamente a dedução da equação de Butler-Volmer e discute as suas limitações. Para este último propósito, apresenta-se uma curva de polarização obtida para o sistema H^+/H_2 e compara-se essa curva com a previsão teórica feita com a equação de Butler-Volmer. Percebe-se que a curva de polarização obtida experimentalmente é significativamente influenciada pelas alterações tanto do eletrólito junto à interface metal/solução como pelas alterações da superfície do metal, além de outros tipos de

^a Dra. - Tecnóloga - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

^b Doutora em Ciências, Responsável pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT e Professora convidada da EPUSP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

polarização como a polarização por concentração. Isto faz com que a curva prevista pela equação de Butler-Volmer seja coincidente aos resultados experimentais apenas em valores baixos de sobrepotencial. Isto mostra que a obtenção de valores numéricos de parâmetros eletroquímicos por meio de curvas de polarização experimentais em altos sobrepotenciais, como as constantes de Tafel, deve ser feita com muito cuidado, pois os erros associados a esses valores podem ser muito grandes.

Palavras-chave: equação de Butler-Volmer, pH, hidrogênio, cinética eletroquímica, reação de oxirredução reversível, curvas de polarização, Wagner-Traud.

Introdução

J. A. V. Butler e M. Volmer, em trabalhos complementares (1, 2), desenvolveram as bases para o entendimento da cinética eletroquímica, resumida em uma equação nomeada em homenagem a eles. A equação de Butler-Volmer fornece a corrente resultante da perturbação (aplicação de potencial) a um sistema constituído por única reação de oxirredução reversível, considerando que a etapa determinante da reação é a etapa de transferência de carga. As premissas e a dedução da equação de Butler-Volmer são um assunto comum nas universidades para o estudo dos fundamentos necessários à compreensão da cinética de processos de eletrodo e para o estudo de mecanismos de reações eletroquímicas.

Devido ao grande interesse no uso do hidrogênio como um combustível renovável, esforços têm sido feitos para promover um melhor entendimento do comportamento catalítico dos eletrodos de platina para as reações de oxidação e redução do hidrogênio (3, 4). Por esta razão, resultados obtidos experimentalmente foram comparados ao comportamento previsto pela equação de Butler-Volmer, sendo constatado que essa equação não descreve adequadamente o comportamento cinético da reação de oxidação e redução do hidrogênio (3, 5).

Neste trabalho, apresenta-se a comparação entre uma curva de polarização obtida experimentalmente, do sistema H^+/H_2 , com o comportamento previsto pela equação de Butler-Volmer. São apresentadas as premissas envolvidas na elaboração da equação, para esclarecer as condições em que ela é aplicável. Estendeu-se o raciocínio até a demonstração das equações de Tafel, uma vez que estas constantes também apresentam aplicação limitada às premissas da equação de Butler-Volmer. Por fim, com a comparação com a curva de polarização experimental, uma breve discussão dos resultados é apresentada.

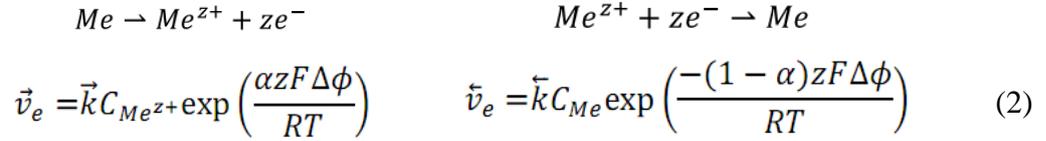
Cinética eletroquímica

Considerando um sistema com um eletrodo¹ e uma única reação de oxirredução reversível:



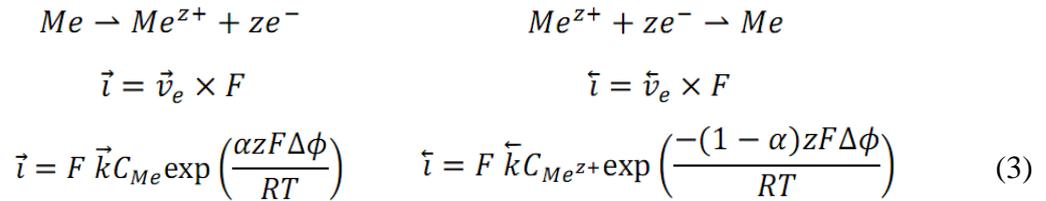
¹ Um sistema de um único eletrodo é uma consideração teórica, uma vez que, na prática, não se consegue aplicar ou medir diferença de potencial e densidade de corrente sem um segundo eletrodo no sistema. Como eletrodo entende-se um condutor elétrico (metal ou semiconductor) inserido em um eletrólito (6).

