

6. Passivação

Diz-se que um material metálico está passivado quando há a formação de um filme aderente, compacto e contínuo sobre toda a sua superfície. A passivação pode ser identificada nos ensaios eletroquímicos com corrente contínua pela presença de um patamar de baixa densidade de corrente na curva de polarização anódica $\log |i|$ versus E (ou η) (veja na Figura 4.6). Quanto maior a extensão do patamar e menor sua densidade de corrente, maior é a proteção.

Sobre os metais mais resistentes à corrosão como é o caso, por exemplo, do Al, Cr, Nb, Ni, Ta, Ti, Zr e Zn, há a formação espontânea de, pelo menos, uma camada de óxido em contato com o metal em meios atmosféricos não poluídos ou em meios aquosos aerados onde o filme passivo se forma por reação com a água/O₂. Dependendo do material e do meio pode haver a formação de hidróxido sobre a camada de óxido como é o caso, por exemplo, do Al e do Zn. Em determinados casos, sobre os filmes passivos formados de óxidos encontram-se íons OH⁻, mas sem formação de uma camada (fase) distinta, indicando que o óxido pode estar hidratado na sua superfície externa. Na maioria das vezes, os filmes passivos apresentam uma estrutura amorfa, mas dependendo do material e do meio pode haver a formação de fases cristalinas.

Dependendo do material e do meio a parte externa do filme passivo pode apresentar uma morfologia menos compacta ou porosa enquanto que a parte interna é compacta. Nesses casos a parte externa é chamada de camada porosa e a parte interna de camada barreira. De modo geral, a espessura total dos filmes passivos fica aproximadamente entre 2 nm e 10 nm.

Normalmente os óxidos são mais protetores do que os hidróxidos. Dependendo do meio outras espécies podem interagir com o filme, formando soluções sólidas ou compostos menos protetores como é o caso da formação de cloretos, sulfatos ou carbonatos básicos metálicos em eletrólitos contendo cloreto, sulfato ou carbonato.

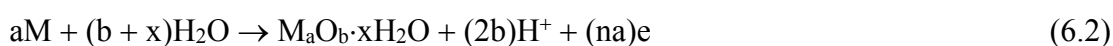
A formação de uma camada porosa de produtos de corrosão diminui a taxa de corrosão, mas não protege totalmente o material por causa do contato parcial do meio com a parte metálica do material. A evolução da densidade de corrente nas curvas de polarização anódica permite distinguir a diferença entre o material metálico não passivado (ativo ou parcialmente ativo) e o passivado. Os materiais metálicos somente ficam protegidos quando o filme passivo permanece termodinamicamente estável no meio em que se encontra. O pH do eletrólito é, então, de fundamental importância para a estabilidade das fases e a espessura do filme.

Existem basicamente quatro fases que podem se formar por reação espontânea entre um metal e a água. As reações eletroquímicas de formação dessas fases podem ser representadas por quatro equações:

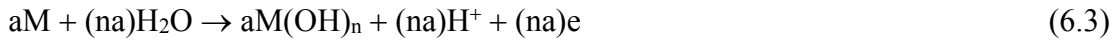
A reação de formação de óxido:



A reação de formação de óxido hidratado:



E as reações de formação de hidróxidos e oxi-hidróxidos:



onde M é o metal, a , b e x são coeficientes estequiométricos, e é elétrons e n é o número de elétrons da reação.

A Figura 6.1 mostra a formação de um filme de óxido/hidróxido sobre um metal e a variação do potencial elétrico entre o metal e o eletrólito. A formação do filme separa o metal do meio e cria duas interfaces: interface I (metal/filme) e interface II (filme/eletrólito). Enquanto a espessura do filme compacto é inferior a aproximadamente 2-3 nm, os elétrons gerados pela oxidação de metal na interface I atravessam rapidamente o filme por tunelamento [1]. Os elétrons transferidos para o oxidante na interface II geram ânions O^{2-}/OH^- .

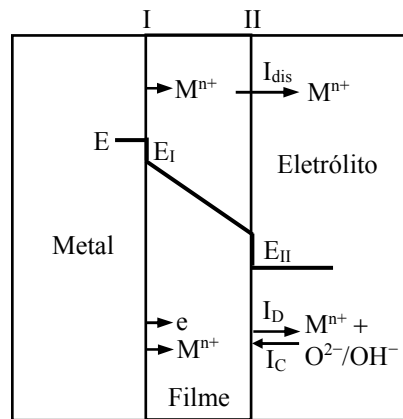


Figura 6.1. Formação de filme passivo de óxido/hidróxido por migração catiônica e variação do potencial elétrico através do filme passivo, onde E é o potencial do metal, E_I é o potencial na interface interna (I) e E_{II} é o potencial na interface externa (II) do filme, I_D é a corrente de dissolução do filme, I_C é a corrente de crescimento do filme e I_{dis} é a corrente de dissolução de M^{n+} .

A barreira física do filme passivo limita o transporte iônico provocando a formação de um gradiente de potencial elétrico através do filme. Esse gradiente de potencial elétrico é o responsável pelo crescimento do filme por migração iônica. O crescimento do filme pode ocorrer predominantemente na interface metal/filme por migração aniônica (O^{2-}/OH^-), predominantemente na interface filme/eletrólito por migração catiônica (M^{n+}) ou em ambas as interfaces por migração simultânea de ânions e de cátions. Normalmente os ânions participam do crescimento do filme, mas de modo geral admite-se que sua contribuição é inferior ao dos cátions. No exemplo da Figura 6.1 está sendo considerado crescimento do filme por migração catiônica. Assim, a reação de formação do filme ocorre na interface II.

O mecanismo de dissolução anódica de um metal passivado é composto por uma reação de oxidação na interface metal/filme:



Considerando um filme passivo de óxido tem-se que:



As notações *(ox)* e *(aq)* indicam os íons metálicos no óxido e no meio aquoso, respectivamente. Quando há formação de hidróxido o mecanismo é o mesmo, mas a formação ou dissolução do hidróxido ocorre por deposição/dissolução de íons OH⁻.

As Reações 6.6 e 6.7 mostram que a formação ou dissolução do filme na interface II (filme/eletrólito) ocorre por deposição de ânions (Reação 6.6) ou dissolução de ânions e de cátions metálicos (Reação 6.7), respectivamente. As velocidades das Reações 6.6 e 6.7 dependem basicamente do potencial elétrico na interface filme/eletrólito (E_{II}) e do pH do meio. No estado estacionário (ou regime permanente) das Reações 6.6 e 6.7 a espessura do filme permanece constante e a corrente anódica (I_a) da Reação 6.5 na interface I é igual à corrente de dissolução de metal (I_{dis}) na interface II (Expressão 6.8).

A corrente (ou dissolução) anódica do metal passivado é chamada de corrente (ou dissolução) passiva. A corrente elétrica anódica depende da migração catiônica através do filme. A migração iônica é bem mais lenta do que o transporte de elétrons por tunelamento através do filme e é ela que controla a cinética de corrosão do material passivado. Quando o filme aumenta de espessura a corrente iônica anódica é igual à corrente de dissolução de metal menos a corrente de crescimento do filme (I_C). Ao contrário, quando a espessura do filme diminui, a corrente iônica anódica é igual à corrente de dissolução de metal mais a corrente de dissolução do filme (I_D).

Quando a espessura do filme ultrapassa 2-3 nm a probabilidade dos elétrons de atravessar o filme por tunelamento diminui e o transporte de elétrons através do filme passa a depender essencialmente das propriedades eletrônicas do filme. A maioria dos óxidos são semicondutores, mas suas propriedades eletrônicas podem variar significativamente entre um e outro. Determinados óxidos tais como óxido de tântalo, de zircônio e de alumínio são isolantes [2]. Esta característica isolante permite aumentar significativamente a espessura do filme por anodização.

