

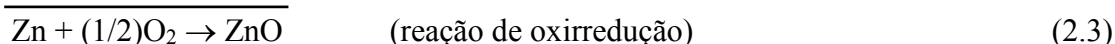
2. Mecanismos reativos básicos da corrosão de materiais metálicos

2.1. Transferência de cargas elétricas

De acordo com a escala de eletronegatividade dos elementos químicos, os não metais (ou ametais) são mais eletronegativos do que os metais de construção comumente usados em engenharia, pois eles têm maior tendência de ganhar elétrons, enquanto que os metais, menos eletronegativos, têm maior tendência de perder (ou doar) elétrons em uma reação química. A espécie que perde elétrons é chamada de redutora e a que ganha elétrons é chamada de oxidante. Portanto, quando um metal redutor entra em contato com um oxidante, ou com um meio contendo um oxidante, ocorre uma reação espontânea de corrosão.

O oxigênio é um dos principais agentes oxidantes da corrosão de materiais metálicos em águas naturais aeradas, em solos aerados, em meios atmosféricos e em meios gasosos contendo oxigênio. A Figura 2.1a mostra um exemplo do que acontece quando o zinco puro entra em contato com uma atmosfera de oxigênio puro à temperatura ambiente. O oxigênio necessita de dois elétrons (e) para completar a camada de valência. Por outro lado, o zinco necessita perder os dois elétrons da última camada para também ficar estável no meio considerado. Então, o oxigênio se adsorve na superfície do metal ($O_2 \rightarrow 2O_{ads}$) e a transferência de elétrons é realizada diretamente entre os dois elementos químicos (Figura 2.1a). O zinco perde os dois elétrons da sua última camada e diz-se que ele se oxida (Reação 2.1). O oxigênio ganha esses elétrons e diz-se que ele se reduz (Reação 2.2). Neste caso, a transferência de elétrons é definitiva, pois a diferença de eletronegatividade entre os dois elementos é maior que 1,7. Caso contrário, ela não é definitiva entre os elementos ligados, sendo que o elemento mais eletronegativo atrai com maior força os elétrons compartilhados e fica com carga parcial negativa e o outro elemento fica com carga parcial positiva. Portanto, os termos ganho, perda ou transferência de elétrons são de uso generalizado nas reações de oxirredução, independentemente se a transferência de elétrons é definitiva ou não.

A Reação 2.3 é a reação global de formação do óxido (produto da corrosão) e é resultante da soma das reações parciais (ou semirreações) de oxidação (Reação 2.1) e de redução (Reação 2.2). É uma reação dita de oxidação-redução porque a reação de oxidação de um reagente depende da reação de redução de outro reagente, e *vice-versa*. Por isso a reação global é chamada de reação de oxirredução (junção dos termos oxidação + redução) ou de reação redox.



A reação de oxirredução entre o zinco e o oxigênio ocorre espontaneamente, pois a variação de energia de Gibbs molar de reação (ΔG) é negativa. Quanto menor o valor do ΔG (mais negativo), maior é a reatividade (afinidade) dos metais com relação ao oxigênio.

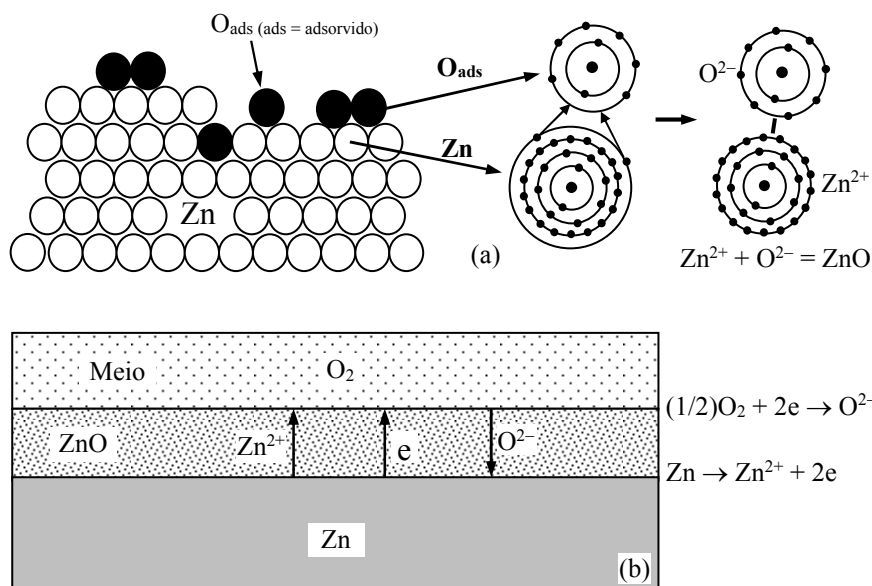


Figura 2.1. Figura ilustrativa mostrando a transferência de elétrons entre o zinco e o oxigênio na ausência (a) e na presença (b) de um filme de óxido de zinco (ZnO).

Em uma reação de oxirredução o doador de elétrons é chamado de **redutor**, porque ao doar elétrons **reduz** o receptor. Por sua vez, o receptor de elétrons é chamado de **oxidante**, porque ao ganhar elétrons **oxida** o doador.

Quando a transferência de elétrons ocorre diretamente entre o metal redutor e o oxidante tem-se a **corrosão química**, pois não há geração de corrente elétrica no material (Figura 2.1a).

A partir do momento que se forma um filme (ou película) de óxido sobre toda a superfície do material, o oxidante não tem mais contato direto com a parte metálica do material. A Figura 2.1b mostra a sequência do processo de corrosão do zinco em uma atmosfera de oxigênio. Logo após os primeiros instantes, um filme de óxido de zinco se forma criando duas interfaces. Na interface interna (metal/óxido) o zinco se oxida de acordo com a Reação 2.1. Os elétrons gerados na interface interna pela oxidação do metal se deslocam para a interface externa (óxido/meio), reduzindo o oxigênio adsorvido na superfície do óxido de acordo com a Reação 2.2. Neste caso, a transferência de elétrons entre o redutor (metal) e o oxidante (oxigênio) é realizada de maneira indireta, pois os elétrons são gerados em uma região (interface interna) e, em seguida, transportados através do filme de óxido até a interface externa onde são consumidos pelo oxidante.

Quando a transferência de elétrons ocorre indiretamente entre o metal redutor e o oxidante tem-se a **corrosão eletroquímica**. A área onde ocorre oxidação é chamada de área anódica ou, simplesmente, **anodo**, e a área onde ocorre redução é chamada de área catódica ou, simplesmente, **catodo**. Portanto, **a corrosão eletroquímica é caracterizada pela formação de anodo e de catodo e, consequentemente, geração de corrente elétrica entre anodo e catodo**.