A equação que define o número de átomos por unidade de tempo e de área que passam da forma oxidada (Me^{z+}) para a forma reduzida (Me) e da reação inversa, respectivamente é dada por (6):



Em que k é uma constante que depende da energia de ativação da reação e da temperatura; $C_{Me^{z+}}$ é a concentração dos íons Me^{z+} ; F é a constante de Faraday; $\Delta\phi$ é o potencial de eletrodo da reação; z é o número de elétrons que participa da reação e α é a medida da simetria da barreira energética, sendo seu valor $0 < \alpha < 1$. O fator α (adimensional), denominado coeficiente de transferência, é a relação entre a distância da interface metal/eletrólito até o topo da barreira energética e a espessura de toda a dupla camada (6).

A densidade de corrente é obtida multiplicando v_e (\vec{v}_e ou \tilde{v}_e) pela constante de Faraday, uma vez que densidade de corrente é a relação entre a carga por unidade de tempo por área, sendo dada por:



Em que $C_{Me^{z+}}$ é a concentração dos íons em solução e C_{Me} é a concentração de átomos na superfície do eletrodo (para metais puros é igual à unidade, $C_{Me} = 1$).

Quando nenhum potencial externo é aplicado, $\Delta\phi$ passa a representar a diferença de potencial da reação em equilíbrio ($\Delta\phi_{eq}$). Nessa condição a densidade de corrente da reação de redução se iguala à densidade de corrente da reação de oxidação, dando origem à densidade de corrente de troca (i_0), que depende da natureza do metal de eletrodo, da sua área e da atividade dos reagentes envolvidos (8). Assim:

$$\begin{array}{l}
 i_0 = \vec{i} = \tilde{i} \\
 i_0 = F \vec{k} C_{Me} \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta\phi_{eq}}{RT}\right) = F \vec{k} C_{Me^{z+}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \Delta\phi_{eq}}{RT}\right)
 \end{array} \quad (4)$$

Quando um potencial ($\Delta\phi$) é aplicado ao eletrodo, o eletrodo desvia do seu estado de equilíbrio. A diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio recebe o nome de sobrepotencial (η):

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_{eq} \quad (5)$$

Somente no equilíbrio as duas densidades de corrente são iguais em magnitude, com direções opostas. Quando η é positivo ($\Delta\phi > \Delta\phi_{eq}$), ocorre um fluxo de elétrons na direção anódica, e quando η é negativo ($\Delta\phi < \Delta\phi_{eq}$), ocorre um fluxo de elétrons na direção catódica:

$$\text{para } \Delta\phi > \Delta\phi_{eq} \quad \text{tem-se } i_a = \vec{i} - \bar{i} > 0 \quad (6)$$

$$\text{para } \Delta\phi < \Delta\phi_{eq} \quad \text{tem-se } i_c = -(\vec{i} - \bar{i}) < 0 \quad (7)$$

Lembra-se que i_a e i_c só existem se η for diferente de zero, o que indica que a interface está deslocada do equilíbrio. Considerando a densidade de corrente anódica resultante i_a :

$$i_a = \vec{i} - \bar{i}$$

$$i_a = F\vec{k}C_{Me} \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta\phi}{RT}\right) - F\bar{k}C_{Me^{z+}} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF\Delta\phi}{RT}\right]$$

Dividindo ambos os membros por i_0 , representada na equação 4:

$$\begin{aligned} \frac{i_a}{i_0} &= \frac{F\vec{k}C_{Me} \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta\phi}{RT}\right)}{F\vec{k}C_{Me} \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta\phi_{eq}}{RT}\right)} - \frac{F\bar{k}C_{Me^{z+}} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF\Delta\phi}{RT}\right]}{F\bar{k}C_{Me^{z+}} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF\Delta\phi_{eq}}{RT}\right]} \\ i_a &= i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha z F (\Delta\phi - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF(\Delta\phi - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right] \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

Considerando o sobrepotencial, indicado na equação 5, pode-se obter:

$$i_a = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (9)$$

Analogamente:

$$i_c = -(\vec{i} - \bar{i})$$

$$i_c = i_0 \left\{ -\exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF(\Delta\phi - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right] + \exp\left[\frac{\alpha z F (\Delta\phi - \Delta\phi_{eq})}{RT}\right] \right\} \quad (10)$$

$$i_c = i_0 \left\{ -\exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] + \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (11)$$

Sendo assim, a corrente total do sistema, independente do tipo de polarização (anódica ou catódica), corresponde à equação conhecida como equação de Butler-Volmer (6, 7):

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (12)$$

A equação de Butler-Volmer relaciona a corrente resultante que atravessa uma interface metal/solução sob a ação de uma polarização, ou seja, imposição de uma diferença de potencial (em relação ao potencial de equilíbrio). Na equação, assume-se que existe uma barreira energética entre os reagentes e os produtos, e que somente os reagentes (ou produtos) que possuem energia igual ou maior do que a energia da barreira energética (energia de ativação) podem participar da reação de transferência de cargas. A este tipo de polarização dá-se o nome de polarização de ativação.

