

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Determinação da oxidação da liga de cobre 144 imersa em gel despolarizante comumente usado em anodos, pela deconvolução da curva potenciodinâmica catódica seguida da construção de diagrama eletroquímico.

José M. Silva^a, João H. Zancanella^b, Geraldo R. de Almeida^c, Carlos A. Sotille^d.

Abstract

In this work uses of cathodic potentiodynamic curve for accomplish qualitative evaluation on metallic corrosion. The corrosive evaluation is made starting from current density in the rest potential for “approach high potentials theory modify”. Starting from the current density in the rest potential, corrosion is calculated. As described in the literature, the approach of high potentials, suggests obtaining current density in the rest potential, since the linear region is at least 100 mV more cathodic than rest potential and that it guarantees, at least, one decade of linearity. In this work, it makes deconvolution the cathodic potentiodynamic curve, uses the partial curves for best understand oxidation process, it discusses its limitations and to compare with the brass qualitatively.

Keywords: cathodic potentiodynamic, electrochemical techniques, cooper, brass.

Resumo

Neste trabalho usa-se a curva potenciodinâmica catódica para realizar uma avaliação qualitativa da corrosão de um material metálico imerso em uma determinada solução. Essa avaliação corrosiva pode ser feita a partir da obtenção da densidade de corrente no potencial de repouso pela extrapolação da região linear de Tafel do ramo catódico (aproximação de altos potenciais modificados). A partir da densidade de corrente no potencial de repouso, calcula-se a taxa de corrosão prevista. Conforme descrito na literatura, a aproximação de altos potenciais, sugere-se que a intersecção da extrapolação da reta (na região linear da curva potenciodinâmica catódica) ao potencial de repouso, possibilita a obtenção da densidade de corrente no potencial de repouso, desde que a região linear esteja pelo menos 100 mV mais catódico que o potencial de repouso e que garanta, pelo menos, uma década de linearidade. Neste trabalho, faz-se a deconvolução da curva potenciodinâmica catódica, usa as curvas parciais para determinar a oxidação da liga de cobre 144 e compara qualitativamente com o latão imersos em gel despolarizante comumente usado em anodos de proteção catódica.

Palavras-chave: potenciodinamica catódica, técnica eletroquímica, liga de cobre 144, latão.

Introdução

Os equipamentos comerciais costumam determinar o valor da resistência de polarização linear e os valores das constantes de Tafel diretamente das curvas de polarização experimentais,

^aDr, Químico – LACTEC ^bEngenheiro Químico – INTELLI ^cDr, Físico – USP ^dEngenheiro Eletricista – CESP

usando trechos da curva para altos valores de potenciais. Este procedimento tem por base as equações de Butler-Volmer. Com isso, a maioria dos trabalhos publicados, apresentam tabelas apenas com os valores das constantes de Tafel e da resistência de polarização linear, sem apresentar as curvas a partir das quais tais parâmetros foram obtidos. A relação entre a corrosão e a energia livre foi deduzida por Gibbs (1) para casos de equilíbrio eletroquímico. Ainda em relação à corrosão, Nerst fez uma analogia às equações de Gibbs e desenvolveu as equações de Nerst (1), as quais foram aperfeiçoadas por Butler-Volmer (2,3). As contribuições fornecidas pelos trabalhos de Butler-Volmer à eletroquímica estão representadas pela equação geral da cinética eletroquímica, conhecida como equação de Butler-Volmer (2,3). Esta equação relaciona a corrente resultante da perturbação (aplicação de potencial) a um sistema no qual ocorre uma única reação de oxirredução reversível, sendo válida apenas quando a etapa determinante da referida reação é a etapa de transferência de carga. Em um processo corrosivo estão presentes mais do que uma reação de oxirredução e para estes casos é comum utilizar as equações desenvolvida por Wagner e Traud (4,5). Essas duas equações, a equação de Butler-Volmer e a equação deduzida por Wagner e Traud, apresentam formato parecido que foram aperfeiçoadas empiricamente por Tafel (1) gerando curvas potenciodinâmicas anódica e catódica. Neste trabalho evita-se estudar o processo anódico, pois a concentração de íons do anodo junto à interface aumenta durante a polarização anódica, o que pode mudar os valores dos parâmetros eletroquímicos a serem obtidos. Além disto, a hidrólise dos íons metálicos presentes ($\text{Me}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$) pode diminuir significativamente o pH da solução junto à 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 formando óxidos metálicos (6). Partindo-se do fato de que em todo eletrólito aquoso existem dois equilíbrios (7) importantes a serem considerados (reação catódica de redução do hidrogênio e reação catódica de redução do oxigênio), neste trabalho, obtém-se a densidade de corrente no potencial de repouso (8,9) pela extrapolação da curva potenciodinâmica catódica, faz-se a deconvolução da curva potenciodinâmica catódica, usa as curvas parciais para melhor entender o processo de oxidação e discute as suas limitações.

Metodologia

Caracterização físico-química do solo

Foi escolhido um Gel despolarizante comumente usado em anodos de proteção catódica como eletrólito para a realização deste trabalho. Para a caracterização físico-química do Gel despolarizante, foram realizados os seguintes ensaios físico-químicos:

- Determinação da resistividade com o aumento de água no despolarizante;
- Determinação da capacidade de retenção de água;
- Determinação da umidade do despolarizante;
- Determinação do potencial redox;
- Determinação do pH do despolarizante saturado com água;
- Determinação do potencial de repouso;
- Determinação da sobretensão do hidrogênio;

Os resultados dos ensaios físico-químicos do gel despolarizante estão apresentados na Tabela 1. O Gel despolarizante foi classificado de acordo com critérios de literatura conforme apresentados na Tabela 2. Após a realização dos ensaios de laboratório de acordo com as Tabelas 1 e 2 foi possível fazer uma análise da agressividade do Gel despolarizante estudado.

A partir dos valores das Tabelas 1 e 2, o “Gel Despolarizante” foi classificado como condutivo.

Tabela 1 - Resultados físico-químicos do Gel Despolarizante.

Parâmetros	Resultados
Resistividade mínima (Ω m)	2
pH	12,60
E_{redox} (mV)	464
E_{repouso} (mV)	-650
C.R.H ₂ O (%)	50
STH ₂ (mV)	+330
Acidez total (meq/l)	0,007
Cloretos (mg/Kg)	<3,6
Sulfatos (mg/Kg)	<0,1

Legenda:

- E_{redox} : potencial redox;
- E_{repouso} : potencial de repouso;
- C.R.H₂O (%): Capacidade de retenção de água em porcentagem;
- STH₂: Sobretenção de hidrogênio;
- meq/l: miliequivalente por litro;
- mg/Kg: miligrama por kilo.

