

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).

Interpretação de curvas de polarização

Zehbour Panossian¹, Célia Aparecida Lino dos Santos², Juliana Lopes Cardoso³; André Luiz Nunis da Silva⁴, Rafael Augusto Camargo⁵

Abstract

The experimental polarization curves, both qualitatively and quantitatively, are typically interpreted considering that these are under activation polarization and, in the case of reduction reaction of oxygen, under concentration polarization. However, the experimental polarization curves are nearly always subjected to other forms of polarization such as resistance polarization (ohmic drop) or other phenomena such as blocking of the working electrode surface with gas bubbles or with polar organic molecules or even with corrosion products. Moreover, there are changes of the electrolyte characteristics as a result of reactions that occur during the polarization as well as changes of the conditions adopted for carrying out the scan. All of the above mentioned points determine significant changes in the polarization curves. For this reason, the interpretation of polarizations curves must take into account all possible variables which must be interpreted together with observations of the test cell, the surface of the working electrodes and, whenever possible, with the knowledge of the system behavior. This paper presents and discusses some experimental polarization curves pointing out and analyzing the detected deviations.

Keywords: electrochemical kinetic, polarization curve, ohmic drop compensation.

Resumo

A interpretação das curvas de polarização, tanto qualitativa como quantitativamente, normalmente é feita considerando que estas são governadas por polarização de ativação e, no caso da reação de redução do oxigênio, por polarização de concentração. No entanto, as curvas de polarização experimentais estão quase sempre sujeitas a outras formas de polarização, tais como a queda ôhmica, ou a outros fenômenos como bloqueio da superfície do eletrodo de trabalho com bolhas de gás ou com moléculas polares orgânicas ou mesmo com produtos de corrosão. Além disto, mudanças das características do meio,

¹ Doutora em Ciências, Diretora de Inovação do IPT (e-mail: zep@ipt.br) e Professora convidada do Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da USP

² Doutora em Ciências, Pesquisadora do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT (clsantos@ipt.br)

³ Doutora em Ciências, Pesquisadora do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT (jcardoso@ipt.br)

⁴ Mestre em Ciências, Pesquisador do Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT (alnunis@ipt.br)

⁵ Técnico em Metalurgia, Técnico do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT (rafaelc@ipt.br)

decorrente das reações que ocorrem durante a polarização, e as condições adotadas para a realização da varredura determinam alterações significativas nas curvas de polarização. Por esta razão, a interpretação das curvas deve levar em conta todas as variáveis possíveis, devendo ser interpretada juntamente com observações da célula de ensaio, da superfície do corpo de prova e, quando possível, com o conhecimento do comportamento do sistema. Este trabalho apresenta e discute algumas curvas de polarização experimentais, apontando e analisando os desvios detectados.

Palavras-chave: cinética eletroquímica, curva de polarização, compensação da queda ôhmica

1. Introdução

É muito comum a utilização das curvas de polarização experimentais para a determinação das taxas de corrosão de sistemas metal/eletrólito. Muitos equipamentos comerciais trazem *softwares* específicos que determinam os valores das constantes de Tafel diretamente das curvas de polarização experimentais, usando trechos da curva para altos valores de potenciais. Esses também determinam o valor da resistência de polarização obtida do trecho linear das curvas experimentais. Utilizando esses três parâmetros, esses equipamentos estimam os valores das taxas de corrosão dos sistemas estudados. Este procedimento tem por base as equações de Butler-Volmer que representam os sistemas eletroquímicos em equilíbrio governados por polarização por ativação. No caso específico da reação de redução do oxigênio, este procedimento leva em consideração a polarização por concentração. Alguns equipamentos, ainda, consideram a influência da queda ôhmica e trazem um recurso que a compensa.

São muitos os trabalhos publicados, em que são apresentadas tabelas apenas com os valores das constantes de Tafel, da resistência de polarização e das taxas de corrosão, sem apresentar as curvas a partir das quais tais parâmetros foram obtidos. Essa prática pode levar a erros significativos e permitir tirar conclusões imprecisas. Especialmente para estudantes, esta prática é altamente prejudicial para a formação de futuros pesquisadores.

Este trabalho apresenta e discute algumas curvas de polarização experimentais, apontando e analisando os desvios detectados.

2. Modelo de curvas de polarização experimentais

Antes de apresentar exemplos práticos, é importante verificar qual seria o aspecto das curvas de polarização de reações governadas por polarização de ativação e de concentração. Segundo Pearson e Brook (1991), é possível produzir modelos de curvas de polarização experimentais, para uma ampla faixa de potencial aplicado, de um determinado sistema metal/meio a partir de curvas de polarização das reações individuais que ocorrem sobre um eletrodo.

Os referidos modelos de curvas de polarização são obtidos com os pares de pontos ($\log(|I|)$, E) sendo que, para cada potencial de eletrodo aplicado (E), a corrente total (I) é

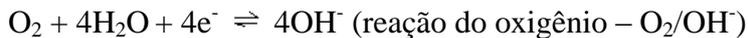
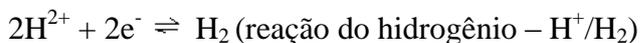
obtida somando-se as correntes anódicas (positivas) e as correntes catódicas (negativas) de cada uma das reações de eletrodo que ocorrem na interface do sistema considerado.

Para isto, é necessário primeiramente identificar as reações que ocorrem na interface de um sistema metal/meio e, para cada uma das reações identificadas, é necessário conhecer a corrente de troca, as constantes de Tafel anódica e catódica e o potencial de equilíbrio. No caso de polarização por concentração, é necessário conhecer a ordem de grandeza da corrente limite. Finalmente, no caso de ocorrência de passivação é necessário conhecer a ordem de grandeza da corrente de passivação.

Para sistemas comuns como Fe/H₂O, Zn/H₂O e Ni/H₂O muitos destes dados são encontrados na literatura (POURBAIX, 1966; WEST, 1970; SHREIR, 1977; WOLYNEC; ESCALANTE, 1981; BIRD; PEARSON; BROOK, 1988; PEARSON; BROOK, 1991; OHBA, 1997, 2003; WOLYNEC, 2003).

Para este trabalho, foi selecionado o sistema⁶ aço-carbono mergulhado numa solução quase neutra (pH=6,6) de 0,05 mol/L de NaCl. Este sistema representa o sistema Fe/H₂O, pois, na faixa de potencial adotado para o levantamento das curvas de polarização experimentais, nem o cátion sódio e nem o ânion cloreto participam das reações do eletrodo.

As possíveis reações que ocorrem através da interface Fe/H₂O do sistema considerado, representadas em seu estado de equilíbrio, são:



Considerando que as duas primeiras reações, quando desviadas do equilíbrio, são governadas por polarização por ativação no sistema considerado, as curvas de polarização individuais podem ser representadas pela equação de Butler-Volmer, a saber:

Para a reação Fe²⁺/Fe:

$$I_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = I_{o(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} \left\{ \exp\left(\frac{2,303(E - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}})}{ba_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}}\right) - \exp\left(-\frac{2,303(E - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}})}{bc_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}}\right) \right\}$$

onde:

⁶ Este sistema foi selecionado por ser o sistema adotado em um projeto desenvolvido no Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT e para o qual se dispunha de uma série de curvas de polarização experimentais.

$I_{Fe^{2+}/Fe}$ - corrente resultante da reação Fe^{2+}/Fe (corrente anódica – corrente catódica)

$I_{o(Fe^{2+}/Fe)}$ - corrente de troca da reação Fe^{2+}/Fe nas condições do sistema estudado

E - potencial aplicado

$E_{Fe^{2+}/Fe}$ - potencial de equilíbrio da reação Fe^{2+}/Fe nas condições do sistema estudado

$(E - E_{Fe^{2+}/Fe})$ - sobretensão

$ba_{Fe^{2+}/Fe}$ - constante de Tafel anódica da reação Fe^{2+}/Fe

$bc_{Fe^{2+}/Fe}$ - constante de Tafel catódica da reação Fe^{2+}/Fe

Para a reação H^+/H_2 :

$$I_{H^+/H_2} = I_{o(H^+/H_2)} \left\{ \exp\left(\frac{2,303(E - E_{H^+/H_2})}{ba_{H^+/H_2}}\right) - \exp\left(-\frac{2,303(E - E_{H^+/H_2})}{bc_{H^+/H_2}}\right) \right\}$$

onde:

I_{H^+/H_2} - corrente resultante da reação H^+/H_2 (corrente anódica – corrente catódica)

$I_{o(H^+/H_2)}$ - corrente de troca da reação H^+/H_2 sobre o ferro nas condições do sistema estudado

E - potencial aplicado

E_{H^+/H_2} - potencial de equilíbrio da reação H^+/H_2 nas condições do sistema estudado

$(E - E_{H^+/H_2})$ - sobretensão

ba_{H^+/H_2} - constante de Tafel anódica da reação H^+/H_2

bc_{H^+/H_2} - constante de Tafel catódica da reação da reação Fe^{2+}/Fe

É conveniente mencionar que, no sistema considerado, a reação Fe^{2+}/Fe ocorre predominantemente no sentido da oxidação, uma vez que, na solução de NaCl, a concentração de íons de ferro é extremamente baixa, podendo ser considerada da ordem de 10^{-6} mol/L (POURBAIX, 1966). Por outro lado, a reação H^+/H_2 ocorre predominantemente no sentido da redução, pois, no sistema considerado, seja aerado em contato direto com o ar atmosférico, seja desareado com borbulhamento de gás nitrogênio, a quantidade de gás hidrogênio é desprezível.

A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam os valores da densidade de corrente de troca, do potencial de equilíbrio e das constantes de Tafel das reações Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2 obtidas na literatura e corrigidas para o sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ considerado: aço-carbono em solução de 0,05 mol/L de NaCl de pH=6,6.

A previsão de uma curva de polarização de cada uma das reações (Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2) pode ser obtida atribuindo-se valores para o potencial aplicado (E) dentro da faixa de polarização desejada e, para cada valor de E , calculando-se a corrente de cada uma das reações que ocorrem no sistema. A corrente resultante será a soma algébrica das correntes individuais. Estas operações podem ser facilmente realizadas utilizando a ferramenta Excel. A título de exemplo, a Tabela 3 mostra alguns valores para a reação Fe^{2+}/Fe sobre um eletrodo de trabalho de 1 cm^2 .