No início os elétrons atravessam facilmente o filme por tunelamento e sua formação (Reação 2.3) depende somente do transporte iônico através do filme de óxido. Se o transporte de ânions é desprezível, o óxido se forma na interface externa, caso contrário, ele se forma na interface interna. Se o transporte das espécies é significativo nos dois sentidos, o óxido se forma

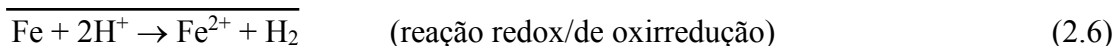
nas duas interfaces. Se o óxido ou o produto da corrosão que se forma é permeável ao meio oxidante gasoso como é o caso de filmes porosos e/ou fissurados, a reação nas áreas desprotegidas (ativas) da superfície metálica ocorre diretamente entre o metal e o oxidante. Neste caso, a proteção natural do material fica comprometida. Para ser protetor o filme tem que cobrir completamente a superfície exposta, ser compacto, aderente e tem que barrar a passagem dos elétrons ou dos íons pela sua estrutura, pois o processo corrosivo depende do transporte eletrônico e iônico através do filme quando não há outro caminho que permita o contato direto do metal com o meio, independentemente do tipo de meio corrosivo. Quanto maior a resistência elétrica do filme, maior é a proteção.

Na Figura 2.1 foi mostrada a corrosão do zinco pelo oxigênio na ausência de água na superfície metálica. Este tipo de corrosão é chamado de corrosão seca ou corrosão por gases/vapores, pois ela ocorre na ausência de eletrólito aquoso na superfície metálica (veja no capítulo 14).

Um eletrólito aquoso é um meio condutor iônico formado por água (solvente) e por uma ou mais substâncias solúveis (solutos), com, pelo menos, parte de uma delas na forma iônica. Pode ser uma solução aquosa preparada com a adição de uma ou mais substâncias ionizáveis e/ou dissociáveis em água, ou um meio aquoso natural tal como vapor de água condensada ou adsorvida em uma superfície contaminada ou água da chuva com poluentes atmosféricos, água do mar, subterrâneas, de rios entre outros.

A corrosão em presença de eletrólito aquoso na superfície metálica é chamada de corrosão úmida/molhada, mesmo quando a formação de eletrólito é intermitente como é o caso típico da corrosão atmosférica (veja no capítulo 11). Sempre que um material metálico está em contato com um eletrólito aquoso corrosivo, o processo corrosivo é eletroquímico, independentemente do estado de superfície: com ou sem produtos de corrosão depositados.

Quando um pedaço de metal reativo, como, por exemplo, o ferro, é colocado dentro de um recipiente contendo uma solução de ácido clorídrico deaerada, observa-se que pouco tempo após a sua imersão ocorre a formação de bolhas (Figura 2.2a). O ferro se dissolve na solução na forma de íons Fe^{2+} (Reação 2.4). Os elétrons gerados pela oxidação ficam na superfície do metal, atraídos pelo excesso de cargas positivas na solução (Figura 2.2b). O hidrogênio iônico se adsorve na superfície metálica e se reduz de acordo com a Reação 2.5. O acúmulo de hidrogênio molecular gera a formação e desprendimento de bolhas de hidrogênio conforme mostra a Figura 2.2b. A reação global (Reação 2.6) é a soma da reação parcial anódica (Reação 2.4) com a catódica (Reação 2.5), mas a transferência de elétrons não ocorre diretamente entre o redutor (metal) e o oxidante (hidrogênio catiônico) como acontece na Figura 2.1a, conforme pode ser observado na Figura 2.2b.



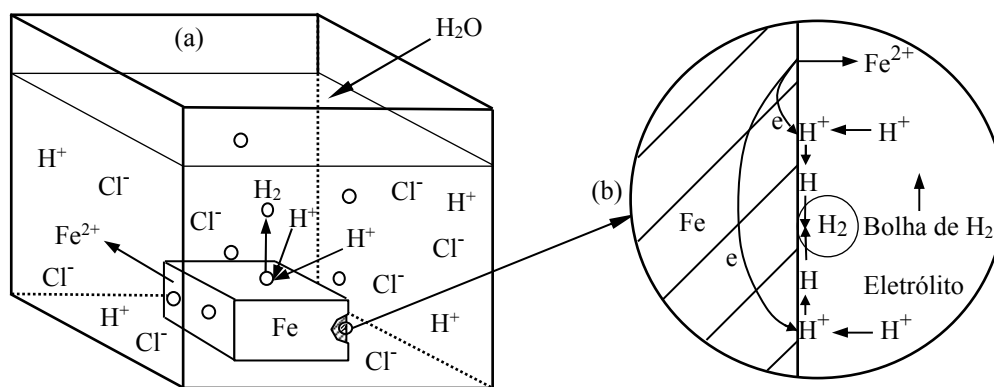


Figura 2.2. Corrosão do ferro em meio ácido deaerado (a). Detalhe do processo de oxidação e de redução visto em um corte da seção transversal da amostra de ferro da Figura 2.2a (b).

Na reação parcial anódica (Reação 2.4), o ferro é o elemento redutor (perde elétrons, permitindo a redução do íon de hidrogênio) e na reação parcial catódica (Reação 2.5), o íon de hidrogênio H^+ é o elemento oxidante ionizado do agente HCl dissolvido – ganha elétrons, permitindo a oxidação do ferro.

A Figura 2.2b mostra a transferência indireta de elétrons entre o ferro (redutor) e o hidrogênio catiônico (oxidante) das reações parciais 2.4 e 2.5, gerando corrente elétrica no ferro entre os locais de oxidação e de redução. As reações parciais ocorrem com transferência de cargas na interface sólido/líquido entre o condutor eletrônico (material metálico), chamado de **eletrodo**, e o condutor iônico (**eletrólito**). Nos locais de oxidação ocorre transferência de íons metálicos na interface, provocando consumo de metal, e nos locais de redução ocorre transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito, provocando consumo do oxidante.

Deve-se observar na Figura 2.1a que a transferência de elétrons depende do contato direto entre os dois elementos. Na Figura 2.2 a situação é diferente. O metal está em contato com uma solução que contém o oxidante. As reações parciais de oxidação e de redução não dependem da transferência direta de elétrons entre o oxidante e o redutor. Inicialmente, a reação parcial do ferro somente depende da diferença de potencial químico entre Fe^{2+} e Fe (ΔG da reação parcial do ferro – Equação 3.20) e a reação parcial do hidrogênio somente depende da diferença de potencial químico entre H^+ e H_2 (ΔG da reação parcial do hidrogênio – Equação 3.21). **A diferença de potencial químico provoca reação química com transferência de cargas na interface metal/meio, gerando, consequentemente, um potencial elétrico no metal na interface metal/meio. Assim, o sentido das reações parciais depende da diferença de potencial elétrico (ou químico) entre elas (Equação 3.25). Tendo em vista que o potencial elétrico de oxidação da reação parcial do ferro é maior do que aquele de oxidação da reação parcial do hidrogênio em meio ácido, o ferro se oxida (Reação 2.4) e, consequentemente, o hidrogênio catiônico se reduz (Reação 2.5) (veja no capítulo 3).**

Tendo em vista que não há transferência direta de elétrons entre o oxidante e o redutor, ocorre fluxo de elétrons no material metálico durante o processo de corrosão. Os locais de oxidação de metal são áreas anódicas e os locais de redução do oxidante são áreas catódicas, gerando a formação de micropilhas eletroquímicas (fluxo de elétrons) entre os locais anódicos e

os catódicos. Equivalente ao fluxo de elétrons entre a interface interna (anodo) e a interface externa (catodo) do filme de óxido da Figura 2.1b.

