

3. Potencial elétrico

A origem do potencial elétrico, formado espontaneamente em um material metálico (eletrodo) imerso em um eletrólito aquoso, está na diferença de potencial químico entre os componentes da reação parcial ou de cada reação parcial que ocorre na interface eletrodo/eletrólito depois que o material entra em contato com o eletrólito. A diferença de potencial químico provoca reação química com transferência de cargas, gerando, consequentemente, um potencial elétrico na interface eletrodo/eletrólito. A superfície do eletrodo fica com excesso de cargas negativas ou positivas e o eletrólito adjacente à superfície do eletrodo fica com excesso de cargas de sinal contrário. A quantidade de cargas em excesso no eletrodo é sempre igual à quantidade de cargas em excesso no eletrólito. Portanto, se não há diferença de potencial químico ou transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito não há formação de potencial elétrico na interface eletrodo/eletrólito.

Em um sistema eletroquímico, a partir do momento que a corrente anódica (I_a) é igual à corrente catódica (I_c), em módulo, a quantidade de cargas em excesso no eletrodo e no eletrólito passa a ser constante. O potencial elétrico do eletrodo (cargas em excesso) atinge, então, um valor estacionário.

Quando a corrente anódica de oxidação de um metal é igual à corrente catódica de redução de um oxidante, em módulo, os elétrons gerados pela reação anódica são consumidos pela reação catódica e as cargas iônicas geradas pela oxidação do metal são contrabalanceadas pelo consumo de cargas de mesmo sinal ou geração de cargas de sinal contrário pela reação catódica de acordo com a condição de eletroneutralidade, válida em qualquer sistema.

Em meios corrosivos, íons e/ou gases oxidantes, dependendo do sistema, se adsorvem e se reduzem na superfície do eletrodo. Os oxidantes iônicos podem ter carga positiva ou negativa. Íons com carga de mesmo sinal das cargas em excesso no sólido também podem se adsorver apesar de apresentarem o mesmo sinal.

Dependendo do material metálico e do meio pode haver a formação de filme passivo ou a deposição de produtos de corrosão porosos na superfície metálica. Independentemente da situação sempre há a formação de potencial elétrico na região da interface entre o material metálico e o meio quando há oxidação e/ou redução.

A Figura 3.1 mostra a formação da dupla camada elétrica na região de interface entre um metal e uma solução aquosa eletrolítica (eletrólito aquoso) para o caso de cargas negativas em excesso no metal, com as cargas em excesso na solução solvatadas. A água é uma molécula dipolar, se orienta e se adsorve de acordo com as cargas situadas na superfície do sólido ou de acordo com os íons dissolvidos. Os íons solvatados (envolvidos pelas moléculas de água) são chamados de íons hidratados. A distância mínima que separa os íons solvatados da superfície do sólido corresponde ao raio de hidratação (R_H na Figura 3.1).

No modelo de Helmholtz, a primeira camada em contato com o eletrodo é formada essencialmente por moléculas de água adsorvidas e as cargas em excesso no eletrólito ficam em uma segunda camada. No modelo de Stern, parte das cargas em excesso fica em uma camada compacta rente ao eletrodo e a outra parte fica em uma camada difusa. Na camada compacta o

centro de carga de cada íon fica situado a uma distância mínima do eletrodo, que é igual ao seu respectivo raio iônico. No modelo de Gouy-Chapman, as cargas em excesso no eletrólito não ocupam posição fixa como no modelo de Helmholtz, mas ficam localizadas de acordo com uma distribuição de Boltzmann.

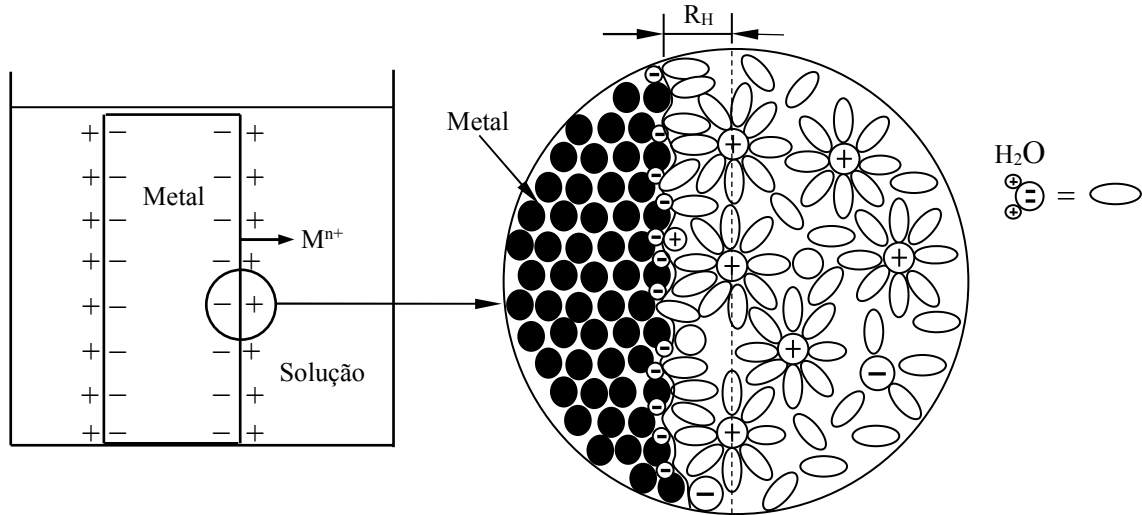


Figura 3.1. Formação de potencial elétrico na interface metal/solução devido à dissolução metálica, com cargas em excesso na solução solvatadas. R_H é o raio de hidratação.

Existem vários modelos teóricos do comportamento elétrico equivalente das cargas elétricas em excesso no eletrodo e no eletrólito. O mais simples (modelo de Helmholtz) considera que as cargas negativas e positivas em excesso ficam separadas em dois planos paralelos situados a uma distância L_H um do outro. A Figura 3.2 mostra o modelo de Helmholtz da dupla camada elétrica de um eletrodo metálico imerso em uma solução aquosa eletrolítica com excesso de cargas negativas (Figura 3.2a) ou positivas (Figura 3.2b) no eletrodo. Assim como toda matéria, o eletrodo e a solução apresentam neutralidade de cargas elétricas antes da imersão (o número de cargas positivas (q_+) é igual ao número de cargas negativas (q_-)). Após a imersão, se houver transferência de cargas na interface, então haverá a formação de um potencial elétrico na superfície do eletrodo (E_m) e na solução adjacente à interface ($E_{s,s}$) devido à separação das cargas negativas e positivas em excesso na interface eletrodo/eletrólito, representadas por $+q$ na Figura 3.2: $+q_-$ é o excesso de cargas negativas e $+q_+$ é o excesso de cargas positivas.

O modelo de Helmholtz é uma aproximação, pois, pelo menos, parte das cargas em excesso no eletrólito não fica no plano de Helmholtz. Contudo, o modelo de cargas positivas em um plano e de cargas negativas em outro plano paralelo permite simplificar o modelamento elétrico equivalente da interface eletrodo/eletrólito. De acordo com o modelo de Helmholtz a dupla camada elétrica é equivalente a um **capacitor elétrico de placas paralelas carregado**, sendo que a carga do capacitor é proporcional ao potencial elétrico na interface eletrodo/eletrólito.

A Figura 3.2c mostra o modelo de Helmholtz do potencial elétrico da superfície do metal (E_m) com relação ao interior da solução ($E_{s,b}$) para o caso de cargas negativas em excesso no metal. Independentemente das cargas em excesso no metal e no meio, a variação do potencial

elétrico é linear na dupla camada de Helmholtz (L_H), que é a distância de separação entre as cargas negativas e positivas em excesso no metal e no meio.

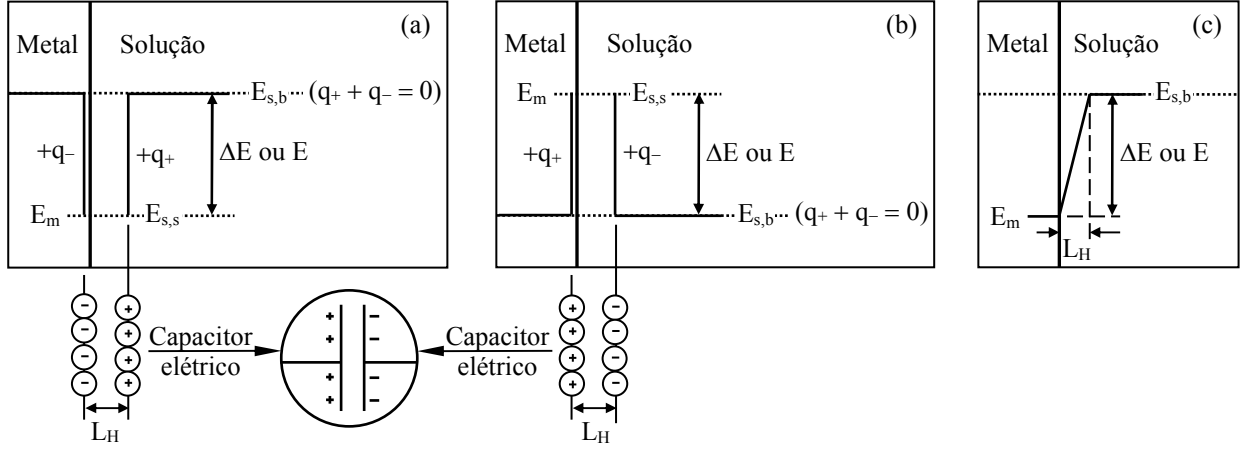
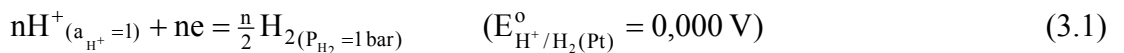


Figura 3.2. Modelo da dupla camada de Helmholtz mostrando o potencial elétrico (ΔE ou E) na interface metal/solução com excesso de cargas negativas (a) ou positivas (b) no metal. Modelo de Helmholtz do potencial elétrico entre a superfície do metal (E_m) e o interior da solução ($E_{s,b}$) para excesso de cargas negativas no metal (c). $E_{s,s}$ é o potencial elétrico na solução adjacente ao eletrodo metálico.

As cargas em excesso no eletrodo e no eletrólito dependem de cada sistema. Quando as reações são induzidas por uma fonte de corrente contínua ou fonte de tensão contínua, as cargas na interface dependem da polaridade do eletrodo e da intensidade da corrente ou do potencial aplicados, respectivamente. A superfície metálica pode ficar carregada com cargas positivas ou negativas dependendo da polaridade do eletrodo conforme apresentado na Figura 2.6.

Pela Figura 3.1 ou 3.2 fica evidente a impossibilidade de medir a diferença de potencial elétrico (ΔE) ou, simplesmente, o potencial elétrico (E) do eletrodo com relação ao interior da solução ($\Delta E = E = E_m - E_{s,b}$) com um voltímetro ou multímetro comercial. Sendo assim, não é possível medir o valor absoluto do potencial elétrico de um eletrodo. Somente é possível medir o potencial elétrico relativo de um eletrodo com relação a outro eletrodo. Desta forma, houve a necessidade de estabelecer um eletrodo de referência para as medidas experimentais. Em corrosão e eletroquímica é utilizado um eletrodo de hidrogênio como eletrodo de referência para todas as medidas experimentais. Chama-se de eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) o eletrodo de referência de hidrogênio cujo potencial é atribuído valor igual a zero no equilíbrio da reação reversível entre H^+ e H_2 para atividade (a) de H^+ (a_{H^+}) e de H_2 (a_{H_2}) igual a 1 para ambas as espécies, independentemente da temperatura:



onde n é o número de elétrons (e) que participam da reação.

A atividade de uma espécie iônica, também chamada de concentração efetiva, depende da

força iônica do meio e é determinada pela Equação 3.33. Quanto ao gás hidrogênio, considera-se que ele se comporta como um gás perfeito (ou ideal) nas temperaturas e pressão utilizadas e, portanto, sua atividade unitária é igual à pressão (P) de 1 bar ($P_{H_2} = 1 \text{ bar}$), onde $1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa}$.

A Figura 3.3 mostra uma célula eletroquímica com eletrodo de referência de hidrogênio do tipo Hildebrand. Ele é formado por uma lâmina de platina sobre a qual é depositado um filme poroso de platina. A chapa de platina (com filme poroso de platina) fica dentro de um tubo de vidro ou de polímero e o hidrogênio gasoso é injetado em uma entrada lateral superior do tubo. O tubo é aberto na parte inferior, com furos a meia altura do eletrodo, para permitir a entrada da solução ácida e a passagem do hidrogênio gasoso. O hidrogênio gasoso se adsorve no eletrodo poroso de platina que passa a funcionar como se fosse um eletrodo de hidrogênio, com troca de elétrons, por meio do eletrodo de platina, entre o hidrogênio gasoso adsorvido e os íons H^+ adsorvidos. No equilíbrio da Reação 3.1, o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio ($E_{H^+/H_2(Pt)}^0$) tem valor arbitrário nulo.

No eletrodo de hidrogênio a platina serve somente de ponte para passagem dos elétrons entre H^+ e H_2 .

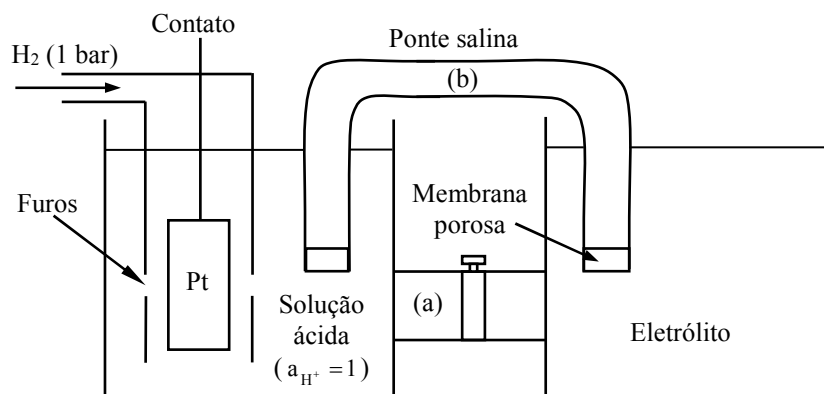


Figura 3.3. Representação simplificada de uma célula eletroquímica com eletrodo de referência de hidrogênio do tipo Hildebrand com junção líquida embutida (a) ou com o uso de uma ponte salina (b).

A separação dos eletrólitos das duas semicélulas provoca uma diferença de potencial elétrico entre os eletrólitos quando há diferença de cargas elétricas entre os eletrólitos. Para minimizar este problema os eletrólitos são unidos por um duto (caso (a) da Figura 3.3) ou por uma ponte salina (caso (b) da Figura 3.3). No primeiro caso, tem-se um registro que controla a separação dos eletrólitos. Ele pode vedar completamente (posição fechada) ou parcialmente (posição aberta). Na posição aberta tem-se um material poroso inerte que permite o transporte iônico entre os eletrólitos na região da junção, chamada de **junção líquida**, diminuindo a diferença de potencial na junção devido à diferença de cargas elétricas entre a semicélula do eletrodo de referência e a semicélula do eletrodo de ensaio (corpo de prova), chamado de **eletrodo de trabalho**. Desta forma, a diferença de potencial elétrico entre os eletrólitos pode ser desprezada.