Tabela 1 - Parâmetros eletroquímicos para reação Fe^{2+}/Fe sobre eletrodo de trabalho de aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L contendo 10^{-6} mol/L de íons de Fe^{2+}

Parâmetro	Valor	Referência
Potencial de equilíbrio da reação Fe^{2+}/Fe	-0,617 (V, EH) ou -0,859 (V, ECS)	Calculado através da equação de Nernst
Constante de Tafel anódica	0,059 V/década	Supondo $\alpha=0,5$ e $z=2$
Constante de Tafel catódica	-0,059 V/década	Supondo $\alpha=0,5$ e $z=2$
i_0 da reação Fe^{2+}/Fe	10^{-8} A/cm^2 para $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$	BIRD, PEARSON, BROOK (1988)
Equação de Butler-Volmer	$i_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 10^{-8} \left\{ \exp\left(\frac{2,303(E+0,859)}{0,059}\right) - \exp\left(-\frac{2,303(E+0,859)}{0,059}\right) \right\}$	

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos para reação H^+/H_2 sobre eletrodo de trabalho de aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L com pH=6,6

Parâmetro	Valor	Referência
Potencial de equilíbrio da reação H^+/H_2	-0,389 (V, EH) ou -0,632 (V, ECS)	Calculado através da equação de Nernst
Constante de Tafel anódica	0,118 V/década	Supondo $\alpha=0,5$ e $z=1$
Constante de Tafel catódica	-0,118 V/década	Supondo $\alpha=0,5$ e $z=1$
i_0 da reação H^+/H_2 sobre Fe	10^{-6} A/cm^2	BIRD, PEARSON, BROOK (1988); OHBA (2003)
Equação de Butler-Volmer	$i_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 10^{-6} \left\{ \exp\left(\frac{2,303(E+0,632)}{0,118}\right) - \exp\left(-\frac{2,303(E+0,632)}{0,118}\right) \right\}$	

Tabela 3 – Alguns valores da corrente da reação Fe^{2+}/Fe calculados usando a equação de Butler-Volmer da Tabela 1 para diferentes valores de potencial aplicado (área do eletrodo de trabalho = 1 cm^2)

Potencial aplicado (V, ECS)	$I_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ (A)	$ (I_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}) $	$\text{Log}((I_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}))$
-0,20	$1,48 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-2}$	3,17
-0,81	$6,62 \times 10^{-8}$	$6,62 \times 10^{-8}$	-7,18
-0,86	$-7,81 \times 10^{-10}$	$7,81 \times 10^{-10}$	-9,11

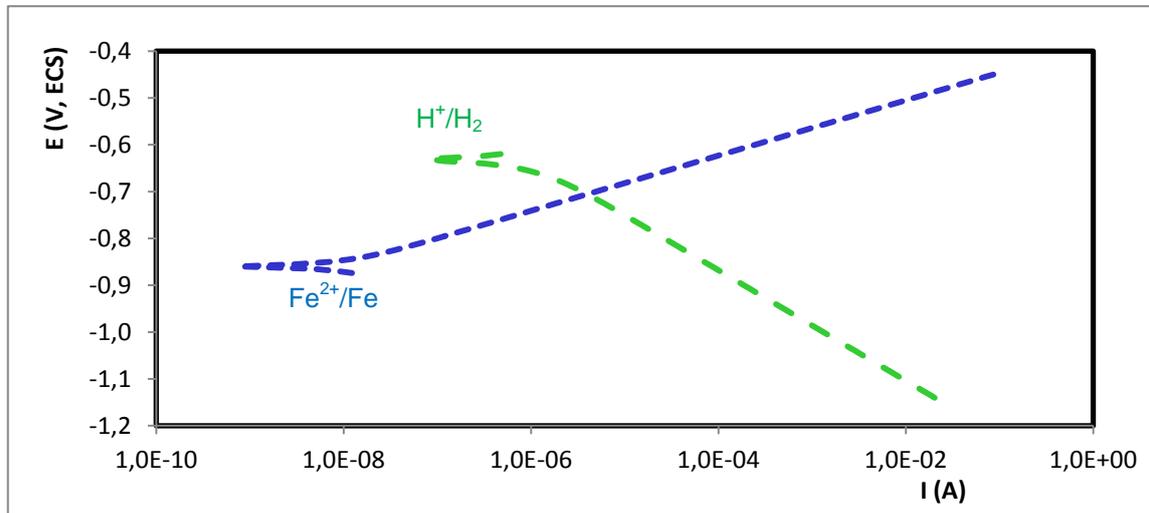
Com os pares de pontos ($\log(| (I_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}) |)$, E) e ($\log(| (I_{\text{H}^+/\text{H}_2}) |)$, E) constroem-se as curvas de polarização individuais das reações Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2 , respectivamente, as quais estão mostradas na Figura 1a.

O modelo da curva de polarização do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ será obtida a partir dos pares de pontos $\log(| (I) |)$, E , onde I é obtida somando algebricamente os valores das correntes $I_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ e $I_{\text{H}^+/\text{H}_2}$. Na Figura 1b, a curva soma é mostrada em vermelho. Pode-se verificar que a curva anódica do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ coincide praticamente com a curva anódica da reação Fe^{2+}/Fe e a curva catódica é a curva da reação de redução de hidrogênio. A curva total (vermelha) será então o modelo para a curva de polarização experimental do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ se e somente se as reações Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2 forem governadas por polarização de ativação. Neste caso, as constantes de Tafel anódica e catódica serão, respectivamente, os coeficientes angulares da curva anódica do ferro e da curva catódica do hidrogênio, como é ilustrado na Figura 1b. A corrente de corrosão (I_{corr}) é obtida pela interseção das retas de Tafel (Figura 1b).

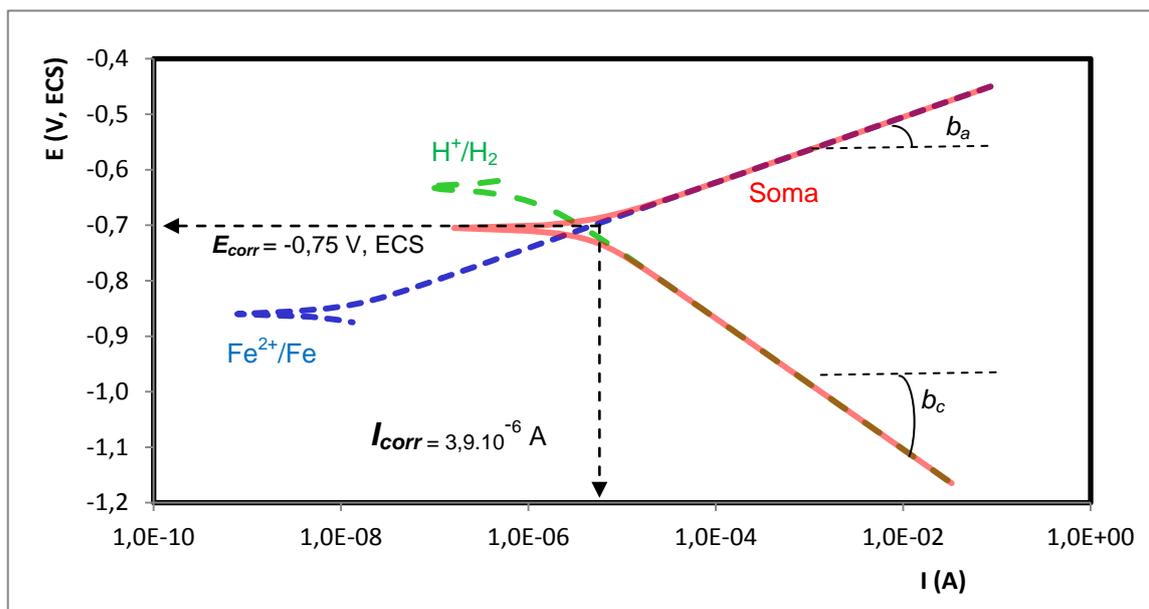
Se o sistema considerado (aço-carbono imerso em solução de NaCl) estiver em contato com a atmosfera, a reação O_2/OH^- deve ser considerada. Esta reação ocorre no sentido da redução, visto que o potencial de circuito aberto (pca) do sistema em estudo sempre irá assumir um valor abaixo do seu potencial de equilíbrio. Na grande maioria dos casos em que esta reação participa de um processo eletroquímico, ela sofre polarização por concentração. Nessa condição, a redução do oxigênio passa a ter correntes invariantes com o potencial, ou seja, uma corrente catódica limite (I_L). Considerando as condições de uma solução exposta diretamente a atmosfera sem agitação forçada, Pearson e Brook (1991) apresentam o valor da densidade de corrente limite como sendo de $-3,5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Neste caso, a curva de polarização $\log(| (I) |) \times E$ obtida sobre um eletrodo de trabalho de 1 cm^2 de área pode ser representada com uma reta paralela aos eixos dos potenciais cruzando o eixo da corrente em $\log(| -3,5 \cdot 10^{-5} |)$.

Para obter a curva de polarização do sistema aerado, deve-se obter a somatória das curvas de polarização das três reações quais sejam: Fe^{2+}/Fe , H^+/H_2 e O_2/OH^- . Em outras palavras, a curva será obtida com os pares de pontos $\log(| (I) |)$, E , onde I é a soma algébrica dos valores da corrente $I_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$, $I_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ e I_L . A Figura 2 ilustra a curva individual de cada reação juntamente com a curva soma para um eletrodo de trabalho de 1 cm^2 . A curva de polarização experimental do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ aerado seria muito semelhante à curva soma modelo obtida, se e somente se as reações Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2 estiverem governadas por

polarização por ativação e a reação O_2/OH^- estiver governada por polarização por concentração.

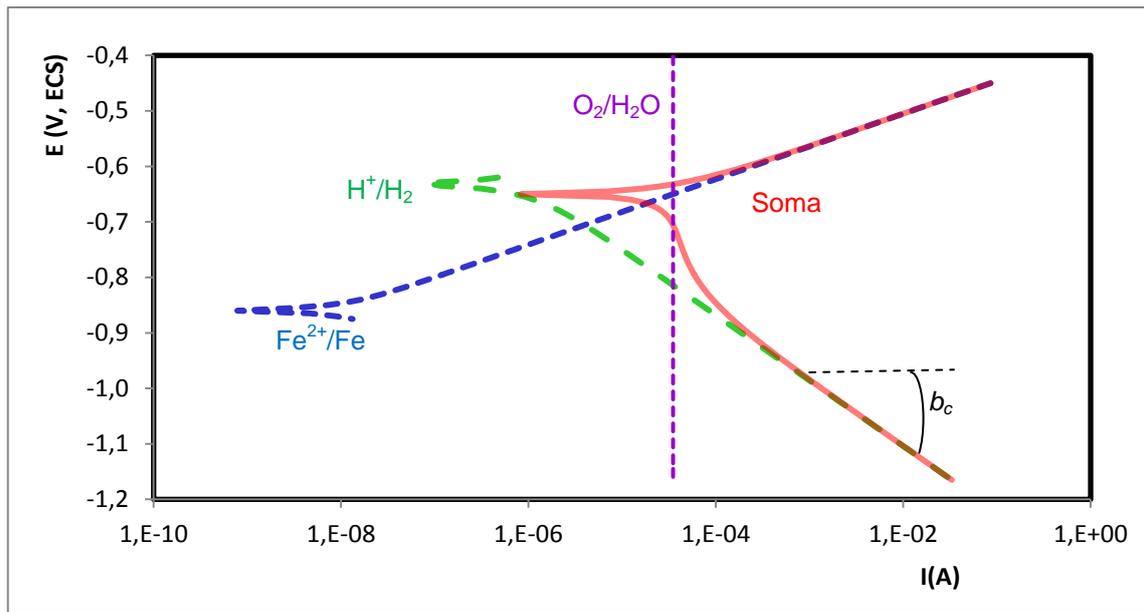


(a)