Deve-se perceber que uma reação eletroquímica, tal como a Reação 2.6, é uma reação de oxirredução com geração de corrente elétrica por causa da formação de micropilhas na superfície metálica. Mas uma reação de oxirredução não é necessariamente uma reação eletroquímica, pois pode haver reação de oxirredução com transferência direta de elétrons entre o redutor e o oxidante conforme visto na Figura 2.1a (veja no Capítulo 14).

Os locais de oxidação do ferro e de redução do hidrogênio da Figura 2.2 dependem das heterogeneidades criadas pelas reações parciais e das heterogeneidades preexistentes no meio e/ou no material tais como diferenças de concentração no meio, rugosidade, defeitos estruturais, impurezas e diferenças/gradientes de tensões/deformações na superfície metálica. As heterogeneidades provocam variações de potencial elétrico na interface eletrodo/eletrolito, apresentando locais mais anódicos (ou mais catódicos) que outros. Os locais de menor potencial de redução (ou maior de oxidação) são anódicos (áreas anódicas) e os locais de maior potencial de redução são catódicos (áreas catódicas).

No caso de ligas e meios aerados pode haver também diferenças de aeração no meio e/ou de concentração em fases das ligas, inclusões, fases metalúrgicas diferentes e microsegregações.

Dependendo das heterogeneidades do meio e/ou do material, principalmente as metalúrgicas, pode haver a formação de áreas anódicas específicas na superfície metálica, provocando a corrosão localizada (veja no Capítulo 9).

Na corrosão generalizada o ataque é irregular, mas ocorre em toda a superfície exposta. O consumo de metal por oxidação é irregular por causa das heterogeneidades preexistentes e das heterogeneidades criadas pelas reações parciais, que provocam variações de locais de oxidação e de redução com a evolução da corrosão em profundidade.

A diferença de potencial elétrico entre as áreas anódicas e as áreas catódicas é a força eletromotriz da corrosão eletroquímica. A diferença de potencial elétrico entre uma área de menor potencial de redução (anodo) e outra de maior potencial de redução (catodo) na interface eletrodo/eletrolito pode ser demonstrada por meio de dois eletrodos de metais diferentes imersos no mesmo eletrólito conforme mostra a Figura 2.3a. A passagem de corrente elétrica entre um eletrodo e outro, observada por meio de um multímetro ou amperímetro (representado pela letra A na Figura 2.3a), prova que há diferença de potencial elétrico entre os eletrodos. Caso contrário, não haveria passagem de corrente elétrica. A passagem de corrente elétrica também mostra a formação de uma pilha eletroquímica. O mesmo fenômeno ocorre entre as áreas anódicas e catódicas de um eletrodo imerso em um meio corrosivo.

2.2. Pilha eletroquímica

As áreas anódicas e catódicas do ferro da Figura 2.2 podem ser representadas por meio de um eletrodo de ferro conectado a um eletrodo de platina, ambos imersos em solução de HCl deaerada (Figura 2.3a). O eletrodo de ferro representa os locais de menor potencial de redução e o eletrodo de platina representa os locais de maior potencial de redução do sistema ferro-meio

ácido. Por causa da diferença de potencial elétrico entre os dois eletrodos ocorre a formação de uma pilha eletroquímica entre o ferro (anodo) e a platina (catodo). A reação de redução do oxidante (Reação 2.5) ocorre mais facilmente sobre a platina do que sobre o ferro. A superfície da platina atua como catalisador da reação catódica, provocando um borbulhamento de hidrogênio, enquanto que sobre a superfície do ferro a redução de íons de hidrogênio tende a parar. A reação parcial anódica ocorre exclusivamente no eletrodo de ferro e a reação parcial catódica ocorre preferencialmente sobre a platina. Os elétrons liberados no anodo pela oxidação do ferro (Reação 2.4) passam pelo condutor eletrônico, que liga os dois eletrodos, para o catodo (eletrodo de platina), onde são consumidos pela reação parcial catódica. A passagem de corrente elétrica (I) entre os eletrodos pode ser visualizada por meio de um multímetro ou amperímetro (letra A na Figura 2.3). Por convenção, a corrente elétrica convencional no condutor eletrônico é igual à corrente elétrica real (fluxo de elétrons), mas de sentido contrário.

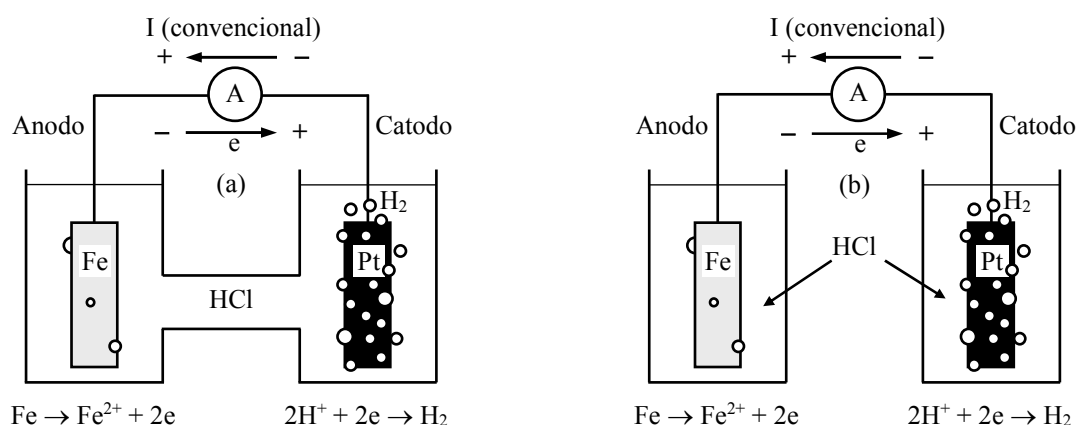


Figura 2.3. Pilha eletroquímica Fe/H₂ (Pt) sem separação da solução (a) e com separação da solução de HCl deaerada (b). A = amperímetro ou multímetro.

