

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Uma visão crítica de alguns conceitos utilizados na polarização dos metais.

Oscar Rosa Mattos^a

Abstract

In this paper a critical discussion about the differences and similarities of equilibrium and steady state are presented. In particular, emphasis was done for empirical laws used in corrosion compared with the theory used in polarization of a equilibrium.

Keywords: Polarisation. Butler –Volmer, Tafel.

Resumo

Neste artigo apresentamos uma discussão sobre os cuidados que se deve ter ao se tentar explicar os sistemas de corrosão baseados em conceitos provenientes do equilíbrio. Em particular foi dada ênfase que os sistemas de corrosão são processos fora do equilíbrio e devem ser estudados empiricamente, pois não existe uma teoria capaz de unificá-los.

Palavras-chave: Polarização, Equação de Butler-Volmer, Equação de Tafel.

Introdução

A polarização dos metais tem duas vertentes que comumente são confundidas na literatura e na realidade são extremamente distintas. Uma delas é a polarização a partir do equilíbrio. Este tipo de polarização, comumente chamada de desvio do equilíbrio, quer anódico, quer catódico, tem seu fundamento sustentado na estatística de Boltzmann que normalmente descreve estes processos (1). A partir desta estatística é possível chegar numa equação chamada de Butler-Volmer que descreve o comportamento da corrente com o potencial. Por outro lado, um sistema que esteja fora do seu equilíbrio, o que é mais comum, pode estar num estado estacionário que possui similaridades com o equilíbrio sendo, entretanto, significativamente distinto. Para este último não existe teoria geral permitindo descrever o desvio do estado estacionário e o estudo do mesmo é puramente empírico. Infelizmente na literatura e nos livros clássicos que abordam o assunto é passada a impressão que existe teoria geral para descrever este fenômeno, baseado na similaridade com o desvio do equilíbrio. Neste artigo vamos discutir estes conceitos com uma visão crítica e apresentar nossa posição sobre o problema.

^a Doutor de Estado Pari VI 1981- Professor titular UFRJ omattos@metalmat.ufrj.br. LNDC-PEMM-COPPE/POLI/UFRJ
Cidade Universitária - UFRJ

Metodologia

O texto propriamente dito deve ter início logo abaixo da Introdução. A **Metodologia** é incluída no artigo quando são realizados ensaios. Este item é uma explicação de como os ensaios foram conduzidos e, se for caso, como os equipamentos foram usados. Figuras podem ser incluídas neste item, se necessário.

Equilíbrio e Desvio do Equilíbrio

Começamos pelo chamado equilíbrio eletroquímico de um metal imerso em um eletrólito contendo cátions deste metal.



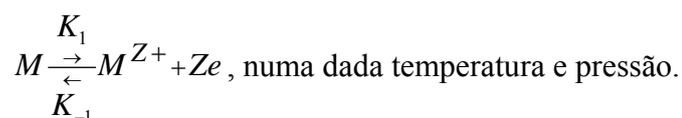
Este equilíbrio envolve duas fases, uma sólida (metal) e uma líquida (solução). No primeiro a carga eletrônica é transportada. No segundo as cargas iônicas são transportadas. Esta região metal/solução onde estas duas formas de transportar cargas são equilibradas, é a chamada dupla camada elétrica. Este equilíbrio acontecendo numa temperatura e pressão constante faz com que a energia envolvida da parte química seja a energia livre G. Por outro lado, a energia elétrica deverá ser igualmente envolvida para estabelecer o equilíbrio, definindo um potencial que é dado pela equação:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{OX}{RED} \quad (1)$$

E_M é o potencial do equilíbrio para uma concentração de M^{Z+} qualquer e

E_M^0 este mesmo potencial para uma concentração padrão de 1 mol l^{-1}

Seja um sistema em equilíbrio tipo



Suponhamos que a concentração $[M^{Z+}]$ seja a padrão, isto é 1 mol l^{-1} . Neste caso o potencial do equilíbrio está no estado padrão E_M^0 . A retirada deste sistema do equilíbrio pode

ocorrer basicamente de dois modos: mudando a concentração da interface $[M^{Z+}]$ ou mudando o potencial dela. Do ponto de vista cinético esta interface está no equilíbrio de uma forma dinâmica. Isto é, em um dado instante duas correntes elétricas circulam nesta interface. Essas correntes possuem sinais contrários e módulos iguais. Logo, do ponto de vista prático, não há corrente (fluxo) nesta interface. Na direção anódica (sentido da oxidação) podemos escrever: $\vec{v} = \vec{K}_1$, e na direção catódica (sentido da redução) $\vec{v} = \vec{K}_1[M^{Z+}]$. No equilíbrio $\vec{v} = \vec{v}$ o que gera uma corrente $I_0 = I_A = |I_C|$