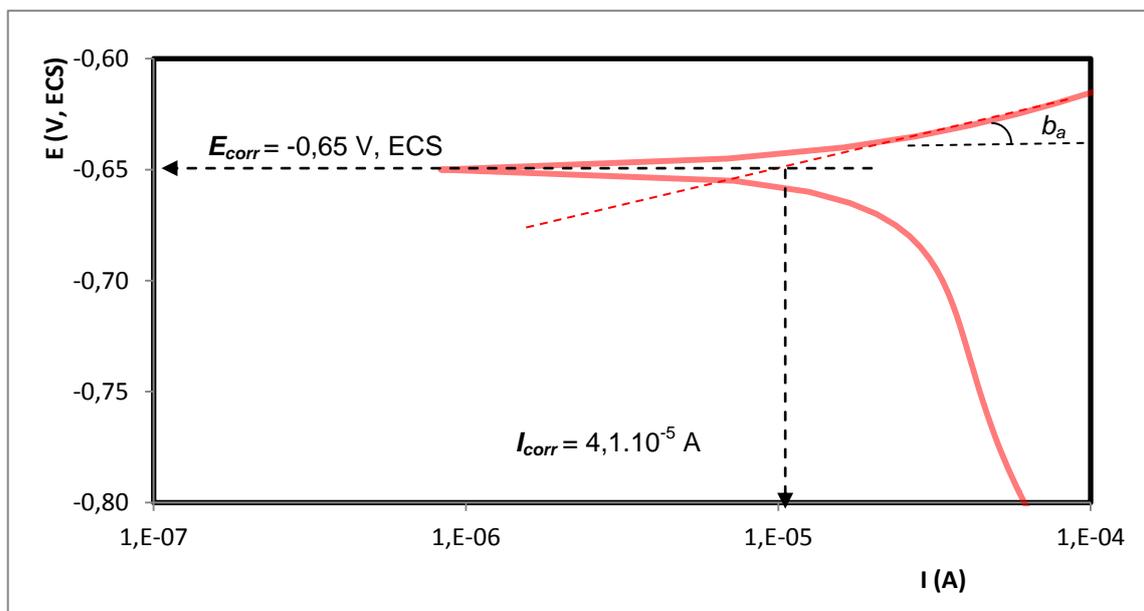


(b)

Figura 1 – Curvas de polarização anódica da reação Fe^{2+}/Fe e catódica da reação H^+/H_2 teóricas do sistema Fe/H_2O na condição des aerada de $pH=6,6$, sobre um eletrodo de trabalho de 1 cm^2 de área (a). A curva experimental terá o aspecto da curva soma modelo, em vermelho (b) se e somente se as reações Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2 estiverem sob polarização por ativação. Nestas condições, a corrente de corrosão será dada pela intersecção das retas de Tafel.



(a)



(b)

Figura 2 – Curvas de polarização anódica da reação Fe^{2+}/Fe e catódicas das reações H^+/H_2 e $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ na condição aerado de $\text{pH}=6,6$ sobre um eletrodo de trabalho de 1 cm^2 de área (a). A curva experimental terá o aspecto da curva soma (em vermelho) se e somente se as reações Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2 estiverem sob polarização por ativação e a reação $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ estiver sob polarização de concentração (b).

É importante verificar que, no caso da Figura 2, a curva anódica do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ coincide praticamente com a curva anódica da reação Fe^{2+}/Fe . Porém a curva catódica nas vizinhanças do potencial de corrosão tem a influência das duas reações catódicas e não representa nenhuma delas individualmente. Assim sendo, a constante de Tafel anódica pode ser obtida da curva da reação Fe^{2+}/Fe , mas não se pode traçar nenhuma reta no ramo catódico, logo após o potencial de corrosão. Nestas condições, a corrente de corrosão (I_{corr})

será dada pela intersecção da reta de Tafel anódica com o reta $E = E_{corr}$ como pode ser observada na curva ampliada mostrada na Figura 2b.

Pelo ramo catódico, pode-se determinar a constante de Tafel catódica da reação H^+/H_2 já afastada do potencial de corrosão (Figura 1a). Esta reta **não** pode ser usada para determinar a corrente de corrosão, pois a reação catódica do oxigênio é a reação catódica predominante nas vizinhas do potencial de corrosão.

Se no sistema aerado, o aço passivar-se, a curva de polarização da reação Fe^{2+}/Fe não terá a forma mostrada na Figura 1 e na Figura 2, porém apresentará transição ativo/passivo e, num meio cloretado, sofrerá corrosão por pite. Nestas condições, e considerando um valor para a densidade de corrente de passivação do aço como sendo $10^{-6} A/cm^2$, a curva de polarização experimental de um eletrodo de trabalho de $1 cm^2$ de área apresentará o aspecto da curva soma modelo (vermelha) mostrada na Figura 3.

Observando a Figura 3, pode-se verificar que as inclinações das retas nas imediações do potencial de circuito aberto não representam as retas de Tafel: no ramo anódico tem-se uma reta decorrente do disparo da corrente devido à formação de pites e no ramo catódico a reação catódica predominante é a de redução de oxigênio que está sob controle de difusão (polarização por concentração). Nestas condições, a corrente de corrosão será dada pela intersecção da reta $E = E_{corr}$ com a reta do I_L do oxigênio.

É importante citar, que a semelhança da Figura 2, no ramo catódico, pode-se determinar a constante de Tafel catódica da reação H^+/H_2 já afastada do potencial de corrosão (Figura 3).

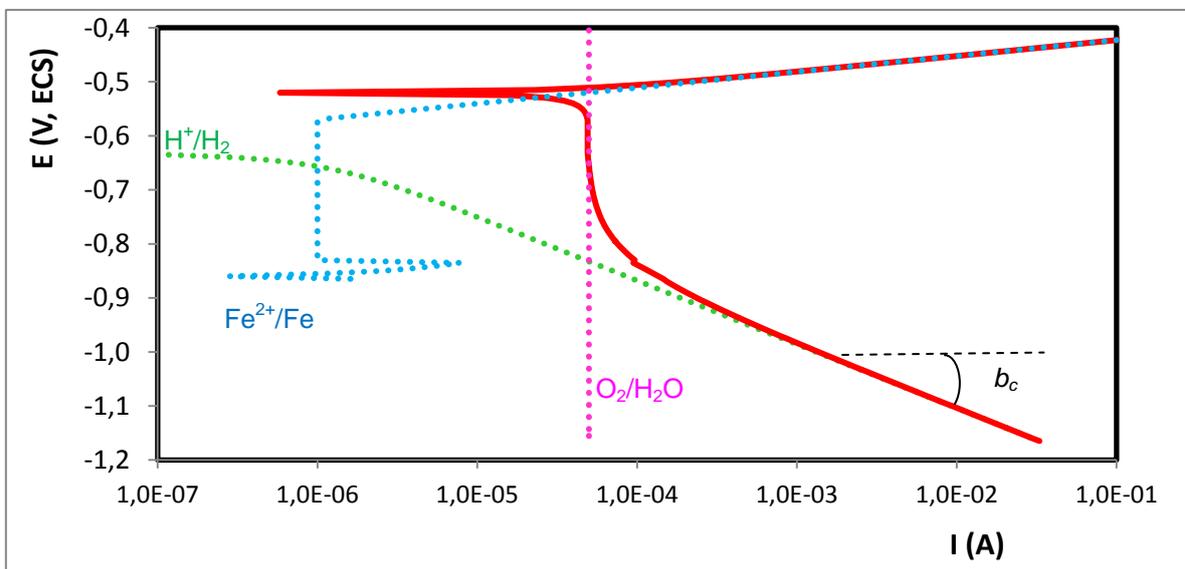


Figura 3 – Curvas de polarização anódica da reação Fe^{2+}/Fe e catódicas das reações H^+/H_2 e O_2/H_2O , do sistema Fe/H_2O aerado de $pH=6,6$ numa condição em que o aço se passiva e sofre corrosão por pite (eletrodo de trabalho de $1 cm^2$ de área). A curva experimental terá o aspecto da curva soma modelo (em vermelho) se e somente se a reação H^+/H_2 estiver sob polarização por ativação, a reação O_2/H_2O estiver sob polarização de concentração e o ferro sofrer passivação e para potenciais mais elevados apresentar corrosão por pite.

Pela discussão apresentada, pode-se verificar que o uso das curvas de polarização para a determinação das constantes de Tafel e da corrente de corrosão deve ser feita com muito critério. Cita-se que as curvas modelo apresentadas consideraram que a solução não sofria alterações na sua composição e nem de pH. Na prática, isto não ocorre: durante o levantamento das curvas de polarização experimentais, mudanças podem ocorrer as quais afetam profundamente os resultados obtidos.

Por exemplo, a concentração de íons de ferro junto à interface aumenta durante a polarização anódica, o que pode mudar os valores dos parâmetros eletroquímicos usados para a construção das curvas teóricas. Os próprios valores dos parâmetros eletroquímicos localizados na literatura e usados para a construção das curvas teóricas podem estar com erros significativos. Além disto, a hidrólise dos íons metálicos ($\text{Me}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$) pode diminuir significativamente o pH da solução junto a interface e ainda pode ocorrer oxidação dos íons metálicos formados tanto devido à variação do potencial da interface como devido à presença do oxigênio dissolvido quando se adota a condição aerada (oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , por exemplo).

Por outro lado, durante a polarização catódica, ocorre um aumento considerável do pH da solução junto à interface o que também afeta as curvas de polarização.

Mesmo durante a etapa inicial do levantamento das curvas de polarização em que se registra o potencial de circuito aberto em função do tempo, objetivando iniciar a varredura após a estabilização deste potencial, alterações profundas podem ocorrer na interface metal/eletrolito as quais podem afetar significativamente as curvas de polarização.

É importante mencionar que alguns pesquisadores costumam levantar curvas de polarização iniciando a varredura do potencial de circuito aberto, fazendo a varredura catódica e depois a anódica. Outros iniciam a varredura no ramo catódico em direção ao anódico ou aplicam um potencial catódico por um curto intervalo de tempo, com o objetivo de reduzir eventuais óxidos presentes na superfície do metal, para depois iniciar as varreduras pretendidas. Cada um destes procedimentos pode levar a obtenção de curvas de polarização diferentes.

Por fim, deve-se considerar ainda a queda ôhmica que ocorre entre a ponta do eletrodo de referência e a superfície do eletrodo de trabalho: mesmo em meios de baixa resistividade, a queda ôhmica pode ser significativa, pois durante a varredura tanto anódica como a catódica, os valores de corrente para altas sobretensões são elevados, o que aumenta o valor da queda ôhmica (corrente x resistência).

Todos os eventos mencionados podem causar distorções nas curvas de polarizações experimentais e, conseqüentemente, podem levar a obtenção de valores de constantes de Tafel e de densidades de corrente de corrosão imprecisas. Sendo assim, a interpretação das curvas de polarização deve levar em consideração a ocorrência de todos estes eventos, no mínimo, de maneira qualitativa.

Nos itens que se seguem, algumas curvas experimentais são apresentadas e discutidas levando em consideração alguns dos pontos apontados nesta discussão.