Em materiais passivados deve-se distinguir a corrente eletrônica, formada pelo transporte de elétrons, e a corrente iônica, formada pelo transporte de íons através do filme. Somente a corrente iônica é a responsável pelo aumento ou diminuição da espessura do filme (Reações 6.6 e 6.7). A espessura do filme aumenta com a aplicação de um potencial anódico contínuo ou de uma corrente anódica contínua dentro do domínio de estabilidade do filme enquanto não há corrente eletrônica através do filme devido a reações de oxidação do solvente ou de solutos presentes no eletrólito. A corrente que passa através do filme é, então, a corrente iônica. A partir do momento que o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência for igual ou

maior que o potencial de desprendimento de oxigênio da água, ocorre reação de oxidação da água na superfície de filmes condutores e, conseqüentemente, o crescimento do filme fica comprometido. A corrente eletrônica através do filme passivo provoca perda de eficiência da corrente iônica, responsável pelo crescimento do filme, pois, pelo menos, parte da corrente do sistema é da reação de desprendimento de oxigênio. Nos materiais passivados com relativamente alta corrente eletrônica através do filme para baixos sobrepotenciais, o crescimento artificial do filme é muito pequeno ou desprezível.

As Equações 6.1 a 6.4 podem ser generalizadas para a reação eletroquímica reversível de qualquer espécie B com a água. A reação reversível de redução da espécie B com a água pode, então, ser colocada da seguinte forma [3]:



onde A é a forma oxidada e B é a forma reduzida da espécie, x , m , y e z são coeficientes estequiométricos e n é o número de elétrons da reação.

De acordo com a equação de Nernst (Equação 3.54):

$$E_{\text{rev}}^{A/B} = E_{A/B}^o + \frac{2,303RT}{nF} \log \left(\frac{(a_A)^x (a_{H^+})^m}{(a_B)^y (a_{H_2O})^z} \right) \quad (6.10)$$

Para temperatura de 25 °C (298,15 K):

$$E_{\text{rev}}^{A/B} = E_{A/B}^o + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{(a_A)^x (a_{H^+})^m}{(a_B)^y (a_{H_2O})^z} \right) \quad (6.11)$$

A atividade da água pura vale 1. Separando a atividade do cátion H^+ daquela da espécie na forma oxidada e reduzida tem-se que:

$$E_{\text{rev}}^{A/B} = E_{A/B}^o + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{(a_A)^x}{(a_B)^y} \right) + 0,0592 \frac{m}{n} \log a_{H^+} \quad (6.12)$$

Tendo em vista que $pH = -\log a_{H^+}$, a Equação 6.12 fica da seguinte forma:

$$E_{\text{rev}}^{A/B} = E_{A/B}^o + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{(a_A)^x}{(a_B)^y} \right) - 0,0592 \frac{m}{n} pH \quad (6.13)$$

A forma oxidada A pode ser uma espécie dissolvida ou uma espécie condensada. A Equação 6.13 mostra que a estabilidade termodinâmica de A (Reação 6.9) à temperatura constante depende do potencial, do pH e de sua atividade para uma espécie pura B . A

estabilidade termodinâmica de qualquer produto de reação de um sistema eletrodo-meio aquoso em função dessas variáveis pode ser representada na forma de diagramas. Marcel Pourbaix apresentou esses diagramas pela primeira vez para o sistema metal-água puros. São os conhecidos diagramas de Pourbaix para o sistema metal-água.

Quando a reação de um metal B com a água forma um óxido ou hidróxido na sua superfície, representados pela letra A na Equação 6.13 (forma oxidada de B), a atividade de A e a atividade de B são iguais a 1, pois são espécies puras, e $m = n$. Portanto, a formação de um composto insolúvel sobre um metal à temperatura constante depende somente do potencial elétrico e do pH do meio ($E_{\text{rev}}^{A/B} = E_{A/B}^0 - (198,45 \times 10^{-6} \times T) \text{ pH}$).

6.1. Estabilidade termodinâmica dos produtos de corrosão

6.1.1. Diagrama de equilíbrio eletroquímico da água

Já é bem conhecido que a água pode se ionizar, de forma simplificada, em íons H^+ (H_3O^+) e OH^- de acordo com a Reação 6.14, cuja constante de equilíbrio é $K = 1/(a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-})$, pois a atividade da água pura é igual a 1.



A variação de energia de Gibbs molar da reação de ionização da água pode ser calculada com a Equação 3.17. No equilíbrio, quando $\Delta G = 0$ tem-se que:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6.15)$$

Passando logaritmo base e (\ln) para logaritmo base dez ($\ln = 2,303 \log$):

$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{2,303RT} \quad (6.16)$$

Entrando com o valor da temperatura de 25 °C (298,15 K), com o valor da constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e com a Equação 3.39:

$$\log K = -\frac{\sum v_i \Delta G_i^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{5708,72 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})} \quad (6.17)$$

Logo, para a reação de ionização da água:

$$\log[1/(a_{H^+}a_{OH^-})] = -\log(a_{H^+}a_{OH^-}) = -\frac{\Delta G_{H_2O}^o - \Delta G_{H^+}^o - \Delta G_{OH^-}^o}{5708,72} \quad (6.18)$$

Com os valores de ΔG_i^o ($J \cdot mol^{-1}$) da literatura para temperatura de 25 °C [4] chega-se ao seguinte resultado:

$$\log(a_{H^+}a_{OH^-}) = \frac{-237200 - 0 - (-157300)}{5708,72} = -14,0 \quad (6.19)$$

Tem-se, então, que $\log(a_{H^+}a_{OH^-}) = -14$, ou $\log(a_{H^+}) + \log(a_{OH^-}) = -14$. Como por definição $pH = -\log a_{H^+}$, chega-se à seguinte expressão: $pH = 14 + \log a_{OH^-}$. Assim, para:

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7} \rightarrow pH = 7 \rightarrow \text{meios neutros}$$

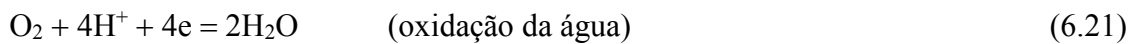
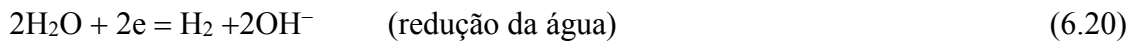
$$a_{H^+} > a_{OH^-} \rightarrow pH < 7 \rightarrow \text{meios ácidos}$$

$$a_{H^+} < a_{OH^-} \rightarrow pH > 7 \rightarrow \text{meios básicos}$$

$$a_{H^+} = 10^0 = 1 \rightarrow pH = 0 (a_{OH^-} = 10^{-14})$$

$$a_{OH^-} = 10^0 = 1 \rightarrow pH = 14 (a_{H^+} = 10^{-14})$$

Dependendo do potencial elétrico (E) do eletrodo imerso no meio aquoso pode haver desprendimento de hidrogênio (Reação 6.20) ou de oxigênio (Reação 6.21) da água:



De acordo com a Equação 3.54, o potencial reversível da Reação 6.20 para $T = 298,15$ K (25 °C) é:

$$E_{\text{rev}}^{OH^-/H_2} = E_{OH^-/H_2}^o + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{1}{a_{H_2} (a_{OH^-})^2} \right) = E_{OH^-/H_2}^o + \frac{0,0592}{2} (-\log a_{H_2} - 2 \log a_{OH^-}) \quad (6.22)$$

O potencial elétrico padrão E_{OH^-/H_2}^o é igual a $-0,829$ V a 25 °C (veja na Tabela 3.2), $\log a_{OH^-} = pH - 14$, e a atividade de um gás é considerada igual à sua pressão (P) parcial: $a_{H_2} = P_{H_2}$. Assim, o potencial reversível da Reação 6.20 assume a seguinte forma:

$$E_{\text{rev}}^{OH^-/H_2} = -0,0592 \text{ pH} - 0,0296 \log P_{H_2} \quad (6.23)$$

Para a Reação 6.21 à mesma temperatura:

$$E_{\text{rev}}^{\text{H}^+/\text{O}_2} = E_{\text{H}^+/\text{O}_2}^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log(a_{\text{O}_2} (a_{\text{H}^+})^4) = E_{\text{H}^+/\text{O}_2}^{\circ} + \frac{0,0592}{4} (4 \log a_{\text{H}^+} + \log a_{\text{O}_2}) \quad (6.24)$$