Tabela 2 - Classificação físico-química do Gel Despolarizante baseado na literatura (10-15).

Crítérios	Parâmetros considerados
Índice de TrabANELLI ou Steinrath (TRABANELLI, 1972)	Resistividade, E_{redox} , pH, C.R.H ₂ O (%), cloreto, sulfato e sulfeto
Starkey e Wight (STARKEY, 1971)	E_{redox}
Booth (BOOTH, 1967)	Resistividade, E_{redox} , C.R.H ₂ O (%)
Girard (GIRARD, 1970)	Resistividade do extrato aquoso, C.R.H ₂ O (%) e acidez total
STH ₂ (SILVA, 2008)	pH e E_{repouso} do aço carbono
Stratfull (STRATFULL, 1961)	Resistividade mínima, pH e taxa de corrosão
Departamento de Transporte USA (SERRA, 2006)	Resistividade mínima, pH e anos até a perfuração de dutos de aço revestido com zinco de 6 a 10 mm de espessura

Materiais e equipamentos

O trabalho foi realizado por intermédio do equipamento potenciostato/galvanostato modelo PG-3901 da OMNIMETRA EQUIPAMENTOS. A área metálica de estudo foi de 1 cm². Ao levar em consideração a queda ôhmica que ocorre entre a ponta do eletrodo de referência e a superfície do eletrodo de trabalho decidiu-se trabalhar com chapas metálicas. Mesmo em meios de baixa resistividade, a queda ôhmica pode ser significativa, pois durante a varredura

catódica, os valores de corrente para altas sobretensões são elevadas, isto aumenta o valor da queda ôhmica (corrente x resistência). Portanto, decidiu-se trabalhar com chapas metálicas e então usou-se uma célula eletroquímica de aperto (vide Figuras 1 e 2).

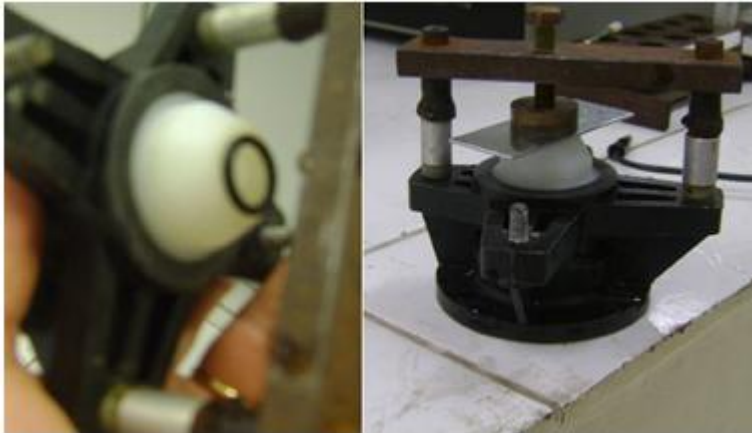


Figura 1 - Célula eletroquímica apropriada para trabalhar com chapas.



Figura 2 - Célula eletroquímica, ora com a liga de cobre 144, ora com o latão.

Potencial de repouso

A determinação do potencial de repouso foi realizada conforme descrito pela norma ASTM C-876 (8) por intermédio do monitoramento da diferença de potencial com um arranjo simples de dois eletrodos, sendo um deles o material em estudo (ora o latão, ora a liga de cobre 144), que atuava sempre como o eletrodo de trabalho (ET) e tendo como eletrodo de referência o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl saturado).

Antes do levantamento das curvas de polarização ou potenciodinâmicas catódicas, foi registrado o potencial de repouso ou circuito aberto em função do tempo, objetivando iniciar a potenciodinâmica catódica após a estabilização do potencial de repouso. É sabido que a variação do potencial de repouso com o tempo antes da construção da curva potenciodinâmica catódica iniciada a partir do potencial de repouso, gera alterações na interface metal/eletrólito (6), em particular foi verificado que o pH na interface metal/eletrólito aumenta com o passar do tempo (6), coincidindo com a evolução do potencial de repouso para valores mais negativos com o passar do tempo (6). O aumento do pH tende a estabilizar em um valor próximo de pH=8. Este aumento do pH e a evolução do potencial de repouso à valores mais

negativos, podem estar relacionados com a formação de uma camada de óxido durante o preparo do eletrodo de trabalho. Este óxido pode estar dissolvendo após a sua imersão no eletrólito, ao mesmo tempo em que pode estar havendo a redução do hidrogênio em menor escala e a redução do oxigênio de forma predominante.

Obtenção da densidade de corrente existente no potencial de repouso

Com objetivo de reduzir a camada de óxido previamente formada durante a estabilização do potencial de repouso, para levantar a curva potenciodinâmica catódica, foi aplicado um potencial de -200 mV vs Ag/AgCl saturado, mais negativo que o valor do potencial de repouso, em seguida foi iniciada a varredura do ramo catódico em direção ao anódico (vide Fig.3).

