
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).

Necessidade do uso de técnicas transientes para interpretar resultados estacionários em corrosão

Oscar Rosa Mattos^a

Abstract

In this paper a critical discussion about the use of only steady state techniques to study complex electrochemical processes is presented. It is showed that the electrochemical processes are very complex and the use of transient techniques is absolutely necessary to assure the correct interpretation of results.

Keywords: Electrochemical Techniques, Electrochemical processes..

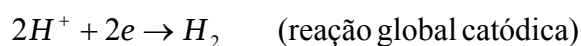
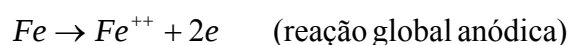
Resumo

Neste artigo apresentamos uma discussão sobre a necessidade do uso de técnicas eletroquímicas não estacionárias para caracterizar os processos eletroquímicos. A complexidade dos processos eletroquímicos exige o uso de técnicas transientes para acessar todas as etapas existentes nele. Limitar o estudo com técnicas estacionárias pode induzir a erros de interpretação muito graves.

Palavras-chave: Técnicas Eletroquímicas , Processos eletroquímicos.

1 – Introdução

Os processos de corrosão na realidade envolvem duas reações globais: uma anódica (oxidação) e outra catódica (redução). Tanto o processo anódico como catódico precisam ser bastante bem caracterizados para que a corrosão propriamente dita seja entendida. Cada um destes processos quer anódico, quer catódico, em geral, são extremamente complexos e envolvem várias etapas. Tomemos o processo global da corrosão do ferro em meio ácido:



Na reação anódica o ferro metálico não deixa sua rede e passa para solução na forma de Fe^{++} sem interagir com o eletrólito. Portanto, esta reação anódica acontece com um mecanismo que não é a forma como está escrita acima. O mesmo pode ser dito para a redução do próton H^{+} . Além deste aspecto, há que se levar em consideração o tipo de controle que está presente. Pode ocorrer que o processo não seja controlado pela transferência eletrônica na superfície (controle por ativação), e sim pelo transporte de massa na solução (controle por transporte).

É comum, como primeira abordagem para estudar estes processos, a utilização de métodos estacionários. Neles o experimentador altera uma grandeza que afete o sistema, potencial, por exemplo, e espera que a corrente se estabilize, traçando assim a chamada curva de polarização estacionária da interface, quer anódica ou catódica. Esta etapa, embora extremamente importante, não deve encerrar o estudo do sistema. Neste trabalho vamos enfatizar este assunto, dando alguns exemplos onde a exclusividade do uso de métodos estacionários pode levar a interpretações erradas.

2) Métodos Estacionários

2.1 - Curva de Polarização

Nos dias atuais é comum a utilização dos chamados potenciostatos/galvanostatos para estudar os processos anódicos e/ou catódicos envolvendo a corrosão. A configuração potenciostática está esquematizada na figura 1 (1)