O potencial elétrico padrão $E_{\text{H}^+/\text{O}_2}^{\circ}$ é igual a 1,23 V a 25 °C (Tabela 3.1), $\log a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$ e a atividade do oxigênio gasoso é igual à sua pressão parcial. Fazendo as substituições na Equação 6.24 tem-se que:

$$E_{\text{rev}}^{\text{H}^+/\text{O}_2} = 1,23 - 0,0592 \text{ pH} + 0,0148 \log P_{\text{O}_2} \quad (6.25)$$

$$\text{Para } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar na Equação 6.23: } E_{\text{rev}}^{\text{OH}^-/\text{H}_2} = -0,0592 \text{ pH} \quad (\text{a}) \quad (6.26)$$

$$\text{Para } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar na Equação 6.25: } E_{\text{rev}}^{\text{H}^+/\text{O}_2} = 1,23 - 0,0592 \text{ pH} \quad (\text{b}) \quad (6.27)$$

As Equações 6.26 e 6.27 estão representadas graficamente na Figura 6.2 pelas linhas paralelas (a) e (b), respectivamente, cujos coeficientes angulares são de $-0,0592$. Para pressões parciais de hidrogênio inferiores a 1 bar tem-se retas paralelas situadas acima da linha (a) e para pressões parciais de oxigênio inferiores a 1 bar tem-se retas paralelas situadas abaixo da linha (b). A região entre as duas linhas da Figura 6.2 é do domínio de estabilidade eletroquímica da água para pressão parcial de hidrogênio e de oxigênio de 1 bar e temperatura de 25 °C.

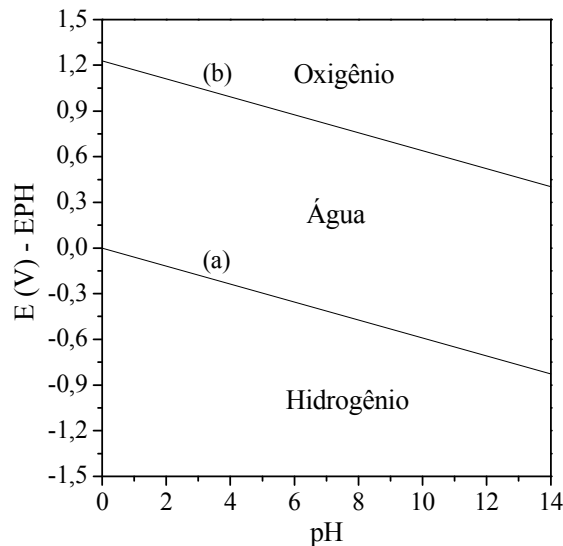


Figura 6.2. Diagrama de equilíbrio eletroquímico da água a 25 °C para $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ (1 bar = 0,1 MPa), onde EPH = eletrodo padrão de hidrogênio.

A Equação 6.23 é do potencial reversível do eletrodo de hidrogênio em solução neutra e básica. Essa equação é igual à equação do potencial reversível do eletrodo de hidrogênio em

solução ácida ($2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$). A Equação 6.25 é do potencial reversível do eletrodo de oxigênio em solução ácida, que é igual à equação do potencial reversível do eletrodo de oxigênio em solução neutra e básica. Portanto, as Equações 6.23 e 6.25 correspondem aos potenciais reversíveis do eletrodo de hidrogênio e do eletrodo de oxigênio a 25 °C, respectivamente, para pH entre 0 e 14.

As Equações 6.23 e 6.25 mostram que, na eletrólise da água, a produção de hidrogênio gasoso (Reação 6.20) somente é possível se for aplicado um potencial catódico abaixo do potencial reversível do eletrodo de hidrogênio, e a produção de oxigênio gasoso (Reação 6.21) somente é possível se for aplicado um potencial anódico acima do potencial reversível do eletrodo de oxigênio. Os potenciais de desprendimento de hidrogênio e de oxigênio da água dependem de cada sistema, pois os potenciais reversíveis dos eletrodos de hidrogênio e de oxigênio dependem do meio.

6.1.2. Diagramas de equilíbrio de sistemas metal-água

Em um sistema metal-água puros considera-se que o metal puro está em equilíbrio com seus produtos de corrosão na forma de espécies dissolvidas ou condensadas (insolúveis). Sendo assim, no cálculo dos diagramas de equilíbrio de sistemas metal-água puros (diagramas de Pourbaix) consideram-se as seguintes reações eletroquímicas reversíveis:

1. Metal em equilíbrio com espécies dissolvidas (cátions metálicos, oxiânions, hidroxianions, complexos metálicos neutros ou iônicos).
2. Metal em equilíbrio com espécies condensadas (óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos).

O alumínio é um bom exemplo para mostrar como são obtidos os diagramas de Pourbaix de um sistema metal-água puros, pois sua construção é uma das mais simples. Para simplificar, serão mostrados os cálculos necessários para a representação da estabilidade termodinâmica dos seguintes produtos de corrosão do alumínio no diagrama de Pourbaix à temperatura de 25 °C: Al^{3+} , Al_2O_3 e AlO_2^- .

O produto de corrosão solúvel do alumínio em meio ácido é o íon Al^{3+} . Portanto, a reação reversível a ser considerada é a do alumínio com seus íons catiônicos dissolvidos:



O potencial reversível do alumínio em equilíbrio com seus cátions metálicos pode ser calculado com a Equação de Nernst (Equação 3.54) ou com a Equação 6.13, sendo que a atividade do alumínio puro é igual a 1 e $m = 0$ na Equação 6.13 porque a Reação 6.28 não envolve a presença de H^+ :

$$E_{\text{rev}}^{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} + \frac{0,0592}{3} \log a_{\text{Al}^{3+}} \quad (6.29)$$

O potencial elétrico padrão do alumínio em meio ácido a 25 °C é $-1,66$ V (veja na Tabela 3.1) e $a_{Al^{3+}}$ é a atividade de Al^{3+} no meio.

Para os cálculos utiliza-se arbitrariamente um valor geral mínimo de 10^{-6} para a atividade de espécies dissolvidas, independentemente do sistema eletrodo-eletrólito. Essa atividade corresponde a uma concentração muito diluída da espécie no meio. Tendo em vista que em uma solução a atividade de um soluto é no máximo igual a 1, muitas vezes os diagramas de Pourbaix são calculados para várias atividades. As atividades usuais para o cálculo dos diagramas de equilíbrio são: 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} e 10^0 . A atividade da água pura ou de espécies sólidas puras é igual a 1.

Para simplificar a demonstração da construção do diagrama de Pourbaix do alumínio os potenciais reversíveis e pH de equilíbrio das reações serão calculados para atividade de 10^{-6} para todas as espécies dissolvidas.

Entrando com o valor do potencial elétrico padrão do alumínio e com a atividade de 10^{-6} para Al^{3+} na Equação 6.29 tem-se que:

$$E_{\text{rev}}^{Al^{3+}/Al} = -1,66 + \frac{0,0592}{3} \log 10^{-6} = -1,78 \text{ V} \quad (6.30)$$

Este equilíbrio é representado por uma linha horizontal (linha {1}) no gráfico de Potencial (E) versus pH (Figura 6.3a), pois independe do pH. O valor do potencial da Reação 6.30 é inferior ao do potencial padrão do alumínio ($E^0 = -1,66$), pois a atividade de Al^{3+} é inferior a 1.

A reação do alumínio com a água pode resultar na formação de Al_2O_3 , $Al_2O_3 \cdot H_2O$, $AlOOH$ e $Al(OH)_3$ [5]. Para o alumínio, as equações correspondentes às Reações 6.1 a 6.4 são as seguintes:



onde Al_2O_3 , $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ou $AlOOH$, e $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ou $Al(OH)_3$ são as formas oxidadas (produtos insolúveis) e Al é a forma reduzida da espécie (alumínio), todas com atividade igual a 1 na Equação 6.13.