A platina também representa as heterogeneidades químicas/metalúrgicas de um eletrodo, que atuam como anodo ou catodo, tais como impurezas, microsegregações, fases metalúrgicas diferentes, inclusões, partículas intermetálicas em compósitos metálicos, etc. Essas heterogeneidades fazem com que haja diferenças de potenciais elétricos entre diferentes locais da interface eletrodo/eletrólito, tendo locais preferenciais de oxidação do eletrodo e locais preferenciais de redução do(s) oxidante(s) na interface eletrodo/eletrólito. Elas são responsáveis, então, pela geração de corrente elétrica entre as áreas anódicas e catódicas do material, provocando a formação de micropilhas eletroquímicas – formação de microanodos e microcatodos na superfície do material. É como se pequenos pedaços de platina da Figura 2.3a estivessem embutidos em diferentes locais da superfície do eletrodo de ferro. Entre o ferro e os pedaços de platina aconteceria, então, a formação de micropilhas onde a platina atuaria preferencialmente como catodo e a região adjacente de ferro como anodo.

A redução ocorre preferencialmente sobre a platina porque é o local de maior potencial elétrico de redução do sistema. Se a platina fosse tirada do sistema o hidrogênio iria se reduzir preferencialmente sobre outras áreas catódicas do eletrodo de ferro em ordem decrescente de maior potencial de redução do sistema. A platina da Figura 2.3a representa, então, dois tipos de

heterogeneidades (química e metalúrgica) que podem estar presentes no material metálico. O mesmo efeito acontece com todos os outros tipos de heterogeneidades no eletrodo e no eletrólito.

A superfície do anodo e a do catodo da pilha da Figura 2.3a representam, respectivamente, a área total anódica (A_a) e a área total catódica (A_c) das reações parciais de corrosão do ferro da Figura 2.2. Tendo em vista que a corrosão é generalizada não é possível saber a área total anódica e a área total catódica, ao contrário da corrosão localizada. Se $A_a = A_c$ a densidade de corrente anódica (I/A_a) é igual à densidade de corrente catódica (I/A_c) da pilha no estado estacionário (ou regime permanente) das Reações 2.4 e 2.5. Se a área total anódica é diferente da área total catódica, as densidades de corrente anódica e catódica da pilha são diferentes no estado estacionário das Reações 2.4 e 2.5. Na corrosão localizada normalmente a área total anódica é diferente da área total catódica.

Pode-se observar na Figura 2.3a que a corrente elétrica real da pilha é originada no anodo, com transferência de elétrons para o catodo e transferência de íons metálicos para o meio, e no catodo os elétrons são transferidos para o oxidante, resultando na formação de um produto da reação de redução.

A geração de corrente elétrica entre o anodo e o catodo pode ocorrer mesmo na ausência de contato entre os eletrólitos que envolvem os eletrodos. A corrente elétrica que passa pelo condutor eletrônico, que liga os dois eletrodos, somente depende das reações nas interfaces dos eletrodos com os seus meios. Isso também significa que a composição do meio aquoso da área anódica pode ser diferente daquela da área catódica. A Figura 2.3b mostra a geração de corrente elétrica separando a solução em um compartimento com o anodo e outro, contendo a mesma solução de HCl deaerada, com o catodo. No primeiro caso (Figura 2.3a), a vida útil da pilha Fe/H₂ (Pt) se prolonga até o esgotamento da reação anódica do ferro ou esgotamento da reação catódica sobre o eletrodo de platina. No segundo caso (Figura 2.3b), além dos fenômenos que podem ocorrer no primeiro caso, há também a formação de um potencial elétrico entre os eletrólitos dos dois compartimentos por causa da diferença de cargas iônicas entre eles. Esse potencial aumenta com as reações por causa do acúmulo de cargas positivas em excesso no compartimento do ferro e de cargas negativas em excesso no compartimento da platina, diminuindo a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos. À medida que a reação catódica sobre a platina diminui, observa-se a formação cada vez mais intensa de bolhas sobre o eletrodo de ferro. Assim, formam-se micropilhas sobre o eletrodo de ferro (como acontece na Figura 2.2), diminuindo a corrente elétrica entre o ferro e a platina. A reação catódica sobre o eletrodo de ferro provoca o fenômeno de autocorrosão do anodo da pilha Fe/H₂ (Pt), supondo que a massa inicial de ferro seja suficiente para que o fenômeno ocorra. Em seguida, a corrosão do eletrodo de ferro se prolonga até o esgotamento da reação anódica do ferro ou da reação catódica sobre os eletrodos de ferro e de platina.

Quando o eletrólito que envolve os eletrodos é renovado constantemente, a vida útil da pilha se prolonga até o esgotamento da reação anódica, independentemente da situação.

O circuito metálico que liga os dois eletrodos da pilha da Figura 2.3 representa o caminho que os elétrons percorrem dentro do condutor eletrônico (material metálico) entre os locais anódicos e os catódicos das micropilhas.

Do ponto de vista da extensão da superfície exposta atacada, a corrosão pode ser dividida em corrosão generalizada e corrosão localizada (Figura 2.4). Na corrosão generalizada, também chamada de uniforme ou homogênea, a perda de massa de metal por oxidação ocorre em toda a superfície exposta, como representado pelo contorno pontilhado na Figura 2.4a. A perda de massa irregular deixa a superfície com aspecto rugoso ou irregular. Quando há deposição de produtos insolúveis não protetores, o ataque corrosivo continua sob o filme. Nesta situação, para realizar a análise visual e/ou microscópica da superfície metálica ou medir a perda de massa de metal é necessário remover os produtos depositados (veja na subseção 8.2.1).

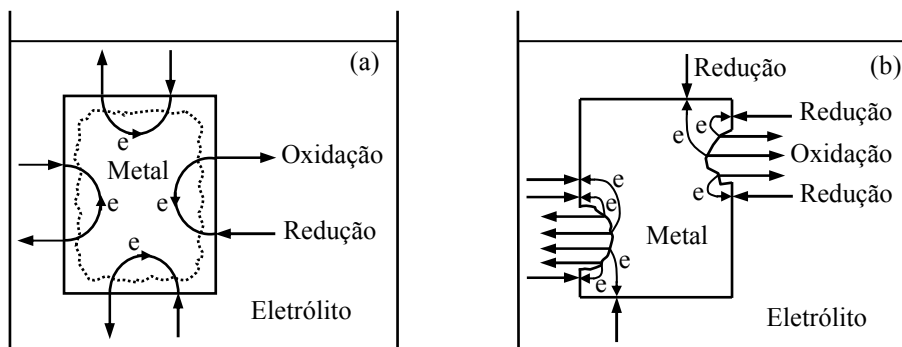


Figura 2.4. Corrosão generalizada (a) e corrosão localizada (b) em material metálico imerso em meio aquoso.

Quando se formam produtos de corrosão insolúveis e protetores a oxidação de metal é muito baixa ou desprezível, pois o processo corrosivo é limitado pela barreira física do filme protetor. Na corrosão, em presença de eletrólito aquoso na superfície metálica, os filmes protetores são chamados de **filmes passivos**.