Quando não se dispõe de uma célula com junção líquida, pode-se usar uma ponte salina para minimizar a diferença de potencial entre os eletrólitos. A ponte salina nada mais é do que um tubo polimérico (ou de vidro) com membrana porosa inerte (ou material com função similar) em suas extremidades para conter parcialmente a solução de união entre os eletrólitos das duas semicélulas durante os ensaios. A solução da ponte salina pode ser uma solução salina tal como solução de KCl, de NaCl, de Na_2SO_4 ou de K_2SO_4 .

Com o eletrodo de referência de hidrogênio é possível medir o potencial elétrico (E) de qualquer eletrodo imerso em qualquer eletrólito de acordo com a representação gráfica mostrada na Figura 3.4. O eletrodo é imerso no eletrólito e a evolução do potencial com o tempo pode ser observada no voltímetro (ou multímetro). Dependendo da polaridade, o sinal do potencial elétrico do eletrodo de trabalho pode ser positivo ou negativo. **O sinal adotado por convenção é aquele do eletrodo de trabalho ligado no polo positivo do voltímetro**, que é representado do lado direito da célula eletroquímica, como mostra a Figura 3.4.

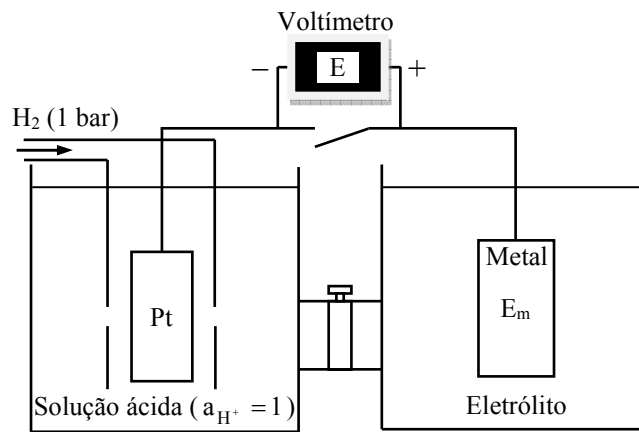


Figura 3.4. Célula eletroquímica com junção líquida mostrando em forma esquemática a medida do potencial elétrico (E) de um material metálico com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

O valor lido no voltímetro corresponde à diferença de potencial entre os dois eletrodos. Porém, tendo em vista que o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio é zero por convenção, o potencial lido no voltímetro é considerado como sendo o potencial elétrico do eletrodo de trabalho. O potencial elétrico do eletrólito fora da dupla camada elétrica é igual a zero para um eletrólito homogêneo ($E_{s,b} = 0$). Nesta condição, e desprezando o potencial da junção líquida, o potencial E_m de um metal com relação ao eletrodo de referência de hidrogênio corresponde ao próprio potencial elétrico do metal (eletrodo de trabalho):

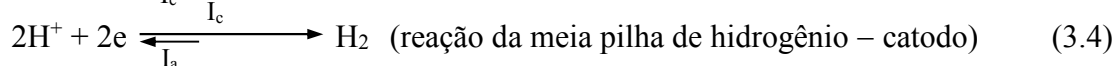
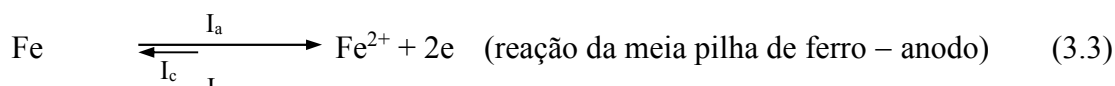
$$E = E_m - E_{\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{Pt})}^0 = E_m - 0,000 \text{ V} = E_m \quad (3.2)$$

Na realidade o valor do potencial medido não corresponde ao valor do potencial elétrico do eletrodo de trabalho (corpo de prova) porque existe um potencial elétrico também na platina (eletrodo de hidrogênio). O valor real medido é da diferença de potencial entre os dois eletrodos, mas, por convenção, considera-se que o valor medido é do potencial elétrico do eletrodo de

trabalho, pois foi estabelecido, por convenção, valor nulo para o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio.

3.1. Potencial reversível

Na Figura 2.2 foi possível observar que existe a reação parcial (ou semirreação) do ferro e a reação parcial (ou semirreação) do hidrogênio quando o ferro é imerso em uma solução ácida deaerada. Tanto a reação parcial do ferro como a reação parcial do hidrogênio são compostas por uma reação de oxidação (corrente anódica – I_a) e uma de redução (corrente catódica – I_c) conforme mostram as Reações 3.3 e 3.4. A pilha formada pela reação parcial do ferro e pela reação parcial do hidrogênio da Figura 2.2, representada pela Figura 2.3a, é composta de duas meias pilhas ou de dois eletrodos simples (anodo-catodo): a meia pilha ou eletrodo de ferro (anodo), e a meia pilha ou eletrodo de hidrogênio (catodo).



Uma meia pilha também é chamada de eletrodo simples e a reação correspondente é chamada de reação de meia pilha ou de reação de eletrodo. De acordo com as Reações 3.3 e 3.4 cada meia pilha (ou reação de meia pilha) tem uma corrente anódica (oxidação) e uma corrente catódica (redução).

Em soluções ácidas, onde o produto da reação parcial do metal se encontra na forma de íons metálicos dissolvidos (M^{n+}), a reação de oxidação e de redução da meia pilha de metal na interface eletrodo/eletrolito ocorre entre o metal (M) e seus íons dissolvidos (M^{n+}), conforme mostra a Reação 3.3 para o metal ferro. Portanto, a meia pilha de metal em meio ácido pode ser interpretada como sendo um eletrodo de metal puro em contato com uma solução aquosa de cátions do eletrodo onde a reação de oxidação e de redução ocorre somente entre o metal M e seus cátions dissolvidos M^{n+} . Do ponto de vista da termodinâmica, a meia pilha de metal em meio ácido é uma reação reversível entre o metal e seus cátions metálicos. Do ponto de vista prático essa reação reversível, ou o equilíbrio entre o metal e seus cátions dissolvidos no meio aquoso, é possível quando a reação é reversível aos cátions de um sal do metal solúvel em água e quando não há reação das demais espécies do meio. É o caso, por exemplo, do cobre imerso em solução deaerada de sulfato de cobre ou solução saturada de sulfato de cobre. A reação é reversível aos cátions do sal de cobre ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$) e os íons sulfato, assim como os íons hidrônio e hidroxila da ionização da água, permanecem estáveis no meio.

Um eletrodo metálico em equilíbrio com seus cátions metálicos dissolvidos no meio aquoso é chamado de eletrodo de primeira espécie e é representado por M^{n+} (concentração molar)| M . Existem três situações possíveis antes do equilíbrio da reação reversível de um eletrodo de primeira espécie. Se, inicialmente, o estado energético dos átomos metálicos (M^0) é maior do que aquele dos íons metálicos dissolvidos (M^{n+}) haverá dissolução (oxidação) de metal até o equilíbrio entre o metal e seus íons dissolvidos e a superfície metálica ficará com excesso

de cargas negativas (elétrons). Caso contrário, haverá deposição (redução) de íons metálicos até o equilíbrio e a superfície metálica ficará com excesso de cargas positivas. Se houver igualdade energética desde o início não haverá dissolução nem deposição e, por consequência, não haverá a formação de potencial elétrico na interface eletrodo/eletrólito.

A Figura 3.5a mostra a representação gráfica do equilíbrio de um eletrodo metálico com seus cátions dissolvidos ($M^{n+}([M^{n+}]|M)$ para o primeiro caso mencionado (cargas elétricas negativas em excesso no metal), onde $[M^{n+}]$ é a concentração molar inicial de M^{n+} na solução. A Figura 3.5b mostra a evolução da corrente anódica (I_a), devida à reação de oxidação (dissolução de metal), e da corrente catódica (I_c), devida à reação de redução (deposição de metal), em função do potencial elétrico na interface metal/solução (Reações 3.5 e 3.6). Inicialmente, a corrente anódica é maior e depois diminui por causa do aumento das cargas negativas em excesso na superfície do metal (elétrons) e das cargas positivas em excesso na solução adjacente ao eletrodo (M^{n+}). A partir de um determinado instante íons metálicos começam a se depositar (reação de redução) aumentando a corrente catódica (em módulo) até o momento em que o metal atinge o equilíbrio com seus íons dissolvidos. A partir desse momento a velocidade da reação de oxidação é igual àquela da reação de redução e o sistema estabiliza (Reação 3.7). **Por convenção, a equação da reação reversível no equilíbrio deve ser escrita no sentido da redução.**

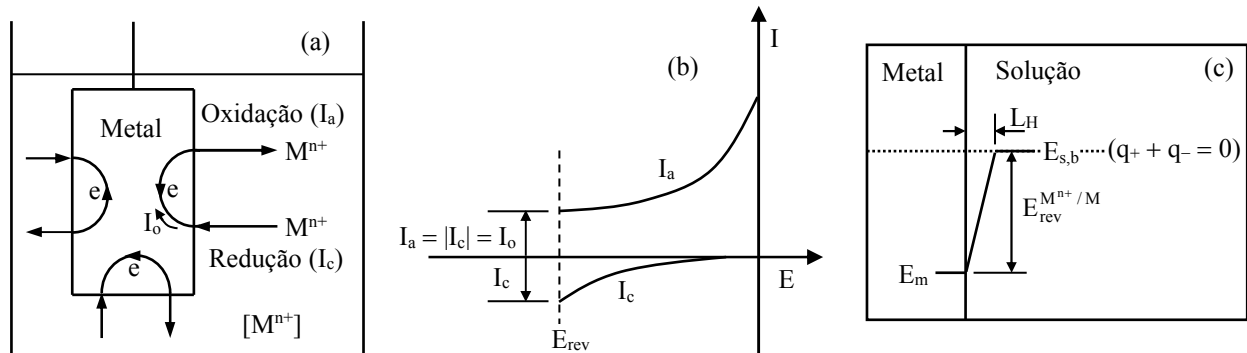
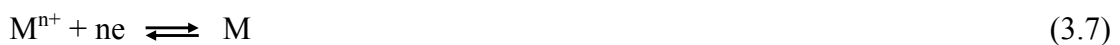


Figura 3.5. Equilíbrio eletroquímico da meia pilha de metal para cargas elétricas negativas em excesso no metal: equilíbrio do metal puro com seus cátions dissolvidos, onde $[M^{n+}]$ é a concentração molar inicial de M^{n+} na solução (a), evolução da corrente anódica e catódica na interface metal/solução até o equilíbrio (b) e potencial elétrico, no equilíbrio, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (c).



Reação global nula



No equilíbrio eletroquímico o potencial elétrico do metal apresenta um valor estacionário, chamado de **potencial reversível (E_{rev})**, **potencial de meia pilha ou potencial de eletrodo**. No potencial reversível $I_a = |I_c| = I_0$, onde I_0 , chamada de **corrente de troca (ou de permuta)**, é a

corrente no equilíbrio eletroquímico, entre a reação de dissolução de metal e a reação de deposição de íons metálicos do eletrodo (Figura 3.5a). No balanço geral não há aumento na concentração de íons metálicos dissolvidos (ou perda de massa do eletrodo) no equilíbrio da reação e, portanto, **não há corrosão**, pois a reação global é nula.

O potencial reversível ou potencial de eletrodo da Figura 3.5c com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio ($E_{rev}^{M^{n+}/M}$) corresponde, teoricamente, ao valor lido diretamente no voltímetro da Figura 3.4 no equilíbrio da Reação 3.7.

Experimentalmente, o equilíbrio é possível quando o potencial da meia pilha fica dentro do domínio de estabilidade eletroquímica da água (veja na Figura 6.2). Isso significa que o equilíbrio é possível para todas as meias pilhas que apresentam potencial elétrico entre a meia pilha de hidrogênio e a meia pilha de oxigênio em uma escala de potencial elétrico, desde que o sal necessário para a preparação do eletrólito seja solúvel em água e que os íons do sal que não participam da reação reversível sejam estáveis no meio. Para atividade igual a 1 para todas as espécies, são as meias pilhas que se situam entre a meia pilha de hidrogênio e a meia pilha de oxigênio da Tabela 3.1.

Portanto, para determinar o potencial reversível de uma meia pilha metálica em meio ácido é necessário considerar que, teoricamente, a reação na interface metal/eletrólito ocorre entre o metal e seus cátions dissolvidos no meio aquoso e que as demais espécies, que não participam da reação reversível, são estáveis no meio. Assim, o equilíbrio pode ser teoricamente generalizado para qualquer metal com seus cátions metálicos, independentemente se ele é possível ou não na prática.

O equilíbrio do metal com seus íons na solução aquosa depende do estado energético do metal na fase sólida (M^0) com relação ao estado energético de seus íons na solução (M^{n+}). O estado energético de uma espécie depende da energia de Gibbs molar (G) e da energia elétrica. A soma dessas duas parcelas corresponde à energia eletroquímica (G^*):

$$G^* = G + qE \quad (3.8)$$

na qual q representa as cargas elétricas (nF), E é o potencial elétrico, n é o número de elétrons perdidos ou recebidos e F é a constante de Faraday. Para espécies neutras $q = 0$, ou na ausência de potencial elétrico $E = 0$ e, por consequência, $G^* = G$.

A variação de energia de Gibbs molar (ΔG) de uma reação espontânea corresponde à passagem de um estado de maior energia (menos estável) a um estado de menor energia (mais estável) da(s) espécie(s) envolvida(s) na reação. Para o processo inverso (não espontâneo) é necessário fornecer a mesma quantidade de energia para a(s) espécie(s) envolvida(s) retornar(em) ao(s) seu(s) estado(s) de origem.