Vamos considerar (veremos isto mais detalhadamente a seguir) que a corrente associada ao processo de oxidação (produção dos elétrons) seja positiva. Ao contrário, a corrente catódica (consumo de elétrons) é negativa. As expressões das constantes de velocidades são dadas por:

$$K_i = K_{oi} \exp \frac{\alpha Z F}{RT} (E)$$

e

$$K_{-i} = K_{o-i} \exp \frac{(\alpha Z F)}{RT} (E)$$

K_i e K_{-i} são em eletroquímica, diferentemente da química, dependente do potencial. K_{oi} e K_{o-i} são valores destas constantes para $E=0$, uma referência arbitrária.

Para melhor exemplificar o que vem a ser α , coeficiente de transferência de carga, imagine a situação do equilíbrio:



No potencial E_M^0 os dois processos (anódico e catódico) estão ocorrendo na mesma velocidade. Como são reações inversas o processo é perfeitamente reversível, sem criação de entropia. Suponhamos que $\Delta G_M^0 = ZFE_M^0$, isto é, estamos no potencial padrão de equilíbrio. Nesta situação, do ponto de vista energético, há o equilíbrio da energia livre química e da elétrica. Isto pode ser exemplificado na figura.1.

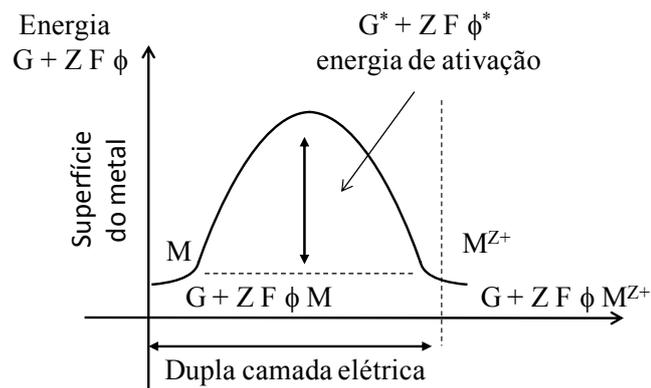


Figura 1 – Esquema mostrando como está a superfície no estado de equilíbrio.

A distribuição da figura 1 é a representação da chamada estatística de Boltzmann que é válida no equilíbrio. Neste equilíbrio, numa dada temperatura T , sendo k a constante de Boltzmann, o número de átomos a partir de um número total N que possui esta energia $G_{AT} = G^* + ZF\phi$ será: $N = N e^{-G_{AT}/kT}$ ou para quantidades molares envolvendo “F” elétrons $N = N_{AV} \exp(-G_{AT}/RT)$ onde R = constante dos gases e N_{AV} é o número de Avogrado.

O equilíbrio da figura é eletroquímico. Portanto, no potencial E_M^0 tanto estará ocorrendo a oxidação do metal $M \xrightarrow{K_1} M^{Z+} + Ze$, como a redução $M^{Z+} + Ze \xrightarrow{K_{-1}} M$. Haverá, por conseguinte, nesta interface uma corrente anódica (I_a) e outra catódica (I_c) que serão iguais em módulo: $|I_c| = I_a$. Este valor é característico de cada interface em equilíbrio e é chamado de corrente de troca I_0 . O equilíbrio Cu/Cu^{2+} tem a sua corrente de troca, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em platina tem a sua e assim por diante. Esta corrente de troca está associada ao número N visto acima da estatística de Boltzmann. Portanto, $I_0 = \text{“concentração”} \exp(-E_{AT}^*/RT)$ sendo a “concentração” os átomos que estão disponíveis para vencer o nível da energia de ativação E_{AT}^* . Esta energia de ativação E_{AT} tem no seu interior tanto a energia química como elétrica. Portanto, ela é uma energia eletroquímica. $\Delta G_M + ZFE_M^0$.