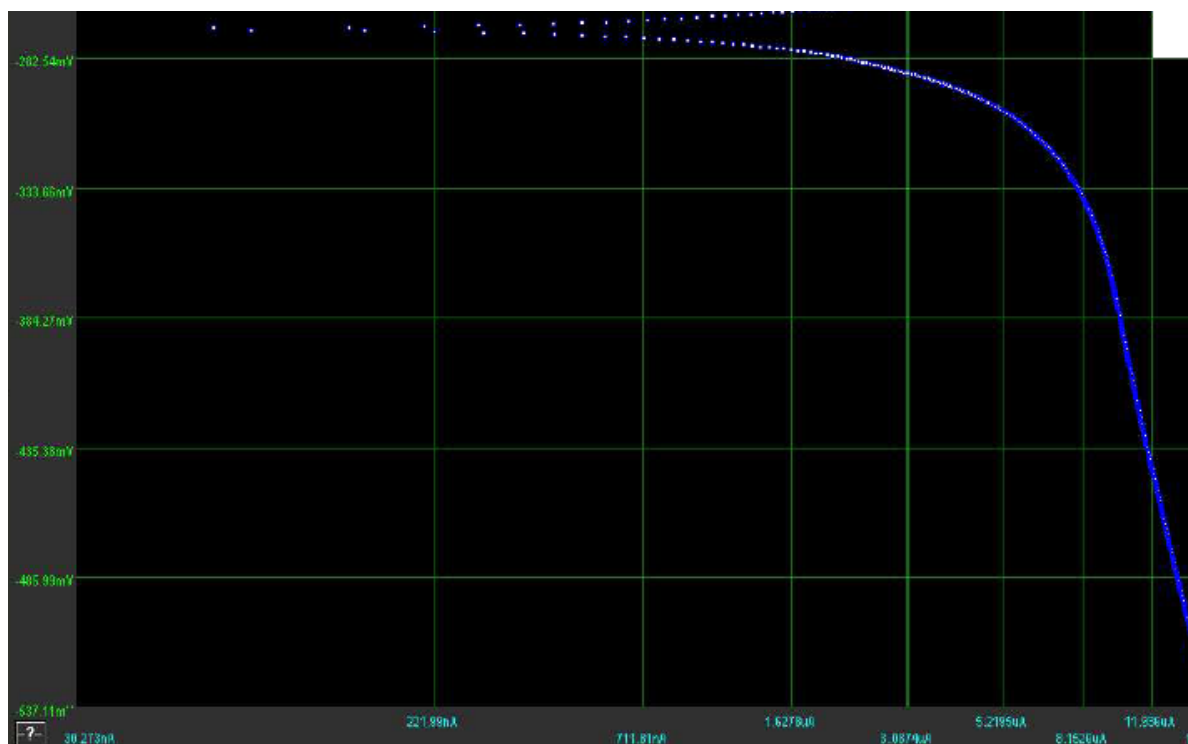


Figura 1 - Obtenção da densidade de corrente no potencial de repouso da liga de cobre 144.

No caso da curva iniciada no ramo catódico, com possível aumento do pH ocorrido durante a varredura catódica deve ter sido suficiente para provocar a redução de um óxido dissolutivo previamente formado, além da redução do hidrogênio e da redução do oxigênio. A curva de polarização catódica mostrada na Figura 3, deve ter a predominância da reação catódica de redução do oxigênio, pois o eletrólito de trabalho está em contato com a atmosfera. Esta reação ocorre no sentido da redução, visto que o potencial de repouso do sistema em estudo sempre irá assumir um valor mais negativo que o seu potencial estacionário padrão (similar ao potencial reversível do oxigênio para um sistema em equilíbrio, isto é, potencial padrão do oxigênio na ausência de corrente externa). Como a concentração de oxigênio dissolvido no eletrólito é relativamente baixa, durante essa polarização catódica, o oxigênio presente na solução deve ter reduzido rapidamente, em virtude de existir pouca quantidade dissolvida (próximo de 10 ppm) e portanto, esta reação participa de um processo eletroquímico

denominado de polarização por concentração. Nessa condição, a redução do oxigênio passa a ter correntes invariantes com o potencial (16), ou seja, uma corrente catódica limite (i_L). Neste caso, a curva de polarização $\log(|i|) \times E$ obtida sobre um eletrodo de trabalho de 1 cm² de área pode ser representada com uma reta paralela aos eixos dos potenciais cruzando o eixo de log da corrente. A obtenção da densidade de corrente (9) existente no potencial de repouso (i_{rep}) foi realizada conforme sugere o método de aproximação de altos potenciais modificados. A densidade de corrente no potencial de repouso, foi obtida a partir de Figuras similares a Figura 3, pelo intercepto da tangente da curva experimental com uma reta perpendicular no potencial de repouso.

Caracterização da curva potenciodinâmica catódica com a obtenção da corrente limite da reação catódica de redução do oxigênio

Segundo Pearson e Brook (17), é possível produzir modelos de curvas de polarização experimentais (vide equação 1), 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 densidade de 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, no caso de polarização por ativação, para cada uma das reações identificadas, é necessário conhecer as constantes de Tafel anódica e catódica e o potencial estacionário de cada uma. No caso de polarização por concentração (redução do oxigênio), 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. No caso estudado, tanto a corrente de passivação quanto a corrente de troca das reações individuais podem ser consideradas desprezíveis com relação a corrente de corrosão (6).

Os dados de uma curva potenciodinâmica que descrevem a relação entre a densidade de corrente (μA) e o potencial eletroquímico (mV) envolvendo a reação anódica contrapondo com duas reações catódicas (redução do hidrogênio e redução do oxigênio) podem ser descritas conforme a equação 1:

$$i = e^{\frac{\phi - \phi_{Cu/Cu^{2+}}}{\beta_{Cu/Cu^{2+}}}} - \left(\frac{1}{i_L} + e^{\frac{\phi - \phi_{O_2/OH^-}}{\beta_{O_2/OH^-}}} \right)^{-1} - e^{\frac{-(\phi - \phi_{H_2/H^+})}{\beta_{H_2/H^+}}} \quad (1)$$

sendo ϕ e i com unidades em mV e $\mu A/cm^2$, respectivamente.

$$\begin{aligned} \phi_{Cu/Cu^{2+}}^{Lig} &= -425 \text{ mV} & \phi_{O_2/OH^-} &= 1230 - (60 \text{ mV} \times pH) & \phi_{H_2/H^+} &= -60 \text{ mV} \times pH \\ \beta_{Cu/Cu^{2+}} &= 60 \text{ mV} / dec & \beta_{O_2/OH^-} &= 60 \text{ mV} / dec & \beta_{H_2/H^+} &= 120 \text{ mV} / dec \\ i_L &= \text{Experimental} & \phi_{Cu/Cu^{2+}}^{Latao} &= -460 \text{ mV} \end{aligned}$$

Sendo: i_L a densidade de corrente limite da reação catódica de redução do oxigênio. Esta corrente é obtida pelo método dos algoritmos genéticos por intermédio de uma análise inversa. Coloca-se a equação 1 com as constantes acima citadas no Excel (vide Tabelas 3 e 4). A incógnita é definida como a densidade de corrente, enquanto que o potencial eletroquímico ϕ é retirado da curva de polarização experimental. O processo iterativo começa com um “chute” inicial para o parâmetro “ i_L ”. Nesse instante a “ i ” é obtida. Essa corrente calculada é comparada com a “ i ” retirada da curva de polarização experimental. Dessa comparação obtém-se o quadrado da diferença. Se o quadrado da diferença for maior do que uma tolerância pré-definida, uma nova iteração é feita. O processo iterativo termina quando a precisão desejada para o quadrado da diferença é atingido.