A Figura 3.6 mostra a variação de energia da reação espontânea de oxidação da meia pilha de metal (Reação 3.5) em temperatura e pressão constantes. Considerando uma variação linear do potencial elétrico na interface metal/solução, conforme o modelo de Helmholtz (Figura 3.2c), a variação de energia eletroquímica (ΔG^* – Figura 3.6c), devida à dissolução metálica, é igual à variação de energia de Gibbs molar (ΔG – Figura 3.6a) mais a variação de

energia elétrica ($q\Delta E$ – Figura 3.6b) na dupla camada de Helmholtz (L_H):

$$\Delta G^* = \Delta G + q\Delta E \quad (3.9)$$

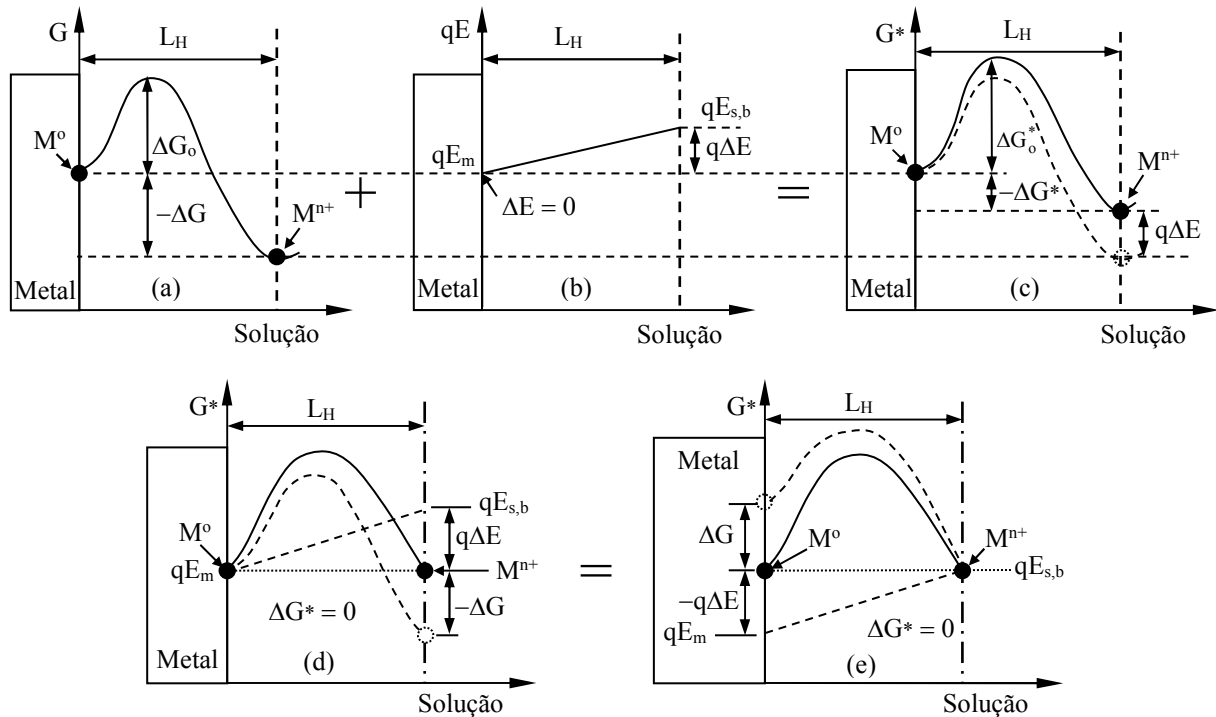


Figura 3.6. Variação de energia de Gibbs molar (a), de energia elétrica (b) e de energia eletroquímica (c) na dupla camada elétrica para uma reação espontânea de oxidação em temperatura e pressão constantes. Variação de energia eletroquímica no equilíbrio eletroquímico ($\Delta G^* = 0$) (d, e).

A reação de oxidação é espontânea porque a energia no estado oxidado (M^{n+}) é menor do que no estado metálico (M^0). Porém, para a transição é necessária uma energia mínima inicial, chamada de energia de ativação (ΔG_0 ou ΔG_0^*). A energia de ativação de uma reação é a energia mínima necessária para que a reação ocorra.

Inicialmente não há potencial (ou diferença de potencial) elétrico na interface eletrodo/eletrólito e a reação depende somente da energia química, também chamada de potencial químico (energia de Gibbs molar). Com a reação de oxidação há formação de potencial elétrico e a reação passa a depender da energia química e elétrica, chamada de energia eletroquímica ou de potencial eletroquímico (Figura 3.6c). Com o tempo, a diferença de energia diminui e o metal atinge o equilíbrio eletroquímico com seus íons na solução (Figura 3.6d ou 3.6e), conforme Reação 3.7. As linhas tracejadas nas Figuras 3.6d e 3.6e são da energia de Gibbs molar (curva) e da energia elétrica (reta). A soma das duas corresponde à curva de linha contínua que é da energia eletroquímica, conforme Equação 3.9.

No equilíbrio eletroquímico, a energia eletroquímica do metal é igual àquela de seus íons na solução:

$$G_{M^0}^* = G_{M^{n+}}^* \quad (3.10)$$

Aplicando a Equação 3.8 em 3.10 tem-se que:

$$\begin{aligned} G_{M^0} + qE_{M^0} &= G_{M^{n+}} + qE_{M^{n+}} \\ G_{M^0} - G_{M^{n+}} &= -q(E_{M^0} - E_{M^{n+}}) = -nF(E_m - E_{s,b}) \\ \Delta G &= -nFE \end{aligned} \quad (3.11)$$

Para a reação da meia pilha de metal (Reação 3.7) a diferença de potencial elétrico entre o metal e o interior da solução ($\Delta E = E = E_m - E_{s,b}$), no equilíbrio, corresponde ao potencial elétrico estacionário do metal com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio ($E = E_m = E_{\text{rev}}^{M^{n+}/M}$) conforme Equação 3.2 e Figura 3.5c.

A equação de Gibbs (Equação 3.11) mostra que o potencial elétrico estacionário de uma reação reversível com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio pode ser calculado por meio da variação de energia de Gibbs molar da reação.

Isolando o potencial elétrico da Equação 3.11 tem-se a equação geral de Gibbs do potencial elétrico para qualquer reação eletroquímica:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (3.12)$$

sendo que E = potencial elétrico da reação eletroquímica (V), ΔG = variação de energia de Gibbs molar da reação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), n = número de elétrons envolvidos na reação e F = constante de Faraday = 96485 coulomb por mol ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

De acordo com a Equação 3.12, o sinal do potencial elétrico depende do sentido da reação. Quando a equação da reação é escrita no sentido da oxidação o potencial calculado é o potencial de oxidação e quando é escrita no sentido da redução o potencial calculado é o de redução. Portanto, os potenciais de oxidação e de redução de uma reação reversível se distinguem somente pelo sinal. A menos que se indique, **o potencial adotado por convenção é o de redução**, de acordo com a Convenção de Stockholm de 1953 e a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [1]. De acordo com essa convenção, **as equações das reações reversíveis devem ser escritas sempre no sentido da redução**. Assim, o potencial elétrico calculado será o potencial elétrico de redução com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. **Portando, o potencial reversível, potencial de meia pilha ou potencial de eletrodo, é o potencial elétrico estacionário de redução de uma reação reversível com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.**

Quando o eletrodo de trabalho é ligado no polo positivo e o eletrodo de referência no polo negativo de um voltímetro, o valor lido diretamente no voltímetro corresponde ao potencial de redução do eletrodo de trabalho com relação ao eletrodo de referência.

Em um eletrólito um metal tem potencial menos nobre quando ele é mais reativo (maior

tendência à oxidação) e mais nobre quando ele é menos reativo (menor tendência à oxidação). Quanto mais nobre é um metal maior é o seu potencial elétrico (de redução). Em uma escala de nobreza a posição relativa independe de qualquer convenção de sinal e é intuitivamente óbvia (veja na Tabela 9.1).

A meia pilha de hidrogênio (Reação 3.4) funciona como a meia pilha de metal, mas as reações direta e inversa ocorrem entre H^+ e H_2 , por meio de um condutor inerte (normalmente platina). A Figura 3.7a é uma representação simplificada de uma meia pilha de hidrogênio com introdução de hidrogênio gasoso no fundo da semicélula a uma distância apropriada do eletrodo de platina. O hidrogênio gasoso provoca deaeração dos gases atmosféricos dissolvidos e se adsorve na superfície da platina quando ela está imersa na solução. As reações iniciais de oxidação e de redução entre H^+ e H_2 na superfície da platina dependem das atividades de H^+ e de H_2 . Para um valor constante de pressão de H_2 , as Reações 3.13 e 3.14 entram em equilíbrio após um determinado tempo de imersão da platina na solução ácida (Reação 3.15). No equilíbrio das reações direta e inversa, o potencial do eletrodo de platina é o potencial reversível da meia pilha de hidrogênio, conforme mostra a Figura 3.7b para cargas negativas em excesso na platina (Pt). Este potencial corresponde ao potencial reversível do hidrogênio gasoso com os íons H^+ da solução ácida de acordo com a Reação 3.15. Assim como acontece na meia pilha de metal, a reação global é nula no equilíbrio das Reações 3.13 e 3.14.

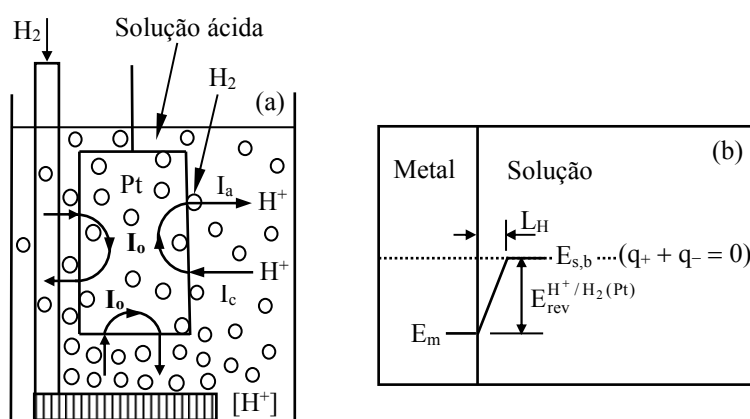


Figura 3.7. Equilíbrio eletroquímico do eletrodo de hidrogênio: equilíbrio do hidrogênio gasoso com os íons H^+ da solução ácida, onde $[H^+]$ é a concentração molar inicial de H^+ na solução (a), e potencial elétrico, no equilíbrio, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio para o caso de cargas elétricas negativas em excesso na platina (b).



O potencial reversível do eletrodo de hidrogênio da Figura 3.7b com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio ($E_{rev}^{H^+/H_2(Pt)}$) pode ser medido conectando o eletrodo no polo positivo do

voltímetro da Figura 3.4. No equilíbrio eletroquímico, o valor do potencial lido diretamente no voltímetro da Figura 3.4 corresponde, teoricamente, ao valor calculado do potencial elétrico da Reação 3.15.

De acordo com a Equação 3.12 fica evidente que as meias pilhas de metal e de hidrogênio (Pt) apresentam valores diferentes de potencial reversível. O potencial elétrico entre as duas meias pilhas das Figuras 3.5 e 3.7 pode ser determinado pela diferença de potencial elétrico entre a meia pilha de metal e a meia pilha de hidrogênio (Figura 3.8). Também por convenção, é o potencial do eletrodo do lado direito (polo positivo – catodo) menos o potencial do eletrodo do lado esquerdo (polo negativo – anodo):

$$E_{H_2(Pt)/M} = E_{rev}^{M^{n+}/M} - E_{rev}^{H^+/H_2(Pt)} \quad (3.16)$$

Se o valor calculado ou medido for negativo, significa que a polaridade dos eletrodos está invertida. Se for positivo, significa que as atribuições de anodo e de catodo estão corretas – polaridade correta.

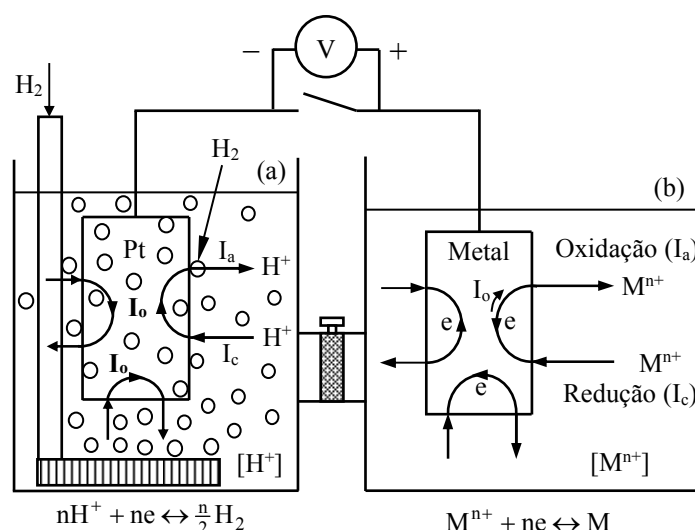


Figura 3.8. Representação gráfica simplificada da medição do potencial elétrico entre a meia pilha de hidrogênio da Figura 3.7a (a) e a meia pilha de metal da Figura 3.5a (b) com um multímetro ou voltímetro (V).

O potencial de uma reação eletroquímica pode ser calculado com a Equação 3.12. Em termodinâmica, a variação de energia de Gibbs molar de uma reação é calculada com a seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (3.17)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura em kelvin (K) = $^{\circ}\text{C} + 273,15$ ($^{\circ}\text{C}$ = grau Celsius) e K é a constante de equilíbrio da reação, calculada com as atividades e os coeficientes estequiométricos dos produtos e dos reagentes da reação,

conforme mostram as Equações 3.20 e 3.21.

Tendo em vista que o potencial utilizado por convenção é o de redução, a variação de energia de Gibbs molar da reação de redução da meia pilha de metal (Reação 3.18) e da meia pilha de hidrogênio (Reação 3.19) fica de acordo com as Equações 3.20 e 3.21, respectivamente.



$$\Delta G_{M^{n+}/M} = \Delta G_{M^{n+}/M}^0 + RT \ln \left(\frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \right) \quad (3.20)$$

$$\Delta G_{H^+/H_2(Pt)} = \Delta G_{H^+/H_2(Pt)}^0 + RT \ln \left(\frac{(a_{H_2})^{n/2}}{(a_{H^+})^n} \right) \quad (3.21)$$

Subtraindo a Reação 3.18 da Reação 3.19, tem-se a reação de oxirredução de um metal em meio ácido:



Calculando o ΔG da Reação 3.22 constata-se que o ΔG da reação de oxirredução (Reação 3.22) é igual ao ΔG da meia pilha de metal (Equação 3.20) menos o ΔG da meia pilha de hidrogênio (Equação 3.21).

A reação de oxirredução de um metal em meio ácido é uma reação eletroquímica irreversível. De acordo com a Equação 3.12, o potencial elétrico pode ser calculado para qualquer reação eletroquímica, independentemente se a reação é reversível ou irreversível. Contudo, **o potencial calculado é sempre o potencial de circuito aberto da pilha**, que corresponde ao potencial da reação eletroquímica reversível catódica/do oxidante (meia pilha catódica) menos o potencial da reação eletroquímica reversível anódica/do redutor (meia pilha anódica) conforme a Equação 3.16.