Considerando o caso em que a polarização é feita pela aplicação de potenciais com valores altos o suficiente para que o sobrepotencial (η) seja numericamente maior que $RT/\alpha F$ (aproximadamente 30 mV (8), em valores absolutos), a densidades de corrente catódica (i_a , com η positivo) toma a forma:

$$\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \gg \exp\left[\frac{-(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right]$$

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (13)$$

Sendo a equação 13 uma das formas de se escrever a equação de Tafel (6).

Outra forma comum da equação de Tafel é a representação de uma equação linear:

$$\ln(i_a) = \ln(i_0) + \frac{\alpha z F \eta}{RT}$$

$$2,303 \log(i_a) = 2,303 \log(i_0) + \frac{\alpha z F \eta}{RT}$$

$$\eta = 2,303 \frac{RT}{\alpha z F} \log(i_0) + 2,303 \frac{RT}{\alpha z F} \log(i_a) \quad (14)$$

$$\eta = a + b_a \log(i_a) \quad (15)$$

Analogamente, para a reação catódica:

$$i_c = i_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right] \quad (16)$$

$$\eta = 2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)z F} \log(i_0) - 2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)z F} \log(i_c) \quad (17)$$

$$\eta = a - b_c \log(i_c) \quad (18)$$

Em resumo, quando se dispõe de um eletrodo (metal/solução) sobre o qual ocorre uma **única** reação, esta será regida pela equação de Butler-Volmer (equação 12) que relaciona o sobrepotencial imposto com a corrente resultante que atravessa o eletrodo. Assim sendo, esta única reação pode ser estudada por meios de curvas de polarização experimentais. A polarização consiste em aplicar sobrepotenciais positivos (ou negativos) a partir do potencial de equilíbrio e registrar como resposta as correntes anódicas (ou catódicas) que atravessam a interface. Quando o sobrepotencial aplicado for inferior a 30 mV (8), a curva de polarização,

representada por potencial em função do logaritmo da corrente, tende assintoticamente ao potencial de equilíbrio ($\Delta\phi_{eq}$) à medida que a densidade de corrente i tende a zero (8). Quando o sobrepotencial for suficientemente elevado (superior a 30 mV (8)), a curva de polarização medida apresentará comportamento linear do potencial em relação ao logaritmo. O coeficiente angular da curva anódica nessa condição corresponde ao declive de Tafel b_a , e, de forma análoga, para a curva catódica corresponde ao b_c (8).

A lei de Faraday determina que a passagem de corrente elétrica através de uma interface metal/solução sempre leva a uma reação eletroquímica na qual reagentes se transformam em produtos. Para que esta reação seja efetivada, várias etapas sucessivas devem ocorrer, sendo elas: (i) a espécie reagente deve aproximar-se da interface metal/solução, onde efetivamente ocorre a reação catódica (ou anódica); (ii) uma vez na superfície, a espécie reagente participa da reação de transferência de carga, transformando-se em produto; e, (iii) simultaneamente, a carga elétrica envolvida no processo catódico (ou anódico) deve ser transportada em direção ao local onde está ocorrendo a reação anódica (ou catódica), garantindo assim a eletroneutralidade da solução (9).

Se qualquer uma dessas etapas ocorre de forma mais lenta que as demais, ela se torna a etapa determinante da velocidade do processo eletroquímico.

Considerando que a etapa mais lenta seja a reação de transferência de cargas, regida pela barreira energética, a relação entre o sobrepotencial e a corrente resultante será dada pela equação de Butler-Volmer, conforme já mencionado. Esta situação nem sempre ocorre, porque outras etapas podem passar a ser mais lenta do que a reação de transferência de cargas.

Por exemplo, se a concentração do reagente for relativamente baixa (em relação à corrente), a aplicação de um sobrepotencial poderá gerar um fluxo de corrente na superfície do eletrodo que poderá levar a um esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo. Nestas condições, a velocidade do processo passará a ser determinada pela velocidade da chegada da espécie reagente à superfície. Como consequência, a densidade de corrente que atravessa a interface não será mais a densidade de corrente prevista pela equação de Butler-Volmer, mas um valor menor; a esse desvio dá-se o nome de *polarização por concentração ou por transporte de massa*. Por fim, se a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena, isto é, a condutividade do eletrólito for baixa ou a corrente resultante for alta, poderá haver dificuldades em manter a eletroneutralidade da solução e ocorre o retardamento do processo eletroquímico global. Este fenômeno, governado pela lei de Ohm, resulta também na diminuição do valor da densidade de corrente prevista pela equação de Butler-Volmer e é denominado *polarização por queda ôhmica* (8, 9).

Conforme já mencionado, a equação de Butler-Volmer foi deduzida de forma que só considera a polarização por ativação. As polarizações por concentração e por queda ôhmica, entre outros, fazem com que, para altos sobrepotenciais aplicados, a resposta em corrente seja desviada do comportamento linear esperado. Dessa forma, as equações de Tafel são válidas apenas em sistemas polarizados por ativação (8).