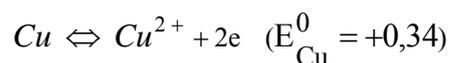
Suponhamos que haja uma polarização do sistema. Isto é, que apareça uma sobretensão $E - E_M^0$ no mesmo. Neste caso se $E - E_M^0 < 0$, haverá uma tendência do sistema se deslocar, segundo a convenção adotada, no sentido de consumir M^{Z+} . Isto é a reação $M^{Z+} + Ze \rightarrow M$ estará favorecida. Haverá, neste caso um fluxo de corrente até que a concentração de M^{Z+} baixe o suficiente para que a interface atinja o potencial E, novo equilíbrio. Enquanto o potencial não chegar ao valor E a corrente persistirá tendendo a diminuir a concentração de M^{Z+} na interface. Esta corrente (I_c) está relacionada a um processo de eletrodeposição que é um processo catódico. A energia a ele associada é: $(E - E_0) \times I_c$, que deve ser positiva. Como na convenção $E - E_0$ é negativo, I_c catódico será necessariamente negativo. De forma análoga, caso $E - E_M^0$ seja positivo, o fluxo que será privilegiado será o anódico:



Isto é, a corrente I_a irá circular até que o potencial da interface atinja o valor E. Caso isto ocorra, novo equilíbrio poderá ser atingido neste potencial com uma nova concentração M^{Z+} , agora característica do potencial E. Enquanto isto não ocorrer, haverá a circulação de corrente anódica I_a . A energia a ela associada será $(E - E_M^0) \times I_a$, positiva. Como $E - E_M^0$ é positivo a corrente I_a será positiva.

Cabe no momento a questão: Como escrever este fluxo de corrente ao se perturbar o equilíbrio?

Voltemos ao equilíbrio, tomemos o caso do cobre no estado padrão:



Suponhamos que o potencial da interface seja imposto igual a +0,35V. Teremos assim uma sobretensão anódica de $\eta_a = (0,35 - 0,34) = 0,01V$. O equilíbrio irá tender a se deslocar no sentido de aumentar a concentração de Cu^{2+} na interface. Haverá um fluxo de corrente

que pode ser medido por um miliamperímetro . Cabe a pergunta: este fluxo de corrente é devido somente ao aumento da reação $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$? Para responder a esta pergunta, é importante lembrar como estava a interface em +0,34V. Nela havia uma corrente de troca I_0 que era em módulo o valor da corrente I_C ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$) catódica (negativa) e anódica I_A ($Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$), (positiva) e $I_0 = |I_C| = I_A$. A polarização de 0,01 V irá favorecer I_A , mas não anulará I_C . Portanto, no miliamperímetro iremos medir uma corrente $I_{MEDIDO(+)} = I_A - |I_C|$. Caso a polarização fosse ao sentido inverso, isto é, se colocássemos a interface em +0,33V, teríamos uma sobretensão $\eta_C = (0,33 - 0,34) = -0,01V$ que iria facilitar a corrente catódica. Neste caso: $I_{MEDIDO(-)} = I_C + I_A$ (lembrar que I_C é negativo)

Fisicamente é fácil constatar que na medida em que a sobretensão anódica aumentar, isto é, por exemplo se aplicarmos +0,84 V:

$$\eta_A = +0,84 - 0,34$$

$$\eta_A = 0,50V$$

A corrente medida deverá ser totalmente anódica $I_{MEDIDO(+)} = I_A - |I_C|$, mas neste caso $I_A \gg I_C$ e, portanto, $I_{MEDIDO} \approx I_A$. Isto é, como deveria ser, I_A aumenta com η_A , sobretensão anódica, e I_C diminui. Para valores elevados de η_A , I_C será desprezível em relação a I_A . De forma análoga, caso a interface atinja um valor de -0,26 V teremos $\eta_C = -0,26V - 0,34V = -0,60V$. Neste valor de sobretensão catódica $I_{MEDIDO(-)} = I_C + I_A$, mas praticamente $I_{MEDIDO} = I_C$, pois I_A será muito pequeno frente ao valor de I_C . Portanto, I_A deve diminuir com o valor da polarização catódica. Como todos estes fenômenos variam de forma exponencial, podemos escrever que $\exp-(E - E_u^0)$ e $\exp+(E - E_u^0)$ são os fatores que irão produzir as parcelas respectivamente de I_C e I_A . $(E_i - E_u^0) > 0$ irá aumentar I_A e diminuir I_C . Ao contrário, $(E_i - E_u^0) < 0$ irá aumentar I_C e diminuir I_A . A fórmula abaixo foi deduzida por Butler-Volmer e representa matematicamente o que foi discutido acima.