Na corrosão localizada o ataque ocorre em locais específicos do material (veja no Capítulo 9). As inclusões e os precipitados são umas das principais heterogeneidades responsáveis pela corrosão por pites e/ou intergranular de ligas usadas em engenharia. A Figura 2.4b mostra a corrosão localizada do tipo pites, muito comum em aços inoxidáveis e ligas de alumínio passivados em meios contendo ânions agressivos (veja na seção 9.3). Em presença de tensões, a corrosão localizada forma pontos de concentração de tensão suscetíveis à corrosão sob tensão ou à corrosão-fadiga (veja no Capítulo 10).

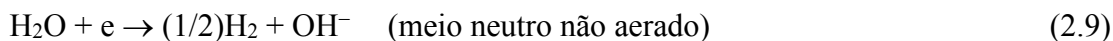
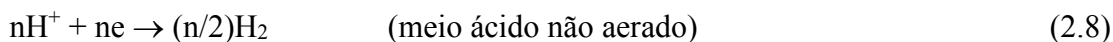
2.3. Principais reações parciais em meios aquosos

A reação de oxidação de um metal (M) pode ser generalizada pela seguinte expressão:

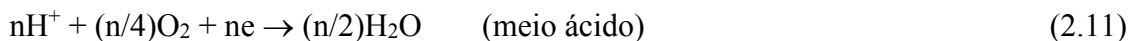
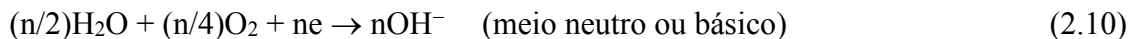


Os dois principais oxidantes responsáveis pela corrosão eletroquímica de materiais metálicos em meios aquosos são os íons de hidrogênio (H^+) e o oxigênio dissolvido (O_2). As reações de redução desses oxidantes em meios aquosos são as seguintes:

Redução do íon H^+ :



Redução do oxigênio:



Em meios ácidos aerados pode haver redução de oxigênio e de íons de hidrogênio, sendo que a corrente catódica vai depender da corrente parcial de redução das espécies no meio considerado. Pode-se observar na Figura 12.7 que o desprendimento de hidrogênio começa para um valor de pH de aproximadamente 4 e se intensifica rapidamente para valores inferiores. Para valores de pH acima de 4 a corrente catódica é devida à redução do oxigênio dissolvido no meio aquoso.

Dependendo do material e do meio os produtos de corrosão podem ser substâncias gasosas, substâncias condensadas e/ou espécies dissolvidas. Os produtos de corrosão mais comuns em meios naturais são os óxidos, hidróxidos, cloretos, sulfatos, nitratos e carbonatos/bicarbonatos. Dependendo do pH do meio e da concentração das espécies dissolvidas esses produtos podem ser solúveis ou insolúveis. Um material metálico é chamado de ativo quando não contém produtos insolúveis depositados, passivado quando está coberto por um filme protetor e parcialmente ativo quando ele contém um filme não protetor (filme descontínuo, poroso e/ou fissurado).

De modo geral, os óxidos são os que oferecem maior proteção. Assim como na corrosão seca, quanto maior a resistência elétrica do filme passivo, maior é a proteção. Metais tais como alumínio, cromo, tântalo, titânio, zircônio formam filmes de alta proteção quando em contato com o ar atmosférico não poluído (ou pouco poluído) como é o caso de atmosferas rurais, ou quando imersos em meios aquosos aerados onde há a formação estável de, pelo menos, uma camada compacta de óxido. Porém, dependendo do material e do meio, os produtos de corrosão depositados não são protetores como é o caso da ferrugem formada na superfície do ferro ou do aço-carbono.

A formação de substâncias condensadas sobre toda a superfície metálica exposta é sempre benéfica para a durabilidade do material, independentemente do grau de proteção. Contudo, a estabilidade dos filmes depende da composição do meio e de seu pH (veja no Capítulo 6). Variações nesses parâmetros podem interferir na natureza química dos produtos de corrosão insolúveis e/ou em suas estabilidades termodinâmicas.

O estudo da corrosão de um sistema eletrodo-eletrólito pode ser dividido basicamente em duas partes: **termodinâmica e cinética**. Os cálculos termodinâmicos permitem prever os produtos de corrosão em função do material e das condições do meio (veja no capítulo 6). As condições específicas do meio de trabalho do material podem ser determinadas por ensaios físico-químicos. Por meio da termodinâmica é possível prever a natureza química das espécies condensadas e/ou solúveis, mas não é possível saber se as espécies condensadas são protetoras, pois o grau de proteção também depende de outros fatores que não podem ser previstos pela

termodinâmica. Os estudos teóricos não fornecem informações sobre a continuidade dos filmes, suas propriedades físicas, microestruturais e mecânicas, assim como a cinética das reações. Portanto, os estudos experimentais são indispensáveis para uma avaliação mais completa do sistema, principalmente para avaliar a cinética de corrosão.

Sempre que possível, utiliza-se o meio e as condições de trabalho do material para realizar os ensaios de corrosão, ou procura-se reproduzir as condições reais simulando-as em laboratório. Por meio do monitoramento das condições físico-químicas é possível formular soluções que possam simular o meio de exposição do material para realizar os ensaios de laboratório. Com essas condições é possível estudar e selecionar materiais para as aplicações desejadas. Para acelerar os ensaios, os materiais são submetidos a condições mais severas alterando o meio químico, condições físicas e/ou mecânicas. Na corrosão de materiais metálicos em meios naturais, apresentada nos capítulos 11 e 12, o leitor poderá encontrar exemplos de soluções usadas para simular o meio químico natural. De modo geral, são soluções ácidas ou básicas salinas contendo cloreto, sulfato, carbonato/bicarbonato. Normalmente as soluções mais agressivas são formuladas com menores valores de pH e/ou maiores concentrações de sais de cloreto.

Em muitas situações é possível usar ou modificar o meio natural de serviço do material para estudos ou avaliação da corrosão, mas em determinadas situações é mais difícil ou até mesmo impossível. Um caso típico é o estudo da corrosão de próteses e implantes metálicos onde é utilizado um eletrólito que simula o fluido das articulações, da saliva ou da parte acelular do plasma sanguíneo. As soluções que apresentam composição mais próxima daquela da parte acelular do plasma sanguíneo são a solução salina balanceada de Hanks (*Hanks' balanced salt solution – HBSS*), a solução de fluidos corpóreos simulados de Kokubo (*Kokubo's simulated body fluids - SBF*), também chamada de solução de Kokubo, e a solução de Kokubo revisada [1-6]. A solução de Kokubo (SBF) foi adotada desde 2007 como teste de bioatividade em biomateriais (ISO 23317:2007).