Verificação experimental da teoria de cinética eletroquímica

A aplicação prática de um sistema envolvendo uma única reação ocorre, por exemplo, no eletrodo de referência de hidrogênio (EH). Nele, a reação de oxirredução responsável pelo

potencial do eletrodo, e que supostamente obedece à equação de Butler-Volmer, pode ser representada, de forma simplificada², da seguinte maneira:



A reação entre os íons de hidrogênio para formar o gás hidrogênio é um sistema clássico interessante para a comparação de dados experimentais (curvas de polarização) com o comportamento previsto pela equação de Butler-Volmer, considerando que a polarização seja sempre governada por ativação.

Na prática, quase nunca o comportamento exato descrito pela equação de Butler-Volmer pode ser obtido, devido à ocorrência de outros tipos de polarização simultaneamente à polarização por ativação ou de resistência, entre outros, especialmente em altos sobrepotenciais.

No caso específico do sistema H^+/H_2 , tem-se a influencia marcante da variação do pH ao longo da polarização. A dependência com o pH é verificada em relação ao potencial de eletrodo ($\Delta\phi_{eq}$) e à densidade de corrente de troca (i_0), conforme detalhado a seguir.

O cálculo do potencial de equilíbrio foi feito com o uso da equação de Nernst, apresentada abaixo:

$$\Delta\phi_{eq} = \Delta\phi_{eq}^0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \log\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) \quad (20)$$

Em que $\Delta\phi_{eq}^0$ é o potencial de equilíbrio padrão do hidrogênio ($\Delta\phi_{eq}^0 = 0$ V vs. EH), a_{Ox} é a atividade dos íons hidrogênio e a_{Red} é a pressão parcial do hidrogênio em solução. Quando se injeta H_2 na solução, a pressão parcial do hidrogênio aproxima-se de 1 atm, uma vez que a pressão a ser vencida, para que as bolhas de H_2 escapem da solução, deve ser a pressão atmosférica somada à pressão relativa à coluna de líquido acima da bolha (11). A pressão relativa à coluna de líquido sobre a bolha é desprezível, sendo assim, a pressão do H_2 pode ser considerada igual à pressão atmosférica. Como $pH = -\log(a_{H^+})$ e a pressão parcial do hidrogênio é de aproximadamente 1 atm (com a injeção de H_2 na solução), então o potencial de equilíbrio passa a ser:

$$\Delta\phi_{eq} = \Delta\phi_{eq}^0 - 2,303 \frac{RT}{zF} pH \quad (21)$$

Sendo assim, o potencial de equilíbrio depende diretamente do pH do eletrólito nas proximidades da interface metal/solução.

A densidade de corrente de troca é um parâmetro determinado experimentalmente, por exemplo, por meio da técnica de impedância (7), pois ainda não foi desenvolvida uma maneira teórica para calculá-la de forma precisa (12). A magnitude da densidade de corrente de troca é função, principalmente, entre outras, das seguintes condições (12):

²O íon H^+ foi adotado por simplicidade, pois a representação mais precisa é a do íon hidrônio – H_3O^+ (10).

- material do eletrodo e solução em que este está imerso: no caso do sistema H^+/H_2 , sobre Pt, i_0 assume o valor de aproximadamente $10^{-2} A cm^{-2}$, enquanto que sobre Hg o valor de i_0 é cerca de $10^{-13} A cm^{-2}$ (12). Além disso, a característica cristalográfica do eletrodo também influencia o valor de i_0 , sendo que para a Pt, a fase (110) apresenta valor de i_0 três vezes maior que a fase (111) (13);
- rugosidade da superfície: i_0 depende da rugosidade da superfície. O valor de i_0 tipicamente indicado para o sistema H^+/H_2 é verificado em sistemas que utilizam eletrodo de Pt platinizada, enquanto que sistemas com eletrodos de Pt brilhantes apresentam valores típicos de $10^{-3} A cm^{-2}$ (12);
- impurezas: impurezas adsorvidas na superfície do eletrodo afetam i_0 e, para o sistema H^+/H_2 , impurezas como Sb, S e As reduzem seu valor (12);
- concentração de reagentes e produtos: i_0 é função da concentração de ambos os reagentes e produtos envolvidos na reação específica. Essa função apresenta dependência com a medida da simetria da barreira energética ao longo da interface, definido por α (12). A expressão que permite corrigir o valor de i_0 em relação à concentração hidrogeniônica (ou seja, o pH) é dada por (8):

$$i'_0 = i_0 \left(\frac{a'_{H^+}}{a_{H^+}} \right)^\alpha \quad (22)$$

Em que i'_0 é a densidade de corrente de troca corrigida, a'_{H^+} é a atividade dos íons H^+ no eletrólito considerado (obtido a partir dos valores de pH medido), i_0 é a densidade de corrente de troca determinada para a atividade dos íons $H^+(a_{H^+})$ (quando, para um dado valor de i_0 , não foi informada a atividade dos íons H^+ pela literatura consultada, assume-se a_{H^+} é igual a 1, ou seja, $pH = 0$).