Os potenciais reversíveis das Reações 6.31 a 6.35 podem ser generalizados pela Equação 6.36, independentemente do produto insolúvel (*prod. insol.*):

$$E_{\text{rev}}^{\text{prod. insol.}/Al} = E_{\text{prod. insol.}/Al}^0 - 0,0592 \text{ pH} \quad (6.36)$$

De acordo com a Equação 6.36, os potenciais reversíveis das Reações 6.31 a 6.35 se distinguem somente pelos potenciais padrão. Eles são calculados com a Equação 3.44 com os valores de variação de energia de Gibbs molar padrão de formação de cada espécie da reação (ΔG_i°). Contudo, nem sempre se dispõe de todos os valores na literatura. Observa-se também na literatura que os valores de ΔG_i° podem variar de uma referência para outra. Assim, verifica-se que os diagramas de Pourbaix não dependem somente da disponibilidade, mas também da precisão dos dados fornecidos pela literatura.

Considerando somente a formação de Al_2O_3 com o valor de potencial padrão de $-1,55 \text{ V}$ a 25°C [4], $E_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}}^\circ = -1,55 \text{ V}$, o potencial reversível da Equação 6.36 corresponde a:

$$E_{\text{rev}}^{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}} = -1,55 - 0,0592 \text{ pH} \quad (6.37)$$

Este equilíbrio é representado pela linha {2} com coeficiente angular de $-0,0592$ e valor de $-1,55 \text{ V}$ para $\text{pH} = 0$ na Figura 6.3a.

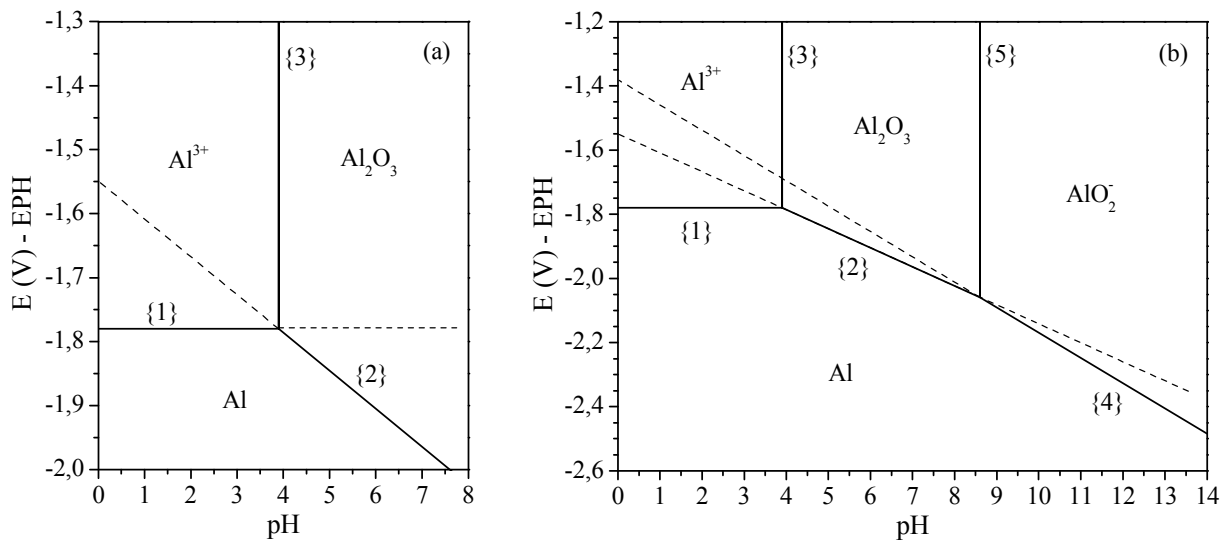


Figura 6.3. Construção do diagrama de Pourbaix do sistema $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ para temperatura de 25°C e atividade das espécies dissolvidas de 10^{-6} . Representação gráfica das Equações 6.30 (linha {1}), 6.37 (linha {2}) e 6.41 (linha {3}) (a), e das Equações 6.45 (linha {4}) e 6.47 (linha {5}) juntamente com as retas {1}, {2} e {3} da Figura 6.3a (b), onde EPH = eletrodo padrão de hidrogênio.

As linhas {1} e {2} se interceptam em um valor de pH próximo de 4, onde existe um equilíbrio entre Al^{3+} e Al_2O_3 . Abaixo desse valor de pH o produto da reação de oxidação do alumínio se encontra na forma de íons dissolvidos e acima desse valor na forma de óxido. A reação reversível no equilíbrio entre Al^{3+} e Al_2O_3 é a seguinte [3]:



O pH de equilíbrio no ponto de interseção entre as retas {1} e {2} pode ser calculado com a constante de equilíbrio e com os valores de ΔG_i° de cada espécie da reação 6.38. Tendo em vista que a atividade da água e a atividade do óxido de alumínio são iguais a 1, a constante de equilíbrio da Reação 6.38 é $K = (a_{H^+})^6 / (a_{Al^{3+}})^2$. O valor da variação de energia de Gibbs molar padrão (ΔG°) da Reação 6.38 é aproximadamente igual a $65000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 25°C [4]. Assim, de acordo com a Equação 6.16 para $T = 298,15 \text{ K}$:

$$\log \left(\frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Al^{3+}})^2} \right) = -\frac{\Delta G_{\text{reação}}^\circ}{2,303RT} = -\frac{65000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{5708,72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} = -11,39 \quad (6.39)$$

$$\text{ou} \quad \log(a_{H^+})^6 - \log(a_{Al^{3+}})^2 = 6 \log(a_{H^+}) - 2 \log(a_{Al^{3+}}) = -11,39 \quad (6.40)$$

Para atividade de 10^{-6} para Al^{3+} e lembrando que $\text{pH} = -\log a_{H^+}$, pode-se determinar o valor do pH fazendo essas substituições na Equação 6.40:

$$\text{pH} = \frac{11,39}{6} - \frac{2 \log(10^{-6})}{6} = 3,90 \quad (6.41)$$

Tendo em vista que este valor de pH independe do potencial, a linha {3} do $\text{pH} = 3,90$ é plotada na vertical no gráfico da Figura 6.3a.

O potencial estacionário de um sistema pode ser alterado com a aplicação de um sobrepotencial catódico ou anódico por meio de uma fonte de tensão contínua. De acordo com o diagrama da Figura 6.3a, quando o alumínio é imerso em solução ácida deaerada ocorre dissolução de alumínio e redução de hidrogênio catiônico para $\text{pH} < 3,90$. Aplicando um potencial catódico inferior a aproximadamente -50 mV com relação ao potencial estacionário, a reação anódica é suprimida ficando somente a reação catódica. Note que a aplicação de um sobrepotencial catódico inferior a -50 mV faz com que o material se mantenha protegido catodicamente (proteção catódica).

Para potenciais anódicos superiores a aproximadamente 50 mV com relação ao potencial estacionário, a corrente catódica é nula e a corrente registrada é somente da reação anódica de dissolução de alumínio. Deve-se lembrar que a linha {1} é para potencial reversível para atividade de 10^{-6} de íons de alumínio dissolvidos. Quando o alumínio é imerso em solução ácida deaerada o potencial estacionário do alumínio imerso na solução é o potencial de corrosão. Ele corresponde a um valor entre os potenciais reversíveis das reações parciais de oxidação do metal e de redução do hidrogênio catiônico, conforme apresentado na seção 3.3.