2.4. Lei de Faraday

De acordo com a lei de Faraday [7], as cargas elétricas (Q) transferidas na interface eletrodo/eletrólito são proporcionais à reação de n_i mols da espécie envolvida:

$$Q = n F n_i \quad (2.12)$$

na qual n é o número de elétrons que participam da reação e F é a constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) [8]. Derivando a Equação 2.12 em função do tempo, tem-se a expressão do fluxo de cargas elétricas na interface eletrodo/eletrólito:

$$\frac{dQ}{dt} = nF \frac{dn_i}{dt} \quad \text{ou} \quad I = nFv \quad (2.13)$$

na qual $dQ/dt = I$ representa a intensidade da corrente elétrica, em amperes, e dn_i/dt representa a velocidade da reação (v), em mols por segundo. Portanto, a intensidade da corrente elétrica na interface eletrodo/eletrolito é proporcional à velocidade da reação.

As correntes elétricas das reações de oxidação e de redução na interface eletrodo/eletrolito são chamadas de correntes de Faraday, ou correntes faradaicas. Portanto, para uma reação parcial anódica, a corrente elétrica anódica (I_a) depende da velocidade da reação anódica (v_a) e é considerada positiva por convenção:

$$I_a = n_a F v_a \quad (n_a = \text{número de elétrons da reação anódica}) \quad (2.14)$$

e para uma reação parcial catódica, a corrente elétrica catódica (I_c) depende da velocidade da reação catódica (v_c) e é considerada negativa:

$$I_c = -n_c F v_c \quad (n_c = \text{número de elétrons da reação catódica}) \quad (2.15)$$

Para mais de uma reação parcial anódica ou catódica, a corrente anódica (I_a) é igual à soma de todas as correntes das reações parciais anódicas, e a corrente catódica (I_c) é igual à soma de todas as correntes das reações parciais catódicas.

A Figura 2.5 mostra a corrente elétrica anódica (oxidação) e catódica (redução) na interface eletrodo/meio aquoso corrosivo de um sistema eletroquímico. De acordo com as Equações 2.14 e 2.15, para um sistema com um redutor e um oxidante, quando $n_a v_a = n_c v_c$, a corrente anódica (I_a) é igual à corrente catódica (I_c), em módulo, que é igual à corrente que circula no eletrodo, entre a área total catódica (catodo) e a área total anódica (anodo) da pilha, chamada de corrente de corrosão (I_{cor}):

$$I_a = |I_c| = I_{cor} \quad (2.16)$$

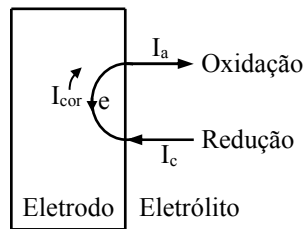


Figura 2.5. Corrente elétrica de um sistema eletrodo-meio aquoso corrosivo quando $I_a = |I_c|$.

Generalizando, para qualquer sistema eletroquímico, sempre que $I_a = |I_c|$ tem-se que

$$\sum_{i=1}^m n_{a_i} v_{a_i} = \sum_{j=1}^r n_{c_j} v_{c_j}, \text{ onde } i \text{ e } j \text{ representam o número de reações, até } m \text{ e } r, \text{ respectivamente.}$$

Pela convenção de sinais, a soma da corrente total (I) da pilha é igual a zero quando a corrente anódica é igual à corrente catódica em módulo ($I = I_a + I_c = 0$), pois a corrente catódica

tem valor negativo por convenção. Isso significa que $I_a = -I_c$ e, portanto, a corrente elétrica na interface eletrodo/eletrólito no anodo ou no catodo é a corrente de corrosão, pois $I_a = |I_c| = I_{cor}$. Quando $I_a = |I_c|$, o potencial (diferença de potencial) elétrico entre o material e o meio corrosivo é o potencial de corrosão (veja no capítulo 3).

2.5. Lei de Ohm

De acordo com a lei de Ohm, a resistência elétrica (R) entre dois pontos A e B de um condutor é igual à razão entre a diferença de potencial contínuo (E) ou alternado (\tilde{E}) entre os pontos A e B e a intensidade de corrente contínua (I) ou alternada (\tilde{I}) que passa entre os pontos A e B, respectivamente:

$$R = \frac{E}{I} \quad \text{ou} \quad R = \frac{\tilde{E}}{\tilde{I}} \quad (2.17)$$

onde a unidade de R é ohm (Ω), E ou \tilde{E} é volt (V) e I ou \tilde{I} é ampere (A).

Em uma célula eletroquímica os metais são condutores eletrônicos e o eletrólito é o condutor iônico. Nos metais, a corrente elétrica real é formada pelo deslocamento dos elétrons e no eletrólito pelo deslocamento dos íons negativos. Porém, o sentido adotado (convencional) da corrente elétrica é o sentido contrário do fluxo dos elétrons nos metais e o sentido do fluxo dos íons positivos no eletrólito. A corrente elétrica das cargas positivas em um sentido é igual à corrente elétrica de igual número das cargas negativas no sentido contrário.

A resistência elétrica de um eletrólito pode ser determinada experimentalmente pela aplicação de um potencial alternado (\tilde{E}) ou de uma corrente alternada (\tilde{I}) entre dois eletrodos inertes imersos no eletrólito, conforme mostra a Figura 2.6a para duas chapas de platina (Pt) de mesmas dimensões. Para realizar o experimento, a face maior de um eletrodo tem que ficar de frente para a face maior do outro eletrodo. De acordo com a lei de Ohm, aplicando um potencial entre os dois eletrodos e medindo a corrente (ou *vice-versa*) pode-se determinar a resistência elétrica do eletrólito pela Equação 2.17. Tendo em vista que a resistência elétrica depende da área das faces e da distância entre as faces dos eletrodos, calcula-se a resistividade elétrica do eletrólito por meio da Equação 2.18 [9].

$$\rho = \frac{EA}{LI} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (2.18)$$

na qual L é a distância entre as faces frontais dos eletrodos (cm) e A é a área da face frontal dos eletrodos (cm²).

A resistividade elétrica (ρ) é uma propriedade de cada substância. A resistividade elétrica da água pura é da ordem de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, da água potável fica entre $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ e $5000 \Omega \cdot \text{cm}$, da água salobra é da ordem de $200 \Omega \cdot \text{cm}$ e da água do mar fica entre $20 \Omega \cdot \text{cm}$ e $30 \Omega \cdot \text{cm}$ [9]. O inverso da resistividade elétrica é a condutividade elétrica ($\sigma = 1/\rho$). A condutividade elétrica de

um eletrólito aquoso à temperatura constante depende da viscosidade do eletrólito, da concentração e natureza química dos íons presentes no eletrólito. A água pura não é condutora de eletricidade porque a sua ionização (autoionização) é muito baixa. Por outro lado, as águas naturais são condutoras de eletricidade por causa da presença de íons, principalmente a água do mar.