Substituindo o ΔG das Equações 3.20 e 3.21 pelo potencial elétrico da Equação 3.12 tem-se o potencial reversível do metal (Equação 3.23) e do hidrogênio (Pt) (Equação 3.24). O potencial elétrico entre as duas meias pilhas pode, então, ser calculado aplicando a Equação 3.16, tendo como resultado a Equação 3.25.

$$E_{\text{rev}}^{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (3.23)$$

$$E_{\text{rev}}^{H^+/H_2(Pt)} = E_{H^+/H_2(Pt)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_{H^+})^n}{(a_{H_2})^{n/2}} \right) \quad (3.24)$$

$$E_{\text{H}_2(\text{Pt})/\text{M}} = E_{\text{rev}}^{\text{M}^{n+}/\text{M}} - E_{\text{rev}}^{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Pt})} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Pt})}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{M}^{n+}} (a_{\text{H}_2})^{n/2}}{a_{\text{M}} (a_{\text{H}^+})^n} \right) \quad (3.25)$$

Tendo em vista que a diferença de potencial reversível entre as duas meias pilhas é igual ao potencial da reação de oxirredução da pilha (de circuito aberto da pilha), o potencial da Equação 3.25 é igual ao potencial da Reação 3.22:

$$E_{\text{H}_2(\text{Pt})/\text{M}} = E_{\text{H}_2(\text{Pt})/\text{M}}^{\circ}_{(\text{Reação 3.22})} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{M}^{n+}} (a_{\text{H}_2})^{n/2}}{a_{\text{M}} (a_{\text{H}^+})^n} \right) \quad (3.26)$$

Trocando \ln por \log base dez ($\ln = 2,303 \log$) e desmembrando o termo entre parênteses tem-se a equação geral do potencial da pilha (circuito aberto) hidrogênio (Pt)/metal:

$$E_{\text{H}_2(\text{Pt})/\text{M}} = E_{\text{H}_2(\text{Pt})/\text{M}}^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \left[\log \left(\frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}} \right) + \log (a_{\text{H}_2})^{n/2} - \log (a_{\text{H}^+})^n \right] \quad (3.27)$$

Tendo em vista que, por definição, $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ e que $a_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2}$ (pressão parcial de H_2), a Equação 3.27 pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{\text{H}_2(\text{Pt})/\text{M}} = E_{\text{H}_2(\text{Pt})/\text{M}}^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \left[\log \left(\frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}} \right) + \frac{n}{2} \log P_{\text{H}_2} + n \text{pH} \right] \quad (3.28)$$

O potencial calculado pela Equação 3.25 ou 3.26 (ou 3.28) corresponde, teoricamente, ao valor do potencial elétrico estacionário lido com **circuito aberto** no multímetro ou voltímetro da Figura 3.8 (representado pela letra V). Pode-se observar nas Equações 3.23 a 3.28 que o potencial depende da temperatura e das atividades das espécies envolvidas nas reações. A atividade de uma espécie pura, como é o caso de um metal puro, é igual a 1. No estado padrão, quando $\Delta G = \Delta G^{\circ}$, as atividades dos reagentes e dos produtos são consideradas unitárias. Esta escolha de estado padrão e da unidade é arbitrária e segue três convenções [2]:

Convenção I. Ela se aplica aos gases. O estado padrão de um gás i é o gás perfeito (ou ideal) com pressão padrão (P_i°) de 1 bar, $P_i^{\circ} = 1 \text{ bar}$ (1 bar = 0,1 MPa). Em uma mistura de gases, a atividade de um gás i (a_i) vale:

$$a_i = f_i \frac{P_i}{P_i^{\circ}} \quad (3.29)$$

onde f_i é o coeficiente de atividade e P_i é a pressão parcial do gás.

Como as pressões são raramente elevadas em corrosão, os gases se comportam como

gases perfeitos. Admite-se, então, que $f_i = 1$ e, por consequência:

$$a_i = P_i \quad (3.30)$$

A atividade não tem unidade e, por consequência, a unidade de P_i deve corresponder àquela da pressão padrão, P_i° (bar).

Convenção II. Ela se aplica aos solventes e aos elementos de uma liga no estado sólido. O estado padrão é o componente i no estado puro. A atividade a_i é expressa em fração molar do componente i (X_i):

$$a_i = f_i X_i \quad (3.31)$$

De acordo com esta convenção, o coeficiente de atividade (f_i) é igual a 1 se a fração molar do componente i vale 1.

Covenção III. Ela se aplica aos solutos dissociáveis ou ionizáveis, por exemplo, os sais dissolvidos na água (eletrólitos). O estado padrão da espécie i é uma solução de concentração padrão (c_i°) unitária, $c_i^\circ = 1$, que tem as propriedades de uma solução infinitamente diluída. Não se trata de uma situação física real, mas de um formalismo muito útil para os cálculos termodinâmicos. A atividade da espécie i é calculada com a Equação 3.32. A unidade da concentração pode ser a porcentagem em massa, a molaridade ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ou a molalidade ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

$$a_i = f_i \frac{c_i}{c_i^\circ} \quad (3.32)$$

Geralmente, admite-se que a atividade da espécie i (a_i) é igual ao produto do coeficiente de atividade (f_i) pela concentração da espécie i no eletrólito (c_i):

$$a_i = f_i c_i \quad (3.33)$$

A unidade da concentração deve imperativamente corresponder àquela do estado padrão. Em corrosão e em eletroquímica a unidade de concentração normalmente utilizada é a molaridade (M).

3.2. Potencial reversível padrão

As Equações 3.23 e 3.24 mostram que o potencial reversível, também chamado de potencial de eletrodo ou de meia pilha, depende da temperatura e das atividades das espécies da reação. Para poder comparar os potenciais estacionários de diferentes meias pilhas é necessário que eles sejam determinados nas mesmas condições para todas as meias pilhas. As condições

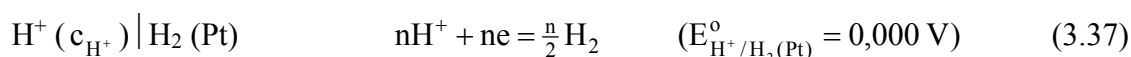
padronizadas são pressão de 1 bar para os gases e atividade igual a 1 para as espécies não gasosas que participam da reação reversível. O potencial reversível padrão pode ser determinado para qualquer temperatura, sendo que a temperatura mais usada é 25 °C (298,15 K).

De acordo com as Equações 3.23 e 3.24, quando a atividade de todas as espécies é igual a 1 ($\ln 1 = 0$), o potencial reversível da meia pilha é igual ao potencial elétrico padrão:

$$E_{\text{rev}}^{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} \quad (3.34)$$

$$E_{\text{rev}}^{H^{+}/H_2(\text{Pt})} = E_{H^{+}/H_2(\text{Pt})}^{\circ} \quad (3.35)$$

As meias pilhas padrão de metal e de hidrogênio são representadas da seguinte maneira:



A barra na vertical representa a interface entre o eletrodo e o eletrólito. Para atividade igual a 1, a concentração da espécie i indicada entre parênteses é $c_i = 1/f_i$. Quando a concentração é omitida subentende-se que a atividade é unitária. O mesmo se aplica aos gases – quando a pressão parcial é omitida subentende-se que ela é igual a 1 bar.

De acordo com a equação de Gibbs (Equação 3.12), o potencial elétrico padrão (E°) pode ser calculado com a variação de energia de Gibbs molar padrão de reação:

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{n F (\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{n 96485} (\text{V}) \quad (3.38)$$

A variação de energia de Gibbs molar padrão de uma reação (ΔG°) é definida por:

$$\Delta G^{\circ} = \sum v_i \mu_i^{\circ} = \sum v_i \Delta G_i^{\circ} \quad (3.39)$$

onde v_i é o coeficiente estequiométrico e μ_i° é o potencial químico padrão de cada espécie i da reação. Uma espécie i possui um potencial químico padrão (μ_i°) que é igual à sua variação de energia de Gibbs parcial molar padrão de formação (ΔG_i°). Substituindo a Equação 3.39 na Equação 3.38 tem-se que:

$$E^{\circ} = -\frac{\sum v_i \mu_i^{\circ} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{96485 n} = -\frac{\sum v_i \Delta G_i^{\circ} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{96485 n} (\text{V}) \quad (3.40)$$

Assim, o potencial elétrico padrão de uma reação pode ser calculado com os valores de variação

de energia de Gibbs molar padrão de formação de cada espécie da reação. Da Equação 3.40 fica evidente que o E^o é o potencial em que todas as espécies da reação estão no estado padrão (atividades unitárias).

Na Equação 3.40, a unidade do potencial químico padrão ou da variação de energia de Gibbs molar padrão de formação de cada espécie que participa da reação é $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na literatura esses valores podem ser fornecidos em calorias (cal) por mol ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Tendo em vista que $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$, a Equação 3.40 pode ser modificada para entrar com valores de $\mu_i^o = \Delta G_i^o$ em $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$E^o = -\frac{\sum v_i \mu_i^o (\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})}{23060,47 \text{ n}} = -\frac{\sum v_i \Delta G_i^o (\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})}{23060,47 \text{ n}} \quad (\text{V}) \quad (3.41)$$

Os valores de ΔG_i^o já são conhecidos para um grande número de espécies químicas e podem ser encontrados na literatura de química, físico-química e/ou de termodinâmica.

Para uma reação de redução do tipo:



o potencial elétrico padrão é calculado subtraindo as variações de energia de Gibbs molar padrão de formação das espécies do lado direito (produtos) daquelas do lado esquerdo da igualdade (reagentes), multiplicadas pelos seus respectivos coeficientes estequiométricos, conforme mostra a Equação 3.43. Ou, como regra geral, os coeficientes estequiométricos dos produtos da reação são negativos e aqueles dos reagentes são positivos (Equação 3.44).

$$E^o = -\frac{\sum v_i \Delta G_i^o (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{96485 \text{ n}} = -\left(\frac{t \Delta G_C^o + u \Delta G_D^o - r \Delta G_A^o - s \Delta G_B^o}{96485 \text{ n}} \right) (\text{V}) \quad (3.43)$$

$$E^o = \frac{\left\{ \sum v_i \Delta G_i^o (\text{reagentes}) - \sum v_i \Delta G_i^o (\text{produtos}) \right\} (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{96485 \text{ n}} (\text{V}) \quad (3.44)$$

A reação de oxirredução da pilha hidrogênio (Pt)/metal (Reação 3.22) pode ser generalizada para qualquer meia pilha B com relação ao eletrodo de hidrogênio por meio da seguinte reação:



onde x é o coeficiente estequiométrico e os índices *oxid.* e *red.* indicam o estado oxidado (ou maior grau de oxidação) e o estado reduzido (ou menor grau de oxidação) da espécie B , respectivamente.

De acordo com a Equação 3.44, o potencial elétrico padrão da Reação 3.45 é:

$$E_{\text{H}_2(\text{Pt})/B}^{\circ} = \frac{(x\Delta G_{\text{B}_{\text{oxid.}}}^{\circ} + \frac{n}{2}\Delta G_{\text{H}_2}^{\circ} - x\Delta G_{\text{B}_{\text{red.}}}^{\circ} - n\Delta G_{\text{H}^+}^{\circ}) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{96485 n} (\text{V}) \quad (3.46)$$

Tendo em vista que a variação de energia de Gibbs molar padrão de formação do H^+ e do H_2 são nulos ($\Delta G_{\text{H}^+}^{\circ} = \Delta G_{\text{H}_2}^{\circ} = 0$), o potencial elétrico padrão de B com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio corresponde ao próprio potencial elétrico padrão da reação de redução da espécie B :

$$E_{\text{B}_{\text{oxid.}}/B_{\text{red.}}}^{\circ} = \frac{(x\Delta G_{\text{B}_{\text{oxid.}}}^{\circ} - x\Delta G_{\text{B}_{\text{red.}}}^{\circ}) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{96485 n} (\text{V}) \quad (3.47)$$

Por exemplo, para a meia pilha padrão de Fe:



o coeficiente estequiométrico de cada espécie da reação da meia pilha de ferro vale 1 e a variação de energia de Gibbs molar padrão de formação de cada espécie da reação à temperatura ambiente (298,15 K) tem os seguintes valores [3]:

$$\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ} = 0,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3.49)$$

$$\Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -90696,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3.50)$$

Assim, o potencial elétrico padrão da meia pilha $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ (Reação 3.48) pode ser calculado com a Equação 3.47:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = \frac{1\Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 1\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ}}{96485 \times 2} = \frac{-90696,0 - 0,0}{192970} = -0,470 \text{ V} \quad (3.51)$$

Deve-se observar que a Reação 3.48 é a reação reversível de redução do ferro e, portanto, o potencial calculado é o potencial reversível de redução. O valor negativo ($-0,470 \text{ V}$) significa que o ferro não se reduz espontaneamente nas condições padronizadas à temperatura de 25°C , pois o ΔG° da reação de redução é positivo. Isso é equivalente a dizer que o potencial de oxidação do ferro é de $+0,470 \text{ V}$ (se oxida espontaneamente). Por procedimento similar pode-se calcular o potencial elétrico padrão de qualquer reação reversível tendo disponível na literatura a variação de energia de Gibbs molar padrão de formação (ou o potencial químico padrão) das espécies da reação.

A Tabela 3.1 mostra a variação de energia de Gibbs molar padrão e o potencial elétrico padrão de reações eletroquímicas reversíveis (a 25°C) calculados com a Equação 3.44 ou 3.47 com dados termodinâmicos da literatura [3-5]. O potencial elétrico padrão nada mais é do que a

variação de energia de Gibbs molar padrão da reação de redução dividida por um fator ($-nF$), conforme Equação 3.38.

Tabela 3.1. Variação de energia de Gibbs molar padrão e potencial elétrico padrão de meias pilhas em meio ácido ($\text{pH} = 0$) a 25°C , calculados com dados termodinâmicos da literatura [3-5].

Meia pilha	Reação reversível	$\Delta G^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E^\circ (\text{V})$
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	293,797	- 3,045
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	553,052	- 2,866
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	261,860	- 2,714
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	454,637	- 2,356
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	481,074	- 1,662
$\text{Ti}^{2+} \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	314,541	- 1,630
$\text{Zr}^{4+} \text{Zr}$	$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$	590,480	- 1,530
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	227,705	- 1,180
$\text{Nb}^{3+} \text{Nb}$	$\text{Nb}^{3+} + 3e = \text{Nb}$	319,848	- 1,105
$\text{Cr}^{2+} \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	173,673	- 0,900
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	147,236	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	214,197	- 0,740
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	90,696	- 0,470
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	39,559	- 0,410
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	77,767	- 0,403
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	49,593	- 0,257
$\text{Mo}^{3+} \text{Mo}$	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	57,891	- 0,200
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	26,244	- 0,136
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	24,314	- 0,126
$\text{H}^+ \text{H}_2 (\text{Pt})$	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,000	0,000
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	- 65,031	0,337
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	- 50,269	0,521
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	- 74,293	0,770
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	- 77,091	0,799
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	- 164,796	0,854
$\text{Pd}^{2+} \text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	- 176,567	0,915
$\text{H}^+ \text{O}_2 (\text{Pt})$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	- 474,320	1,229
$\text{Cl}^- \text{Cl}_2 (\text{Pt})$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	- 262,246	1,359
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	- 439,972	1,520
$\text{Au}^+ \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	- 170,296	1,765
$\text{F}^- \text{F}_2 (\text{Pt})$	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	- 511,370	2,650

Pode-se observar na Equação 3.28 que o potencial elétrico da pilha hidrogênio (Pt)/metal depende da temperatura, das atividades das espécies iônicas, da pressão parcial de hidrogênio e do pH. Para atividade igual a 1 para todas as espécies ($\text{pH} = 0$) o potencial da pilha corresponde ao próprio potencial elétrico padrão dos metais da Tabela 3.1 para temperatura de 25 °C. Alterando somente o pH, o potencial elétrico calculado (de circuito aberto) da pilha muda (Equação 3.28), mas a posição relativa dos metais permanece a mesma da Tabela 3.1. Portanto, a Tabela 3.1 mostra a posição relativa de cada metal em soluções ácidas, onde os produtos de corrosão estão na forma de íons dissolvidos. Ela representa a nobreza relativa referente à corrosão dos metais em meios ácidos à temperatura ambiente (25 °C) na ausência de produtos de corrosão depositados na superfície dos metais. Os metais com maior potencial de redução são os mais nobres (menos reativos) e os metais com menor potencial de redução são os menos nobres, ou os mais reativos. Quanto menor o potencial de redução maior é a sua reatividade. O potencial elétrico padrão indica a nobreza relativa de uma meia pilha em uma determinada temperatura para atividades unitárias, mas não fornece nenhuma informação a respeito da cinética da reação.