Em meios básicos o alumínio que se dissolve pode formar basicamente ânions do tipo $M_a O_b^{x-}$ ou $M_a (OH)_b^{y-}$. A reação eletroquímica reversível entre um metal (M) e seus oxiânions metálicos em meio aquoso pode ser generalizada por meio da seguinte expressão [3]:



Para o alumínio ($n = 3+$) a formação de ânions ocorre para $y \geq 2$. Para $y = 2$ a reação reversível no equilíbrio eletroquímico do Al com os íons de AlO_2^- é a seguinte:



De acordo com a Equação 6.13 o potencial reversível da Reação 6.43 para potencial padrão de $-1,262$ V a 25°C [4] é:

$$E_{\text{rev}}^{\text{AlO}_2^-/\text{Al}} = E_{\text{AlO}_2^-/\text{Al}}^0 + \frac{0,0592 \log a_{\text{AlO}_2^-}}{3} - \frac{4}{3} 0,0592 \text{ pH} \quad (6.44)$$

$$E_{\text{rev}}^{\text{AlO}_2^-/\text{Al}} = -1,262 + 0,0197 \log a_{\text{AlO}_2^-} - 0,0789 \text{ pH} \quad (6.45)$$

Pode-se observar que a Equação 6.45 é de uma reta com coeficiente angular de $-0,0789$ no diagrama de Pourbaix e que sua posição no diagrama depende da atividade dos ânions AlO_2^- . Para atividade desses ânions de 10^{-6} , e para $\text{pH} = 0$ e $\text{pH} = 14$, o valor do potencial da Equação 6.45 é de $-1,380$ V e $-2,485$ V, respectivamente. Entre esses dois valores de pH e potencial foi traçada a reta {4} na Figura 6.3b. Ela intercepta a reta {2} em um determinado valor de pH, abaixo do qual tem-se Al_2O_3 e acima do qual tem-se AlO_2^- . Portanto, esse valor de pH corresponde ao equilíbrio entre Al_2O_3 e AlO_2^- [3]:



O pH de equilíbrio entre Al_2O_3 e AlO_2^- pode ser determinado por meio da Equação 6.16 com a constante de equilíbrio e com os valores de variação de energia de Gibbs molar padrão de formação das espécies da Reação 6.46 [4], seguindo o mesmo procedimento utilizado para a Reação 6.38. Fazendo esse procedimento chega-se à seguinte equação:

$$\text{pH} = 14,60 + \log a_{\text{AlO}_2^-} \quad (6.47)$$

Novamente, considerando-se atividade de 10^{-6} para AlO_2^- obtém-se um valor de 8,60 para o pH de equilíbrio. Na Figura 6.3b este equilíbrio é representado pela linha vertical {5}. As partes tracejadas das linhas da Figura 6.3 devem ser excluídas na apresentação final do diagrama *E versus pH*.

A Figura 6.3 é o diagrama simplificado de Pourbaix mostrando os domínios de estabilidade de alguns produtos de corrosão do alumínio do sistema alumínio-água a 25 °C, considerando apenas a formação de Al^{3+} , Al_2O_3 e AlO_2^- . Para um mapa mais completo do sistema é necessário levar em consideração todas as reações possíveis em uma determinada temperatura. Com base no diagrama da Figura 6.3, se o alumínio entrar em contato com água ácida ($\text{pH} < 3,90$) ou água básica ($\text{pH} > 8,60$) ficará ativo, caso contrário, ele irá se passivar.

Na prática os diagramas de Pourbaix devem ser utilizados com cautela, pois eles fornecem apenas informações da estabilidade termodinâmica de produtos de corrosão do sistema. Não fornecem nenhuma informação a respeito da cinética das reações e das propriedades físicas e mecânicas dos filmes que podem se formar na superfície. No caso do alumínio sabe-se que filmes de óxido e/ou de hidróxido de alumínio são filmes compactos e aderentes (filmes passivos).

Os diagramas de Pourbaix (E versus pH) dependem da temperatura, das espécies que compõem o sistema e de suas atividades. Existem programas de computador que permitem calcular os diagramas de Pourbaix de todas as possíveis espécies condensadas e/ou espécies dissolvidas do sistema em função da temperatura e de suas atividades, desde que a variação de energia de Gibbs molar padrão de formação de todas as espécies das possíveis reações sejam conhecidas. Assim, é possível determinar as regiões de estabilidade ou de maior estabilidade dos produtos de corrosão no diagrama de Pourbaix. Esses programas permitem o cálculo para diferentes sistemas, não somente para metais, mas também para ligas [6-8]. Conhecendo-se o meio de serviço do material é possível elaborar um diagrama mais próximo das condições reais. Quando o pH, a temperatura e a composição química do meio são conhecidos pode-se restringir o estudo para uma determinada faixa de potenciais e pH para um maior detalhamento da estabilidade termodinâmica dos produtos de corrosão que podem se formar.

As Figuras 6.4 a 6.6 mostram os diagramas de Pourbaix simplificados dos sistemas $\text{Zn-H}_2\text{O}$, $\text{Fe-H}_2\text{O}$ e $\text{Cr-H}_2\text{O}$ a 25 °C.

O zinco é o principal revestimento metálico usado para proteger os aços-carbono e aços baixa liga contra a corrosão. O diagrama do sistema zinco-água, apresentado por Pourbaix, mostra que ocorre formação de hidróxido de zinco em meios básicos para atividade das espécies dissolvidas de 10^{-6} [4]. Esse diagrama foi revisado mais tarde e descobriu-se que o zinco não forma nenhuma fase sólida a 25 °C para atividade de 10^{-6} [9]. O óxido de zinco é mais estável do que o hidróxido de zinco para pH entre 8,2 e 12,1 e somente pode se formar para atividades dos íons de zinco igual ou maior que $10^{-5,7}$ [9]. Essa divergência nos cálculos aconteceu porque Pourbaix não levou em consideração a formação de complexos solúveis de zinco.

O diagrama simplificado do sistema zinco-água está apresentado na Figura 6.4 levando em consideração somente a formação de óxido de zinco (ZnO) como produto de corrosão insolúvel [9].

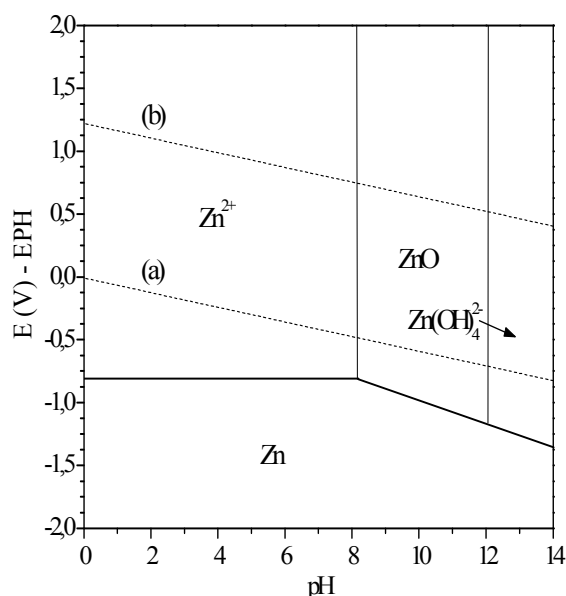


Figura 6.4. Diagrama de Pourbaix simplificado do sistema Zn-H₂O para temperatura de 25 °C e atividade das espécies dissolvidas de 10⁻⁵ [9], onde EPH = eletrodo padrão de hidrogênio.

Os aços fazem parte dos materiais mais usados pelo homem, principalmente em engenharia. O elemento químico de base dos aços é o ferro. Com exceção de ligas especiais, a resistência à corrosão dos aços-carbono ou de determinados aços baixa liga depende basicamente do comportamento do ferro.

A Figura 6.5 apresenta o diagrama simplificado do sistema ferro-água considerando somente a formação de hidróxidos de ferro como produtos insolúveis [10]. Para valores de pH entre aproximadamente 9,5 e 12,0 ocorre a formação de Fe(OH)₂ e/ou Fe(OH)₃, dependendo do potencial elétrico, e para valores de pH acima de 12,0 e potenciais acima de -0,45 V tem-se a formação de Fe(OH)₃.

A passivação do ferro (aço-carbono) em serviço, por exemplo, acontece no concreto armado, pois o material metálico se encontra em um meio básico (pH entre 12,5 e 13,5) onde o potencial de corrosão se situa na região de passivação (veja no Capítulo 15). Contudo, o filme formado não é tão protetor quanto os filmes passivos formados sobre metais como o Al, Cr, Ti e Zn. Dependendo do meio, os produtos de corrosão insolúveis de ferro são porosos e frágeis como é o caso da ferrugem formada sobre o ferro ou os aços-carbono.

O cromo é o principal elemento químico dos aços inoxidáveis no que se refere à resistência à corrosão. A concentração mínima de cromo em solução sólida, necessária para formar uma camada de óxido de cromo, é de aproximadamente 12% em massa. A partir desta concentração o cromo se oxida prioritariamente formando rapidamente um filme passivo.