$$I_{\text{MEDIDO}} = I_0 \left(\exp \frac{\alpha ZF}{RT} (E - E_u^0) - \left(\exp \frac{-(1-\alpha)ZF}{RT} (E - E_u^0) \right) \right)$$

$$I_A = I_0 \exp \frac{\alpha ZF}{RT} (E - E_u^0) \text{ e}$$

$$I_c = -I_0 \exp \frac{-(1-\alpha)ZF}{RT} (E - E_u^0)$$

α é um número entre zero e um que fisicamente representa a simetria entre a parcela da energia cedida para polarização anódica em relação à catódica. É comum na literatura achar argumentos para propor $\alpha = 0,5$ o que daria um peso simétrico da parcela anódica sobre a catódica. Entretanto, não há razões teóricas para assumir tal simetria. Alfa é um número característico de cada interface e $0 < \alpha < 1$ podendo assumir qualquer valor neste intervalo. A lei acima é muito importante, apresenta sua dedução baseada na estatística de Boltzmann e representa o desvio do equilíbrio no que concerne sua polarização por ativação. Isto é, o fenômeno que está controlando o aumento de potencial na interface é a transferência eletrônica na mesma. Cada parcela de elétrons (amperes) deverá estar diretamente relacionada com a concentração de M^{Z+} produzida ou consumida na interface. Vamos nos ater somente a este tipo de controle da interface, isto é controle por ativação.

Para sobretensões suficientemente elevadas, em geral maiores do que 0.1V, a parcela anódica pode ser desprezada da catódica e vice-versa. Nestes casos:

$$I_{\text{MEDIDO}} = I_0 \exp \frac{\alpha ZF}{RT} (E - E_0)$$

$$I_{\text{MEDIDO}} = -I_0 \exp - \frac{(1-\alpha)ZF}{RT} (E - E_0)$$

Aplicando logaritmo teremos duas retas:

$$\ell u I_{\text{MED}}(\text{anódico}) = \ell u I_0 + \frac{\alpha ZF}{RT} (E - E_0)$$

$$\ell u I_{\text{MED}}(\text{catódico}) = -\ell u I_0 - \frac{(1-\alpha)ZF}{RT} (E - E_0)$$

Colocando em gráfico teremos:

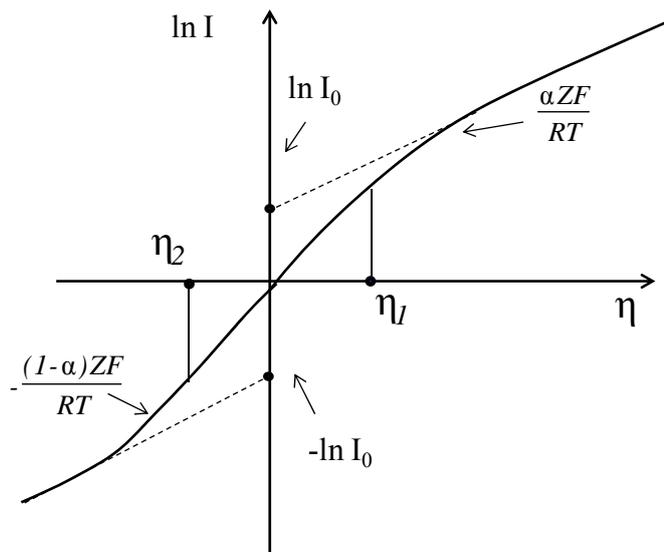


Figura 2 – Curva de polarização na forma logarítmica.

Na figura acima η_I e η_2 são as respectivas sobretensões a partir das quais as retas anódicas e catódicas podem ser observadas. Entre η_I e η_2 as duas correntes se influenciam mutuamente e uma curva complexa é obtida nesta faixa de sobretensão. Com estes gráficos podem ser obtidos os valores de α e I_0 para cada equilíbrio de interesse. É preciso insistir que o valor obtido é de corrente e NÃO densidade de corrente. O que se iguala no potencial de equilíbrio é a quantidade de elétrons e não a quantidade de elétrons por área. Isso é muito comum de ser confundido na literatura.

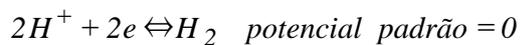
Sistemas fora do equilíbrio – Corrosão

A eletroquímica do equilíbrio é um item de base para o desenvolvimento de alguns fundamentos da corrosão. Entretanto, no caso da corrosão os processos eletroquímicos são fenômenos que ocorrem fora do equilíbrio, produzindo entropia e, portanto, não são governados pelas leis de equilíbrio. Neste sentido o chamado desvio do equilíbrio abordado no final do item anterior não pode ser de forma direta utilizado para abordar os sistemas fora do equilíbrio. Vejamos o que pode ocorrer na chamada corrosão dos metais.