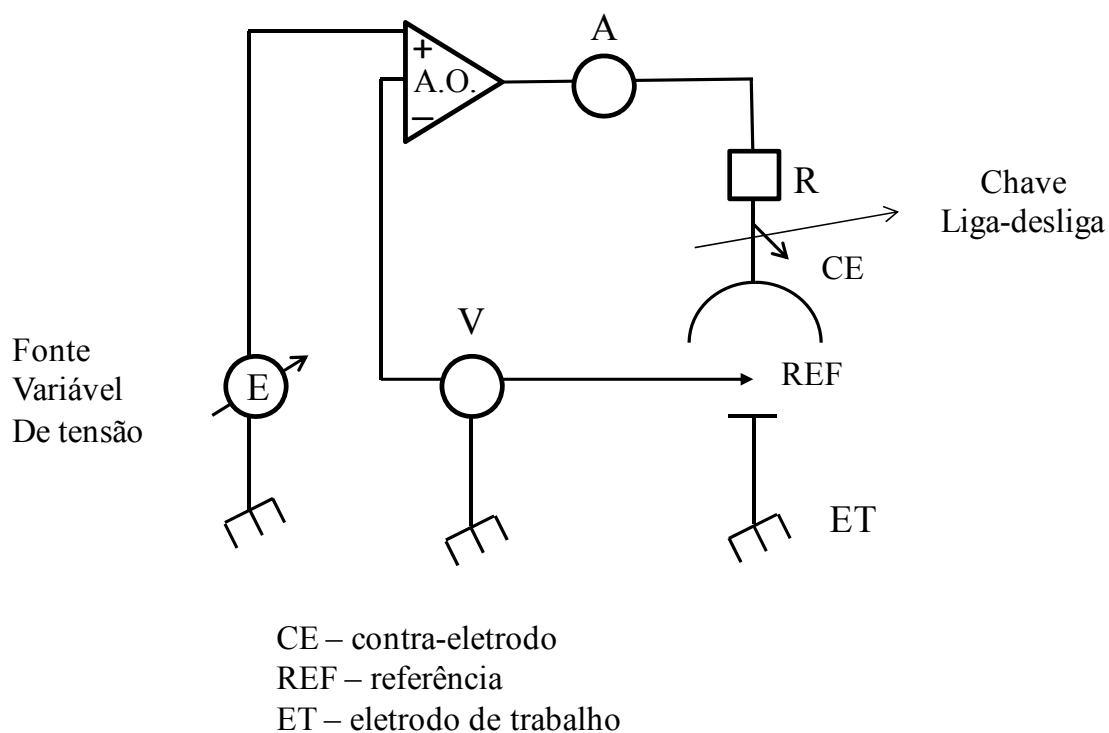


Figura 1: Esquema de um potenciostato.

Com a chave liga/desliga na posição desligada, o voltmímetro estará lendo o potencial de circuito aberto do sistema, no presente caso o potencial de corrosão. Neste potencial não há fluxo de corrente, embora haja produção e consumo de massa, pois a corrente anódica compensa a catódica. Ao colocarmos a fonte variável de tensão no mesmo potencial V , lido pelo voltmímetro, e fecharmos a chave liga-desliga, o amplificador operacional (A.O.) estará equilibrado com V^+ e V^- (suas entradas) no mesmo potencial. O amperímetro (A) registrará uma corrente nula. Suponhamos agora que estejamos interessados em traçar as curvas de polarização, por exemplo, analisemos

a curva anódica. Para isso, basta aumentarmos o potencial da fonte para $\Delta V = \eta = V_2 - V$. Nesta condição a entrada positiva do **A.O.** (+) ficará com potencial $V_2 - V$, maior do que de V^- e, portanto, desequilibrada. Para corrigir isto, o amplificador operacional irá gerar uma corrente para que a **REF** e o eletrodo de trabalho fiquem polarizados de $V_2 - V$. O amperímetro medirá esta corrente. Mudando V_2 , mudaremos esta polarização e assim podemos obter a curva de polarização anódica, por exemplo, figura 2.