De acordo com a Figura 6.6 existe uma região para valores de pH de aproximadamente 6,40 até 11,75 onde o cromo pode formar um filme passivo de Cr₂O₃ [11]. Para valores de pH entre aproximadamente 9,20 e 11,75 o filme passivo se forma espontaneamente para potenciais estacionários inferiores à linha de potenciais entre aproximadamente 0,30 V e 0,04 V, respectivamente. Já na faixa de pH que fica entre aproximadamente 6,40 e 9,20, a passivação

depende do potencial elétrico.

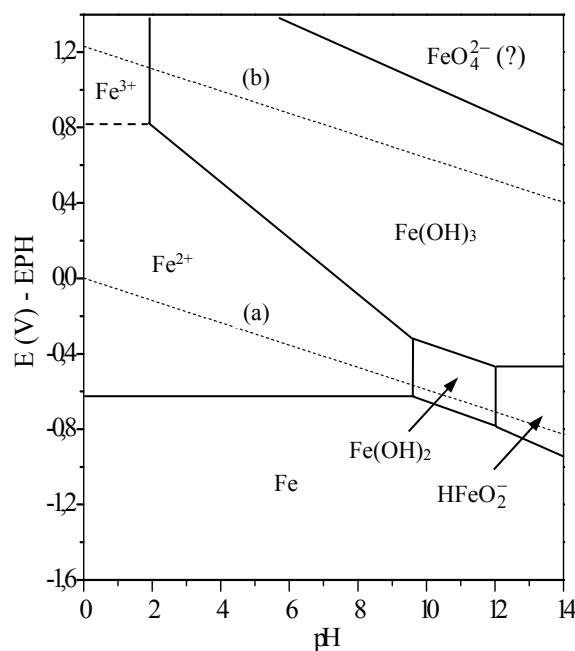


Figura 6.5. Diagrama de Pourbaix simplificado do sistema Fe-H₂O para temperatura de 25 °C e atividade das espécies dissolvidas de 10^{-6} [10], onde EPH = eletrodo padrão de hidrogênio.

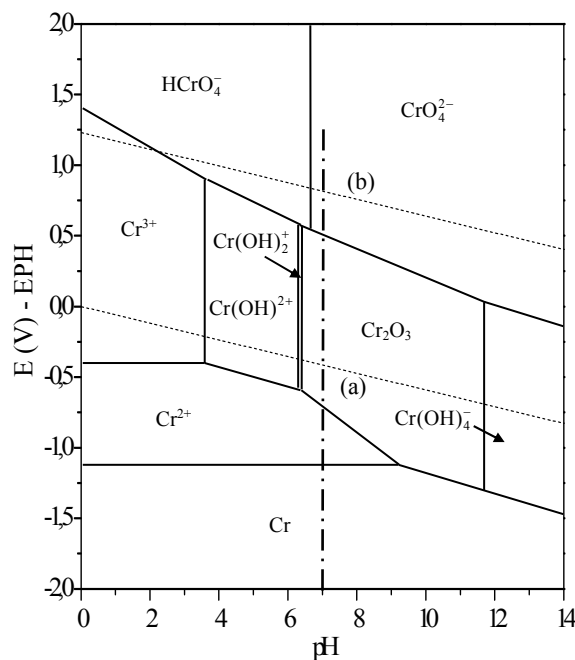


Figura 6.6. Diagrama de Pourbaix simplificado do sistema Cr-H₂O para temperatura de 25 °C e atividade das espécies dissolvidas de 10^{-6} [11], onde EPH = eletrodo padrão de hidrogênio.

Para $\text{pH} = 7$, por exemplo (linha traço-ponto sobre a Figura 6.6), o potencial reversível do sistema cromo-água é de aproximadamente $-1,12 \text{ V}$. Aplicando um sobrepotencial catódico tem-se desprendimento de hidrogênio da água (Reação 6.20), pois o potencial estacionário do sistema está abaixo da linha (a), conforme Figura 6.2. A aplicação de um sobrepotencial catódico

mantém o metal na região de imunidade. Isso significa que em um sistema eletrodo-eletrólito corrosivo a aplicação de um sobrepotencial catódico inibe a corrosão (oxidação) do material metálico. Esse é o princípio básico da proteção catódica e será vista mais em detalhes em corrosão galvânica (seção 9.2).

A Figura 6.7 mostra a resposta da corrente elétrica em função dos potenciais anódicos aplicados no cromo imerso em água neutra deaerada ($\text{pH} = 7$) com base no diagrama da Figura 6.6. Para potenciais de $-1,12 \text{ V}$ até aproximadamente $-0,70 \text{ V}$ ocorre dissolução de cromo e, conseqüentemente, a corrente aumenta com o potencial. Acima de aproximadamente $-0,70 \text{ V}$ ocorre a passivação do cromo. A partir deste potencial a corrente elétrica diminui rapidamente por causa da formação de óxido de cromo (Cr_2O_3), estabilizando-se, em seguida, em um valor de corrente aproximadamente constante. Esse patamar de corrente significa que o óxido de cromo apresenta espessura aproximadamente constante.

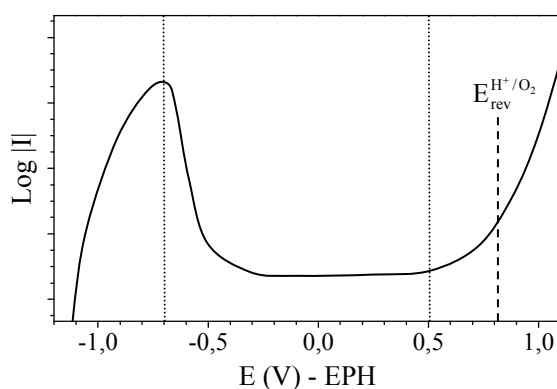


Figura 6.7. Curva de polarização anódica do cromo para $\text{pH} = 7$ de acordo com o diagrama de Pourbaix da Figura 6.6, onde EPH = eletrodo padrão de hidrogênio.

A partir de aproximadamente $0,50 \text{ V}$ a corrente elétrica começa a aumentar novamente por causa da dissolução do filme passivo. Para potenciais acima de aproximadamente $0,81 \text{ V}$ ocorre desprendimento de oxigênio da água (Reação 6.21) e a corrente anódica passa a ser igual à soma da corrente parcial de oxidação da água mais a corrente parcial de oxidação do cromo.

A Figura 6.7 mostra que o cromo (ou aço inoxidável) se encontra ativo em água neutra deaerada e pode se passivar dentro de uma faixa de potenciais anódicos. Um material com tal comportamento é chamado de material passivável no meio considerado. De acordo com a Figura 6.7 se o material for mantido entre $-0,5 \text{ V}$ e $0,5 \text{ V}$ em água neutra deaerada, a camada de óxido de cromo se mantém estável, considerando potenciais de reações reversíveis. Esse patamar de corrente (ou densidade de corrente) é chamado de **patamar de passivação**. Isso significa que em um meio corrosivo, se um material apresentar uma curva de polarização anódica do tipo mostrado na Figura 6.7 é possível mantê-lo passivado por meio da aplicação de um potencial anódico dentro da faixa de potenciais de passivação, chamada de **região ou de domínio de passivação**.

A curva de polarização anódica de um material passivável é caracterizada por uma densidade de corrente máxima antes da passivação. Dependendo do material e do meio pode

haver um pico ou um patamar de densidade de corrente máxima antes da passivação na curva de polarização anódica $\log|i|$ versus E (ou η). Independentemente da situação, a curva de polarização anódica de um material passivável apresenta um valor máximo de densidade de corrente no potencial de passivação e pode ser representada simplificada de acordo com a curva de polarização anódica apresentada na Figura 6.8. Ela apresenta três situações do material no meio aquoso em função da faixa de potenciais: ativo, passivado e transpassivado.

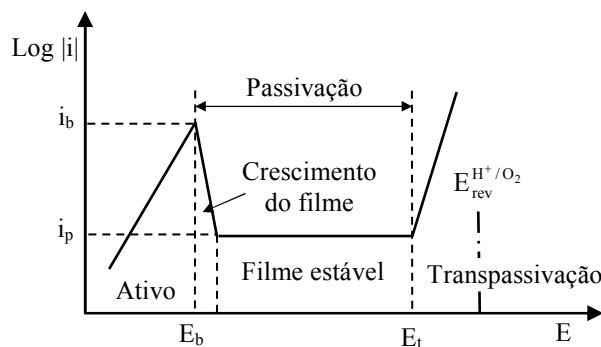


Figura 6.8. Curva de polarização anódica simplificada mostrando a evolução da densidade de corrente em função do potencial aplicado em um material metálico passivável em seu meio aquoso.