No procedimento numérico (vide equação 1), valores de correntes e potenciais obtidos de curvas experimentais, foram usados para determinar a densidade de corrente limite da reação catódica de redução do oxigênio (i_L), a densidade de corrente do processo anódico (i_a), a densidade de corrente do oxigênio (i_{c1}), a densidade de corrente do hidrogênio (i_{c2}) e a densidade de corrente teórica total. O Gel despolarizante usado para este estudo apresentou pH=12,6 e resistividade mínima de 2 Ω m (pouca Queda Ohmica do eletrólito). Os valores de densidade de correntes e potenciais para a liga de cobre 144 estão apresentados na Figura 4. Como pode ser observado, os valores experimentais e teóricos mostrados na Figura 4 foram excelentes. Isto comprova que para este sistema (liga de cobre 144 imerso no gel despolarizante), o valores das constantes sugeridos para a equação 1 podem ser aplicados, assim como, as densidades de corrente de troca das equações parciais podem ser desprezadas. Além de ficar evidente que a corrente de redução do óxido previamente formado, também pode ser desprezada.

Tabela 3 - Comparação dos parâmetros experimentais com parâmetros teóricos para a liga de cobre 144.

pH=12,60 Erep=-230mV			Experimento		Fórmula								
Parâmetros da reação de oxidação da liga de cobre 144			corrente impressa	medido em campo	i_a	i_L	i_{c1}	i_{c2}	corrente total teórica	quadrado da diferença	logiexp	iteorico	logiteorico
min	fia	max	1	-281	11,023	12,000	0,023	0,003	0,951	0,0024	0,00	0,90	-0,05
-900	-425	-350	3	-287	9,974	12,000	0,021	0,003	2,002	0,9955	0,48	2,00	0,30
min	ba	max	5	-303	7,640	12,000	0,016	0,003	4,341	0,4339	0,70	4,30	0,63
20	60	60	8	-332	4,711	12,000	0,010	0,004	7,274	0,5264	0,90	7,30	0,86
			9	-365	2,718	12,000	0,006	0,006	9,270	0,0731	0,95	9,00	0,95
Parâmetros da reação de redução do Oxigênio			10	-390	1,792	12,000	0,004	0,007	10,197	0,0389	1,00	10,00	1,00
min	fic1	max	11	-432	0,890	12,000	0,002	0,010	11,098	0,0097	1,04	11,00	1,04
-900	244	-350	14	-484	0,374	12,000	0,001	0,015	11,610	5,7125	1,15	12,00	1,08
min	bc1	max	16	-528	0,180	12,000	0,000	0,022	11,798	17,6571	1,20		
20	60	60											
min	iL	max											
10	12	100											
Parâmetros da reação de evolução do Hidrogênio													
min	fic2	max											
-900	-986	-350											
min	bc2	max											
20	120	120											

Tabela 4 - Comparação dos parâmetros experimentais com parâmetros teóricos para o latão.

pH=12,60 Erep=-300mV			Experimento		Fórmula								
Parâmetros da reação de oxidação do latão			corrente impressa	medido em campo	i_a	i_L	i_{c1}	i_{c2}	corrente total teórica	quadrado da diferença	logiexp	iteorico	logiteorico
min	fia	max	5	-340	7,389	14,000	0,012	0,005	6,595	2,5432	0,70	6,00	0,78
-900	-460	-350	6	-361	5,207	14,000	0,008	0,005	8,779	7,7249	0,78	8,00	0,90
min	ba	max	8	-395	2,955	14,000	0,005	0,007	11,034	9,2026	0,90	10,00	1,00
20	60	60	9	-412	2,226	14,000	0,003	0,008	11,763	7,6319	0,95	11,00	1,04
			11	-445	1,284	14,000	0,002	0,011	12,703	2,9000	1,04	12,00	1,08
Parâmetros da reação de redução do Oxigênio			12,5	-469	0,861	14,000	0,001	0,013	13,124	0,3900	1,10	13,00	1,11
min	fic1	max	13,3	-486	0,648	14,000	0,001	0,016	13,335	0,0012	1,12	13,30	1,12
-900	244	-350	14,8	-507	0,457	14,000	0,001	0,018	13,524	1,6283	1,17	13,50	1,13
min	bc1	max	16	-526	0,333	14,000	0,001	0,022	13,645	5,5462	1,20	13,60	1,13
20	60	60											
min	iL	max											
10	14	100											
Parâmetros da reação de evolução do Hidrogênio													
min	fic2	max											
-900	-986	-350											
min	bc2	max											
20	120	120											

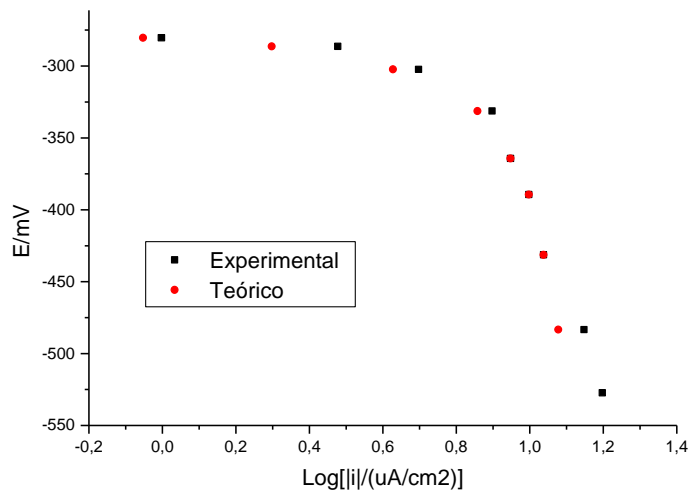


Figura 2 - Curva de polarização experimental e teórica calculada para a liga de cobre 144 imersa em Gel Despolarizante; E vs $\log|i|$, resistividade mínima $2 \Omega \text{ m}$, $E_{rep}=-230 \text{ mV}$, $\text{pH}=12,60$, $i_L=12\mu\text{A}/\text{cm}^2$