As Tabelas 3.1 e 3.2 também mostram o potencial elétrico padrão de meias pilhas gasosas, construídas de maneira similar àquela de hidrogênio, e de meias pilhas formadas por espécies com graus de oxidação diferentes. O gás, por exemplo, oxigênio, introduzido com pressão parcial de 1 bar se adsorve na superfície do eletrodo poroso e inerte de platina (Pt) e entra em equilíbrio com a solução ácida com atividade unitária de íons H^+ ($\text{H}^+|\text{O}_2$ (Pt)) (Tabela 3.1) ou com a solução básica com atividade unitária de íons OH^- ($\text{OH}^-|\text{O}_2$ (Pt)) (Tabela 3.2).

As meias pilhas formadas por espécies com graus de oxidação diferentes são chamadas de **eletrodos de terceira espécie** e são constituídas de um metal inerte imerso em uma solução deaerada ou saturada dos sais das espécies químicas.

A pilha formada entre a meia pilha padrão de ferro e a meia pilha padrão de hidrogênio é representada por:



As duas barras na vertical significam a separação entre as duas meias pilhas. Na pilha padrão, a pressão parcial dos gases e a concentração das espécies iônicas podem ser omitidas, pois subentende-se que suas atividades são unitárias.

Na representação da pilha 3.52, o eletrodo de hidrogênio (Pt) é o anodo e o eletrodo de ferro é o catodo da pilha. Somando a reação anódica ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) com a reação catódica ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$) tem-se a reação de oxirredução do ferro em meio ácido, representada pela Reação 3.45 (ou Reação 3.22), cujo potencial padrão tem valor de $-0,470$ V. Ligando o eletrodo padrão de hidrogênio (Pt) como anodo (polo negativo) e o eletrodo de ferro como catodo (polo positivo) em um voltímetro, o potencial medido terá, então, um valor negativo.

De acordo com a convenção adotada (IUPAC), **as meias pilhas B devem ser ligadas no polo positivo (catodo) do voltímetro. Assim, o valor medido será o potencial elétrico de redução do eletrodo B com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.** O valor negativo do potencial elétrico padrão da pilha H_2 (Pt)/Fe da representação 3.52 significa que a polaridade da

pilha está invertida: o eletrodo de ferro é o anodo e o eletrodo de hidrogênio é o catodo.

A Figura 3.9 mostra em forma esquemática a representação da pilha padrão $H_2(Pt)|Fe$. O eletrodo “puro” de ferro fica imerso na solução aquosa com atividade unitária de íons de ferro (Fe^{2+}), sendo que “a única reação é de oxidação e redução do ferro”. No equilíbrio eletroquímico da reação reversível mede-se o potencial elétrico do eletrodo de ferro com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio com um multímetro ou voltímetro com resolução de, pelo menos, 1 mV, representado pela letra V na Figura 3.9. O potencial elétrico estacionário lido no voltímetro da Figura 3.9 é, então, o **potencial elétrico padrão** do ferro, ou simplesmente, o **potencial padrão** do ferro, pois foi arbitrado valor nulo para o potencial elétrico do eletrodo padrão de hidrogênio. O valor do potencial lido no voltímetro é o potencial de redução. No caso do eletrodo padrão de ferro o potencial é negativo. Fechando-se o circuito elétrico os elétrons se dirigem do eletrodo de ferro para o eletrodo de hidrogênio. Isso significa que o ferro se oxida espontaneamente. Assim, o potencial elétrico padrão de oxidação é positivo enquanto que o potencial elétrico padrão de redução é negativo (não se reduz espontaneamente).

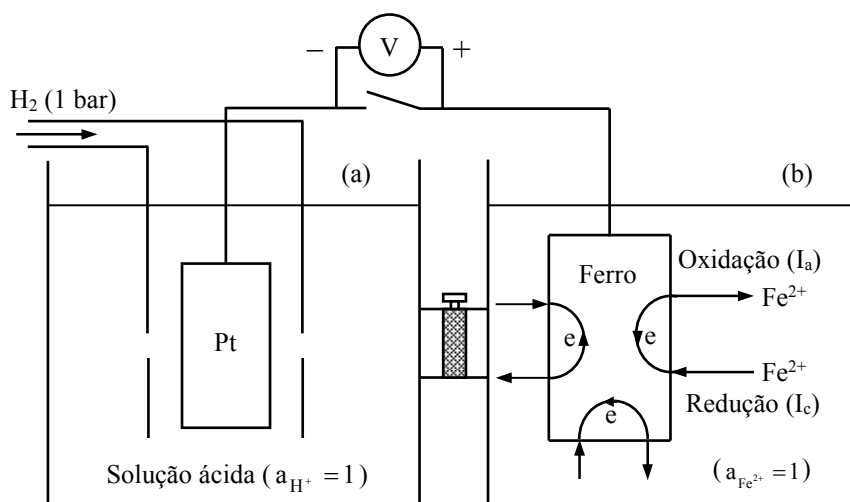


Figura 3.9. Representação em forma esquemática da medida do potencial elétrico padrão do eletrodo de ferro (b) com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (a). V = voltímetro ou multímetro.

É importante deixar claro que as meias pilhas mostradas nas figuras correspondem a uma representação gráfica das condições termodinâmicas dos equilíbrios eletroquímicos. A meia pilha teórica considera solução e eletrodo isentos de impurezas. Também considera a superfície do eletrodo isenta de contaminantes quando em contato com a solução aquosa padrão. Esta imposição teórica torna o experimento difícil e mesmo impossível de ser realizado no caso de metais que se passivam em contato com a água da solução padrão. Neste caso, o potencial medido seria o potencial do metal passivado com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, e não o potencial do metal puro com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

As impurezas oxidantes/redutoras presentes na solução podem influenciar significativamente no valor do potencial estacionário. A ionização da água no eletrólito gera íons de hidrônio (H_3O^+) e de hidroxila (OH^-), que são oxidantes ou redutores para sistemas com

potencial elétrico padrão fora do domínio de estabilidade eletroquímica da água.

Outra divergência entre teoria e prática está no fato de considerar o coeficiente de atividade igual a 1 para solvente e soluto. O coeficiente de atividade depende do tipo e da concentração do soluto e se aproxima de 1 somente para soluções muito diluídas. Outros fatores que influenciam nos valores medidos do potencial elétrico são os equilíbrios na solução tais como a solvólise e a formação de complexos.

A diferença de potencial na junção líquida, devida à separação das soluções das duas meias pilhas, também tem influência nos valores experimentais de potencial de circuito aberto da pilha. A velocidade de reação é outro fator relevante, pois ela pode ser muito lenta, tornando difícil ou até mesmo impossível a medida do potencial no estado de equilíbrio da reação. Tudo isso faz com que haja diferença entre os valores experimentais e teóricos de modo que os valores de potenciais padrão de meias pilhas fornecidos na literatura são valores calculados.

Com os valores de potencial elétrico da Tabela 3.1 é possível calcular o potencial elétrico de circuito aberto de uma pilha formada por duas meias pilhas padrão. Por exemplo, o potencial elétrico da pilha formada pelo eletrodo padrão de ferro e o eletrodo padrão de cobre (pilha Fe/Cu) vale:

$$E_{\text{Fe/Cu}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ} = 0,337 - (-0,470) = 0,807 \text{ V} \quad (3.53)$$

O valor positivo do potencial elétrico da pilha significa que a atribuição de anodo para o ferro e de catodo para o cobre está correta. O eletrodo que apresenta maior potencial elétrico de redução é o catodo ou, em outros termos, o eletrodo mais nobre é o catodo e o menos nobre é o anodo.

O potencial elétrico de circuito aberto de qualquer pilha formada entre uma meia pilha e o eletrodo padrão de hidrogênio, corresponde ao potencial reversível da meia pilha. Isso significa que o potencial elétrico de qualquer pilha formada entre uma meia pilha padrão da Tabela 3.1 e o eletrodo padrão de hidrogênio (meia pilha padrão de hidrogênio) corresponde ao próprio potencial elétrico padrão da meia pilha. Por isso, as tabelas de potenciais elétricos padrão são chamadas de séries de forças eletromotrizes, porque elas indicam a diferença de potencial elétrico entre duas meias pilhas – diferença de potencial elétrico entre uma meia pilha padrão e a meia pilha padrão de hidrogênio.

Com a Equação 3.26 é possível calcular o potencial elétrico de uma pilha (circuito aberto) formada por uma meia pilha metálica e por uma meia pilha de hidrogênio em função da temperatura e das atividades das espécies da reação, que corresponde ao potencial elétrico da reação de oxirredução de um metal em meio ácido (Reação 3.22). Nernst generalizou a Equação 3.26 para qualquer reação eletroquímica, permitindo o cálculo do potencial elétrico de qualquer pilha eletroquímica em qualquer condição de temperatura e atividades das espécies da reação, ficando conhecida como **equação de Nernst**:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{\prod a_{\text{f}_i}^{x_i}}{\prod a_{\text{p}_i}^{y_i}} \quad (3.54)$$

onde:

E = potencial elétrico ou força eletromotriz da pilha (V),

E^0 = potencial elétrico padrão da reação (V),

R = constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T = temperatura (K),

n = número de elétrons que participam da reação,

F = constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$),

$\Pi a_{r_i}^{x_i}$ = produtório (multiplicação) das atividades dos reagentes da reação elevadas aos seus respectivos coeficientes estequiométricos,

$\Pi a_{p_i}^{y_i}$ = produtório das atividades dos produtos da reação elevadas aos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

Com a equação de Nernst é possível calcular o potencial elétrico de qualquer pilha da Tabela 3.1 para atividades inferiores a 1. Isso significa que é possível calcular o potencial elétrico de uma meia pilha com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, que corresponde ao potencial elétrico da reação reversível da meia pilha (E_{rev}), ou o potencial elétrico de uma meia pilha com relação a outra meia pilha (E_{pilha}), que corresponde ao potencial elétrico da reação eletroquímica da pilha. Por exemplo, pilha Zn/Cu na temperatura de 25°C ($298,15 \text{ K}$) com concentração diluída de zinco em solução:



O potencial elétrico padrão do zinco é de $-0,763 \text{ V}$ (Tabela 3.1). Pela reação reversível do zinco: $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$, verifica-se que $n = 2$. A atividade do zinco no estado reduzido, a_{Zn} , é igual a 1 e no estado oxidado, $a_{\text{Zn}^{2+}}$, a atividade pode ser considerada igual à sua concentração ($0,001 \text{ M}$) para simplificar o cálculo. Substituindo esses valores na Equação 3.54, tem-se:

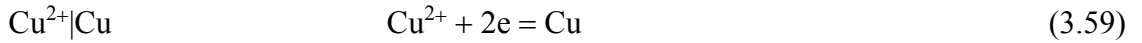
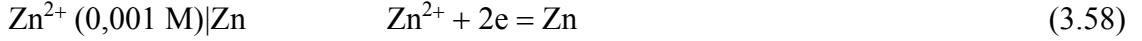
$$E_{\text{rev}}^{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,001}{1} = -0,852 \text{ V} \quad (3.56)$$

O potencial elétrico do eletrodo de cobre é o potencial padrão ($0,337 \text{ V}$). Verifica-se que o cobre apresenta potencial de redução maior do que aquele do zinco. Portanto, o zinco é o anodo e o cobre é o catodo da pilha. A diferença de potencial elétrico entre as duas meias pilhas pode ser calculada:

$$E_{\text{Zn/Cu}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,337 - (-0,852) = 1,189 \text{ V} \quad (3.57)$$

Quando não se sabe quem é o anodo ou o catodo, observa-se o sinal do potencial elétrico da pilha. Como regra geral: $E_{\text{Anodo/Catodo}} = E_{\text{Catodo}} - E_{\text{Anodo}}$.

Os potenciais reversíveis da meia pilha de zinco (Reação 3.58) e da meia pilha de cobre (Reação 3.59) correspondem às Equações 3.60 e 3.61, respectivamente. Calculando a diferença de potencial elétrico entre essas duas meias pilhas ($E_{\text{Cu/Zn}}$) para temperatura de 25 °C (Equação 3.62), também considerando que a atividade é igual à concentração, chega-se ao mesmo valor em módulo (1,189 V), mas com sinal negativo (Equação 3.63). O sinal negativo significa que a pilha funciona no sentido contrário: o zinco se oxida (anodo) e o cobre se reduz (catodo) quando é fechado o circuito elétrico entre as duas meias pilhas.



$$E_{\text{rev}}^{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right) \quad (3.60)$$

$$E_{\text{rev}}^{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right) \quad (3.61)$$

$$E_{\text{Cu/Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{2,303RT}{2F} \log \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) \quad (3.62)$$

$$E_{\text{Cu/Zn}} = -0,763 - 0,337 + \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{0,001 \times 1}{1 \times 1} \right) = -1,189 \quad (3.63)$$

O potencial elétrico da pilha Cu/Zn calculado com a Equação 3.62 corresponde ao potencial elétrico da reação eletroquímica entre o cobre e o zinco ($\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} = \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$), que pode ser calculado diretamente com a Equação 3.54.

A Equação 3.54 também pode ser usada para determinar o potencial elétrico de espécies químicas com diferentes graus de oxidação. Por exemplo, para a meia pilha de íons de ferro, $\text{Fe}^{3+} (0,1 \text{ M}), \text{Fe}^{2+} (0,01 \text{ M}) | \text{Pt}$, o potencial elétrico padrão é de 0,770 V e $n = 1$ a 25 °C (veja na Tabela 3.1). Assim, de acordo com a Equação 3.54 e considerando que a atividade é igual à concentração:

$$E_{\text{rev}}^{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,770 + \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,1}{0,01} = 0,829 \text{ V} \quad (3.64)$$

Verifica-se que o potencial de redução do eletrodo de platina aumenta quando imerso em solução com concentração de Fe^{3+} maior do que Fe^{2+} quando comparado com a solução padrão. O potencial elétrico aumenta porque a reação espontânea é a reação de redução. Quanto maior a concentração de Fe^{3+} , maior é a tendência (potencial) de redução – passagem do estado de oxidação 3+ para 2+.

A corrosão com produtos na forma de íons dissolvidos também pode ocorrer em soluções básicas. Os metais ativos em solução básica formam mais comumente íons do tipo $\text{M}_a\text{O}_b^{x-}$,

$M_a(OH)_b^{y-}$ e/ou $H_aM_b(OH)_c^{z-}$ para valores de pH mais elevados. As Reações 3.65 e 3.66 mostram dois exemplos de reações eletroquímicas do zinco em equilíbrio com ânions de zinco em solução básica:



Calculando o valor do potencial elétrico (ou do ΔG) das reações é possível saber qual delas tem maior possibilidade de ocorrer (mais estável) do ponto de vista da termodinâmica. As Reações 3.65 e 3.66 estão escritas no sentido da redução. Portanto, a reação que apresentar o menor valor de potencial elétrico – mais negativo (ou maior valor de ΔG – mais positivo) é a que tem maior tendência de formação de ânions de zinco.