3. Curvas de polarização experimentais

3.1 Metodologia

Para o levantamento das curvas de polarização foram utilizados, como eletrodo de trabalho, corpos de prova de aço-carbono ASTM 1008 de seção quadrada e área de $1,0 \text{ cm}^2$, embutidos em baquelita para retenção de borda. Antes dos ensaios, estes eletrodos foram submetidos ao lixamento com lixas d'água até grana 1200 e depois polidos com suspensão de óxido de alumínio de $1,0 \text{ }\mu\text{m}$. Em seguida, a superfície dos mesmos foi examinada com o auxílio de um microscópio confocal de luz branca Zeiss, para confirmar se não havia defeitos superficiais, tais como pites, que pudessem interferir nos resultados obtidos. Antes da imersão na solução de ensaio, os eletrodos de trabalho foram limpos com acetona e etanol P.A.

Para o levantamento das curvas de polarização, utilizou-se um contraeletrodo de grafita de 16 cm^2 de área e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Foi utilizado o potenciostato Solartron modelo 1287. A velocidade de varredura adotada foi de $0,1667 \text{ mV/s}$.

Em alguns ensaios, o pH junto a interface metal/eletrólito foi medido. Para isto, posicionou-se um microeletrodo de pH nas proximidades do eletrodo de trabalho. As medidas foram realizadas com o pHmetro Mettler-Toledo modelo S20.

Após a polarização, a superfície dos eletrodos de trabalho foi novamente examinada com o auxílio do microscópio confocal e, em alguns casos, com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, FEI FEG Quanta 400. Nestes últimos, análises por dispersão de energia de raios X (EDS) também foram efetuadas.

Como eletrólito, foi utilizada uma solução de NaCl $0,05 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=6,6$ acondicionada em uma célula eletroquímica de três eletrodos e capacidade para $1,0 \text{ L}$ de solução.

Nos ensaios em condição desaerada, nitrogênio de pureza $99,99 \%$ foi borbulhado na solução de ensaio por 40 min . Após este período, o borbulhador foi retirado da solução e posicionado logo acima dessa e assim mantido durante todo o período de ensaio. Logo após a retirada do borbulhador, o corpo de prova foi imerso na solução de ensaio.

Em seguida é descrito, brevemente, o método aplicado para compensar a queda ôhmica das curvas experimentais.

Reescrevendo a equação de Butler-Volmer para uma reação genérica $A + ne^- \rightleftharpoons B$, tem-se:

$$I_{A/B} = I_{o_{A/B}} \left(e^{\frac{2,303(\Delta E)}{b_a}} - e^{-\frac{2,303(\Delta E)}{b_c}} \right) \quad (1)$$

Onde: $\Delta E = E - E_{A/B}$ = sobretensão

Ao se observar a relação acima, nota-se que para valores de sobretensão muito maiores que zero ($\Delta E \gg 0$), o termo $e^{\frac{-2,303\Delta E}{b_c}}$ é pequeno e é desprezado. Da mesma forma que para valores de sobretensão muito menores que zero ($\Delta E \ll 0$), o termo $e^{\frac{2,303\Delta E}{b_a}}$ é pequeno e também é desprezado.

Assim sendo, para sobretensões elevadas⁷, a equação de Butler-Volmer pode ser simplificada. No caso de uma sobretensão anódica elevada, a equação de Bottler-Volmer pode ser simplificada para a relação (2):

$$I_{A/B} = I_{O_{A/B}} e^{\frac{2,303(\Delta E)}{b_a}} \quad (2)$$

Aplicando logaritmo neperiano aos dois termos, tem-se:

$$\ln(I_{A/B}) = \ln(I_{O_{A/B}}) + \ln\left(e^{\frac{2,303(\Delta E)}{b_a}}\right) \quad (3)$$

Que pode ser simplificado para:

$$\ln(I_{A/B}) = \ln(I_{O_{A/B}}) + \frac{2,303(\Delta E)}{b_a} \quad (4)$$

Isolando a sobretensão, chega-se a relação (5):

$$\Delta E = \frac{b_a}{2,303} \ln(I_{A/B}) - \frac{b_a}{2,303} \ln(I_{O_{A/B}}) \quad (5)$$

Corrigindo a equação para os efeitos da queda ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, obtém-se a relação (6):

$$\Delta E = \frac{b_a}{2,303} \ln(I_{A/B}) - \frac{b_a}{2,303} \ln(I_{O_{A/B}}) + R * I_{A/B} \quad (6)$$

Aplicando o mesmo procedimento, obtém-se a expressão 7 para a reação catódica:

⁷ Normalmente, valores acima de 60 mV são consideradas como sendo sobretensões elevadas. No entanto dependendo dos parâmetros eletroquímicos, valores de 30 mV podem ser adotados.

$$\Delta E = -\frac{b_c}{2,303} \ln\left(\frac{I_A}{B}\right) + \frac{b_c}{2,303} \ln\left(I_{oA/B}\right) + R * I_{A/B} \quad (7)$$

Com base no modelo linearizado, construiu-se o algoritmo para cálculo dos parâmetros $I_{oA/B}$, b_a , b_c e R . A programação foi realizada em ambiente FREEMAT, *software* de processamento de licença livre.

Para a curva anódica, o tratamento numérico utilizado para o cálculo dos parâmetros $I_{oA/B}$, b_a e R , considera que a curva anódica experimental está relacionada apenas com a ocorrência de uma única reação governada por polarização por ativação e por polarização por resistência (queda ôhmica) e faz uso dos pontos em que não se têm influência da reação catódica. Esse ajuste pode ser representado pela função matricial representado em (8):

$$Y = AX \quad (8)$$

Onde:

Y e A - vetores (1 x n) e (1 x 3) respectivamente

X - matriz (3 x n).

n - número de pontos experimentais utilizados para linearização

Dessa forma faz-se necessário ajustar a relação (6) para a forma matricial (8). Para isso considera-se que:

$$y = \Delta E$$

$$x = I_{A/B}$$

$$a_1 = -\frac{b_a}{2,303} \ln\left(I_{oA/B}\right)$$

$$a_2 = -\frac{b_a}{2,303}$$

$$a_3 = R$$

A equação linear pode ser escrita como:

$$y = a_1 + a_2 \ln(x) + a_3 x \quad (9)$$

Ou, na forma matricial:

$$Y = [a_1 \quad a_2 \quad a_3] \begin{bmatrix} 1 \\ \ln(x) \\ x \end{bmatrix}$$

Que se assemelha a relação (8), onde:

$$A = [a_1 \quad a_2 \quad a_3]$$

$$X = \begin{bmatrix} 1 \\ \ln(x) \\ x \end{bmatrix}$$

e

$$Y = y$$

Finalmente, dado que o vetor Y e a matriz X são conhecidos e construídos a partir das medidas experimentais, pode-se calcular a matriz A numericamente através da relação simples $A = Y/X$.

Sendo assim, as constantes $I_{o_{A/B}}$, b_a e R são facilmente obtidas pelas expressões:

$$b_a = 2,303 a_2$$

$$I_{o_{A/B}} = e^{-\frac{2,303a_1}{b_a}}$$

e

$$R = a_3$$

Para a curva catódica, o tratamento numérico utilizado para o cálculo dos parâmetros $I_{o_{A/B}}$, b_c e R , considera que a curva catódica experimental está relacionada apenas com a ocorrência de uma única reação governada por polarização por ativação e por polarização por resistência (queda ôhmica) e faz uso dos pontos em que não se têm influência da

reação anódica. O tratamento da relação (7) para o cálculo dos parâmetros $I_{o_{A/B}}$, b_c e R é o mesmo aplicado para a relação (6). Nesse caso, tem-se que:

$$a_1 = \frac{b_c}{2,303} \ln(I_{o_{A/B}})$$

$$a_2 = -\frac{b_c}{2,303}$$

$$a_3 = R$$

E a equação linear pode ser escrita como (10):

$$y = a_1 + a_2 \ln(-x) + a_3 x \quad (10)$$

Ou, na forma matricial:

$$Y = [a_1 \quad a_2 \quad a_3] \begin{bmatrix} 1 \\ \ln(-x) \\ x \end{bmatrix}$$

A solução dessa equação é realizada de forma similar a apresentada para a curva anódica. Assim, os parâmetros são obtidos fazendo:

$$b_c = -2,303 a_2$$

$$I_{o_{A/B}} = e^{\frac{2,303a_1}{b_c}}$$

e

$$R = a_3$$

3.2 Curvas de polarização experimentais obtidas na condição desærda

As curvas de polarização foram obtidas adotando-se duas condições diferentes:

- logo após a imersão do eletrodo de trabalho, foi aplicado um potencial de -1,2 V, ECS e assim mantida por 120 s, em seguida foi iniciada a varredura do ramo catódico em direção ao anódico;

- a varredura foi iniciada após 3600 s (1 h) de imersão do eletrodo de trabalho na solução de ensaio, tendo sido realizada apenas uma varredura, anódica ou catódica (dois ensaios diferentes).

A Figura 4 apresenta as curvas de polarização obtidas nas duas condições de ensaio mencionadas. Pode-se verificar que há uma ligeira diferença entre as duas curvas. No ramo anódico, apontam-se os valores de corrente um pouco menores para a curva em que a varredura foi iniciada no ramo catódico (curva lilás). Isto pode indicar um início de passivação, como veremos mais adiante.

No ramo catódico, a curva obtida a partir do potencial de circuito aberto (curva azul) apresenta uma inflexão que não aparece na curva obtida a partir do ramo catódico (curva lilás). Isto pode ser devido a traços de oxigênio presentes no primeiro caso: o procedimento de aeração adotado pode não ter sido capaz de remover todo o oxigênio dissolvido. No caso da curva lilás, a polarização catódica deve ter consumido o oxigênio residual, sendo a curva catódica resultante apenas decorrente da reação H^+/H_2 no sentido da redução. Para reforçar esta hipótese, apresentam-se, na Figura 5, curvas modelo com teores diferentes de oxigênio dissolvido. Pode-se verificar que uma inflexão semelhante é observada em curvas com vestígios de oxigênio dissolvido.

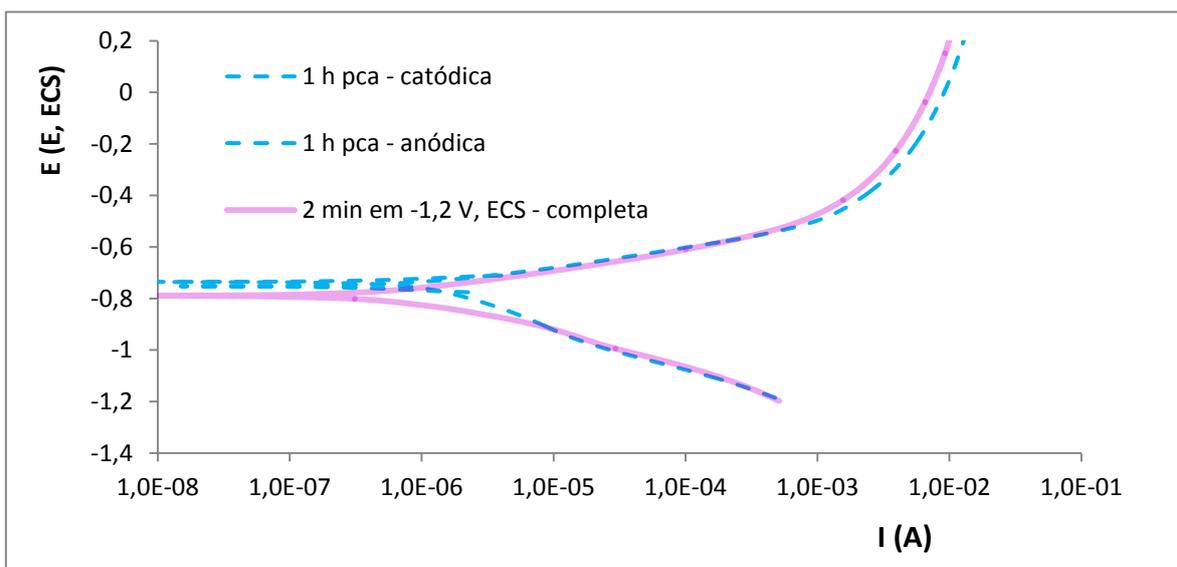


Figura 4 – Curva de polarização do aço-carbono AISI 1008 em solução de 0,05 mol/L de NaCl desaerado. Área do eletrodo de trabalho igual a 1 cm².