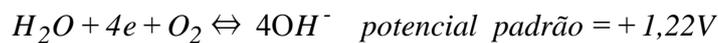
Seja um metal imerso em uma solução eletrolítica qualquer. O que poderá ocorrer com este metal? Duas são as possibilidades: ou ele ficará intacto, permanecendo no estado

metálico ou irá passar na forma de íons (cátions) para a solução eletrolítica. Nesta última hipótese teremos uma meia reação: $M \rightarrow M^{Z+} + ze$

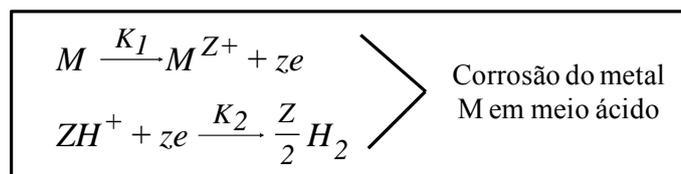
Esta reação é anódica, produz um cátion e libera Ze na superfície do metal. Entretanto, ela somente poderá ocorrer se houver outra meia reação catódica que consuma estes elétrons. No equilíbrio esta outra meia reação era exatamente o inverso $M^{Z+} + ze \rightarrow M$. Como serão, entretanto, os casos práticos tipo um metal imerso na água do mar ou em um meio ácido, por exemplo. Quais são as possíveis reações catódicas que podem atuar na superfície do metal para consumir estes elétrons? Em todo eletrólito aquoso existem dois equilíbrios importantes a serem considerados: um deles é o próprio hidrogênio iônico e seu gás.



Outro é o equilíbrio da água com o oxigênio nela dissolvido:



Estes dois equilíbrios, em princípio, podem existir em qualquer solução aquosa dependendo do pH da mesma. Suponhamos o meio ácido, neste caso o potencial da maioria dos metais no meio em questão será negativo. O que poderá está ocorrendo? Efetivamente, num potencial negativo, poderá o H^+ receber os elétrons produzidos pela oxidação do metal. Neste caso teremos na própria superfície do metal:

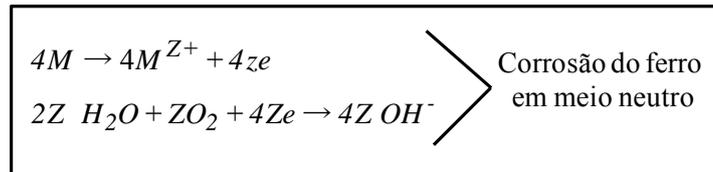


A cada Ze produzidos pela dissolução do metal, ZH^+ serão reduzidos nesta mesma superfície, produzindo $Z/2 H_2$. Esta é a chamada corrosão dos metais em meio ácido. Estatisticamente a superfície deste metal irá alternar entre regiões anódicas e catódicas havendo assim a chamada corrosão generalizada. Alguns aspectos importantes devem ser desde já ressaltados. Este sistema do metal se corroendo é um processo que pode atingir um estado estacionário, isto é, as duas velocidades (anódica e catódica) das meias reações se igualarem e não mais mudarem por um longo tempo. Entretanto, é preciso não confundir esta situação com o equilíbrio. No presente caso há produção de massa (fluxo) tanto de M^{Z+} como

H₂. O processo está fora do equilíbrio sendo irreversível, com produção de entropia, não sendo mais governado pelas leis do equilíbrio.

Em meios neutros (tipo água do mar) o que irá mudar é a semi-reação catódica que pode ser: $2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH^-$.

No balanço com $M \rightarrow M^{Z+} + ze$ teremos:



Novamente, na superfície do ferro haverá uma alternância de áreas anódicas (produção do elétron) e catódica (consumo de elétrons) havendo a corrosão do metal. A cinética do processo irá determinar se a corrosão irá progredir ao longo do tempo ou será diminuída formando algum tipo de óxido na superfície do metal, entre outras possibilidades.

Do ponto de vista cinético o que ocorreu na superfície do metal?

Ao entrar em contato com a solução, o metal se oxida e uma espécie qualquer começa a se reduzir, ou oxigênio ou hidrogênio, as mais comuns em meio aquoso. Esquemáticamente este fenômeno pode ser representado na figura 3.