Pelas considerações apresentadas, durante a obtenção da curva de polarização, é de se esperar que a curva de polarização se desvie da curva prevista pela equação de Butler-Volmer porque junto à interface eletrodo de trabalho/solução, ocorrem variações de pH, pois ou os íons H^+ estão sendo produzidos (sentido anódico) ou estão sendo consumidos (sentido catódico). Da mesma forma que é esperada a variação do pH no eletrodo de trabalho, variação semelhante é esperada no eletrodo auxiliar, porém com característica inversa. Assim, se o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar estiverem em um mesmo recipiente, a medida do pH do eletrodo de trabalho, durante a obtenção da curva de polarização, pode ser comprometida em função das alterações provocadas pelo eletrodo auxiliar. Sendo assim, quando se quer fazer um estudo mais detalhado, a célula eletroquímica deve ser dividida em dois recipientes, sendo que em um dos recipientes será inserido o eletrodo de trabalho e no outro será inserido o eletrodo auxiliar e ambos estarão interconectados por uma ponte salina, que garantirá a condução iônica entre os dois recipientes.

Metodologia

A curva de polarização experimental correspondente à reação de oxirredução dos íons H^+ foi obtida com um eletrodo de trabalho plano de Pt brilhante com área $0,385 cm^2$, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) em KCl ($E = 241 mV vs. EH$) com capilar de

Luggin e um eletrodo auxiliar constituído de um cesto de Pt (com área de aproximadamente 45 cm^2). O pH do eletrólito nas vizinhanças do eletrodo de trabalho foi monitorado durante o levantamento das curvas de polarização. Foi utilizado o potenciostato modelo VMP3 Multichannel da Bio-Logic e medidor de pH modelo SevenMulti da MettlerToledo com comunicação com computador via LabX Direct pH, também da MettlerToledo.

O eletrodo de trabalho de Pt foi posicionado em um recipiente contendo solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Neste recipiente também foram posicionados o eletrodo de referência, o sensor de pH e uma ponte salina. A ponte salina foi preenchida com KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, com algodão em suas extremidades. O eletrodo auxiliar foi colocado em um recipiente distinto do eletrodo de trabalho, também preenchido com a solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Uma representação esquemática da célula eletroquímica é apresentada na Figura 1.

Foi feita injeção de gás H_2 na solução de HCl, através de um tubo de vidro com ponta porosa, previamente à obtenção da curva de polarização, durante 30 min, e que foi mantida durante a polarização do eletrodo.

O levantamento da curva de polarização foi precedido da medição do potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho durante 1 min, que apresentou valor médio -230 mV vs. ECS e pH 0,95. Em seguida, foi realizada uma varredura de potencial entre -230 mV vs. ECS e $+250 \text{ mV vs. ECS}$, com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. O valor do pH próximo ao eletrodo de trabalho foi monitorado durante toda a varredura de potencial, sendo as medidas realizadas automaticamente a cada 3 s.

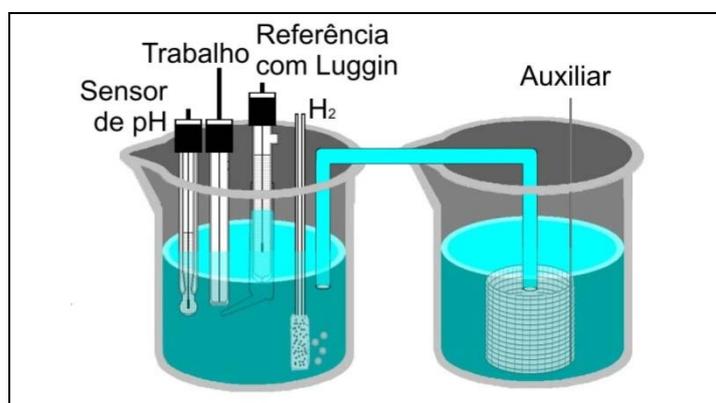


Figura 1 – Representação esquemática da montagem utilizada para a obtenção da curva de polarização do sistema H^+/H_2

Após obter a curva de polarização experimentalmente, esta foi comparada com a curva de polarização teórica obtida a partir da equação de Butler-Volmer utilizando os parâmetros indicados na Tabela 1 e levando em consideração a dependência do potencial de equilíbrio e da densidade de corrente de troca com o pH. Para obtenção desta curva, foram atribuídos valores para o sobrepotencial e calculados as correntes esperadas pela equação de Butler-Volmer. Os cálculos foram realizados no programa Microsoft Excel 2010.