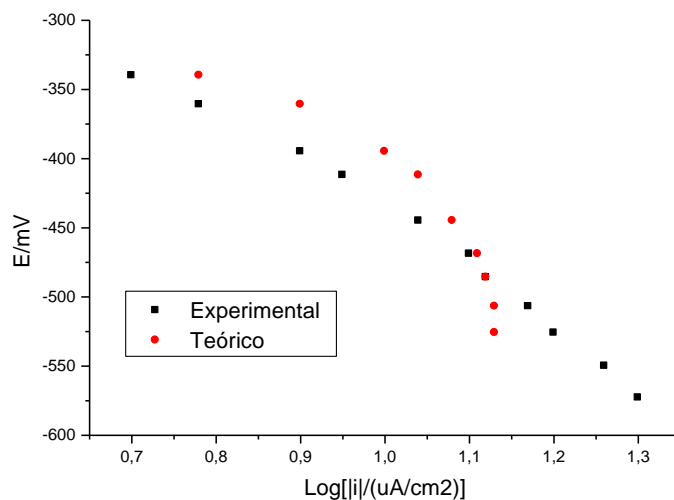


Figura 3 - Curva de polarização experimental e teórica calculada para o Latão imerso no Gel despolarizante. $E_{rep}=-300 \text{ mV}$, $\text{pH}=12,60$, $i_L=14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Ao utilizar o procedimento numérico de acordo com a equação 1 para o sistema latão imerso no Gel despolarizante, construiu-se um gráfico de valores de correntes e potenciais teóricos e experimentais (vide Figura 5). A figura 5, mostra que existe um leve desvio entre a curva teórica e a curva experimental na região de altos potenciais. Esse desvio pode estar relacionado (17) com a diminuição da área efetiva do eletrodo onde a redução do hidrogênio estará ocorrendo (formação de bolhas de H_2). Além disso, o aumento do pH altera o valor do potencial estacionário (potencial padrão do hidrogênio onde a corrente externa é zero). Com a

evolução de potenciais a valores mais catódicos. Essa alteração do pH deixa dificultada a eletroneutralidade na superfície do eletrodo, passando a existir um gradiente de concentração de H^+ , afastando a região de interface do eletrodo da condição encontrada inicialmente. Além do mais, na região de altos potenciais, a corrente envolvida no processo é alta e pode existir o efeito da polarização por Queda Ôhmica devido à existência de um óxido previamente formado. A queda ôhmica no filme presente, faz com que parte do sobrepotencial aplicado não promova a reação catódica no eletrodo, mas seja perdido na condução da corrente através do óxido recém formado, fazendo com que a corrente resultante seja menor do que a esperada em uma polarização por ativação (oxidação seletiva vide Figura 6) que pode estar acontecendo. Nessa região de altos potenciais, também pode estar havendo o efeito de polarização por concentração durante a realização da reação catódica do oxigênio. Também deve ser levado em conta a resistividade do eletrólito, embora baixa, para corrente resultante alta, poderá haver dificuldade na eletroneutralidade da solução (polarização por Queda Ôhmica) que pode propiciar um retardamento do processo eletroquímico global.



Figura 4 - Sinais de oxidação seletiva no latão.

Caracterização eletroquímica da reação anódica de oxidação do cobre

Considerando que a reação de oxidação, quando desviada do estado estacionário, é governada por polarização por ativação no sistema considerado, a curva de polarização individual de oxidação do cobre pode ser representada pela equação 2. É conveniente mencionar que, no sistema considerado, a reação $Cu/Cu(II)$ ocorre predominantemente no sentido da oxidação, uma vez que, no Gel despolarizante, a concentração de íons de cobre é extremamente baixa, podendo ser considerada da ordem de 10^{-6} mol/L (18).

Ao verificar uma perfeita correlação entre dados teóricos com os dados experimentais mostrados na Figura 4, fez-se a caracterização eletroquímica da reação anódica de oxidação do cobre para a liga de cobre 144 e para o latão de acordo com a Equação 2.

$$E_{Cu/Cu(II)} = E_{Cu/Cu(II)}^{i=0} - 60 \log \frac{ia}{i_{Cu/Cu(II)}^0} \quad (2)$$

O potencial estacionário do cobre em que a corrente externa é zero ($E_{Cu/Cu(II)}^{i=0}$) foi estabelecido como -425 mV para a liga de cobre 144 (vide Figura 7) e - 460 mV para o latão (vide Figura 8).

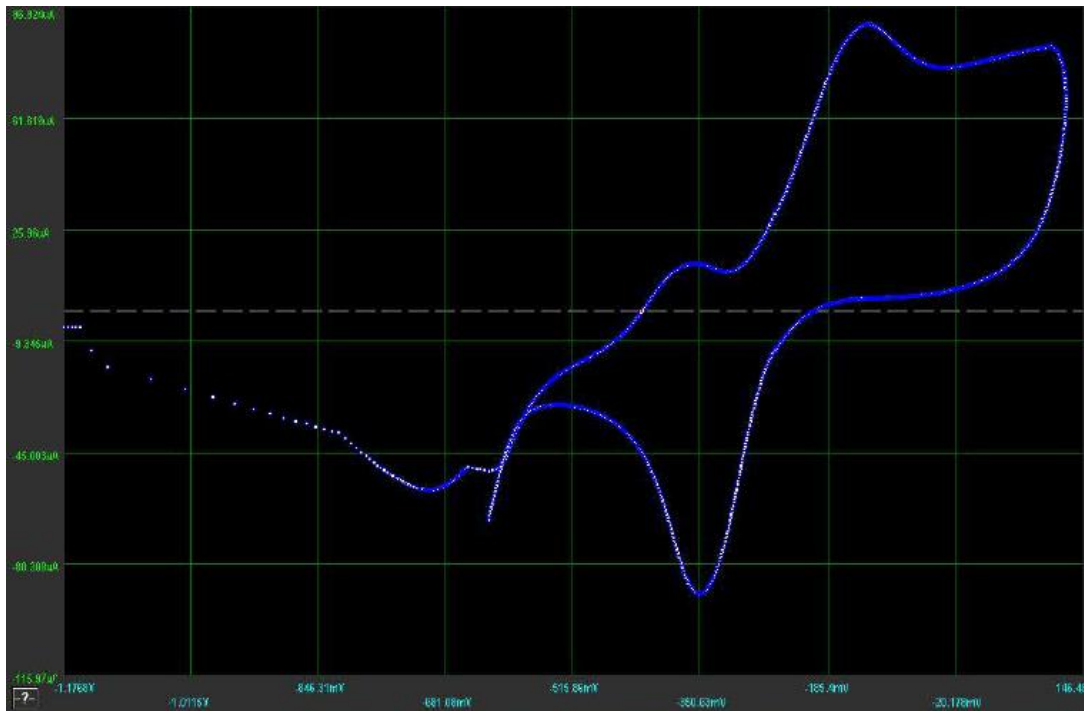


Figura 5 - Voltametria da liga de cobre 144.