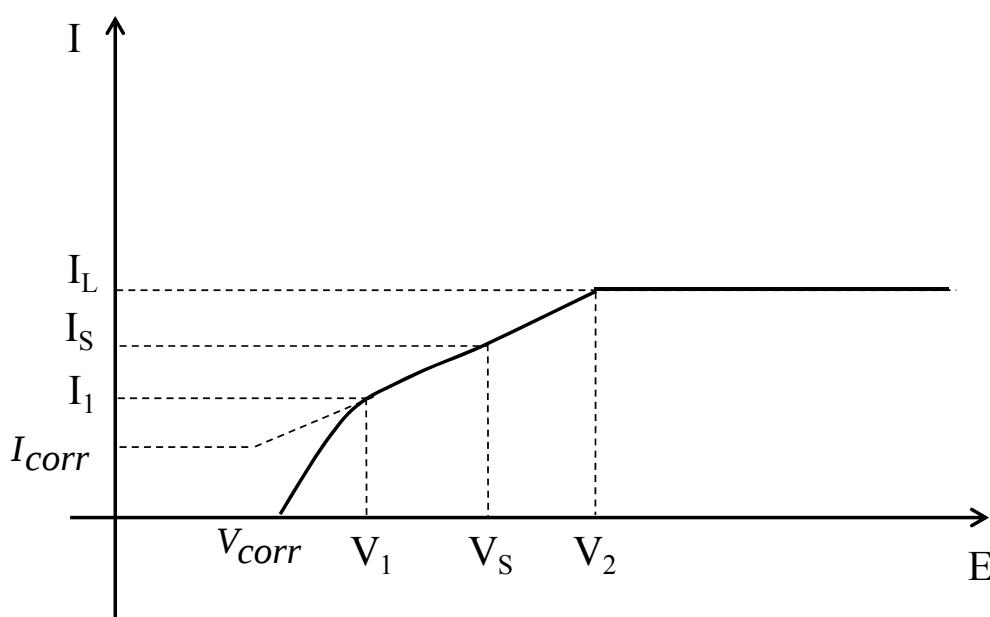


Figura 2 – curva de polarização estacionária

Intencionalmente mostramos uma curva onde a partir de certo potencial temos uma reta entre V_1 e V_2 . É comum extrapolar esta reta para o potencial de corrosão e determinar a corrente de corrosão. Já discutimos no trabalho anterior que somente hipóteses bem restritivas podem assegurar a validade desta extrapolação (2-3). Na realidade, infelizmente, o fato de se obter uma reta entre V_1 e V_2 não assegura que estamos diante de um sistema simples. O que se sabe é exatamente o inverso, se estivermos na presença de um sistema simples teremos uma reta e não o contrário. Todos os conceitos cinéticos são desta forma, do tipo “se então”. Somente a termodinâmica é que lida com conceitos “se somente se”. Esta particularidade é que impõe a necessidade de se complementar o estudo do sistema da figura 2 com métodos

não estacionários. Tais métodos, entre outros, podemos citar a voltametria (cíclica ou não) e a impedância.

Somente os métodos não estacionários irão “abrir” este sistema, mostrando a complexidade dos mesmos ou não. No método estacionário, por exemplo, entre $V_1 - V_2$, somente a etapa mais lenta será medida. Outra hipótese é que estejamos medindo somente a etapa mais rápida, caso haja várias etapas em paralelo. Tomemos o exemplo da figura 3.