Para tentar entender melhor as diferenças verificadas entre as curvas obtidas em diferentes condições, alguns ensaios adicionais foram realizados.

Focando as curvas levantadas a partir do potencial de circuito aberto, foi realizado um ensaio para medir o pH da solução junto ao eletrodo de trabalho momentos antes do levantamento das curvas de polarização. Como na célula utilizada não se dispunha de um orifício adequado para instalação de um eletrodo de pH, resolveu-se montar um ensaio específico na mesma célula de ensaio para monitorar o pH durante o processo de

desaeração: o orifício usado para a instalação do eletrodo de referência foi utilizado para o eletrodo de pH. A Figura 6 apresenta o pH da solução em função do tempo. Pode-se verificar que o pH da solução aumenta e estabiliza-se por volta de 8 o que indica que as curvas de polarização tanto anódicas como as catódicas (curvas azuis da Figura 4) foram iniciadas com pH=8 e, portanto, estas curvas não podem ser comparadas diretamente com a curva teórica mostrada na Figura 1, mas sim com uma curva teórica com pH=8.

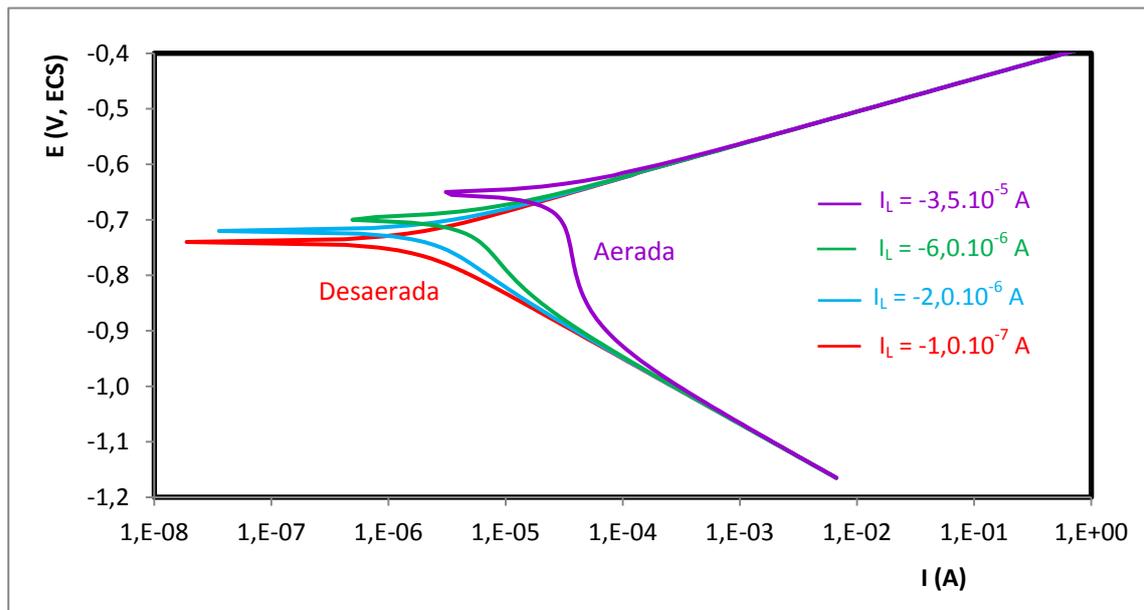


Figura 5 – Curvas de polarização esperadas do aço-carbono AISI 1008 em solução de 0,05 mol/L de NaCl, pH=6,6 para diferentes teores de oxigênio dissolvido. Área do eletrodo de trabalho igual a 1 cm².

Infelizmente não foi possível medir o pH ao redor do potencial de circuito aberto da curva completa iniciada no ramo catódico em direção ao anódico (curva completa lilás da Figura 4), pois, conforme mencionado a célula utilizada não possuía um orifício adicional para a instalação de um eletrodo de pH. Muito provavelmente, este pH era superior a 8, pois durante o ramo catódico o pH deve aumentar devido à reação H^+/H_2 ocorrido no sentido da redução (ver medidas realizadas na condição aerada). Assim sendo, a interpretação desta última curva **não pode** ser comparada diretamente com a curva teórica da Figura 1, mesmo corrigida para pH=8.

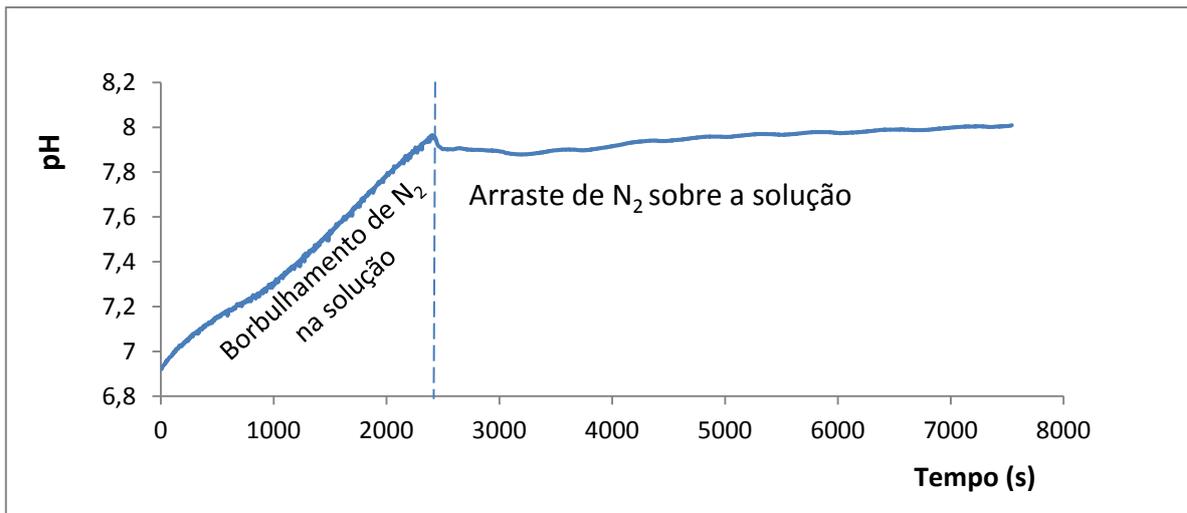


Figura 6 – pH da solução junto ao eletrodo de trabalho de área igual a 1 cm^2 em função do tempo durante o processo de desaeração.

A Figura 7 mostra a variação do potencial de circuito aberto e a superfície do eletrodo de trabalho antes do levantamento das curvas de polarização iniciadas a partir do potencial de circuito aberto (curva anódica azul da Figura 4). Pode-se verificar que o potencial de circuito aberto diminui no início da imersão, estabilizando-se após cerca de 2000 s em $-0,75 \text{ V}$, ECS. Muito provavelmente, durante o preparo do eletrodo de trabalho, houve a formação de uma camada de óxidos que foi dissolvido após a sua imersão na solução de ensaio. Esta dissolução ocorreu de maneira generalizada, já que a superfície do eletrodo de trabalho não apresentou pites (ver Figura 7), fato confirmado pela observação em microscópio confocal. Estes resultados mostram que a curva teórica mostrada na Figura 1 pode ser usada para a interpretação da curva experimental (curva que considera corrosão generalizada) pelo menos nas proximidades do potencial de circuito aberto, desde que corrigida para $\text{pH}=8$.

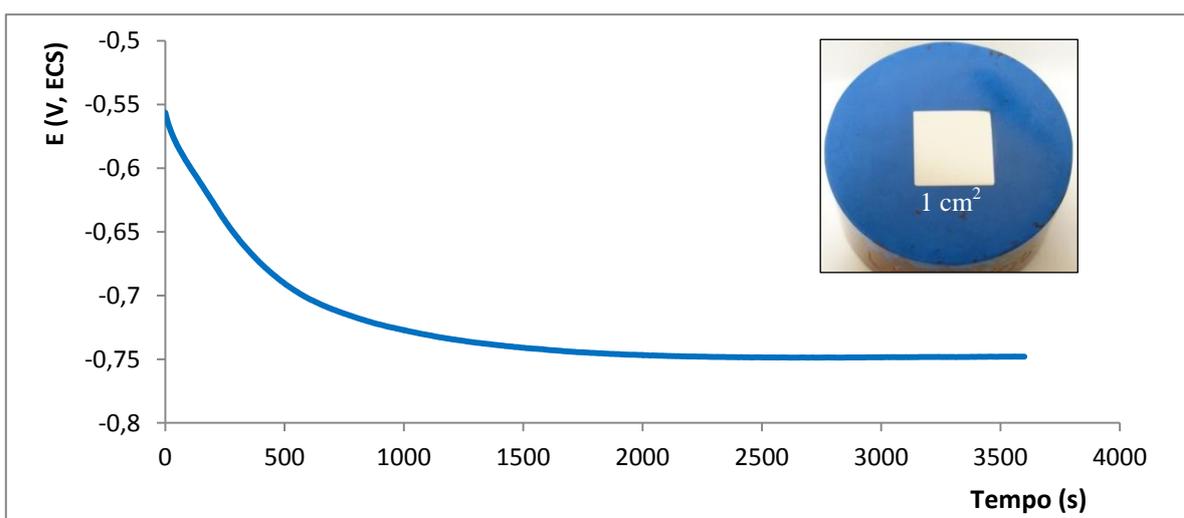


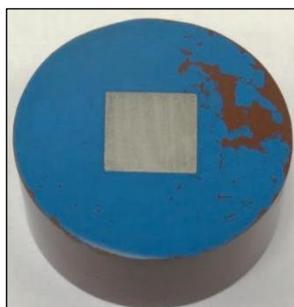
Figura 7 – Potencial de circuito aberto em função do tempo e o aspecto da superfície do eletrodo de trabalho antes do levantamento das curvas de polarização destacados em azul na Figura 4: aço ASTM 1008 em solução de NaCl $0,05 \text{ mol/L}$ desaerado. Área do eletrodo de trabalho = 1 cm^2 .

A Figura 8 mostra o aspecto das soluções de ensaio e o aspecto da superfície dos eletrodos de trabalho após o levantamento da curva anódica iniciada no potencial de circuito aberto (curva anódica azul na Figura 4) e após o levantamento da curva completa iniciada no ramo catódico em direção ao anódico (curva completa lilás da Figura 4). Observou-se que ambas as soluções apresentavam coloração esverdeada (não evidenciada nas imagens da Figura 8) o que era de se esperar, visto que os íons ferrosos formados não foram oxidados a íons férricos devido à ausência (ou em quantidade mínima) de oxigênio dissolvido⁸.