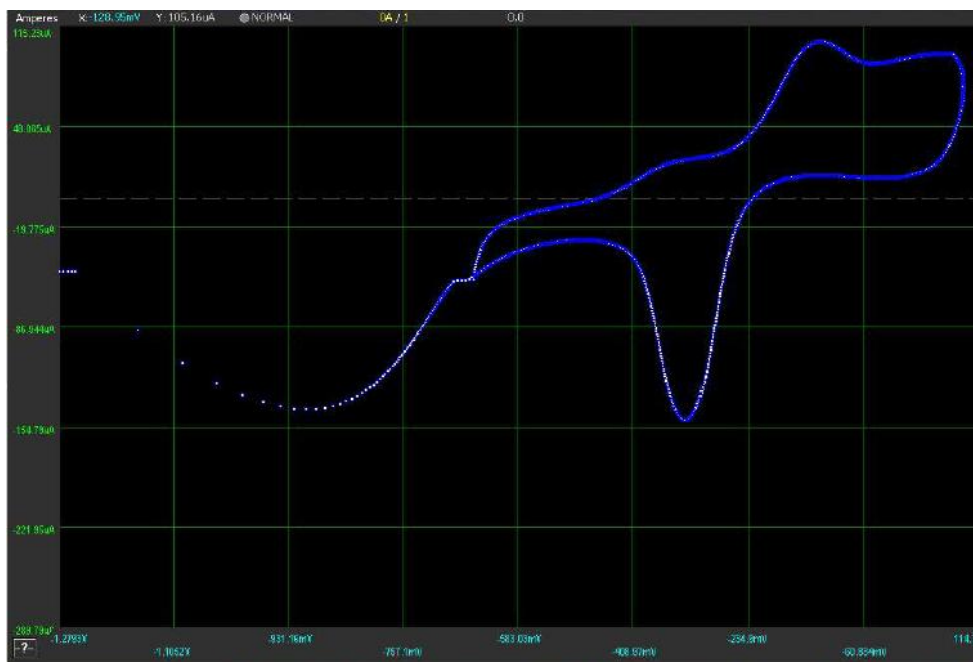


Figura 6 - Voltametria do Latão

Caracterização eletroquímica da reação catódica de redução do hidrogênio

A reação de redução do hidrogênio ocorre predominantemente no sentido da redução, pois, no sistema considerado (aerado em contato direto com o ar atmosférico), a quantidade de gás hidrogênio é desprezível. Ao verificar uma perfeita correlação entre dados teóricos com os

dados experimentais mostrados na Figuras 4, fez-se a caracterização eletroquímica da reação catódica de redução do hidrogênio de acordo com a Equação 3.

$$E_{H_2/H^+} = E^{i=0}_{H_2/H^+} - 120 \log \frac{ic}{i_{H_2/H^+}^0} \quad (3)$$

O potencial do eletrodo de hidrogênio em que a corrente externa ($E^{i=0}_{H_2/H^+}$) é zero foi obtido a partir do pH da solução (10,17).

Resultados e discussão

Deconvolução e/ou construção de diagrama eletroquímico para a liga de cobre 144 imerso no gel despolarizante

Para obter a curva de polarização em um sistema aerado, deve-se obter a somatória das curvas de polarização das três reações quais sejam: Cu/Cu(II), H₂/H⁺ e O₂/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 e iL . A Figura 9 ilustra a curva individual de cada reação juntamente com a curva soma para um eletrodo de trabalho de 1 cm². A curva de polarização experimental do sistema Cu/Gel despolarizante aerado é a soma algébrica das reações Cu/Cu(II) e H₂/H⁺ governadas por polarização por ativação e a reação catódica de redução do oxigênio governada por polarização por concentração.

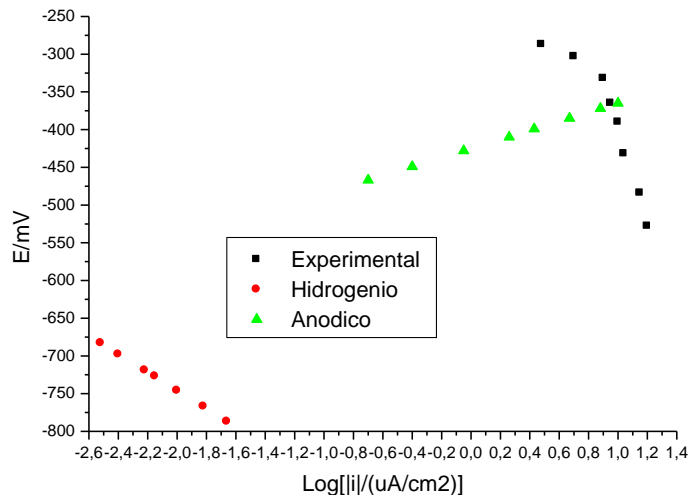


Figura 7. Diagrama eletroquímico; E vs $\log|i|$ para a liga de cobre 144 imersa no Gel despolarizante, $E_{rep} = -230$ mV, pH=12,60, $i_{rep} = 5 \mu A/cm^2$, $iL = 12 \mu A/cm^2$

Foi feita a deconvolução da curva potenciodinâmica catódica ou construído um diagrama eletroquímico conforme mostra a Figura 9. Nessa Figura, observa-se que a reação catódica de redução do hidrogênio é de pequena intensidade, isto é, tem pouca influência no processo. O potencial do hidrogênio para corrente externa zero (similar ao potencial reversível em um equilíbrio) está mais catódico em relação ao potencial de repouso da liga de cobre no Gel despolarizante, em virtude do seu alto pH. Neste caso é válido usar o método de aproximação de altos potenciais modificados para determinar a densidade de corrente no potencial de repouso para ter uma idéia do grau de oxidação da liga de cobre 144 imersa no Gel despolarizante.

É importante notar que, no caso da Figura 9, a curva anódica do sistema está representada pela reta nas cores verdes e para a região catódica nas vizinhanças do potencial de repouso existe a influência das duas reações catódicas com predominância da reação catódica de redução do oxigênio. Nestas condições, a corrente de corrosão será dada pela intersecção da tangente da curva experimental com a reta perpendicular no $E = E_{rep}$. Isto é, a I_{rep} será dada pela intersecção da tangente à curva experimental onde a redução do oxigênio é predominante com a reta perpendicular no $E = E_{rep}$. O valor da densidade de corrente no potencial de repouso foi de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Deconvolução e/ou construção de diagrama eletroquímico do latão imerso no Gel despolarizante

Similar ao estudo feito para a liga de cobre 144 imersa no Gel despolarizante, a deconvolução da curva potenciodinâmica catódica ou construção do diagrama eletroquímico para o latão imerso no Gel despolarizante é conforme mostrado na Figura 10.