Para a Reação 3.65, o potencial reversível pode ser calculado com a equação de Nernst (3.54). Tendo em vista que a atividade de uma substância pura é igual a 1, a equação final do potencial reversível da Reação 3.65 fica da seguinte forma:

$$E_{\text{rev}}^{ZnO_2^{2-}/Zn} = E_{ZnO_2^{2-}/Zn}^o + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_{ZnO_2^{2-}}}{(a_{OH^-})^4} \quad (3.67)$$

Para atividade igual a 1 para todas as espécies da Equação 3.67, o potencial reversível corresponde ao potencial elétrico padrão da Reação 3.65. Para $a_{OH^-} = 1$ tem-se que $pH = 14$ (veja na subseção 6.1.1). Sabendo que a variação de energia de Gibbs molar padrão de formação dos metais puros no estado sólido é igual a zero, o potencial elétrico padrão da Reação 3.65 fica em função dos seguintes termos:

$$E_{ZnO_2^{2-}/Zn}^o = -\frac{\sum v_i \Delta G_i^o (J \cdot mol^{-1})}{96485 n} = \frac{\Delta G_{ZnO_2}^o + 2\Delta G_{H_2O}^o - 4\Delta G_{OH^-}^o}{96485 \times 2} \quad (3.68)$$

Com os valores da literatura de variação de energia de Gibbs molar padrão de formação de cada espécie da Equação 3.68 pode-se calcular o potencial elétrico padrão da reação. A Tabela 3.2 mostra o potencial elétrico padrão de algumas reações eletroquímicas reversíveis de metais em equilíbrio com ânions em solução básica ($a_{OH^-} = 1$ ou $pH = 14$) a 25 °C. O potencial elétrico padrão também pode ser calculado para metais em equilíbrio com suas respectivas substâncias condensadas. Na Tabela 3.2 consta o potencial elétrico padrão de alguns metais em equilíbrio com suas respectivas substâncias condensadas de hidróxidos ou de óxidos metálicos ($M(OH)_n|M$ ou $M_aO_b|M$) calculado com os valores de ΔG_i^o das espécies das reações [4,5].

Pode-se observar nas Equações 3.26 ou 3.67 que o potencial elétrico depende das atividades das espécies e da temperatura. O potencial elétrico pode ser calculado para qualquer reação eletroquímica e para qualquer temperatura e atividade de cada espécie da reação. Da

mesma forma, para $\Delta G = 0$ na Equação 3.17 é possível calcular a atividade mínima de uma espécie a partir da qual a reação é possível. Esse tratamento matemático permite calcular os diagramas de equilíbrio termodinâmico de materiais metálicos em equilíbrio com espécies dissolvidas e espécies condensadas e estão apresentados no Capítulo 6.

Tabela 3.2. Variação de energia de Gibbs molar padrão e potencial elétrico padrão de algumas meias pilhas em solução básica (pH = 14) a 25 °C, calculados com dados termodinâmicos da literatura [4,5].

Meia pilha	Reação reversível	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	E° (V)
LiOH Li	$\text{LiOH} + e = \text{Li} + \text{OH}^-$	295,244	- 3,060
Ca(OH) ₂ Ca	$\text{Ca(OH)}_2 + 2e = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	583,155	- 3,022
Mg(OH) ₂ Mg	$\text{Mg(OH)}_2 + 2e = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	519,089	- 2,690
Al(OH) ₃ Al	$\text{Al(OH)}_3 + 3e = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	676,746	- 2,338
Al ₂ O ₃ Al	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{Al} + 6\text{OH}^-$	1350,018	- 2,332
Al(OH) ₄ ⁻ Al	$\text{Al(OH)}_4^- + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	673,851	- 2,328
ZrO ₂ Zr	$\text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	888,048	- 2,301
TiO ₂ Ti	$\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Ti} + 4\text{OH}^-$	734,830	- 1,904
SiO ₃ ²⁻ Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	656,098	- 1,700
Cr ₂ O ₃ Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{Cr} + 6\text{OH}^-$	826,105	- 1,427
Cr(OH) ₃ Cr	$\text{Cr(OH)}_3 + 3e = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	376,291	- 1,300
ZnO Zn	$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	243,142	- 1,260
Zn(OH) ₂ Zn	$\text{Zn(OH)}_2 + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	240,248	- 1,245
Zn(OH) ₄ ²⁻ Zn	$\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2e = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	235,423	- 1,220
ZnO ₂ ²⁻ Zn	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	234,651	- 1,216
Fe(OH) ₂ Fe	$\text{Fe(OH)}_2 + 2e = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	169,235	- 0,877
OH ⁻ H ₂ (Pt)	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	159,972	- 0,829
Ni(OH) ₂ Ni	$\text{Ni(OH)}_2 + 2e = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	137,781	- 0,714
HPbO ₂ ⁻ Pb	$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	104,204	- 0,540
Cu ₂ O Cu	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	69,469	- 0,360
HgO Hg _(liq.)	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg}_{(\text{liq.})} + 2\text{OH}^-$	- 18,911	0,098
OH ⁻ O ₂ (Pt)	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	- 154,762	0,401

3.3. Potencial de corrosão

Fechando o circuito elétrico entre as duas meias pilhas da Figura 3.8 ocorre um sobrepotencial (ou sobretensão) nos eletrodos. A Figura 3.10a mostra a pilha da Figura 3.8 para o metal ferro, pilha Fe/H₂ (Pt) com circuito fechado, onde o eletrodo de ferro é o anodo e o eletrodo de hidrogênio (platina) é o catodo da pilha. Quando o circuito elétrico é fechado entre os dois eletrodos, os elétrons passam do ferro para a platina. Como a resistência elétrica dos condutores eletrônicos é desprezível, a passagem dos elétrons do ferro para a platina é muito rápida. O potencial elétrico de oxidação do eletrodo de ferro diminui e do eletrodo de hidrogênio (Pt) aumenta com relação aos seus respectivos potenciais reversíveis de oxidação. Assim, o potencial elétrico do eletrodo de ferro é igual àquele do eletrodo de hidrogênio (Pt) e apresenta um valor E (Figura 3.10b). A variação de potencial elétrico $E - E_{\text{rev}}^{\text{Fe}}$ do eletrodo de ferro ou a variação de potencial elétrico $E - E_{\text{rev}}^{\text{H}_2(\text{Pt})}$ do eletrodo de hidrogênio (Pt) é chamada de sobrepotencial (veja no Capítulo 4). No eletrodo de ferro tem-se sobrepotencial anódico e no eletrodo de hidrogênio (Pt) tem-se sobrepotencial catódico. O sobrepotencial nos eletrodos de ferro e de hidrogênio (Pt) faz com que haja corrente (reação) anódica no eletrodo de ferro (I_a^{Fe}) e catódica no eletrodo de hidrogênio (Pt) ($I_c^{\text{H}_2(\text{Pt})}$), respectivamente. Quanto menor a variação da densidade de corrente elétrica para um determinado sobrepotencial (em módulo) maior é a polarização (veja no Capítulo 4).

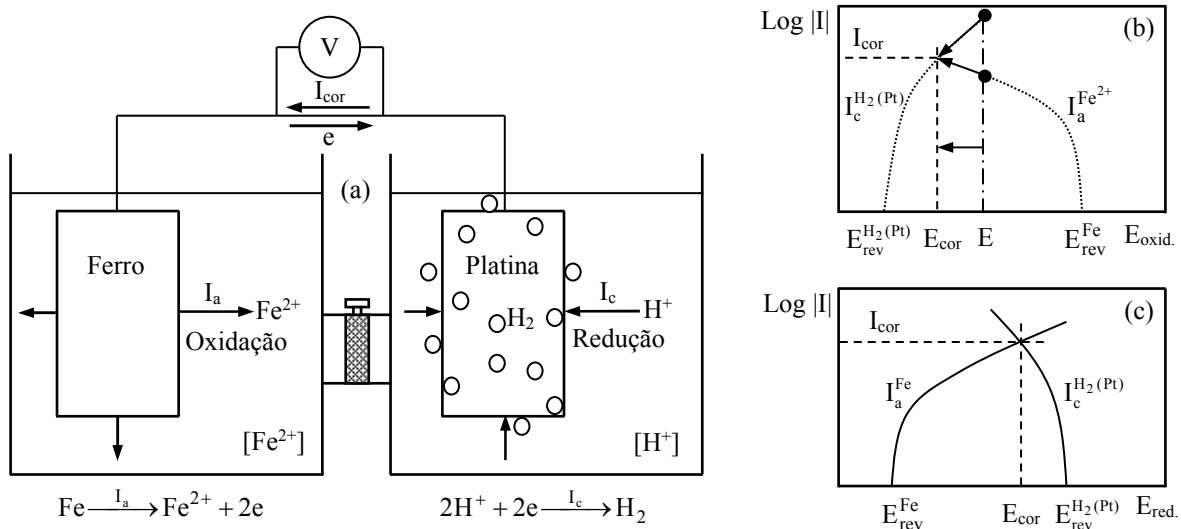


Figura 3.10. Evolução da corrente elétrica (I) em função do sobrepotencial anódico no eletrodo de ferro e catódico no eletrodo de hidrogênio (Pt) quando o circuito elétrico da pilha Fe/H₂ (Pt) é fechado (a). Corrente anódica do ferro (I_a^{Fe}) e corrente catódica do hidrogênio (Pt) ($I_c^{\text{H}_2(\text{Pt})}$) em função do potencial elétrico de oxidação (b) ou de redução (c). E_{oxid} é o potencial de oxidação e E_{red} é o potencial de redução.

As curvas com linhas pontilhadas na Figura 3.10b mostram a resposta da corrente elétrica (I) em função dos sobrepotenciais nos eletrodos, supondo sobrepotenciais progressivos anódicos

no eletrodo de ferro e sobrepotenciais progressivos catódicos no eletrodo de hidrogênio (Pt) a partir de seus respectivos potenciais reversíveis até o potencial E da Figura 3.10b. São as curvas de polarização de cada eletrodo (meia pilha). Quanto menor o coeficiente angular (em módulo) da reta tangente à curva de polarização da Figura 3.10b para cada valor de sobrepotencial ($E - E_{rev}$) maior é a polarização.

No início, após o contato elétrico entre os dois eletrodos (Figura 3.10a), as reações parciais de oxidação (anódica) e de redução (catódica) são independentes e o potencial elétrico de oxidação E , igual nos dois eletrodos devido à rápida passagem dos elétrons do eletrodo de ferro para o eletrodo de platina, não é constante. Supondo que a corrente catódica seja maior do que a anódica em módulo (pontos pretos sobre a Figura 3.10b), o potencial elétrico de oxidação E nos eletrodos diminui, pois a reação catódica consome mais elétrons do que aqueles que são gerados pela reação anódica. Consequentemente, a corrente anódica tende a aumentar e a catódica tende a diminuir (em módulo). Quando $|I_a^{Fe}| = |I_c^{H_2(Pt)}| = I_{cor}$ tem-se que $E = E_{cor}$.

No exemplo da Figura 3.10b a corrente anódica é menor do que a corrente catódica, em módulo. Caso a corrente anódica permaneça menor do que a catódica (em módulo), com o tempo a corrente catódica passa a depender da corrente anódica. Caso contrário, a corrente anódica passa a depender da corrente catódica. Portanto, a corrente da pilha (I_{cor}) é controlada pela menor corrente (em módulo) dentre a anódica e a catódica (Figura 3.10b) e o potencial do sistema permanece em um estado estacionário durante o controle anódico ou catódico.

Veja que a intensidade da corrente de corrosão depende da polarização da parte anódica e da parte catódica. Quanto mais polarizada as duas partes, menor é a corrente de corrosão, sendo que a parte mais polarizada é quem controla a corrente de corrosão quando $|I_a| = |I_c|$.

Pode-se observar na Figura 3.10a que a concentração de cátions de hidrogênio diminui com o tempo e que a concentração de íons de ferro na solução aumenta com o tempo. Isso mostra que as reações parciais são irreversíveis (corrosão). Quando a corrente anódica de oxidação do ferro é igual à corrente catódica de redução do hidrogênio, em módulo, o potencial estabiliza e, portanto, o potencial elétrico do anodo e do catodo é o **potencial de corrosão (E_{cor})** e a corrente que circula entre o anodo e o catodo é a **corrente de corrosão (I_{cor})**. Portanto, no potencial de corrosão (E_{cor}), a corrente anódica é igual à corrente catódica em módulo ($I = I_a + I_c = 0$, ou $I_a = |I_c| = I_{cor}$), ou, quando $I_a = |I_c|$ o potencial estacionário é o potencial de corrosão.

A Figura 3.10c representa a corrente elétrica em função do potencial de redução ($E_{red.}$), adotado por convenção. O potencial de redução tem mesmo valor em módulo, mas sinal contrário com relação ao potencial de oxidação ($E_{oxid.}$). As posições dos potenciais reversíveis dos eletrodos ficam invertidas no gráfico. Contrariamente ao caso anterior, o potencial elétrico de redução do eletrodo de ferro aumenta e do eletrodo de hidrogênio (Pt) diminui com relação aos seus respectivos potenciais reversíveis de redução quando o circuito elétrico é fechado entre o eletrodo de ferro e o eletrodo de hidrogênio (Pt). O potencial de corrosão e a corrente de corrosão apresentam os mesmos valores, em módulo, nas representações das Figuras 3.10b e 3.10c.

A Figura 3.10 permite tirar algumas conclusões práticas importantes. O potencial reversível do anodo e do catodo da Figura 3.10 devem ser interpretados como os potenciais reversíveis da reação parcial do redutor (reação anódica) e da reação parcial do oxidante (reação catódica) de uma reação eletroquímica irreversível, que corresponde à reação eletroquímica do eletrodo imerso em meio corrosivo, chamado de **eletrodo misto** – eletrodo em processo de corrosão. Isso significa que o potencial de corrosão de um sistema eletrodo-eletrólito fica entre os potenciais reversíveis das reações parciais do(s) redutor(es) e do(s) oxidante(s) do sistema eletroquímico.

A área exposta do anodo (meia pilha anódica) e a área exposta do catodo (meia pilha catódica) representam, respectivamente, a área total anódica e a área total catódica das reações parciais de corrosão de um eletrodo misto.

O potencial de corrosão do sistema depende dos potenciais reversíveis e das correntes anódica e catódica das reações parciais. Portanto, não é possível calcular o potencial de corrosão de um sistema eletrodo-eletrólito. Contudo, o cálculo do E ou do ΔG de uma reação de oxirredução pode ser realizado para saber qual é o sentido da reação em função da temperatura e das atividades das espécies envolvidas na reação. Também não é possível medir o potencial entre anodo e catodo quando a pilha está em curto-circuito (circuito fechado), pois não há diferença de potencial elétrico mensurável entre os dois eletrodos por causa da resistência elétrica desprezível da ligação metálica. Portanto, o valor do potencial lido no voltímetro da Figura 3.10 é zero quando não há resistência elétrica significativa do condutor eletrônico. O mesmo acontece quando um eletrodo é imerso em meio corrosivo (Figura 3.11). Não há diferença de potencial elétrico na superfície do eletrodo durante a corrosão, entre os locais anódicos e os catódicos do eletrodo misto, pois as micropilhas estão em curto-circuito. O potencial elétrico do eletrodo misto evolui de acordo com a corrente anódica e a catódica. **Sempre que a corrente anódica é igual à corrente catódica, em módulo, o potencial elétrico do eletrodo estabiliza (Figura 3.11b).** Caso contrário, o potencial elétrico do eletrodo não é constante.