Varredura anódica a partir do potencial de circuito aberto

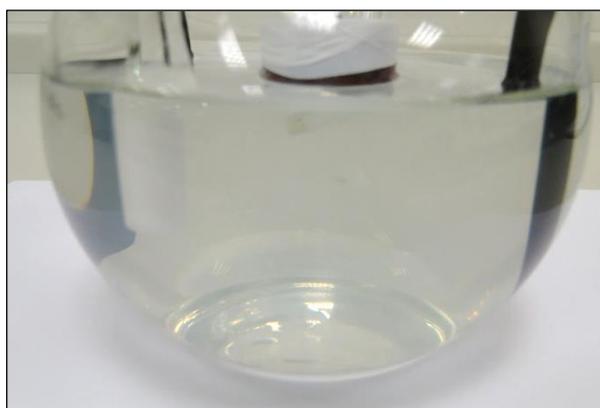


Após polarização: solução levemente esverdeada límpida

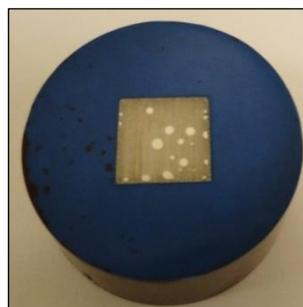


Após polarização: corrosão generalizada, não detectado pite

Varredura completa a partir de potencial catódico em direção ao anódico



Após polarização: solução levemente esverdeada turva



Após polarização: superfície manchada, corrosão generalizada, não detectado pite

Figura 8 – Aspecto da solução de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho após o levantamento da curva anódica a partir do potencial de circuito aberto (curva anódica azul da Figura 4) e da curva completa levantada a partir do ramo catódico (curva completa lilás da Figura 4).

⁸ A possibilidade de ocorrência da reação $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (potencial de equilíbrio padrão = 0,52 V, ECS) é descartada, pois a varredura não atinge o potencial de equilíbrio da reação, na condições do ensaio (atividade de íons de Fe^{3+} de 10^{-6} mol/L e de Fe^{2+} pouco superior a 10^{-6} mol/L, pois há dissolução anódica).

No caso da curva iniciada no ramo catódico, o aumento do pH ocorrido durante a varredura catódica deve ter sido suficiente para provocar a precipitação do hidróxido ferroso, tanto na superfície do eletrodo de trabalho, que apresentou um coloração mais escura indicando a ocorrência de passivação, como na própria solução, confirmada pela turbidez da solução de ensaio. Isto explica os valores menores de densidade de corrente observados para a curva iniciada a partir do ramo catódico, fato já apontado (Figura 4). É importante comentar ainda que, neste caso, a superfície do eletrodo de trabalho apresentou algumas áreas claras indicando o início de um processo de corrosão localizada. A varredura destas regiões com o microscópio confocal não acusou a presença de pites, indicando que este processo provavelmente ainda estava no seu estágio inicial.

No caso da curva anódica iniciada no pca, o valor de pH não deve ter sido suficientemente alto para a precipitação do hidróxido ferroso, fato confirmado pela aparência transparente da solução de ensaio e pela aparência da superfície do eletrodo de trabalho que não apresentou escurecimento. Para confirmar a ausência de camada de produtos de corrosão na superfície deste eletrodo de trabalho, o mesmo foi examinado com o auxílio de um microscópio eletrônico e analisado por EDS, ambos em comparação com eletrodo sem polarização. A Figura 9 mostra as imagens do eletrodo de trabalho antes e após a polarização e a Tabela 4 mostra o resultado das análises por EDS. Pode-se verificar que o teor de oxigênio da superfície do eletrodo de trabalho após a polarização é da mesma ordem de grandeza do teor antes da polarização, indicando ausência de produtos de corrosão. O fato interessante observado é que a ferrita apresentou corrosão generalizada expondo a cementita. Em alguns locais foram evidenciadas as inclusões de sulfeto de manganês.

Pelo exposto, pode-se verificar que, no sistema considerado, as curvas de polarização obtidas a partir do potencial de circuito aberto são mais representativas da situação real do que aquelas iniciadas a partir de um potencial catódico. Assim sendo, a comparação da curva experimental com a modelo de pH=8 será feita apenas para as curvas obtidas a partir do circuito aberto. Com este objetivo é apresentado a Figura 10. Pode-se verificar que a curva catódica não apresenta boa correlação com a curva modelo o que pode ser explicado pela ineficiência da desaeração previamente comentada (Figura 5). A curva anódica experimental praticamente coincide com a curva anódica teórica para baixas polarizações afastando-se desta para altas polarizações. Este afastamento é decorrente da polarização por resistência (queda ôhmica). Sendo assim, foi feito o modelamento para compensação da queda ôhmica apenas para a curva anódica. A Figura 11 mostra a curva experimental com a queda ôhmica compensada e a Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos extraídos da curva compensada e da curva modelo. Pode-se verificar que há concordância entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo.

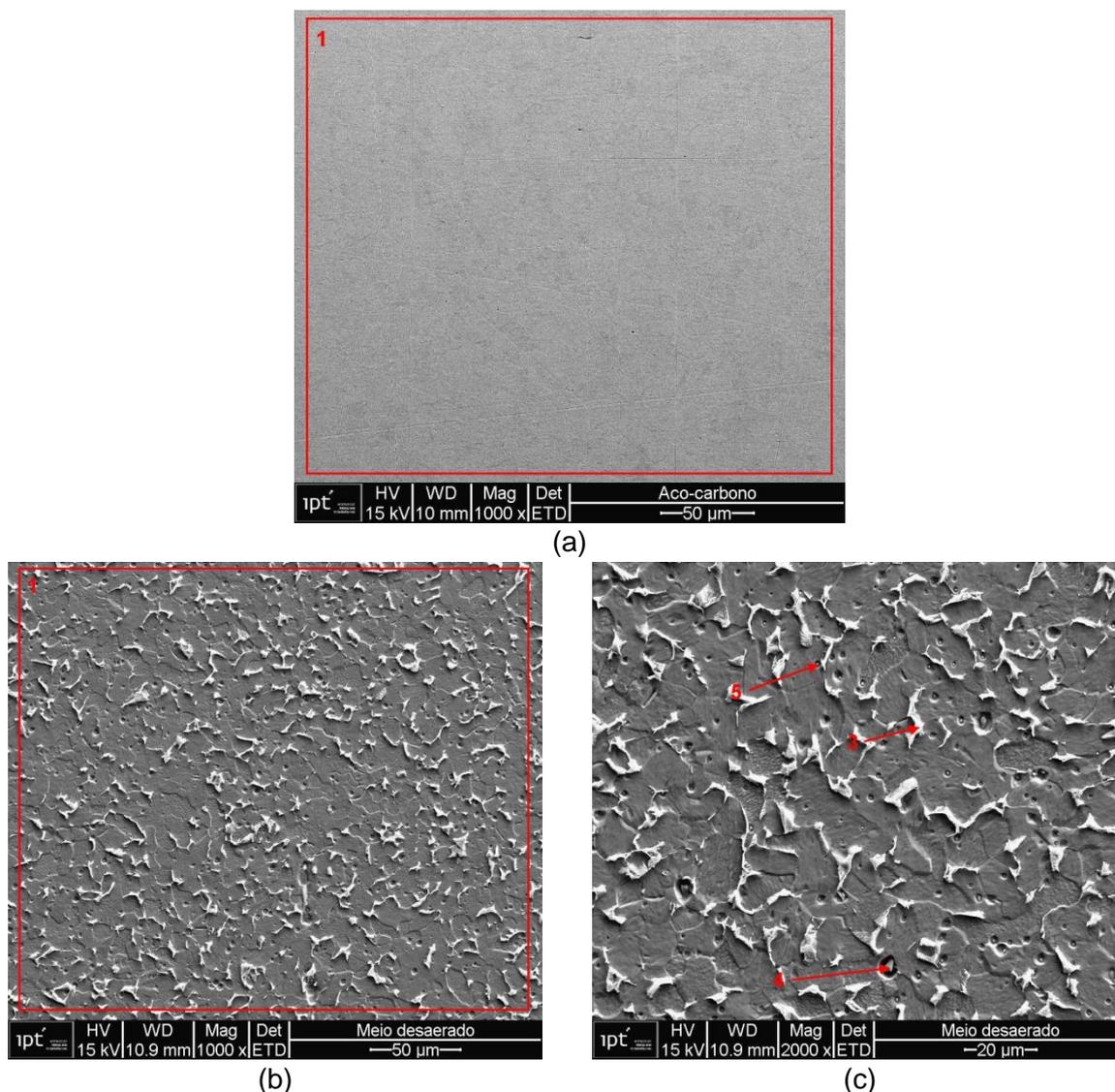


Figura 9 – Micrografias do eletrodo de trabalho antes da polarização (a) e depois da polarização a partir do pca (b) e (c). Os resultados da análise por EDS das áreas marcadas em vermelho estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados das análises por EDS das regiões indicadas em vermelho nas micrografias apresentadas na Figura 9

Regiões analisadas	Porcentagem em massa (%)				
	C	O	Mn	S	Fe
Antes da polarização (Fig. 9a)	1,65	0,78	0,53	-	97,04
Depois da polarização (Fig. 9b)	2,43	1,14	0,57	-	95,86
Depois da polarização (Fig. 9c-3)	8,15	3,44	1,52	0,63	62,13
Depois da polarização (Fig. 9c-4)*	1,35	1,16	19,08	9,37	57,72
Depois da polarização (Fig. 9c-5)*	1,55	1,19	15,24	8,96	63,26

* Além de traços de Mg, Al, Ca

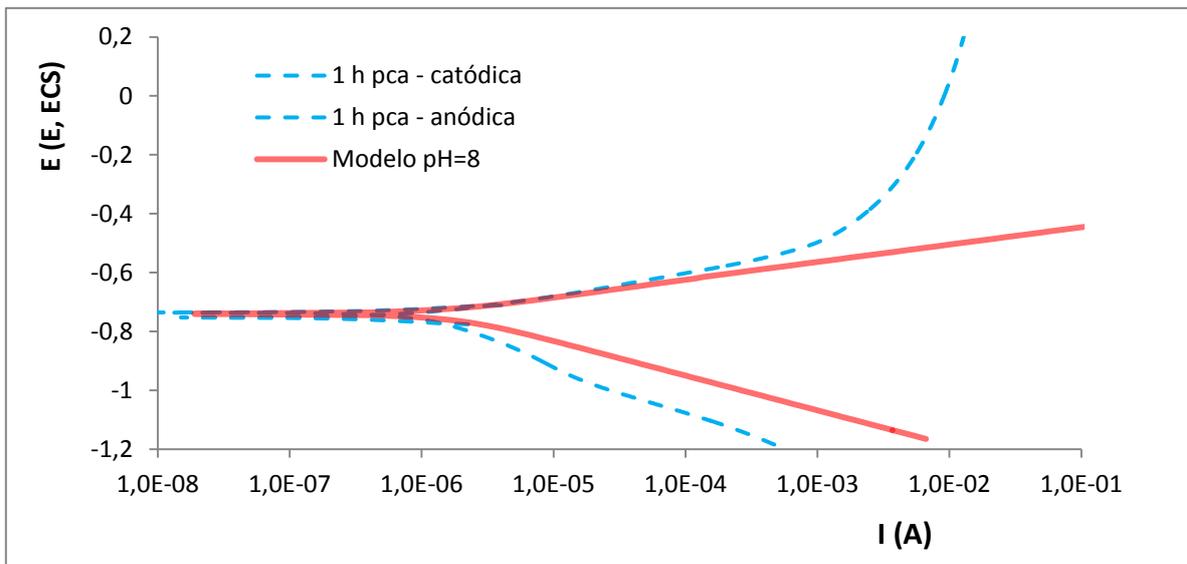


Figura 10 – Curvas de polarização experimentais do aço-carbono AISI 1008 em solução de 0,05 mol/L de NaCl desaerada juntamente com uma curva de polarização teórica de pH=8. Área do eletrodo de trabalho = 1 cm².