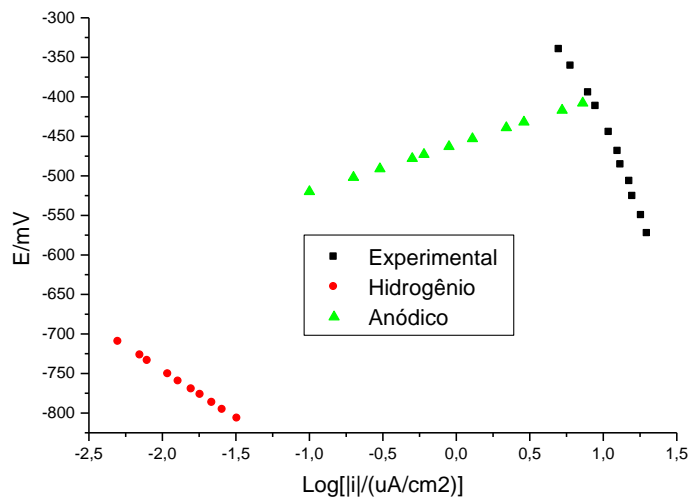


Figura 8. Diagrama eletroquímico; E vs $\log|i|$ para o latão imerso no Gel despolarizante, $E_{rep} = -300$ mV, $\text{pH} = 12,60$, $i_{rep} = 6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $i_L = 14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Como

Na Figura 10, verifica-se que no ramo catódico, a reação de redução do hidrogênio está afastada do potencial de repouso. Portanto na região vizinha do potencial de repouso, a curva

potenciodinâmica catódica experimental tem como reação predominante a reação catódica de redução do oxigênio. Como o sistema latão/Gel despolarizante é um sistema aerado, o latão está se oxidando e possivelmente formando uma camada de óxido. Nestas condições, pode-se considerar um valor desprezível (6) para a densidade de corrente de passivação do latão em relação a densidade de corrente de oxidação do sistema. Ao observar a Figura 10 e considerar as reações de redução do óxido formado previamente, assim como considerar pequena a influência da reação catódica de redução do hidrogênio, pode-se imaginar que a tangente da curva experimental nas imediações do potencial de repouso refere-se à reação catódica de redução do oxigênio, que está sob controle difusional (polarização por concentração). Nestas condições, a corrente de corrosão será dada pela intersecção da tangente da curva experimental com predominância da redução do oxigênio com a reta perpendicular no $E = E_{rep}$. O valor da densidade de corrente no potencial de repouso foi de $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

As curvas potenciodinâmicas catódicas levantadas neste trabalho, representam as reações catódicas de redução do hidrogênio, de redução do oxigênio somadas às reações de redução dos óxidos formados durante antes e durante a realização do experimento. Portanto o método gráfico apresentado neste trabalho, não pode ser usado para obtenção quantitativa dos parâmetros eletroquímicos, e por isso foi usado de forma qualitativa com aspecto comparativo entre os dois sistemas cobre/Gel despolarizante e latão/Gel despolarizante. Como resultados das caracterizações eletroquímicas da oxidação da liga de cobre 144 (anódicaCu) e do latão (anódicaLatao), da redução do hidrogênio no meio considerado (ReducaoH2), bem como das correntes e potencias experimentais das curvas potenciodinâmicas catódicas para a liga de cobre 144 (ExpCobre) e para o latão (ExpLatao), construiu-se o diagrama eletroquímico ilustrado na Figura 11.

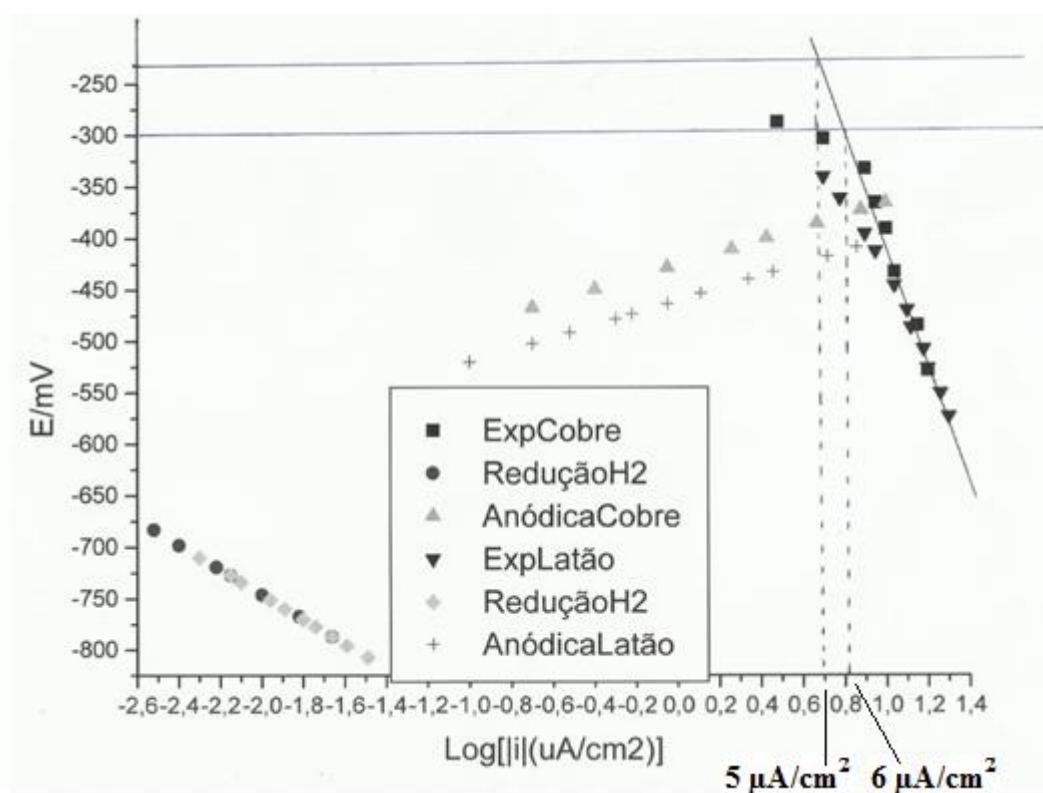


Figura 9. Diagrama eletroquímico envolvendo a liga de cobre 144 e o latão imersos no Gel despolarizante.