Cabe aqui apresentar uma explicação para o valor de i'_0 apresentado na Tabela 1. Primeiramente, o valor de i_0 obtido na literatura para a Pt brilhante ($10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ (12) para $\text{pH} = 0$), foi corrigido para o pH medido da solução utilizada no ensaio ($\text{pH} = 0,95$). O valor de i'_0 obtido foi de $10^{-3,5} \text{ A cm}^{-2}$. Porém, o valor de i'_0 que permite à equação de

Butler-Volmer ser coincidente à curva de polarização experimental é o valor apresentado na Tabela 1 ($10^{-4,25}$ A cm⁻²). A diferença observada entre o valor de i'_0 corrigido com o pH e o valor de i'_0 em que as curvas coincidem pode ser atribuído à superfície do eletrodo de Pt utilizado neste trabalho (extremamente polido), uma vez que, a partir das informações encontradas na literatura (12, 15), se entende que quanto menos rugosa a superfície do eletrodo de Pt, menor é o valor de i'_0 (12, 15). O eletrodo empregado, neste trabalho, foi um eletrodo de Pt com superfície espelhada, polido com suspensão de diamante de granulometria 1 µm (Buehler) em feltro metalográfico, o que nos leva a obter uma superfície com baixíssima rugosidade.

Tabela 1 – Valores adotados para o cálculo da equação de Butler-Volmer do sistema H⁺/H₂ em eletrodo de Pt polido

Parâmetro	Valor	Observação
$\Delta\phi'_{eq}$	-0,056 V (t = 0)	Potencial de equilíbrio para pH 0,95
i'_0	$10^{-4,25}$ A cm ⁻² (t = 0)	Valor de i_0 corrigido para o pH do eletrólito (no presente caso, considerando Pt polido)
A	0,5	Considerando uma barreira energética simétrica
Z	1	$H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 H_2$
F	96485,34 C mol ⁻¹	Referência 14
R	8,31447 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Referência 14
T	297,6 K (24,4 °C)	Temperatura ambiente verificada no momento em que foi feita a polarização linear
Equação de Butler-Volmer	$i = i'_0 \{ \exp[19,5 \times (\Delta\phi - \Delta\phi'_{eq})] - \exp[-19,5 \times (\Delta\phi - \Delta\phi'_{eq})] \}$	

Para determinar o valor de i'_0 mais precisamente, trabalhos futuros serão conduzidos utilizando a técnica de impedância, em que se pode obter o valor de i'_0 utilizando gráficos de Cole-Cole, conforme referência (7).

Na Tabela 1 também é possível notar que os valores de i'_0 e $\Delta\phi'_{eq}$ são seguidos da indicação t = 0. Isto significa que os valores de i'_0 e $\Delta\phi'_{eq}$ fornecidos foram calculados, considerando o valor de pH medido antes de dar início à varredura de potencial. No momento em que é iniciada a varredura, a mudança do potencial de eletrodo faz com que ocorra uma mudança do pH nas proximidades da interface, o que pode alterar o valor de i'_0 e $\Delta\phi'_{eq}$.

Resultado e discussão

Na Figura 2, é exibida a curva de polarização obtida experimentalmente do eletrodo de trabalho de Pt em meio de HCl de pH 0,95, com indicação dos valores de pH em diferentes momentos da polarização. Nesta Figura, é apresentada também a curva teórica obtida a partir da equação de Butler-Volmer.

Comparando a curva calculada a partir da equação de Butler-Volmer com a curva experimental, nota-se que há uma **total concordância** entre as duas para valores de baixo sobrepotencial. No entanto, a curva experimental desvia-se da curva teórica para valores de sobrepotencial maiores.

A região em que a curva experimental coincide com a curva calculada é característica de uma polarização por ativação, em que o fator determinante da velocidade do processo eletroquímico é a reação de transferência de carga (6). Neste trecho, todas as técnicas para a determinação dos parâmetros eletroquímicos, tendo como base a equação de Butler-Volmer, seriam perfeitamente aplicáveis. No entanto, para valores de sobrepotencial elevados, isto não seria verdade, não sendo aplicável, por exemplo, a determinação das constantes de Tafel. Isto porque, o trecho linear que permitiria a determinação destas constantes é tão curto neste caso, que os erros associados seriam enormes. Na prática, muitos usam estas curvas e obtêm as constantes de Tafel, sem levar em consideração os enormes erros associados.