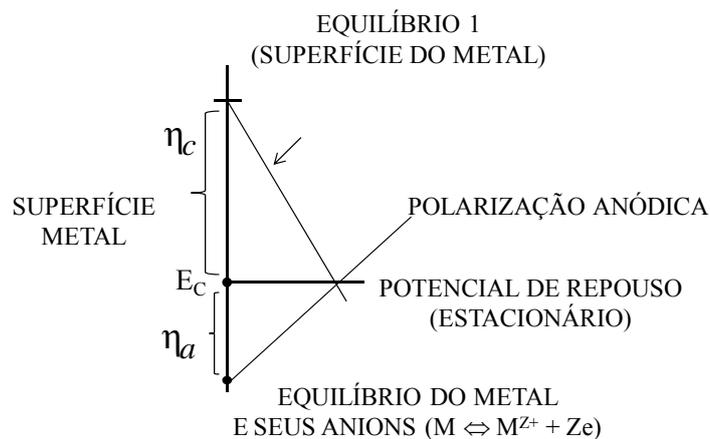
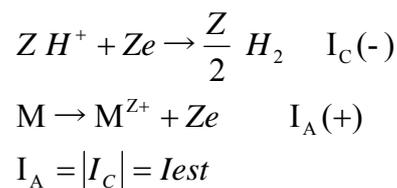


Figura 3 – Esquema mostrando a obtenção do potencial estacionário do sistema de corrosão.

Da figura é possível notar que o potencial E_C é definido por duas polarizações, uma anódica e outra catódica. É, portanto, um potencial cinético, não tendo caráter termodinâmico. É ilusão querer dar um tratamento termodinâmico para este sistema. Entretanto, existem analogias empíricas que podem ser feitas fazendo comparações com o equilíbrio. Aqui também, há uma corrente nula no estado estacionário, pois o consumo de elétrons (NÃO ELETRONS POR ÀREA!!!) será igual a sua produção, como não poderia deixar de ser. Portanto, haverá uma corrente anódica $I_{A(+)}$ igual a catódica $I_{C(-)}$. Por exemplo, no caso da corrosão em meio ácido teremos:



No presente caso $I_A = I_{est} = I_{CORR.}$, corrente de corrosão do metal M (uma vez mais, cuidado: muitos textos confundem corrente com densidade de corrente. O que se iguala é número de elétrons e não elétrons por área.). Embora guarde semelhança com o equilíbrio, insistimos, uma vez mais, que este sistema está fora do equilíbrio, sendo irreversível. Este potencial do estado estacionário, por ser cinético, não pode ser calculado. Ele deve ser medido e sua variação ao longo do tempo, dará uma leve ideia da complexidade dos processos cinéticos que atuam na sua definição. Como medi-lo? Do mesmo modo do potencial de equilíbrio, basta uma referência e um voltímetro de alta impedância de entrada para obter seu valor.

Desvio do Estado Estacionário.

Suponhamos que um sistema esteja em seu estado estacionário, E_C , e desejamos saber como ele se comporta ao sair deste estado. Isto é, qual será o comportamento do sistema ao ser polarizado? O desvio do estado estacionário é idêntico ao desvio do equilíbrio?

A resposta é categórica! Não. Não existe teoria para obter uma equação similar a Botler-Volmer para justificar o desvio do estado estacionário. Aqui há muita confusão na literatura e mesmo, infelizmente, conceitos errados. Vejamos a figura 4 retirado de um livro texto em inglês.

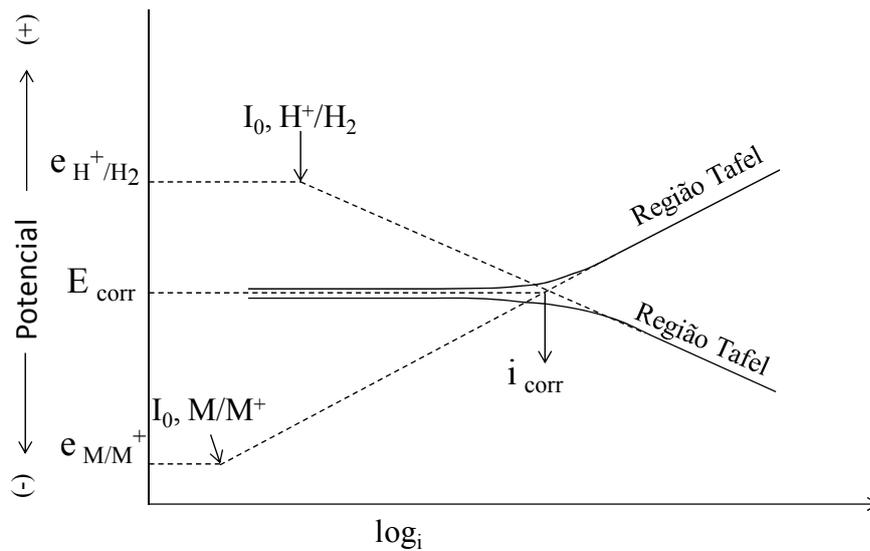
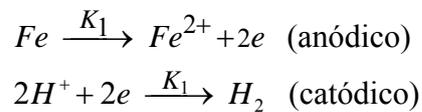