No **potencial de passivação** (E_b), a curva de polarização anódica atinge um valor máximo de densidade de corrente, que é a **densidade de corrente de passivação** (i_b). A partir de E_b a densidade de corrente diminui rapidamente, devido ao aumento da espessura (crescimento) do filme passivo, até um patamar de baixa densidade de corrente, onde a espessura do filme se mantém estável. Portanto, a passivação estável corresponde ao patamar onde a densidade de corrente é constante, chamada de **densidade de corrente passiva** (i_p). O filme se mantém estável até o **potencial de transpassivação** (E_t), que é o potencial a partir do qual a densidade de corrente anódica aumenta por causa da **dissolução transpassiva do filme**. Muitas vezes essa dissolução não é uniforme e pites se formam. Neste caso, o potencial de transpassivação é chamado de **potencial de pite** (veja na seção 9.3). Dependendo do material e das condições do meio, o valor de E_t pode ser superior ou inferior ao potencial reversível do eletrodo de oxigênio, $E_{rev}^{H^+/O_2}$ (Reação 6.21), que limita o domínio de estabilidade da água.

Na prática procura-se desenvolver ligas que apresentam, em um determinado meio corrosivo, baixas densidades de corrente de passivação e de corrente passiva, baixo potencial de passivação e potencial de transpassivação maior possível. O cromo apresenta curva de polarização anódica com o menor potencial de passivação, a menor densidade de corrente de passivação e de corrente passiva quando comparado com o níquel e com o ferro em solução deaerada de H_2SO_4 0,5 M [12]. O ferro também apresenta um patamar de passivação, mas é um filme menos protetor, pois a densidade de corrente passiva é bem maior comparada com aquela do cromo. É por isso que o cromo é o elemento químico principal dos aços inoxidáveis no que se

refere à resistência à corrosão. O óxido formado sobre o cromo é aderente, compacto e apresenta baixa variação de estequiometria, resultando em um filme passivo de alta proteção à temperatura ambiente. Comportamento similar ocorre com óxidos formados sobre metais tais como o Al, Ta, Ti e Zr.

O molibdênio é outro elemento químico usado nos aços inoxidáveis com a mesma finalidade (resistência à corrosão), pois ele diminui a solubilidade dos produtos de corrosão (diminui i_b), facilitando a passivação dos aços inoxidáveis.

Pode-se observar nos diagramas de Pourbaix que quanto mais reativo é um metal menor é o seu potencial de passivação. Esse comportamento facilita a passivação de ligas contendo esses elementos químicos. O potencial de passivação do aço inoxidável corresponde a um valor intermediário entre aquele do ferro e do cromo, mas muito mais próximo do potencial de passivação do cromo do que daquele do ferro porque o cromo se oxida prioritariamente formando uma camada de óxido de cromo com uma pequena concentração de íons de ferro na sua estrutura. A concentração de íons de ferro no óxido de cromo diminui com a concentração de cromo na liga. Quanto maior a concentração de cromo na liga Fe-Cr maior é a pureza do óxido de cromo e o potencial de passivação do material tende a ficar mais próximo do potencial de passivação do cromo puro.

Os diagramas de Pourbaix também mostram que o potencial de passivação diminui com o pH. O pH não tem influência unicamente no potencial de passivação, mas também na densidade de corrente de passivação (i_b). No caso do ferro, a diminuição de i_b com o pH se explica por uma redução da solubilidade dos hidróxidos de ferro que podem precipitar sobre a superfície metálica. Como o potencial e a densidade de corrente de passivação diminuem com o pH, o ferro pode se passivar espontaneamente em meios básicos.

De acordo com o diagrama de Pourbaix da Figura 6.5, para valores de pH inferiores a aproximadamente 9,5, o ferro é ativo e se passiva somente com a aplicação de um potencial anódico acima do potencial de passivação para valores de pH entre aproximadamente 2,0 e 9,5. Nessas situações, as curvas de polarização anódica apresentam os picos característicos de densidade de corrente de passivação. Para pH entre aproximadamente 9,5 e 12,0, os picos de i_b desaparecem das curvas de polarização anódica, pois o ferro se passiva espontaneamente.

O diagrama de Pourbaix do ferro (Figura 6.5) também mostra que a linha (b) da Reação 6.21 passa dentro do domínio de estabilidade dos produtos de corrosão insolúveis. Isso significa que durante a polarização anódica ocorre desprendimento de oxigênio da água antes de atingir o potencial de transpassivação. Os patamares de passivação são seguidos por um aumento de corrente/densidade de corrente elétrica devido à oxidação do oxigênio da água para potenciais inferiores ao potencial de transpassivação. Acima do potencial de transpassivação a densidade de corrente anódica (i_a) é igual à densidade de corrente de desprendimento de oxigênio (i_{O_2}) mais a densidade de corrente de dissolução de ferro (i_{Fe}).

6.2. Efeito da concentração do oxidante no potencial de corrosão

Já se sabe do Capítulo 3 que o potencial de corrosão de um metal imerso em um meio aquoso contendo um oxidante fica entre os potenciais reversíveis do metal e do oxidante. Como o oxidante tem um potencial reversível de redução maior do que aquele do metal, o potencial de circuito aberto da pilha aumenta com a concentração do oxidante no meio aquoso. A concentração do oxidante também tem influência na polarização da parte catódica durante o processo corrosivo. O grau de polarização catódica diminui com a concentração do oxidante. Portanto, se não houver despolarização significativa da parte anódica com a alteração da concentração do oxidante pode-se afirmar que o potencial de corrosão do sistema aumenta com a concentração do oxidante no meio.

A Tabela 3.1 fornece o potencial reversível de alguns oxidantes gasosos para os metais de construção comumente usados em engenharia como é o caso do oxigênio, do flúor e do cloro. O oxigênio é o oxidante gasoso mais comum em meios aquosos e será usado como exemplo para mostrar o efeito da concentração de qualquer oxidante no potencial de corrosão de metais ou ligas. Para entender a influência da concentração do oxidante no potencial de corrosão fica mais fácil considerar um sistema composto por dois eletrodos simples: eletrodo de metal (reação anódica) e eletrodo de oxigênio (reação catódica). Para simplificar supõe-se que as curvas de polarização anódica do eletrodo simples de metal e catódica do eletrodo simples de oxigênio sejam retas e que a concentração do oxidante somente tem influência no seu potencial reversível (Figura 6.9). Se o metal é suscetível de se passivar no meio aquoso acima de um determinado potencial anódico, a curva de polarização anódica apresenta um pico e um patamar característico de material passivável.

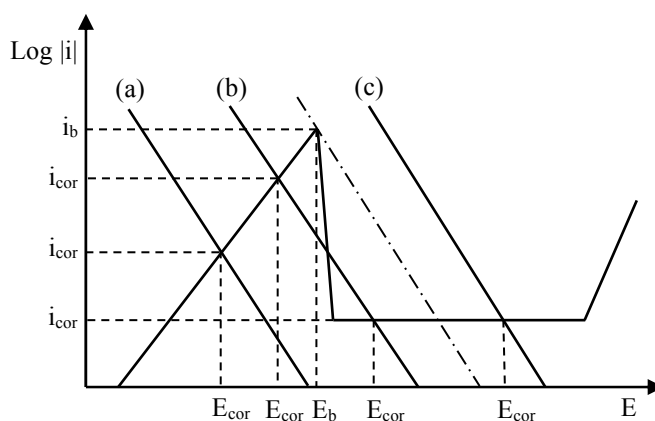


Figura 6.9. Representação em forma esquemática das curvas de polarização anódica do eletrodo simples de metal passivável e catódica do eletrodo simples de oxigênio para concentrações crescentes ($a < b < c$) de oxigênio dissolvido no meio aquoso, considerando efeito somente no potencial reversível do eletrodo de oxigênio.