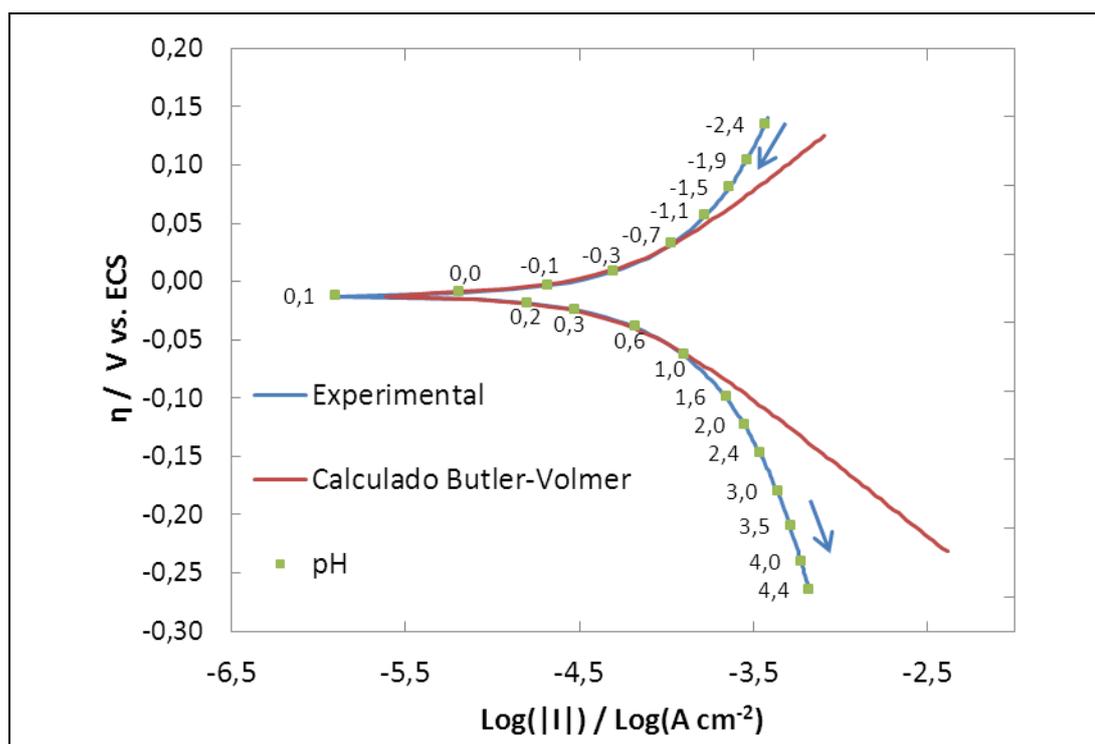


Figura 2 – Curva obtida por meio de polarização do eletrodo de Pt em solução contendo 0,5 mol L⁻¹ de HCl, com prévia injeção de H₂. As setas indicam o sentido em que foi feita a polarização. Valores de pH medidos durante a polarização linear e a curva calculada a partir da equação de Butler-Volmer também são apresentados

A explicação do tipo de polarização responsável pelos desvios observados da curva experimental para altos sobrepotenciais em relação à curva calculada são distintos para a região anódica e catódica. Muito provavelmente, a curva catódica é influenciada pela diminuição da área efetiva do eletrodo em que a reação está ocorrendo, uma vez que há a formação de bolhas de H₂ na superfície do eletrodo. A área em contato com as bolhas varia durante o ensaio, sendo menor quanto mais negativo é o sobrepotencial (formação mais intensa de H₂). Além disso, o desvio é determinado também pelas mudanças de pH que alteram, conforme já dito, o valor do potencial de equilíbrio e do valor de i_0 . Devido à alteração do pH, a partir da superfície do eletrodo, passa existir um gradiente de concentração de H⁺, afastando a região de interface do eletrodo da condição encontrada inicialmente, não valendo mais a equação de Butler-Volmer de partida. Mesmo ajustando-se os valores de i'_0 e $\Delta\phi'_{eq}$ com os valores de pH medido inicialmente, esse ajuste não está considerando as mudanças efetivas nos valores de pH nas proximidades da interface do eletrodo ao longo da varredura de potencial. A mudança do pH ao longo da varredura de potencial é apresentada na

Figura 2. O sensor de pH durante esta medida estava ligeiramente afastado do eletrodo de trabalho (ao seu lado) de forma que os valores medidos não representam exatamente as mudanças do pH que estão ocorrendo na interface metal/solução.

Deve-se levar em consideração, também, que a densidade de corrente medida durante a aplicação de altos potenciais apresenta valor relativamente alto (da ordem de 10^{-3} A cm^{-2}). Valores de corrente dessa magnitude tornam relevante a influência da resistência do meio em que ocorre a reação eletroquímica. A essa influência é dado o nome de queda ôhmica. A queda ôhmica depende da resistência da solução (R) e da corrente que passa através dela (I), sendo dada por $R \cdot I$ (6). A queda ôhmica faz com que parte do sobrepotencial aplicado não promova a reação catódica ou anódica no eletrodo, mas seja perdido na condução da corrente através do eletrólito, fazendo com que a corrente resultante seja menor do que a esperada em uma polarização por ativação (6).

Na curva anódica, muito provavelmente ocorre um forte gradiente de concentração do gás H_2 , que é consumido no catodo, devendo ser repostado por difusão, ou seja, provavelmente no ramo catódico há uma forte influência da polarização por concentração (do mesmo tipo observado para as reações catódicas que envolvem a redução do gás oxigênio na maioria dos casos dos sistemas de corrosão). Além deste tipo de polarização, claramente há a influência da variação do pH junto à interface metal/meio: estas variações alteram os valores do potencial de equilíbrio e de i_0 adotados inicialmente para a equação de Butler-Volmer.