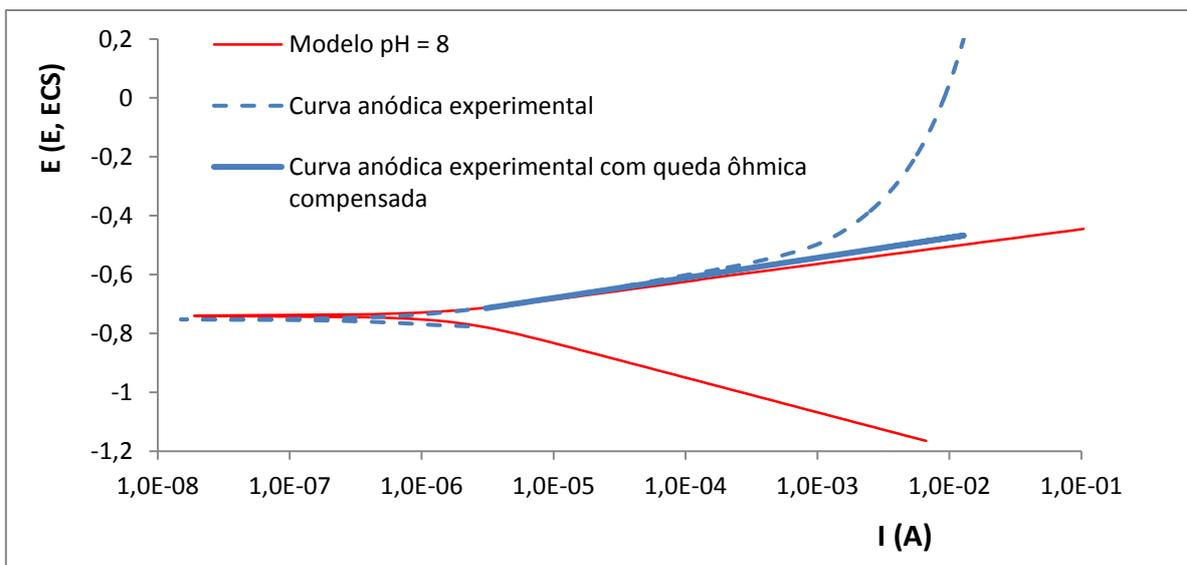


Figura 11 – Curva de polarização anódica experimental do aço-carbono AISI 1008 em solução de 0,05 mol/L de NaCl desaerada sem e com compensação da queda ôhmica juntamente com uma curva de polarização teórica de pH=8. Área do eletrodo de trabalho = 1 cm².

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos extraídos da curva experimental com queda ôhmica compensada e da curva teórica

Parâmetro	Curva experimental com compensação da queda ôhmica	Curva teórica
Potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão (V, ECS)	-0,75	-0,74
Declive anódico de Tafel (V/década)	0,068	0,060
Densidade de corrente de corrosão (A/cm ²)	0,8.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁶

3.3 Curvas de polarização experimentais obtidas na condição aerada

As curvas de polarização foram obtidas adotando-se três condições diferentes:

- logo após a imersão do eletrodo de trabalho, foi aplicado um potencial de -1,2 V, ECS e assim mantida por 120 s, em seguida foi iniciada a varredura do ramo catódico em direção ao anódico;
- a varredura foi iniciada após 3600 s (1 h) de imersão do eletrodo de trabalho na solução de ensaio, tendo sido feita do ramo catódico para o anódico;
- a varredura foi iniciada após 3600 s (1 h) de imersão do eletrodo de trabalho na solução de ensaio, tendo sido realizada apenas uma varredura, anódica ou catódica (dois ensaios diferentes).

A Figura 12 apresenta as curvas de polarização obtidas nas três condições de ensaio mencionadas. Pode-se verificar que há diferenças significativas entre as curvas de polarização levantadas a partir do potencial de circuito aberto com as levantadas iniciando-se a varredura do ramo catódico para o ramo anódico. Estas diferenças podem ser atribuídas a alcalinização excessiva ocorrida durante a varredura catódica, fato comprovado pelos valores de pH obtidos durante a polarização conforme mostra a Figura 13. Esta alcalinização deve ser a responsável inclusive pela transição ativo/passivo observado no ramo anódico das curvas iniciadas a partir do ramo catódico. Diante desta constatação, é fácil concluir que as curvas iniciadas pelo ramo catódico não representam uma condição real, como mencionado na análise das curvas desaeradas: o objetivo dos trabalhos experimentais é estudar a corrosão da solução de ensaio de origem, que no presente caso tinha um pH de 6,6.

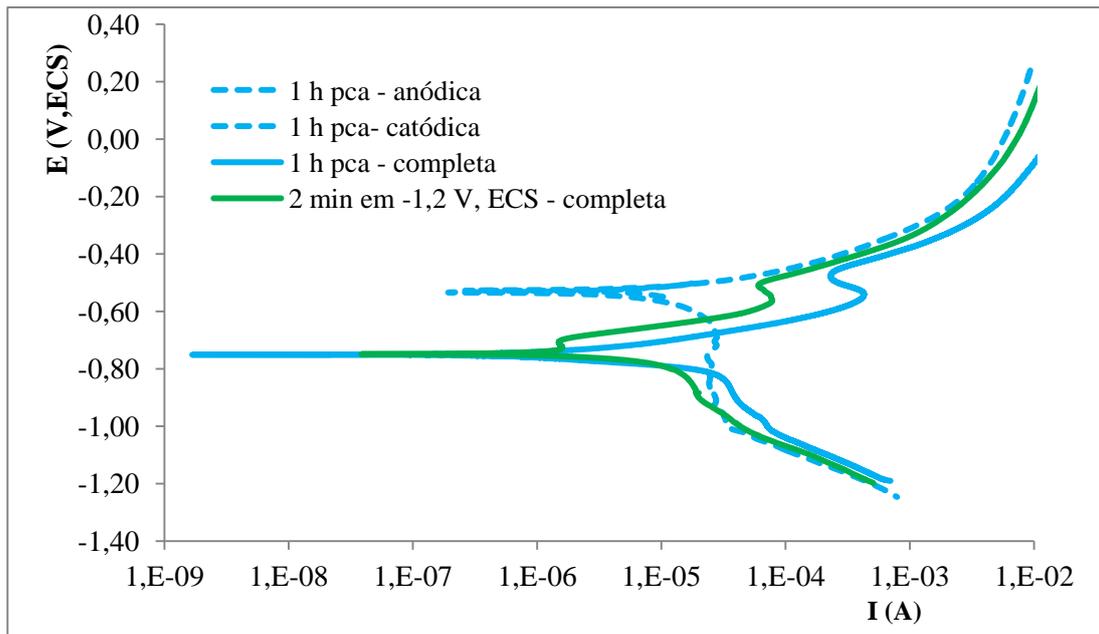


Figura 12 – Curvas de polarização experimentais do aço-carbono AISI 1008 em solução de 0,05 mol/L de NaCl aerada. Área do eletrodo de trabalho = 1 cm².

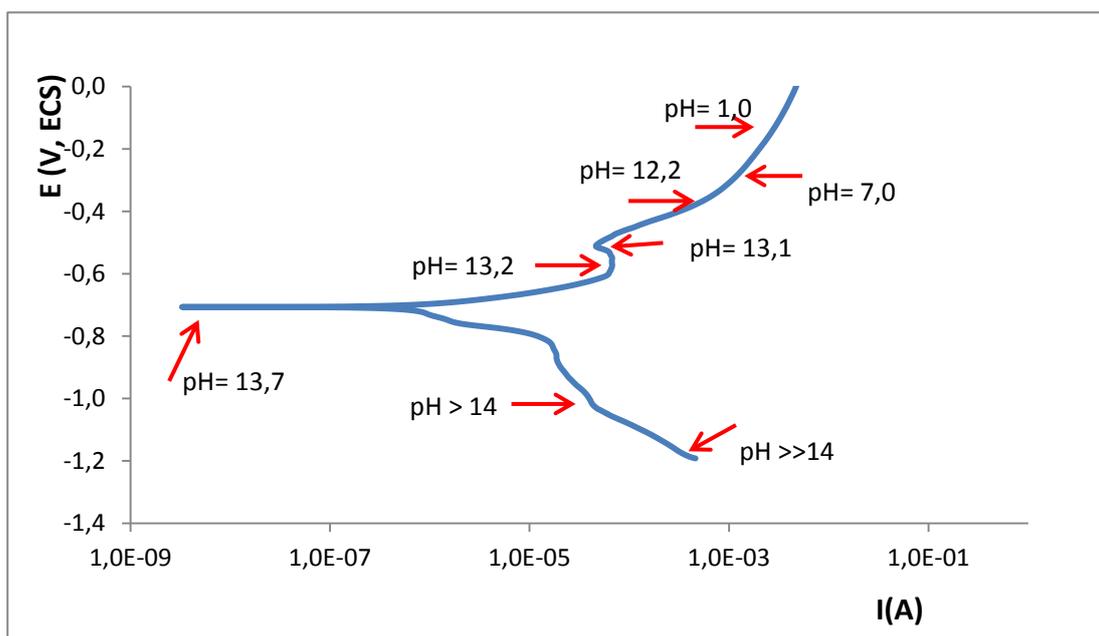


Figura 13 – Curva de polarização experimental do aço-carbono AISI 1008 em solução de 0,05 mol/L de NaCl aerada com varredura iniciada no ramo catódico em direção ao ramo anódico juntamente com os valores de pH medidos nas vizinhanças do eletrodo de trabalho. Área do eletrodo de trabalho = 1 cm².

Antes de continuar a discussão das curvas apresentadas na Figura 12, é importante apresentar os resultados observados durante o monitoramento do pca por 1 h. A Figura 14 apresenta a curva do pca em função do tempo com indicação do aspecto da superfície do eletrodo de trabalho. Pode-se observar a ocorrência de corrosão localizada (pites) evidenciada pelas manchas avermelhadas. A observação da superfície do eletrodo com o auxílio de um microscópio confocal evidenciou a presença de vários pits de tamanhos diversos. O perfil do maior pite (indicado com a seta vermelha na Figura 14) está apresentado na Figura 16. Pode-se observar que a profundidade do pite foi de cerca de 65 μm .