Figura 4 – Desvio do estado estacionário tratado com o equilíbrio.

Esta figura está em muitos livros textos, mas ela é completamente equivocada. Infelizmente há inclusive tentativas de achar a melhor condição experimental para reproduzir tal curva, o que é um completo não senso. Esta curva não tem justificativa teórica. Caso exista em alguma condição experimental é mera coincidência e nada representa. Vamos fazer sua análise de forma mais aprofundada. Similaridades existem: em ambos estados, equilíbrio e estado permanente, a corrente medida é nula. Isto é, não há fluxo global de elétrons. Entretanto, no estado permanente há fluxo de massa e no equilíbrio não. No equilíbrio a estatística válida é de Boltzmann, portanto o desvio, isto é a polarização, pode e foi calculada a partir desta estatística o que gerou a equação de Butler-Volmer. No estado estacionário não existe estatística simples a ser utilizada para justificá-lo. Ele é cinético. Portanto, como extrapolar, como faz a figura 4, uma curva (reta no caso) desde o estado estacionário até o equilíbrio das semi-reações? É como se ao polarizarmos o estado estacionário ele guardasse a memória de como foi gerado. Isto é, sua polarização nada mais seria que a continuidade da polarização do equilíbrio. Sendo assim, não seria necessário estudar o estado estacionário bastaria estudar os equilíbrios. Embora absurda esta figura existe em muitos textos de corrosão e muitos profissionais pensam em corrosão como se fosse um equilíbrio.

Na realidade como se comporta um sistema de corrosão ao ser polarizado?

Primeiramente é preciso ter claro que entender um processo corrosivo é caracterizar a parcela anódica assim como a catódica que estão acontecendo simultaneamente na superfície do eletrodo. Examinemos uma abordagem extremamente experimental. Para isto basta utilizar um potenciostato e uma boa célula de três eletrodos. No potencial de repouso, o sistema estará no estado estacionário E_{EST} e a corrente medida será nula, pois $I_A = -I_C$. De forma análoga ao afastamento do equilíbrio, é razoável admitir que para pequenos valores ($E_{APL} - E_{EST}$) a parcela medida de corrente terá a ela associada não somente um processo, mas ainda o resquício do outro. Em outras palavras, suponhamos o ferro se dissolvendo em meio ácido no estado estacionário:



No estado estacionário $I_A = -I_C = I_{CORR}$ no potencial E_{EST} .

Ao aplicarmos, por exemplo, $E_{EST} + 10$ mV, iremos facilitar o fluxo na direção anódica, $I_A(+)$. Neste caso a corrente I_A aumentará, mas não suficiente para considerarmos I_C desprezível. A corrente medida será $I_M = I_A + I_C$ (lembrar que I_C é negativa). Somente para valores elevados de polarização que a corrente medida será igual à corrente puramente anódica. O mesmo raciocínio se aplica para polarizações catódicas. Esta situação é mais uma similaridade com o desvio do equilíbrio. Entretanto nada, absolutamente nenhuma teoria permite escrever a equação similar a Butler-Volmer :

$$I_M = I_{CORR} \left(\exp \frac{\alpha ZF}{RT} (E - E_{EST}) - \exp \frac{-(1-\alpha)ZF}{RT} (E - E_{EST}) \right)$$