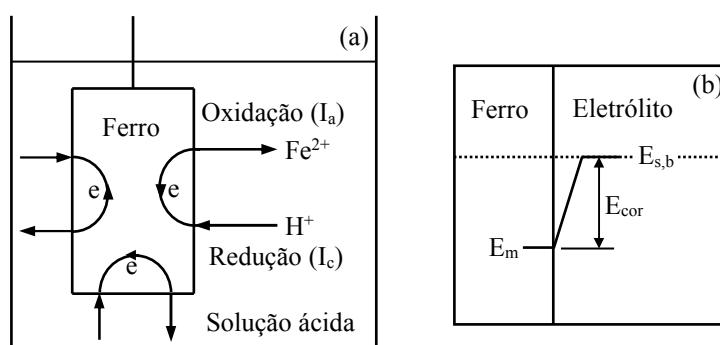
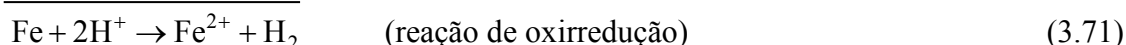
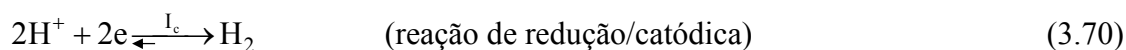
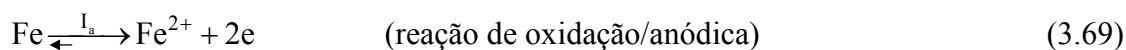


Figura 3.11. Corrosão do ferro em solução ácida deaerada quando $I_a = |I_c|$ (a) e potencial de corrosão de valor negativo com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E_{cor}) (b).

O potencial elétrico de um eletrodo misto também é medido com um eletrodo de referência, pois não é possível medir o seu valor absoluto (veja na seção 3.4).

Deve-se notar que no eletrodo misto da Figura 3.11a a reação de redução é do oxidante e não de um íon metálico do eletrodo como acontece na meia pilha da Figura 3.5. A reação de

redução do oxidante (Reação 3.70) consome elétrons, permitindo a oxidação contínua de metal (Reação 3.69). Ao contrário da meia pilha, a pilha da Figura 3.11 apresenta reação global não nula (Reação 3.71). Isso significa que o material está em processo de corrosão. Portanto, um meio aquoso, mesmo condutor, não implica necessariamente em um meio corrosivo. **Para que haja corrosão é necessário que o meio contenha espécie(s) oxidante(s), quer seja solvente e/ou soluto(s)**, pois a oxidação contínua de metal somente é possível se houver reação de redução de outra espécie do meio que não seja os íons do próprio eletrodo.



Note que a Reação 3.71 é igual à Reação 2.6. Colocando a Reação 3.71 no sentido contrário chega-se à mesma reação de oxirredução (reação eletroquímica irreversível) apresentada na Equação 3.22 ou Equação 3.45. Isso mostra que o potencial elétrico calculado de uma reação eletroquímica irreversível corresponde à diferença de potencial elétrico entre as reações reversíveis da meia pilha catódica (oxidante) e da meia pilha anódica (redutor). Portanto, do ponto de vista da termodinâmica somente é possível calcular a diferença de potencial elétrico entre duas reações reversíveis (duas meias pilhas). **O valor em módulo do potencial elétrico calculado indica a força eletromotriz da pilha e o sinal (+/-) o sentido da pilha (da reação eletroquímica da pilha).** Portanto, o potencial elétrico calculado de uma pilha é uma grandeza termodinâmica e se distingue do potencial de corrosão que depende dos potenciais reversíveis e das correntes elétricas das reações parciais.

A Figura 3.10 mostra que o oxidante (hidrogênio) tem potencial reversível de redução maior do que aquele do ferro. Portanto, a Tabela 3.1 também mostra quem pode ser o(s) oxidante(s) de um material metálico. Além de cátions metálicos de metais mais nobres do que o eletrodo metálico é possível ter ânions oxidantes, cátions não metálicos tal como o H^+ da ionização de ácidos, e gases oxidantes dissolvidos como é o caso comumente encontrado do oxigênio. O hidrônio (H_3O^+) proveniente da ionização da água no eletrólito também é oxidante para os materiais metálicos que apresentam potencial estacionário menos nobre do que aquele da meia pilha de hidrogênio. Isso significa que a água também é um oxidante para os materiais metálicos com potencial de corrosão menor (menos nobre) do que o potencial reversível do eletrodo de hidrogênio no meio aquoso. Do ponto de vista da termodinâmica, quando há mais do que um oxidante no meio a prioridade de redução é do oxidante mais nobre. Do ponto de vista prático, a redução também depende de outros fatores tais como concentração, transporte de massa no eletrólito, adsorção, cinética da reação, etc.

A Figura 3.10c mostra que por meio das curvas de polarização é possível saber qual é a parte que está mais polarizada, se é a parte anódica ou a catódica de um eletrodo misto (veja no Capítulo 4). Chama-se de controle anódico se é a corrente anódica que controla a corrente de corrosão, de controle catódico se a corrente de corrosão é controlada pela corrente catódica e de controle misto se ambas controlam a corrente de corrosão. Considerando as curvas de

polarização das meias pilhas das Figuras 3.10c e 3.12, tem-se controle anódico na Figura 3.10c, controle misto na Figura 3.12a e controle catódico na Figura 3.12b. O controle catódico é frequentemente observado na corrosão em meios aquosos aerados quando a corrente de corrosão é influenciada pela difusão do oxigênio. Um exemplo típico de controle anódico ocorre nos aços inoxidáveis passivados. A polarização anódica de um eletrodo passivado é caracterizada por um patamar de corrente constante (Figura 3.12c). Pode-se observar que o potencial de corrosão de um material passivado (Figura 3.12c) fica mais próximo do potencial reversível do oxidante comparado com os materiais não passivados como é o caso das situações precedentes (Figuras 3.12a e 3.12b). Isso significa que o potencial de corrosão de um material passivado é maior (mais nobre) do que o potencial de corrosão do mesmo material no estado ativo ou parcialmente ativo em um mesmo meio corrosivo.

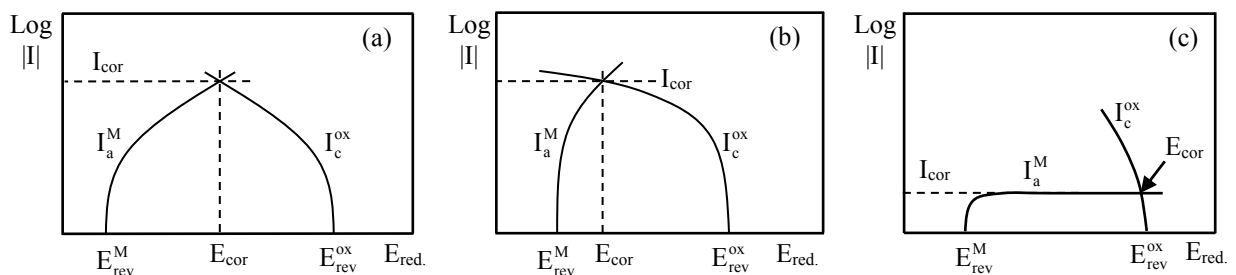


Figura 3.12. Curvas de polarização de meias pilhas de eletrodos mistos até $I_a = |I_c|$: metal (*M*) ativo e oxidante (*ox*) (a, b) e metal passivado e oxidante (c).

A evolução do potencial elétrico no início do processo de corrosão depende da corrente anódica com relação à corrente catódica. Na Figura 3.13a a corrente anódica é inicialmente maior do que a corrente catódica (em módulo) e na Figura 3.13b a corrente catódica é maior do que a corrente anódica em módulo (pontos pretos nas figuras). Se inicialmente a corrente anódica for maior do que a corrente catódica (em módulo), o potencial elétrico (*E*) diminui (Figura 3.13a), caso contrário, ele aumenta (Figura 3.13b). A corrente anódica diminui e a catódica aumenta (em módulo) na primeira situação (Figura 3.13a) enquanto que a corrente anódica aumenta e a catódica diminui (em módulo) na segunda situação (Figura 3.13b). Se o material estiver passivado, a corrente anódica apresenta um patamar de corrente constante no gráfico de $\log|I|$ versus *E* (curva a da Figura 3.13b). Quando $I_a = |I_c| = I_{cor}$, $E = E_{cor}$, o potencial elétrico fica estável enquanto a corrente anódica é igual à corrente catódica em módulo. Se a corrente anódica for igual à catódica (em módulo) desde o início do processo de corrosão, o potencial elétrico se mantém estável com o tempo.

As Figuras 3.18b e 5.1 mostram dois casos em que a corrente anódica é maior do que a catódica (em módulo), provocando uma diminuição do potencial elétrico. Quando o potencial estabiliza a corrente anódica passa a depender da corrente catódica. A Figura 5.2 confirma o controle catódico do aço-carbono galvanizado imerso em solução de NaCl 3,5% em massa (Figura 5.1), pois a polarização catódica é maior do que a anódica quando o potencial estabiliza.

Durante o processo de corrosão pode haver uma maior ou menor polarização catódica e/ou anódica. Uma maior ou menor polarização catódica quando $I_a = |I_c|$ na Figura 3.13a leva

consequentemente a uma diminuição (curvas 1 da Figura 3.13c) ou aumento (curvas 2 da Figura 3.13c) da corrente de corrosão enquanto a corrosão for controlada pela corrente catódica, respectivamente. Durante o controle catódico a variação na polarização tem influência na corrente de corrosão, mas não no potencial de corrosão como mostra a Figura 3.13c, pois as correntes permanecem iguais ($I_a = |I_c|$). O mesmo acontece durante o controle anódico. Portanto, as medidas de potencial de corrosão não fornecem informações sobre a resistência ou a cinética de corrosão, pois a corrente de corrosão depende da polarização anódica e catódica.

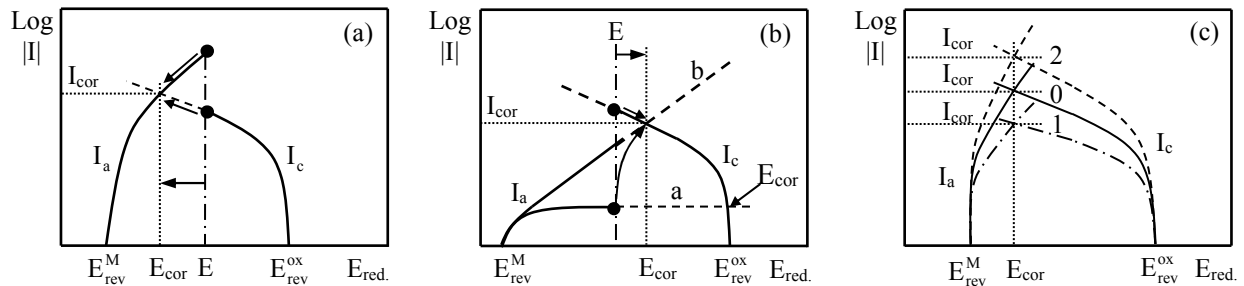


Figura 3.13. Curvas de polarização anódica e catódica de meias pilhas: controle catódico (a), controle anódico (b) e efeito da polarização/despolarização na corrente de corrosão durante controle catódico (c). Meias pilhas de metal (*M*) e de oxidante (*ox*) de eletrodos mistos.

Uma maior ou menor polarização anódica e/ou catódica também pode ocorrer inicialmente, quando a corrente anódica é diferente da catódica (em módulo). A Figura 3.13b mostra um exemplo onde a polarização anódica (curva *a*) é maior do que a catódica. Supondo que a polarização catódica se mantenha a mesma, a despolarização anódica provoca um aumento da corrente anódica, mudando a curva de polarização de *a* para *b*. Tendo em vista que a corrente catódica é maior do que a anódica, em módulo, o potencial elétrico aumenta até quando $I_a = |I_c|$.

Durante o processo de corrosão de um material pode haver mudança de controle da corrente de corrosão. O controle catódico pode mudar para anódico ou *vice-versa*. Durante o período de transição a corrente anódica e a catódica tornam-se independentes e o potencial elétrico varia até quando uma delas passar a depender da outra, ou até quando elas forem iguais sem depender uma da outra (controle misto). A partir desse instante o potencial estabiliza novamente. Na Figura 3.13c, por exemplo, se houver uma despolarização catódica e/ou uma maior polarização anódica de tal forma que a corrente catódica passe a ser maior do que a anódica ou a anódica menor do que a catódica (em módulo), o potencial elétrico irá aumentar até que a corrente catódica seja igual à anódica, em módulo. A partir desse instante o sistema passa para controle anódico. Quando o sistema está sob controle anódico, se houver uma despolarização anódica e/ou uma maior polarização catódica de tal forma que a corrente anódica passe a ser maior do que a catódica ou a catódica menor do que a anódica (em módulo), o potencial elétrico irá diminuir até quando a corrente anódica for igual à catódica em módulo. A corrente de corrosão passa, então, a ser controlada pela corrente catódica. A partir do momento que não houver mais mudança de controle não se observa variação do potencial elétrico, mas poderá haver variação na corrente de corrosão como mostra a Figura 3.13c. Na prática pode ocorrer pequenas variações ou flutuações no potencial de corrosão devido à sensibilidade do

ensaio ou quando o controle é misto ou próximo do misto. No controle misto as correntes são independentes e o potencial flutua em função das flutuações da corrente anódica e/ou catódica. Quando o controle é próximo do misto também há flutuações do potencial quando as correntes tornam-se independentes, mesmo que seja por pequenos períodos de tempo. Quando há flutuações do potencial durante as medidas experimentais, o potencial de corrosão corresponde ao patamar da linha de tendência dos valores registrados no gráfico de potencial elétrico (E) em função do tempo de imersão (t).

A Figura 3.18a mostra um exemplo onde inicialmente a corrente catódica (em módulo) é maior do que a anódica, aumentando o potencial elétrico até um valor máximo. Depois o potencial elétrico diminui, indicando que a corrente anódica passa a ser maior do que a catódica, ou que a corrente catódica passa a ser menor do que a anódica (em módulo). Em seguida, o potencial estabiliza e o sistema fica sob controle catódico. A Figura 5.7 confirma o controle catódico durante o potencial estacionário do sistema, pois o coeficiente angular (em módulo) da reta de Tafel catódica é maior do que aquele da reta de Tafel anódica. Contudo, a diferença de polarização entre a parte anódica e a catódica é pequena, mostrando que o controle catódico está próximo do misto.

As Figuras 3.10 a 3.12 mostram claramente que o oxidante é o responsável pela corrosão (oxidação) contínua dos materiais metálicos, independentemente se o material está passivado ou não. O mecanismo eletroquímico das reações parciais de corrosão de metais ativos e passivados fica mais evidente na representação da Figura 3.14. Um metal imerso em meio corrosivo contendo um oxidante é considerado como dois eletrodos simples (duas meias pilhas), um de metal (reação anódica) ligado ao do oxidante (reação catódica), sendo que o eletrodo simples de metal é representado pelas áreas de oxidação de metal (anodo) e o eletrodo simples do oxidante é representado pelas áreas de redução do oxidante (catodo). A corrente de troca (I_o) de seus respectivos eletrodos simples é desprezível, sendo que a corrente anódica é de oxidação de metal e a corrente catódica é de redução do oxidante. A corrente de corrosão é, então, controlada pela corrente anódica ou catódica durante o potencial estacionário do sistema de acordo com os fenômenos de polarização de cada sistema (veja na seção 4.2).