Estes resultados mostram que cuidados extremos devem ser tomados quando se extrai valores numéricos de parâmetros eletroquímicos, pois os erros associados podem ser muito grandes.

A equação de Butler-Volmer foi deduzida considerando apenas uma **única** reação de oxirredução reversível. Sistemas em que estão presentes duas reações de oxirredução, por exemplo, quando envolvem corrosão, são descritos pela equação desenvolvida por Wagner e Traud (16, 17). Essas duas equações, a equação de Butler-Volmer e a equação deduzida por Wagner e Traud, apresentam formato parecido, e, por isso, são frequentemente confundidas, atribuindo-se erroneamente à equação de Butler-Volmer a descrição de qualquer um desses sistemas. É de extrema importância conhecer previamente o sistema que se quer estudar, para posteriormente decidir quais das duas equações deve ser empregada.

Cabe ainda enfatizar que sistemas em que três ou mais reações de oxirredução estão envolvidas, ou sistemas que o eletrodo utilizado é formado por uma liga, nenhuma dessas equações deve ser empregada, pois não consideram a complexidade desses sistemas.

Conclusão

A equação de Butler-Volmer refere-se a um eletrodo sobre o qual está ocorrendo uma única reação e descreve a corrente resultante da perturbação (aplicação de potencial), considerando que a etapa determinante da reação é a etapa de transferência de carga. Por outro lado, percebe-se que a curva de polarização obtida experimentalmente é significativamente influenciada por alterações da interface metal/solução e pela polarização por concentração, fazendo com que a curva prevista pela equação de Butler-Volmer seja coincidente aos resultados experimentais apenas em valores baixos de sobrepotencial. Sendo assim, mostrou-se que cuidados extremos devem ser tomados ao se extrair valores numéricos de

parâmetros eletroquímicos, como, por exemplo, as constantes de Tafel, pois os erros associados a esses valores podem ser muito grandes.

Referências bibliográficas

- 1 BUTLER, J. A. V. Studies in Heterogeneous equilibria. Part II – The kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force. **Transactions of the Faraday Society**, v. 19, p. 729-733, 1924.
- 2 ERDEY-GRUZ, T.; VOLMER, M. Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. **Zeitschrift Physikalische Chemie**, v. 150, p. 203-213, 1930.
- 3 WANG, J. X.; SPRINGER, T. E.; ADZIC, R. R. Dual-pathway kinetic equation for the hydrogen oxidation reaction on Pt electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, p. A1732-A1740, 2006.
- 4 VILEKAR, S. A.; FISHTIK, I.; DATTA, R. Kinetics of the hydrogen electrode reaction. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, p. B1040-B1050, 2010.
- 5 CHEN, S.; KUCERNAK, A. Electrocatalysis under Conditions of High Mass Transport: Investigation of Hydrogen Oxidation on Single Submicron Pt Particles Supported on Carbon. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 13984-13994, 2004.
- 6 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. “Electrochemical Methods: Fundamentals and Application”. 2nd edition. New York : John Wiley and Sons, 2001.
- 7 BOCKRIS, J. O’M.; REDDY, A. K. N.; GALBOA-ALDECO, M. Modern Electrochemistry: Fundamentals of Eletrodics. 2nd ed. New York : Kluwer Academic Publishers, 2000.
- 8 WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- 9 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2^a ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
- 10 FERREIRA, A. B. H., **Novo dicionário eletrônico Aurélio**. Versão 6.1. CD-ROM. Consultado em: abril, 2012.
- 11 IVES, D. J. G; JANZ, G. J. **Reference electrodes: theory and practice**. New York : Academic Press, 1961.
- 12 ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York : McGraw-Hill, 2000.
- 13 MARKOVIC, N. M.; GRGUR, B. N.; ROSS, P. N. Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal in surfaces in acid solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 5405-5413, 1997.
- 14 LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 92nd edition, CRC Press : Boca Raton, 2011.
- 15 KORYTA, J; DVORAK, J; KAVAN, L. **Principles of electrochemistry**. 2nd ed. Chichester : John Wiley and Sons, 1993.
- 16 WAGNER, V. C.; TRAUD, W. On the interpretation of corrosion processes through the superposition of electrochemical partial processes and on the potential of mixed electrodes,” with a perspective by F. Mansfeld. **Corrosion**, v. 62, p. 843-855, 2006.
- 17 FRANKEL, G. S. “Wagner-Traud to Stern-Geary: development of corrosion kinetics”. In: _____; ISAACS, H. S.; SCULLY, J. R.; SINCLAIR, J. D. “Corrosion science: A retrospective and current status in honor of Robert P. Frankenthal”. Pennington: ECS, 2002. p. 33-41.