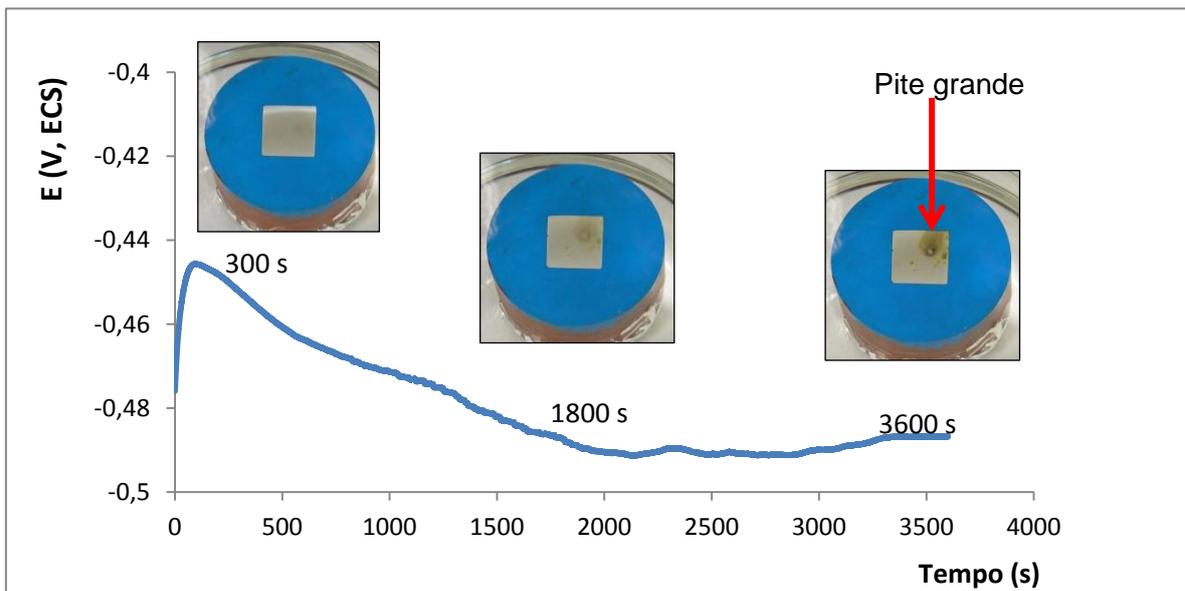


Figura 14 – Potencial de circuito aberto em função do tempo e o aspecto da superfície do eletrodo de trabalho antes do levantamento das curvas de polarização destacados em azul na Figura 12: aço ASTM 1008 em solução de NaCl 0,05 mol/L aerado. Área do eletrodo de trabalho = 1 cm^2 .

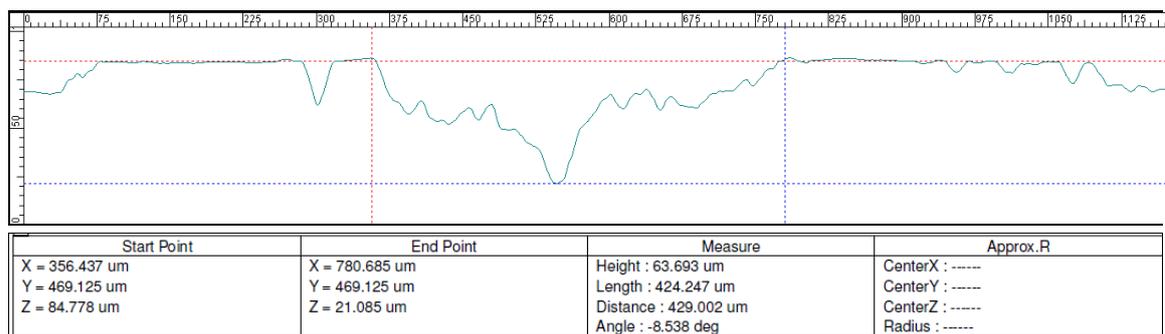


Figura 15 – Perfil do pite indicado com a seta vermelha na Figura. A profundidade do pite é da ordem de 65 μm .

Convém citar que os pits observados no potencial de circuito aberto foram intensificados com a polarização anódica. Alguns deles foram examinados em microscópio eletrônico após o término da polarização anódica. A Figura 16 mostra alguns destes pits.

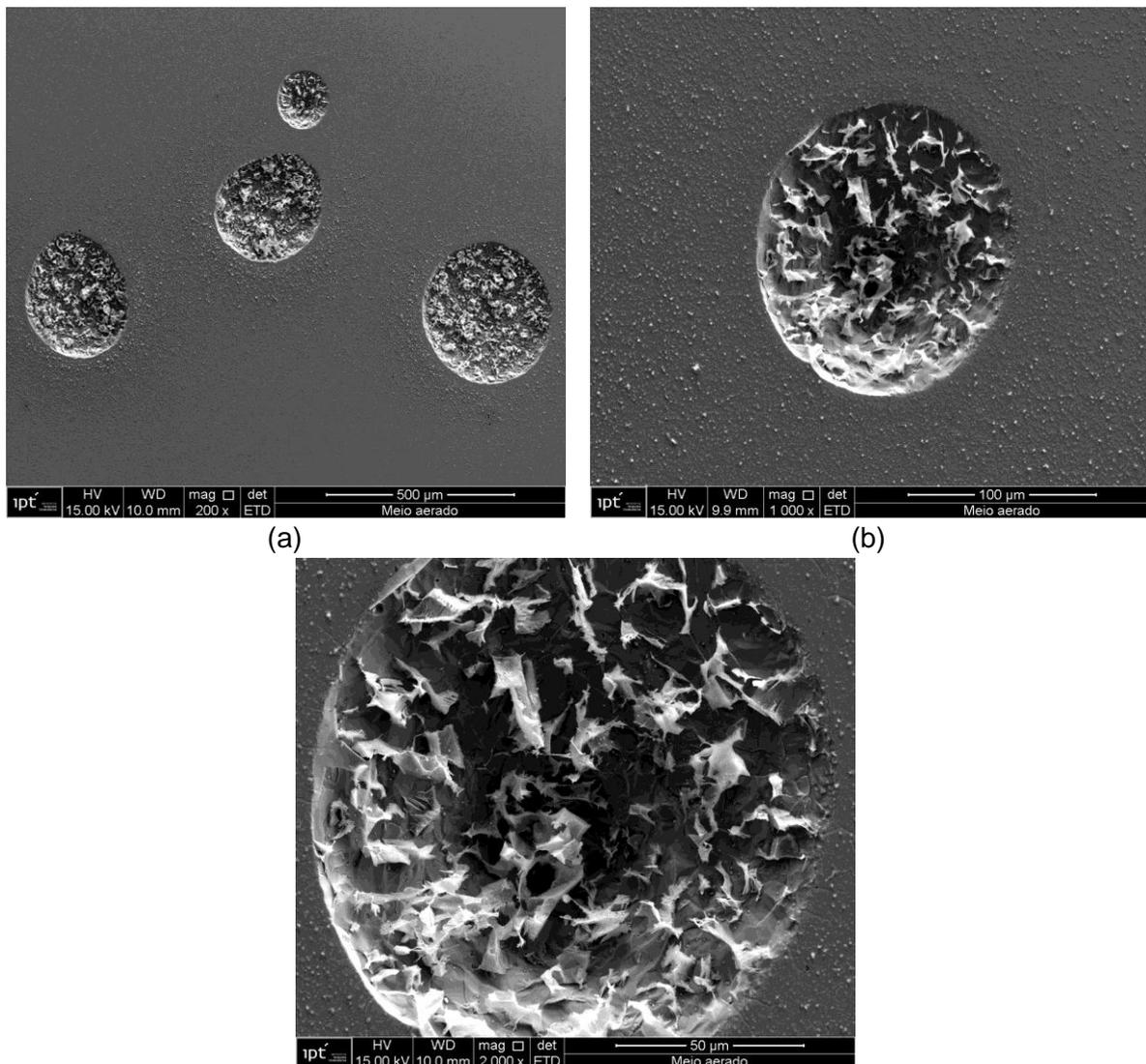


Figura 16 – Micrografias de um dos eletrodos de trabalho ao final da obtenção das curvas de polarização mostradas na Figura 12. Pode-se verificar a formação de pites circunferenciais bem definidos.

Diante do exposto, dois pontos podem ser considerados como sendo muito importantes:

- as curvas catódicas levantadas após 1 h de monitoramento do pca representam as reações catódicas das reações H^+/H_2 e O_2/H_2O somadas às reações de redução dos óxidos formados durante o referido monitoramento, não podendo ser utilizadas para a obtenção quantitativa dos parâmetros eletroquímicos;
- a inclinação das curvas anódicas não é a de Tafel, visto que esta curva representa o disparo da corrente após a quebra localizada da camada passiva, curva esta representada pela curva modelo apresentada na Figura 3.

4. Conclusão

A determinação dos parâmetros eletroquímicos a partir de curvas de polarização experimentais anódicas e catódicas pode ser feita se e somente se cada ramo representar uma única reação governada por polarização por ativação, pois nestas condições as equações de Butler-Volmer podem ser usadas como modelo. Se a única interferência for decorrente da queda ôhmica na solução, antes da determinação dos parâmetros eletroquímicos, deve-se compensar a polarização por resistência por meio da metodologia apresentada neste trabalho ou por outras ferramentas disponíveis nos equipamentos comerciais.

No sistema aço-carbono em meio de NaCl 0,05 mol/L, estas condições foram obedecidas somente para a polarização anódica realizada a partir do potencial de circuito aberto e na solução desaerada. Se a desaeração for realizada de maneira mais eficiente do que a realizada no presente estudo, a curva catódica também poderá ser utilizada para a determinação dos parâmetros eletroquímicos.

Na condição aerada, as curvas de polarização do aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L podem ser utilizadas apenas para avaliações qualitativas.

5. Referências bibliográficas

BIRD, H. E. H.; PEARSON, B. R.; BROOK, P. A. The breakdown of passive film on iron. **Corrosion Science**. v.28, n.1, p.81-86, 1988.

OHBA, M. **Estudo da eletrodeposição do zinco, do cobalto e da eletrodeposição simultânea do zinco/cobalto através de curvas de polarização**. 2003. 212 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

OHBA, M. **Estudo do mecanismo de corrosão por aeração diferencial**. 1997. 210p. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Brasil.

PEARSON, B. R.; BROOK, P. A. The synthesis of electrode polarization curves. **Corrosion Science**. v.32, n.4, p.387-398, 1991.

POURBAIX, M. **Lições de corrosão eletroquímica**. 3.ed. Bruxelas:CEBELCOR, 1966. p.142.

SHREIR, L. L. **Corrosion control**. London: Newnes Butterworths, 1977. v.2, 21:38p.
WEST, F. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. 2.ed. London:Van Nostrand Reinhold Company, 1970, 206p.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da USP, 2003. 166p.

WOLYNEC, S.; ESCALANTE, E. Relation between corrosion potential and corrosion rate of steel in NaCl stagnant solution. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 8. Germany, 1981. Proceedings. Frankfurt an Main: DECHEMA, 1981. v.1, p.99-104.