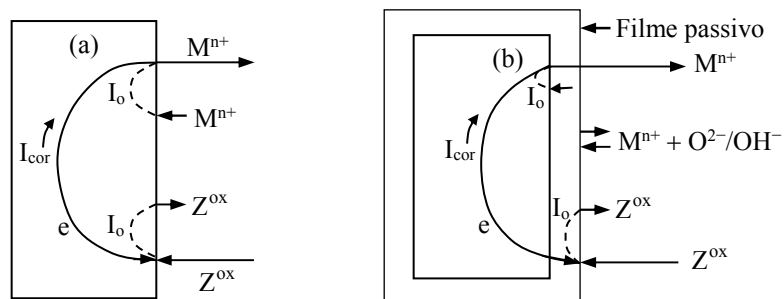
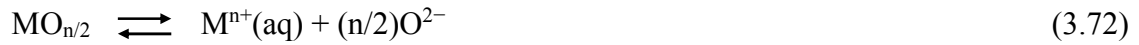


Figura 3.14. Reações parciais de corrosão durante o potencial estacionário do sistema: metal ativo (a) e metal passivado com filme condutor de óxido/hidróxido (b). Z^{ox} é a espécie oxidante e I_o é a corrente de troca (desprezível).

No metal passivado, o filme passivo separa o metal do meio e cria duas interfaces: metal/filme e filme/meio (Figura 3.14b). O crescimento e a dissolução do filme dependem de sua

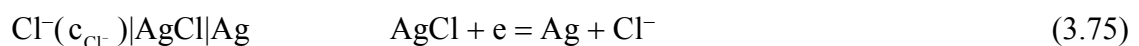
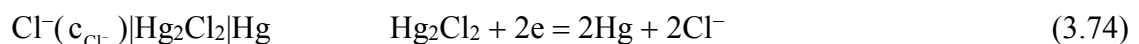
cinética de formação e de dissolução. Quando a cinética de crescimento torna-se igual à cinética de dissolução a espessura do filme torna-se constante. No estado estacionário das reações parciais de um metal passivado com um filme de óxido ou de hidróxido tem-se que:



A estabilidade termodinâmica de produtos de corrosão de sistemas metal-água puros depende do potencial elétrico, do pH, da temperatura e das atividades das espécies do sistema. Diagramas de equilíbrio termodinâmico de espécies solúveis e insolúveis de sistemas metal-meio aquoso foram publicados pela primeira vez por Pourbaix na forma de gráficos de *E versus pH* e estão apresentados no Capítulo 6.

3.4. Medidas do potencial de corrosão

Existem vários eletrodos de referência que podem ser usados para medir o potencial relativo de corrosão de um eletrodo misto. O eletrodo padrão de hidrogênio não é de utilização prática por causa da necessidade de injetar hidrogênio em sua semicélula durante os experimentos. Os eletrodos de referência usados frequentemente em laboratório são o **eletrodo de calomelano** e o **eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl)**. O potencial reversível do eletrodo de calomelano ou do eletrodo de Ag/AgCl depende unicamente da atividade dos íons cloreto no eletrólito. Um eletrodo, cujo potencial reversível depende unicamente da atividade dos ânions, é chamado de **eletrodo de segunda espécie** ou eletrodo reversível aos ânions. Esse comportamento é devido à presença de um composto pouco solúvel na superfície do mercúrio (eletrodo de calomelano) ou da prata (eletrodo de Ag/AgCl). Para o eletrodo de calomelano, trata-se do sal Hg_2Cl_2 (calomelano), e para o eletrodo de Ag/AgCl trata-se do sal AgCl (cloreto de prata). Tais eletrodos são reversíveis aos ânions do sal:



As Figuras 3.15a e 3.15b mostram em forma esquemática esses dois tipos de eletrodos com eletrólito de KCl. A solução do eletrólito pode ser saturada ou não. O potencial do eletrodo de calomelano saturado e do eletrodo de Ag/AgCl/KCl saturado é de 0,242 V [6] e 0,197 V [7] com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio a 25 °C, respectivamente. O eletrodo de calomelano é constituído de precipitados do sal de calomelano em contato com o mercúrio e com a solução de KCl. O eletrodo de Ag/AgCl é constituído de um fio de prata revestido com um filme de cloreto de prata que fica imerso na solução de KCl.

A Figura 3.15c também mostra o eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre saturado (Cu/CuSO₄). Ele apresenta potencial reversível menos estável do que os eletrodos de calomelano e de Ag/AgCl, mas é um eletrodo barato e muito fácil de ser construído. O eletrodo de Cu/CuSO₄ saturado é utilizado principalmente para medidas de potenciais em solos. O

eletrodo de Cu/CuSO_4 é um eletrodo de primeira espécie ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$) e é constituído por um fio de cobre imerso em solução de sulfato de cobre saturada. O potencial elétrico do eletrodo de Cu/CuSO_4 saturado é de 0,337 V com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio a 25 °C [6].

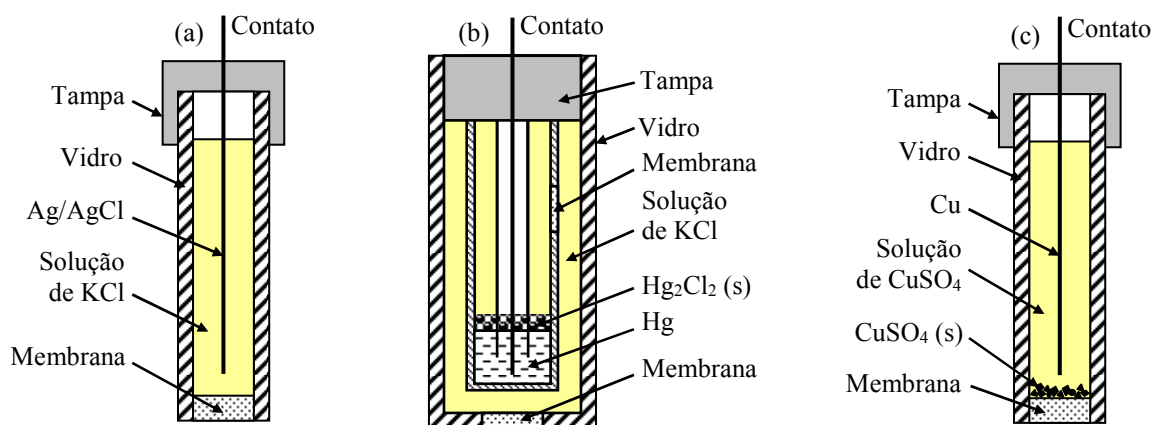


Figura 3.15. Eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (a) de calomelano (b) e de Cu/CuSO_4 saturado (c).

As soluções de KCl dos eletrodos de calomelado e de Ag/AgCl , assim como a solução de CuSO_4 do eletrodo de Cu/CuSO_4 ficam retidas dentro dos eletrodos por uma membrana polimérica porosa situada na parte inferior dos eletrodos. Essa membrana porosa permite minimizar o potencial elétrico entre a solução do eletrodo de referência e o meio externo, onde é introduzido o eletrodo de referência. Porém, com o uso a solução do eletrodo de referência se contamina e há a necessidade de trocá-la depois de um determinado tempo, pois a contaminação altera o valor do potencial elétrico do eletrodo de referência.

A medida do potencial elétrico de um eletrodo em um eletrólito é feita após a imersão do eletrodo de referência e do eletrodo de trabalho (corpo de prova) no eletrólito (Figura 3.16). Para acompanhar a evolução do potencial elétrico com o tempo, a medida deve ser inicializada assim que o eletrólito entrar em contato com o eletrodo de trabalho.

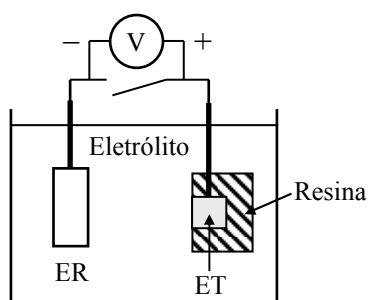


Figura 3.16. Ilustração da medida do potencial elétrico de um eletrodo de trabalho com um eletrodo de referência da Figura 3.15. ET = eletrodo de trabalho e ER = eletrodo de referência.

Na Figura 3.16 o eletrodo de trabalho está embutido em resina e o contato elétrico é feito por um fio revestido ou cabo metálico revestido para evitar o contato do condutor metálico com o eletrólito. O potencial elétrico medido após a imersão do eletrodo de trabalho no meio

corresponde à diferença de potencial elétrico em tempo real entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Para saber o valor do potencial de um eletrodo de trabalho com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E_H), usando outro eletrodo de referência no experimento, basta somar o potencial medido (E_{medido}) com o potencial do eletrodo de referência (E_{ref}) usado na medida experimental:

$$E_H = E_{medido} + E_{ref} \quad (3.76)$$

Por exemplo, se o potencial de corrosão de um aço em um meio aquoso for de -450 mV com relação ao eletrodo de Ag/AgCl/KCl saturado, o potencial de corrosão do aço nesse meio aquoso com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio será: $E_H = -450 \text{ mV} + 197 \text{ mV} = -253 \text{ mV}$.

A Figura 3.17a mostra uma célula eletroquímica comercial muito usada em laboratório. Ela é constituída por três eletrodos: um eletrodo permanente e inerte, chamado de contra eletrodo ou eletrodo auxiliar (EA), geralmente em platina, um alojamento para fixação do eletrodo de referência (ER), um local para contato do eletrodo de trabalho (ET) com o eletrólito, um orifício central superior para a introdução do eletrólito e de dois orifícios menores também na parte superior da célula para realizar a deaeração ou a introdução de gás(es) oxidante(s) no eletrólito quando desejado. Na deaeração os gases atmosféricos dissolvidos são eliminados (arrastados para fora da célula) pela passagem forçada de um gás inerte tal como Ar, N₂ ou uma mistura deles através do eletrólito. Na célula eletroquímica da Figura 3.17a, o contato do eletrodo de trabalho com o eletrólito é feito por meio de um furo lateral que contém um anel de vedação sobre o qual a amostra (eletrodo de trabalho) é pressionada.

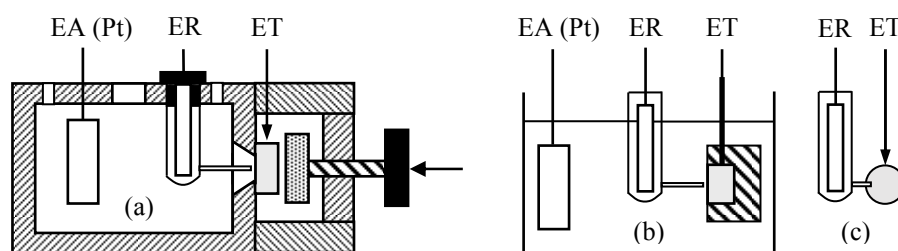


Figura 3.17. Células eletroquímicas mostrando o posicionamento dos eletrodos. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e EA = eletrodo auxiliar.

Para medir o potencial elétrico de um eletrodo em um eletrólito pode-se utilizar um béquer ou um outro recipiente e fixar os eletrodos como mostra a Figura 3.16 ou a Figura 3.17b.

Para medir o potencial de corrosão pode-se utilizar um multímetro, voltímetro ou um potenciostato. Contudo, para saber o tempo mínimo necessário para o potencial estabilizar ou para poder acompanhar a evolução do potencial com o tempo é necessário registrar o potencial em função do tempo. Em laboratório normalmente utiliza-se um potenciostato para realizar as medidas experimentais. O potenciostato é um equipamento eletrônico de alta resolução usado em ensaios eletroquímicos. O potencial de corrosão é medido com circuito aberto, como mostram as Figuras 3.4 e 3.16. O eletrodo auxiliar não tem utilidade nesse ensaio e é usado para ensaios

eletroquímicos com circuito fechado (veja nos Capítulos 4, 5 e 7). O ER da Figura 3.17 fica posicionado fora da linha de centro entre o EA e o ET para não interferir na passagem de corrente elétrica entre o EA e o ET quando o ensaio é feito com circuito fechado, como mostra a Figura 3.17c, que é uma vista do ER e do ET a partir da posição do EA.

A Figura 3.18 mostra a evolução do potencial elétrico do aço-carbono AISI 1010 em função do tempo de imersão em solução de H_2SO_4 1 M e em água potável com pH próximo do neutro ($\sim 6,5$). Ambas as soluções estavam à temperatura ambiente e naturalmente aeradas. Antes dos ensaios as amostras foram lixadas com água (até granulometria 600 *mesh*), lavadas com água destilada e secadas. Em solução ácida o aço-carbono torna-se ativo e na água potável há a deposição de produtos de corrosão insolúveis (veja na seção 12.2). Pode-se observar que o tempo mínimo para estabilização do potencial elétrico do aço-carbono AISI 1010 depende do meio, pois ele tem influência no estado de superfície, nas correntes e nos potenciais reversíveis das reações parciais.

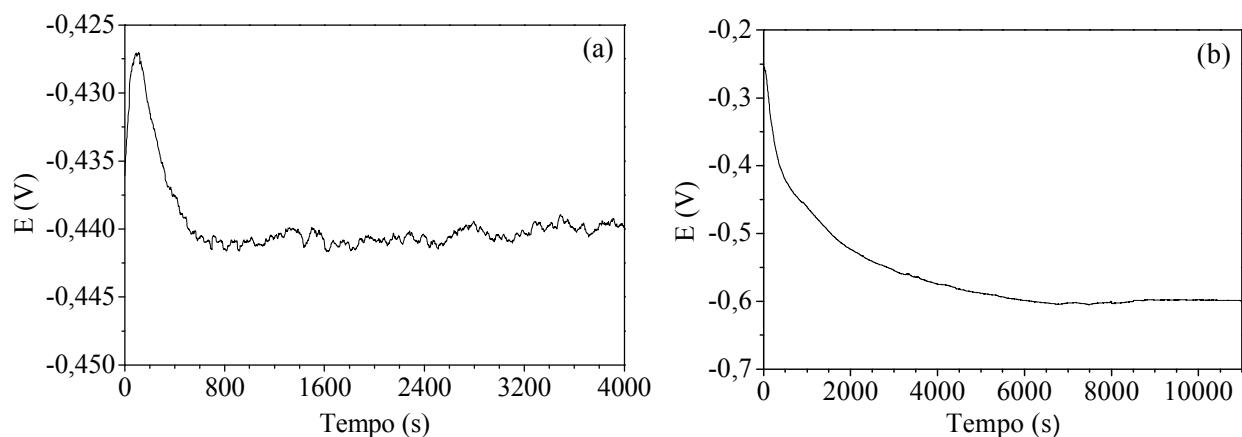


Figura 3.18. Evolução do potencial elétrico do aço AISI 1010 com relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado em função do tempo de imersão em solução naturalmente aerada de H_2SO_4 1 M (a) e em água potável naturalmente aerada (pH $\approx 6,5$) (b) à temperatura ambiente.

Referências

- [1] CHRISTIANSEN, J.A. *Journal of the American Chemical Society*, 82, p. 5517, 1960.
- [2] LANDOLT, D. *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*. Lausanne (Suíça): Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, p. 14.
- [3] RICKARD, D.; LUTHER, G.W. *Chemical Reviews*, 107, p. 514, 2007.
- [4] BARD, A.J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: Marcel Dekker Inc., 1985, p. 30.
- [5] BRATSCH, S.G. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18, p. 1, 1989.
- [6] PROTOPOPOFF, E.; MARCUS, P. *Potential Measurements with Reference Electrodes*. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, ASM International, 13A, p. 13, 2003.
- [7] LUNDSTRÖM, M.; AROMA, J.; FORSÉN, O. *Hydrometallurgy*, 95, p. 285, 2009.