Esta equação justificaria a figura 4. Porém ela não existe para um sistema fora do equilíbrio. Não existe α e $1-\alpha$, pois as polarizações anódica e catódica são processos irreversíveis. Esta equação está totalmente errada. Com efeito, experimentalmente, Tafel achou para o desprendimento do hidrogênio, uma reta do tipo $\log I = A - BE$ que é uma equação empírica para explicar uma parte retilínea de um resultado experimental. Esta equação foi mais tarde generalizada para parte anódica onde:

$$\log I = A \pm BE \quad (+) \text{ anódico}$$

$$\quad \quad \quad (-) \text{ catódico}$$

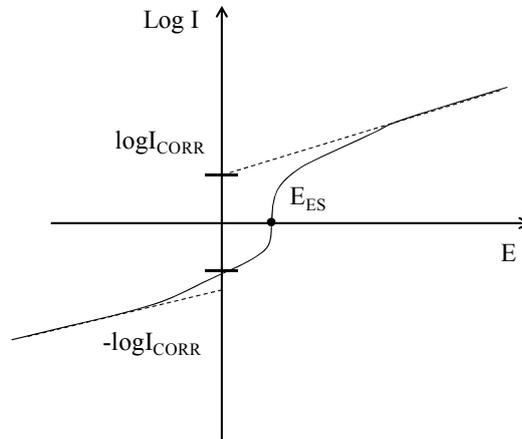


Figura 5 Curva de polarização mostrando as chamadas retas de Tafel

Para um sistema onde tanto a reação anódica como catódica obedecesse à equação de Tafel, a descrição deste sistema poderia ser reduzida a uma equação do tipo: $I_M = I_{CORR} (\exp + B_A(E - E_{EST}) - \exp - B_C(E - E_{EST}))$. Para valores elevados de $(E - E_{EST})$ uma das exponenciais poderia ser desprezada em relação à outra, e assim obteremos retas tipo Tafel e gráficos como a figura anterior. Entretanto, como já afirmado, esta equação é empírica e não deve o experimentador ficar surpreso se não achar partes lineares extensas ao traçar suas respectivas curvas anódicas e catódicas. Outro aspecto é sobre os valores de B_A e B_C . Eles, por serem empíricos, não guardam nenhuma similaridade com os valores $\frac{\alpha ZF}{RT} e -\frac{(1-\alpha)ZF}{RT}$ da equação de Butler-Volmer. O valor de B_A não tem nenhum compromisso cinético com B_C . São ambos empíricos.

Uma equação envolvendo corrente com potencial somente poderá ser obtida via o estabelecimento de um modelo cinético. Para isto há que se complementar ao estudo métodos transientes como será discutido em outro artigo deste congresso. Somente com esta abordagem será possível obter uma equação similar a equação acima entretanto, em geral, bem mais complexa que ela. Vide por exemplo o caso da dissolução do ferro em meio ácido(3).

Uma boa discussão sobre a figura 5 é se a partir dela é possível obter a velocidade de corrosão do material. Caso o sistema experimental tenha um comportamento como o da figura 5, a resposta é sim. Entretanto, não é comum obter um sistema que apresente exatamente tal comportamento. A velocidade de corrosão deve ser sempre comparada com a perda de massa que para ser medida, basta uma boa metodologia experimental e uma balança de precisão. Os métodos eletroquímicos podem ser úteis para fornecer uma tendência do aumento ou da diminuição da velocidade de corrosão ao longo do tempo. Sua quantificação via estes métodos é tarefa árdua que pode ser conseguida em casos muito particulares e felizes. Publicamos em congresso anterior da ABRACO (2) uma discussão sobre este tema. Para aqueles que desejem entrar no assunto, recomendamos vivamente a leitura do trabalho do professor de Cambridge T.P. Hoar (4) que, infelizmente, por ser extremamente crítico, é pouquíssimo citado na literatura sobre o assunto. Para caracterizar o sistema complexo como quase todos envolvendo processos de corrosão, é absolutamente necessária a utilização de técnicas complementares com abordagem não estacionária. Este assunto será tratado em outro trabalho neste mesmo congresso.

Conclusões

Tentamos mostrar que o estudo da corrosão é prioritariamente experimental e não possui uma teoria única capaz de explicar as curvas de polarização dos metais nos meios de interesse. As chamadas retas de TAFEL são equações empíricas que devem ser tratadas como tal. Qualquer analogia das mesmas com sistemas provenientes do equilíbrio, cujo desvio é governado pela equação de BUTLER-VOLMER, deve ser evitada, pois carece de sentido físico.

Referências

- 1- Allen J.; Larry R. Faulkner (2000-12-18). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 ed.). Wiley. p. 339
- 2- Mattos, O.R.-Anais do Congresso Brasileiro de Corrosão 1981, pag 08
- 3- M. Keddam, O.R. Mattos and H. Takenouti, *J.Elec- trochem. Soc.* 128,257 (1981)
- 4 - Hoar,T.P., *Corrosion Science* (7) (1967) 455–458