A condutividade ou resistividade elétrica do meio é um dos fatores que pode influenciar na cinética de corrosão. Quanto maior a condutividade, maior é a mobilidade iônica no meio. Portanto, ela é particularmente importante na corrosão de materiais ativos (ou parcialmente ativos) e quando o oxidante é uma espécie iônica. Nesta situação, uma alta condutividade elétrica do meio favorece o transporte tanto do produto da reação anódica quanto do reagente da reação catódica. Altas resistividades elétricas do meio dificultam a passagem de íons metálicos para o meio e tendem a frear o deslocamento iônico no meio.

As Figuras 2.6b e 2.6c correspondem à mesma célula eletroquímica e solução da Figura 2.6a, mas um dos eletrodos inertes de platina foi substituído por um eletrodo reativo de ferro. Quando é aplicada uma diferença de potencial elétrico E entre os dois eletrodos por meio de uma fonte de tensão contínua, os íons positivos do eletrólito se deslocam para o polo negativo enquanto que os íons negativos se deslocam para o polo positivo. Os gases dissolvidos tais como o oxigênio são espécies neutras e não são influenciadas pelo potencial elétrico.

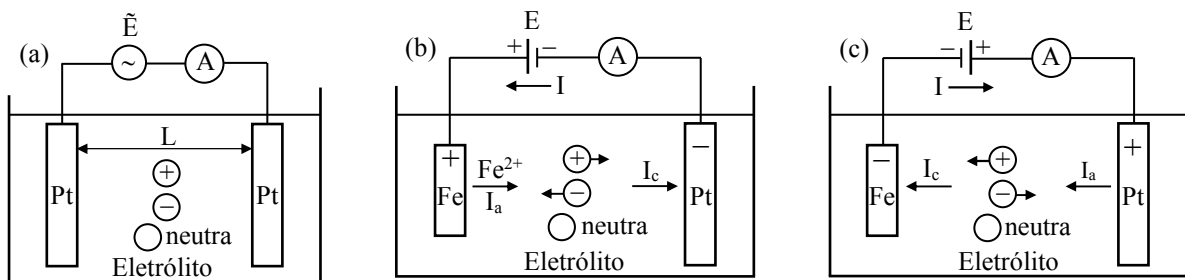


Figura 2.6. Medida da resistência elétrica do eletrólito com duas chapas de platina (a). Aplicação de potencial anódico (b) e catódico (c) no eletrodo de ferro ligado a um eletrodo de platina e imersos no mesmo eletrólito. A = amperímetro ou multímetro.

Aplicando um potencial anódico E no ferro (Fe) observa-se, por meio de um multímetro ou amperímetro (A), a passagem de corrente elétrica entre os eletrodos (Figura 2.6b). O potencial externo aplicado induz o fluxo de elétrons do eletrodo de ferro, ligado no polo positivo da fonte (anodo), para o eletrodo de platina, ligado no polo negativo da fonte (catodo). No sentido real da corrente elétrica os sinais da polaridade são invertidos (veja na Figura 2.3). Medindo-se a corrente elétrica I que circula entre os eletrodos de ferro e de platina da Figura 2.6b, para o potencial E aplicado, pode-se determinar a resistência média R total do sistema de acordo com a Equação 2.17. O valor da resistência calculado com a Equação 2.17 corresponde à resistência média, pois a resistência da interface eletrodo/eletrólito não segue a lei de Ohm (não há relação linear entre potencial e corrente).

Desprezando a resistência elétrica dos condutores eletrônicos, a resistência média total é igual à resistência elétrica do eletrólito mais as resistências elétricas da interface Fe/eletrólito e

da interface Pt/eletrolito. Supondo que a resistência elétrica da interface Pt/eletrolito seja desprezível com relação àquela da interface Fe/eletrolito para os potenciais aplicados, então a resistência média total do circuito pode ser considerada como sendo igual à resistência ôhmica do eletrolito mais a resistência não ôhmica da interface Fe/eletrolito.

Supondo também que o potencial elétrico da platina se mantenha constante, independentemente dos potenciais aplicados no eletrodo de ferro, então, o eletrodo de platina serve de eletrodo de referência para controle dos potenciais aplicados no eletrodo de ferro, chamado de eletrodo de trabalho, durante os ensaios com controle de potencial. Quando os ensaios são realizados com controle de corrente, o eletrodo de referência serve para avaliar a evolução do potencial do eletrodo de trabalho com as correntes aplicadas. Na prática utiliza-se um sistema com três eletrodos nos ensaios eletroquímicos com circuito fechado: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo). Assim, a corrente elétrica passa entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar e o potencial do eletrodo de referência se mantém constante durante os ensaios (veja no Capítulo 4). No exemplo da Figura 2.6b e da Figura 2.6c a platina exerce a função de eletrodo auxiliar e de eletrodo de referência.

Admitindo que a corrente anódica na interface ferro/eletrolito é somente devida à oxidação do ferro, a corrente elétrica lida no amperímetro (ou multímetro), para cada potencial anódico aplicado, depende da resistência elétrica do eletrolito (R_e) e da resistência elétrica não ôhmica anódica (R_a) da interface ferro/eletrolito. Se a resistência elétrica do eletrolito é desprezível então a resistência média total é igual à resistência média anódica da interface eletrodo/eletrolito ($R = R_a$).

Quando a resistência do eletrolito não é desprezível e é conhecida, é possível calcular a resistência média anódica registrando-se a corrente elétrica I para cada potencial anódico E aplicado por meio da Equação 2.19:

$$R_a = \frac{EA}{I} - L\rho_e \text{ (}\Omega\cdot\text{cm}^2\text{)} \quad (2.19)$$

ou por meio da Equação 2.20:

$$R_a i = E_a = E - R_e i \quad (2.20)$$

onde A é a área da face frontal do eletrodo de trabalho (cm^2), L é a distância entre os eletrodos (cm), ρ_e é a resistividade elétrica do eletrolito ($\Omega\cdot\text{cm}$), i é a densidade de corrente elétrica ($i = I/A$) e E_a é o potencial anódico na interface eletrodo/eletrolito. De acordo com a Equação 2.20, os valores de E_a podem ser calculados para cada potencial anódico aplicado E registrando-se a corrente elétrica I , sabendo que $i = I/A$.

Plotando-se os valores de E_a em função de i em escala linear pode-se determinar a resistência instantânea anódica da interface eletrodo/eletrolito para cada potencial anódico aplicado. Ela corresponde ao coeficiente angular (em módulo) da reta tangente à curva de tendência dos pontos plotados no gráfico de E_a versus i para cada valor de E_a .

As resistências média e instantânea anódicas caracterizam o grau de polarização anódica da interface eletrodo/eletrólito para cada potencial anódico na interface (E_a).