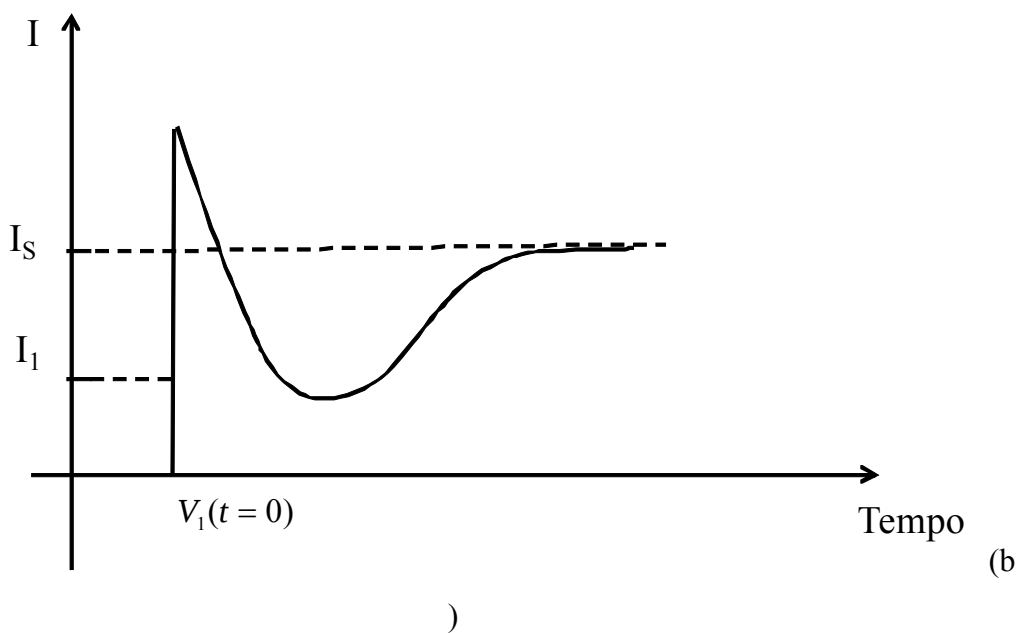
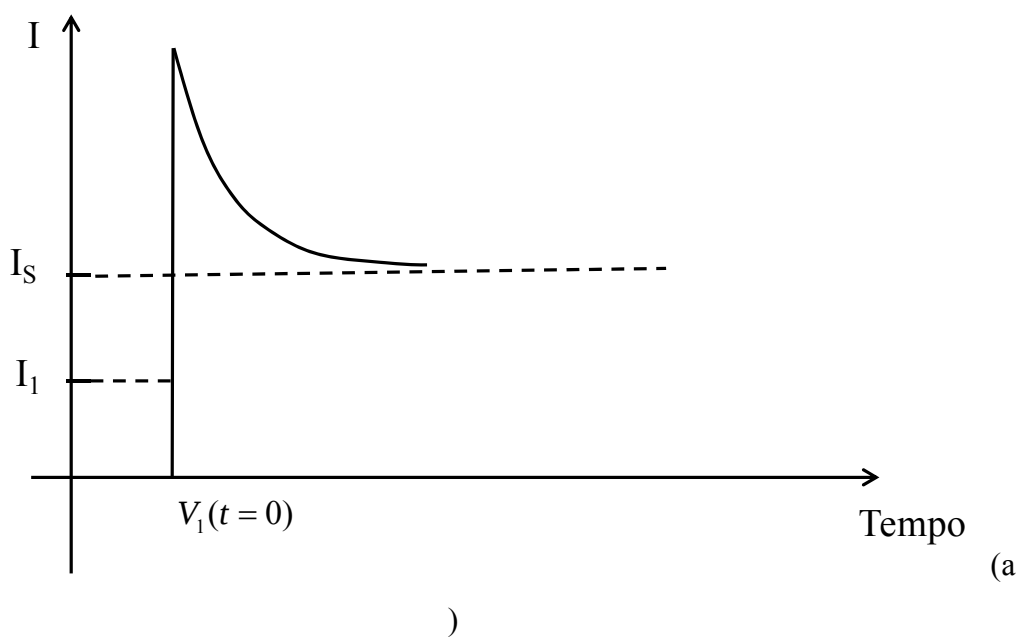


Figura 3 - Resposta transiente de um sistema de corrosão

Suponhamos que desloquemos o potencial do sistema de V_1 para V_S , cuja corrente estacionária a ele associada seja I_S . Com o método estacionário medimos unicamente I_S . Com o método acima de registro da corrente tempo, após imposição do degrau de potencial de $V_S - V_1$, vemos na figura (a) e (b) que o sistema, por exemplo, pode atingir I_S com variações de corrente – tempo totalmente distintas.

Na realidade para uma abordagem estacionária, os dois sistemas da figura 3 são idênticos. Do ponto de vista físico, estes sistemas possuem no mínimo dois processos eletroquímicos que são distintos em (a) e (b). No caso (b) temos um processo capacitivo e outro indutivo e no caso (a) dois capacitivos. Estes processos podem estar associados, por exemplo, a adsorção-desorção de espécies que participam do mecanismo anódico o que torna o mecanismo extremamente complexo. Por mera coincidência o processo estacionário entre V_1 e V_2 é uma reta, mas isto não implica que o processo seja simples envolvendo uma única etapa reacional.