A Figura 11 mostra as densidades de correntes no potencial de repouso (i_{rep}) para o latão e para a liga de cobre 144. Na liga de cobre 144 o valor foi de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e no latão o valor foi de $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Consequentemente a taxa de oxidação para a liga de cobre 144 é próxima de $50 \mu\text{m}/\text{ano}$ e a taxa de oxidação para o latão é próxima de $60 \mu\text{m}/\text{ano}$, isto é, o latão apresenta uma maior oxidação em relação à liga de cobre, quando imersos no Gel despolarizante estudado.

A Tabela 5 mostra um resumo dos parâmetros eletroquímicos da liga de cobre 144 e do latão imersos no Gel despolarizante estudado.

Tabela 5 - Resumo dos parâmetros eletroquímicos da liga de cobre 144 e do latão imersos no Gel despolarizante estudado.

	Gel despolarizante, $\rho = 2 \Omega \text{ m}$, $\text{pH} = 12,60$							
	Latão (E para $i=0$ foi -460mV)				Cobre 144 (E para $i=0$ foi -425mV)			
	Voltamétrica a 5 mV/s de $(-600$ a $100)\text{mV}$			Potenciodinâmica	Voltamétrica a 5 mV/s (-600 a 200) mV			Potenciodinâmica
	A_1	A_2	C_1		A_1	A_2	C_1	
E_{rep} / mV				- 300				- 230
$I_{rep}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$				6				5
$T_x/(\mu\text{m}/\text{ano})$				60				50
$I_L/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$				14				12
E_p / mV	- 345	- 130	-330		- 360	- 135	- 350	
$I_p/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	24	105	-150		15	90	- 90	
$q_p/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	4,2	15	- 11		1,5	13	- 10	

Pela Tabela 5 verifica-se que o potencial de repouso da liga de cobre 144 é mais nobre que o potencial de repouso do latão. Os parâmetros de pico obtidos das voltametrias (vide Figuras 7 e 8) e apresentados na Tabela 5, mostram que, tanto as densidade de correntes de pico, quanto as densidade de cargas de picos no latão foram maiores que na liga de cobre 144, indicando que a oxidação no latão foi maior que na liga de cobre 144.

Conclusões

Os resultados eletroquímicos obtidos pela técnica voltamétrica, indicam que a oxidação no latão foi maior que na liga de cobre 144.

Os potenciais de repouso obtidos para a liga de cobre 144 e para o latão foram de: -230 mV e -300 mV (em relação ao eletrodo de Prata cloreto de prata saturado) respectivamente. Isto indica que o potencial de repouso da liga de cobre 144 é mais nobre que do latão.

As curvas potenciodinâmicas catódicas levantadas neste trabalho, representam as reações catódicas de redução do hidrogênio, de redução do oxigênio somadas às reações de redução

dos óxidos formados antes e durante a realização do experimento. Portanto o método gráfico apresentado neste trabalho, não pode ser usado para obtenção quantitativa dos parâmetros eletroquímicos, e por isso foi usado de forma qualitativa com aspecto comparativo entre os dois sistemas cobre/Gel despolarizante e latão/Gel despolarizante. Mesmo assim, o método gráfico utilizado neste trabalho (método de aproximação de altos potenciais modificados) só pode ser usado, se e somente se, a reação catódica de redução do hidrogênio for menor que a reação catódica de redução do oxigênio, na região de potenciais estudada.

Foram feitas comparações de (i_{Rep}) da liga de cobre 144 com a (i_{Rep}) do latão. Essas chapas foram imersas em um Gel despolarizante saturado com água. O valor da (i_{Rep}) para o latão foi de $6 \mu A/cm^2$, enquanto que o valor da (i_{Rep}) para a liga de cobre 144 foi de $5 \mu A/cm^2$. Isto indica que o latão apresenta uma maior oxidação que a liga de cobre 144, quando imersos no Gel despolarizante estudado.

Referências bibliográficas

- (1) WOLYNEC S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão** – Edusp – Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo (2003).
- (2) BUTLER, J. A. V. Studies in Heterogeneous equilibria. Part II – The kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force. **Transactions of the Faraday Society**, v. 19, p. 729-733, 1924.
- (3) ERDEY-GRUZ, T.; VOLMER, M. Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. **Zeitschrift Physikalische Chemie**, v. 150, p. 203-213, 1930.
- (4) WAGNER, V. C.; TRAUD, W. On the interpretation of corrosion processes through the superposition of electrochemical partial processes and on the potential of mixed electrodes,” with a perspective by F. Mansfeld. **Corrosion**, v. 62, p. 843-855, 2006.
- (5) FRANKEL, G. S. “Wagner-Traud to Stern-Geary: development of corrosion kinetics”. In: _____; ISAACS, H. S.; SCULLY, J. R.; SINCLAIR, J. D. **“Corrosion science: A retrospective and current status in honor of Robert P. Frankenthal”**. Pennington: ECS, 2002. p. 33-41.
- (6) PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C.A.L.; CARDOSO, J.L.; SILVA, A.L.N.; CAMARGO, R.A. Interpretação de curvas de polarização. **INTERCORR 2014 – Congresso Internacional de Corrosão**. Fortaleza/CE. 19 a 23 maio (2014).
- (7) MATTOS, O.R. Uma visão crítica de alguns conceitos utilizados na polarização dos metais. **INTERCORR 2014 – Congresso Internacional de Corrosão**. Fortaleza/CE. 19 a 23 maio (2014).
- (8) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete; C876-87. Annual Book of ASTM Standard, v.04.02,sec.4,p.429-433,1990.
- (9) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing; G 3-94. Annual Book of ASTM Standard, v.03.02 (1994).
- (10) SILVA, J. M; BRASIL, S. L. D. C.; *Corr. Prot. Mater.* 2009, 29, 1.
- (11) TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., ARPIA, M., *Pure Applied chemistry*. 1972, 3, 43.
- (12) BOOTH, G.H.; COOPER, A.W.; COOPER, P.M.; WAKERLEY, D.S.; *British Corrosion Journal* 2 1967, 104.
- (13) GIRARD, R., *Corrosion Trait. Protec. Fin.*,1970, 18,75.
- (14) STRATFULL, R. F., *Corrosion*, 1961, 17, 10.

- (15) DEPARTMENT OF TRANSPORTATION; “*Method for Estimating the Service Life of Steel Culverts Test 643*”, 1999, California, US.
- (16) 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.
- (17) Cardoso, J.L, Panossian, Z.; **INTERCORR 2012 Congresso Internacional de Corrosão**, Salvador, Brasil, 2012.
- (18) POURBAIX, M. **Lições de corrosão eletroquímica**. 3.ed. Bruxelas:CEBELCOR, 1966. p.142.

* * *