Para um material passivado, a corrente anódica, somente devida à oxidação de metal, é limitada pelo transporte iônico através do filme, e para um material ativo, a corrente anódica é limitada pela transferência de cargas ou pela transferência de cargas e pelo transporte de massa no eletrólito, quando as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo não têm influência na corrente anódica.

Quando a transferência de íons metálicos para o eletrólito é mais rápida do que o transporte desses íons no eletrólito, a partir de um determinado instante a corrente anódica passa a ser influenciada pelo transporte dos íons metálicos que se dissolvem. A contribuição da migração no transporte de massa de espécies iônicas no eletrólito é desprezível. Por isso, considera-se somente transporte de massa por difusão no eletrólito na camada de difusão de Nernst (veja na Figura 4.5).

Para corrente anódica devida à oxidação de um metal, a resistência média anódica da interface eletrodo/eletrólito pode ser generalizada como uma função (f) de um ou mais dos seguintes elementos elétricos equivalentes (Equação 2.21): resistência de transferência de cargas da reação de oxidação (R_{tc}), resistência de adsorção de espécies adsorvidas (R_{ad}), elemento de difusão do produto da reação de oxidação (Z_d) e resistência elétrica de espécies condensadas na superfície do eletrodo (R_f).

$$R_a = f(R_{tc}, R_{ad}, Z_d, R_f) \quad (2.21)$$

Quando a adsorção e a difusão não têm influência na corrente anódica de materiais ativos, a resistência de adsorção e o elemento de difusão são desprezíveis e a corrente anódica é limitada pela resistência de transferência de cargas ($R_a = R_{tc}$). Quando há formação de filme passivo, a resistência de transferência de cargas, de adsorção e o elemento de difusão são desprezíveis ($R_a = R_f$). Neste caso, a corrente anódica é limitada pela resistência iônica do filme passivo. Exceto nessas duas situações, a resistência anódica depende de dois ou mais dos elementos elétricos equivalentes da Equação 2.21 para cada redutor.

Por outro lado, para cada potencial catódico E aplicado no eletrodo de ferro (Figura 2.6c) mede-se a corrente I e calcula-se a resistência média catódica (R_c) da interface eletrodo/eletrólito pela Equação 2.22 ou Equação 2.23:

$$R_c = \frac{EA}{I} - L\rho_e \text{ (}\Omega \cdot \text{cm}^2\text{)} \quad (2.22)$$

ou calcula-se o potencial catódico na interface eletrodo/eletrólito (E_c) pela Equação 2.23:

$$R_c i = E_c = E - R_e i \quad (2.23)$$

Plotando-se os valores de E_c em função de i em escala linear pode-se determinar a resistência instantânea catódica da interface eletrodo/eletrólito para cada potencial catódico aplicado. Ela corresponde ao coeficiente angular (em módulo) da reta tangente à curva de tendência dos pontos plotados no gráfico de E_c versus i para cada valor de E_c .

As resistências média e instantânea catódicas caracterizam o grau de polarização catódica da interface eletrodo/eletrólito para cada potencial catódico na interface (E_c).

A corrente catódica na interface de um sistema eletrodo/eletrólito depende de um ou mais dos seguintes elementos elétricos equivalentes: resistência de transferência de cargas (R_{tc}) da(s) reação(ões) de redução, resistência de adsorção de espécies adsorvidas (R_{ad}), elemento de difusão (Z_d) do(s) reagente(s) ou do(s) produto(s) da(s) reação(ões) de redução e resistência elétrica de espécies condensadas na superfície do eletrodo (R_f).

Generalizando a resistência média catódica para um oxidante tem-se que:

$$R_c = f(R_{tc}, R_{ad}, Z_d, R_f) \quad (2.24)$$

A reação de redução do oxigênio é muito comum em meios aquosos naturais aerados, sendo que com o tempo a corrente catódica normalmente é influenciada pela difusão do oxigênio dissolvido.

Em materiais passivados a reação de redução do oxigênio ocorre na interface filme/meio. Os elétrons precisam, então, atravessar o filme para que a reação catódica seja possível. Em materiais com filmes muito finos (até 2 a 3 nm), os elétrons podem atravessar o filme por tunelamento [8].

Para filmes passivos mais espessos, onde o tunelamento não é mais possível, o transporte de elétrons depende somente das propriedades eletrônicas do filme. Desprezando a resistência de adsorção, se a resistência elétrica do filme passivo é desprezível na polarização da parte catódica, a corrente catódica é limitada pela transferência de cargas e/ou difusão. Caso contrário, ela também depende da resistência elétrica do filme.

A resistência instantânea anódica ou a resistência instantânea catódica na origem das curvas de polarização anódica, E_a versus i (Equação 2.20), ou catódica, E_c versus i (Equação 2.23), respectivamente, correspondem à resistência de polarização da interface eletrodo/eletrólito para resistência elétrica do eletrólito desprezível ou compensada (veja na subseção 5.3.2).

As grandezas R_{tc} , R_{ad} , Z_d e R_f são elementos elétricos equivalentes de fenômenos de polarização, que limitam a corrente elétrica nas áreas anódicas e catódicas de um eletrodo. A avaliação da polarização pode ser realizada por meio de ensaios eletroquímicos com corrente contínua registrando-se a corrente elétrica para uma varredura de potenciais anódicos e/ou catódicos aplicados em um eletrodo em contato com o meio corrosivo condutor (veja no Capítulo 4).

Informações sobre os elementos e os circuitos elétricos equivalentes da corrosão de materiais metálicos em meios condutores podem ser obtidas por meio de ensaios de impedância eletroquímica (veja no Capítulo 7).

Referências

- [1] YOUSEFPOUR, M.; AFSHAR, A.; CHEN, J.; ZHANG, X. *Materials Science and Engineering C*, 27, p. 1482, 2007.
- [2] HIROMOTO, S.; ONODERA, E.; CHIBA, A.; ASAMI, K.; HANAWA, T. *Biomaterials*, 26, p. 4912, 2005.
- [3] SERRO, A.P.; SARAMAYO, B. *Biomaterials*, 24, p. 4749, 2003.
- [4] KOKUBO, T.; KUSHITANI, H.; SAKKA, S.; KITSUGI, T.; YAMAMURO, T. *Journal of Biomedical Materials Research*, 24, p. 721, 1990.
- [5] KIM, H.-M.; MIYAZAKI, T.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. *Key Engineering Materials*, 192-195, p. 47, 2001.
- [6] VANZILLOTTA, P.S.; SADER, M.S.; BASTOS, I.N.; de ALMEIDA SOARES, G.D. *Dental Materials*, 22, p. 275, 2006.
- [7] EHL, R.G.; IHDE, A.J. *Journal of Chemical Education*, 31, p. 226, 1954.
- [8] LANDOLT, D. *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*. Lausanne (Suíça): Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, p. 5, 233.
- [9] ROBERGE, P.R. *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill, 2008, p. 95.