Voltemos nossa atenção para curva da figura 2. Nela vemos que para potenciais maiores do que V_2 a corrente é constante, I_L . Nestas condições não é mais possível aumentar o valor da corrente aumentando o potencial. Diz-se que o sistema atingiu sua corrente limite e somente a hidrodinâmica pode alterar este valor de corrente. Para estudos deste tipo de sistema é comum utilizar o chamado eletrodo rotatório e fazer variar a velocidade de rotação do sistema, obtendo-se assim a chamada reta de LEVICH (4), exemplificada na figura 4. Nesta reta, para cada valor da velocidade de rotação do eletrodo teremos, na região onde $V > V_2$, um único valor estacionário de corrente.

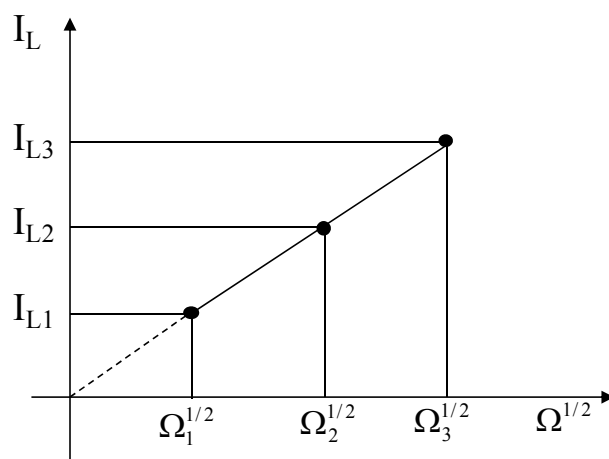


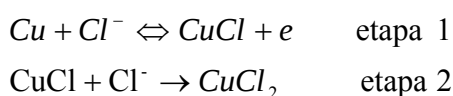
Figura 4 - Reta de LEVICH

A lei LEVICH pode ser deduzida supondo um único gradiente de concentração de uma única espécie ativa, sob controle de transporte hidrodinâmico de convecção forçada (4). Neste caso:

$$I_L = 0.620zFAD^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} C \Omega^{1/2} \quad [1]$$

O coeficiente angular da reta permite medir o coeficiente de difusão da espécie que está controlando o processo. Aqui, uma vez mais, há que se ter muito cuidado para não se cometer erros graves. Novamente estamos diante de um sistema tipo “se então”. Isto é, se as hipóteses necessárias para se chegar à equação (1) forem respeitadas, teremos uma reta experimental como da figura 4. Entretanto, o fato de acharmos experimentalmente uma reta como de figura 4, não nos autoriza a obter o coeficiente de difusão via equação 1 e postularmos que estamos diante de um processo de transporte de massa simples.

Vejamos um exemplo. O mecanismo de dissolução do cobre em meio de cloreto em pH ácido é conhecido e pode ser resumido como:



Na condição do transporte de massa, controlando o processo, forma-se um filme de CuCl na superfície do eletrodo e a etapa 1 ocorre na interface cobre-filme e a etapa 2 na interface filme-solução. A figura 5 exemplifica este mecanismo.

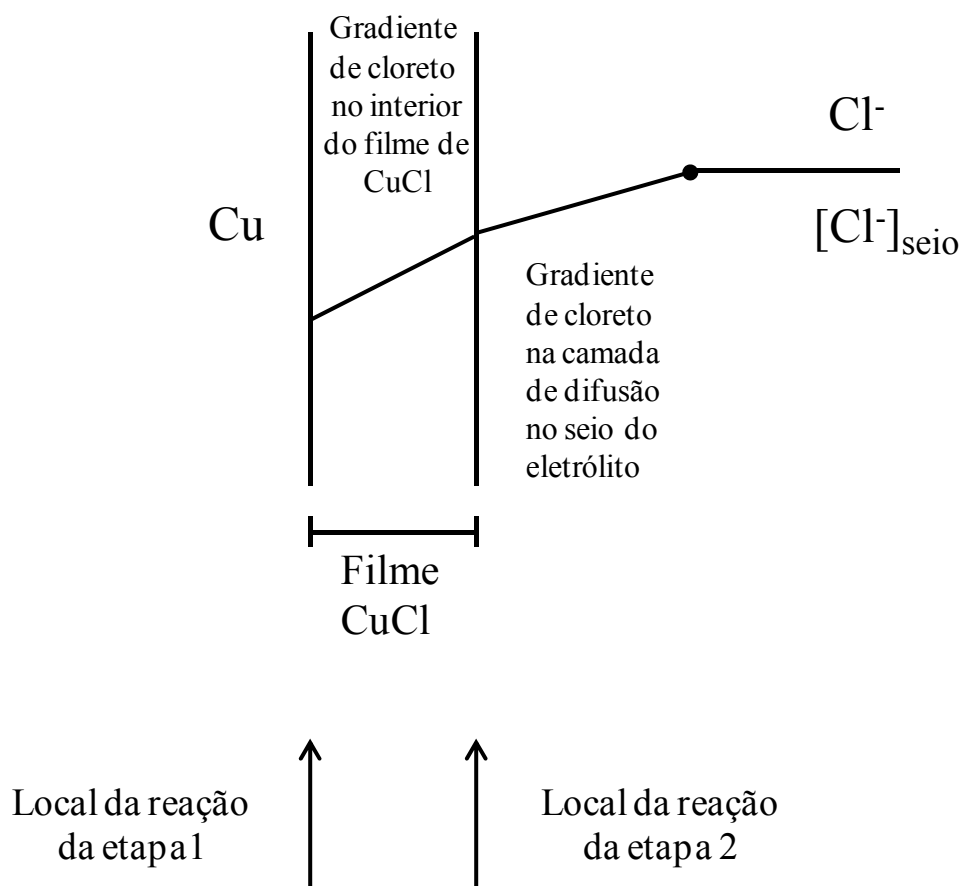


Figura 5- Mecanismo de dissolução do cobre em meios de cloretos

Como mostra a figura, dois gradientes de cloretos existem. Um no interior do filme de CuCl e outro na solução. Portanto, existem dois coeficientes de difusão. Para este sistema experimentalmente é obtida uma reta como da figura 4 que passa pela origem. Há que se assumir que a espessura do filme de CuCl varia da mesma forma que a espessura da camada de difusão na solução, isto é, com $\Omega^{1/2}$. Neste caso, ao se variar a velocidade de rotação do eletrodo, a corrente estacionária seguirá uma lei linear tipo $I_L = A \Omega^{1/2}$. Entretanto, a expressão de **A** não será aquela calculada pela equação de LEVICH, pois o presente sistema é mais complexo. Em “**A**” teremos dois coeficientes

de difusão e não um único como em LEVICH. Ao complementarmos o estudo com uma técnica não estacionária, perturbando a velocidade de rotação e registrando a variação da corrente com o tempo, iremos notar duas constantes de tempo: uma devido à relaxação do transporte no interior do filme e outro na solução. A utilização de métodos não estacionários é a única forma de esclarecer o mecanismo em questão e assim propor fisicamente a figura 5.

Conclusão

Neste artigo foi colocado em evidência a necessidade do uso de técnicas não estacionárias para completar o estudo inicial realizado com técnicas estacionárias.

Referências

- 1- Anais do Congresso Brasileiro de Corrosão 1981, pag 01.
- 2- Anais do Congresso Brasileiro de Corrosão 1981, pag 08
- 3- *Corrosion Science*, Volume 47, Issue 12, December 2005, Pages 2974-2986
D.S. Carvalho, C.J.B. Joia, O.R. Mattos
- 4- Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner (2000-12-18). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 ed.). Wiley. p. 339