De acordo com a equação de Nernst (Equação 3.54), o potencial reversível de redução de uma espécie aumenta com sua atividade no meio. Portanto, o potencial reversível do eletrodo de oxigênio depende da concentração de oxigênio dissolvido. Quanto maior a concentração de

oxigênio dissolvido, maior é o seu potencial reversível. O ponto de interseção entre as curvas de polarização catódica do eletrodo simples de oxigênio e anódica do eletrodo simples de metal determina a densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) e o potencial de corrosão (E_{cor}) do sistema (eletrodo misto). Três casos podem ocorrer (Figura 6.9):

1. A concentração de oxigênio dissolvido é muito baixa. **O ponto de interseção entre as curvas de polarização fica abaixo do potencial de passivação (reta a).** O potencial e a densidade de corrente de corrosão se situam no domínio ativo ($E_{cor} < E_b$). É o caso da corrosão de metais/ligas em determinados meios aquosos pouco oxidantes.
2. Aumentando um pouco mais a concentração de oxigênio **as linhas de polarização se interceptam em três pontos (reta b).** O potencial de corrosão é instável. Ele varia entre o potencial ativo e o passivo. Este caso corresponde a uma **passivação instável**. Tem-se, então, competição entre ataque e passivação do material metálico. O sistema é dito **ativo-passivo**. Esse fenômeno pode acontecer em determinados meios aquosos, aerados ou não, onde o filme passivo é instável.
3. Para maiores concentrações de oxigênio **as linhas de polarização se interceptam em um único ponto, no patamar de passivação (reta c).** O potencial de corrosão do sistema se situa dentro da faixa de potenciais de passivação ($E_b < E_{cor} < E_t$). O material se passiva espontaneamente no meio corrosivo considerado.

A Figura 6.9 mostra que em determinados meios aquosos o oxidante pode provocar uma **passivação espontânea**, ou **passivação química** do material metálico quando imerso no meio, pois ele tem por efeito deslocar o potencial de corrosão para potenciais mais nobres, podendo, então, se situar dentro do domínio de passivação ($E_b < E_{cor} < E_t$). A Figura 6.9 também mostra que em meios aquosos pouco oxidantes a passivação estável de um material pode ser obtida impondo-lhe um potencial anódico contínuo dentro da faixa de potenciais de passivação ($E_b < E < E_t$) por meio de uma fonte de tensão contínua. Esse tipo de passivação é chamado de **passivação imposta** ou **passivação anódica**. Esta técnica, comentada anteriormente na apresentação do diagrama de Pourbaix do cromo, é denominada **proteção anódica** e pode ser utilizada em metais ou ligas que apresentam potencial de passivação abaixo do potencial de desprendimento de oxigênio da água do meio.

Deve-se observar na Figura 6.9 que a passivação estável também depende da densidade de corrente de passivação (i_b) com relação à curva de polarização catódica. A reta traço-ponto na Figura 6.9 corresponde a uma situação limite. Um pico um pouco maior de i_b tem-se a passivação instável para curva de polarização catódica representada pela reta traço-ponto. Seria o caso da reta catódica (b) da Figura 6.9. Portanto, quanto menor a densidade de corrente de passivação, mais facilmente ocorre a passivação estável. É o caso da adição de molibdênio nos aços inoxidáveis. Ele diminui a densidade de corrente de passivação, favorecendo a passivação e a repassivação dos aços inoxidáveis em presença de ânions agressivos como é comumente o caso do cloreto.

Os ensaios de polarização anódica permitem saber se um material pode se passivar em

um determinado meio aquoso. Pode-se usar uma amostra do meio onde o material ficará exposto ou uma solução que possa simular o meio. O ensaio pode ser realizado assim que o potencial do material imerso no meio aquoso estabilizar. Caso não haja passivação espontânea é possível simular um meio de trabalho do material capaz de provocar a passivação espontânea se a aplicação permitir.

6.3. Despassivação anódica

No potencial de transpassivação o filme passivo torna-se instável e a corrente anódica aumenta. Esse comportamento, chamado de **despassivação anódica**, resulta de uma oxidação do filme passivo, ou de interações específicas com determinados ânions do meio. Acima do potencial de transpassivação, a dissolução metálica ocorre de acordo com os seguintes mecanismos reativos [1]:

1. Dissolução generalizada por oxidação do filme passivo.
2. Dissolução por pites em presença de ânions agressivos.
3. Dissolução acima do potencial de desprendimento de oxigênio.

6.3.1. Dissolução generalizada por oxidação do filme passivo

Acima do potencial de transpassivação os metais da coluna VI da tabela periódica (Cr, Mo, W) formam oxianions solúveis com grau de oxidação 6+. O cromo, que pertence a essa categoria, forma um filme passivo de Cr_2O_3 , o qual apresenta solubilidade muito baixa em meio aquoso. No potencial de transpassivação, o cromo com grau de oxidação 3+ no filme passivo se oxida ainda mais e se transforma em CrO_3 , que é muito mais solúvel do que o Cr_2O_3 . Então, o CrO_3 se dissolve na água, sob forma de íons cromato CrO_4^{2-} (meio básico) ou dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (meio ácido) [1]. As reações reversíveis de dissolução transpassiva do cromo em meio básico ou ácido são as seguintes [13]:



Os potenciais padrão dessas duas reações são inferiores àquele do eletrodo de oxigênio. Desse modo, a dissolução transpassiva do cromo ocorre em potenciais inferiores ao potencial de desprendimento de oxigênio da água. A dissolução transpassiva do cromo provoca geralmente um ataque generalizado do metal [13].

A dissolução transpassiva do cromo tem um papel importante no polimento eletrolítico (ou eletropolimento) dos aços inoxidáveis. O polimento eletrolítico dos aços inoxidáveis, processo muito usado na indústria, utiliza normalmente eletrólitos de ácidos sulfúrico e fosfórico concentrados [1]. A dissolução de uma determinada quantidade do material a polir (anodo da célula eletrolítica) permite obter superfícies lisas e brilhantes. A dissolução transpassiva de aços inoxidáveis nos eletrólitos de polimento torna-se possível quando o potencial anódico permite a

oxidação do cromo trivalente do filme passivo em cromo hexavalente. Essa reação ocorre em potenciais inferiores ao potencial de desprendimento de oxigênio da água.

6.3.2. Dissolução por pites em presença de ânions agressivos

A despassivação anódica por pites resulta de interações localizadas entre o filme passivo e ânions agressivos presentes no meio aquoso. É o caso típico da despassivação de aços inoxidáveis, do alumínio e de suas ligas em meios contendo cloreto (veja na seção 9.3). O potencial de despassivação correspondente à formação de pites (cavidades) na superfície do material metálico é chamado de potencial de pite (E_p). A Figura 6.10 mostra este tipo de ataque (pontos escuros) sobre o aço inoxidável AISI 304 após o potencial anódico ultrapassar o potencial de pite em solução de NaCl 3,5% em massa [14].

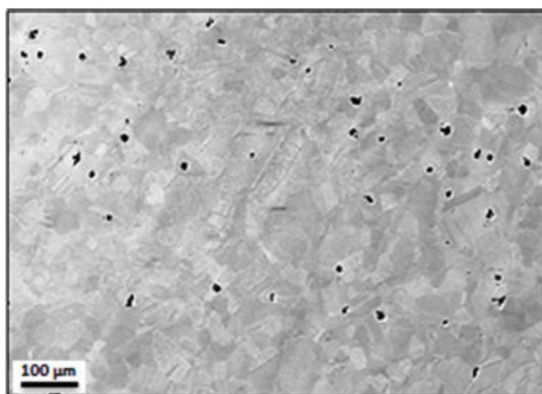


Figura 6.10. Pites formados por polarização anódica sobre o aço inoxidável AISI 304 após o potencial ultrapassar o potencial de pite em solução de NaCl 3,5% em massa [14].

De modo geral, quanto maior a concentração de ânions agressivos, menor é a estabilidade do filme passivo. Portanto, o valor do potencial de pite diminui com o aumento da concentração de ânions agressivos. O mecanismo de despassivação anódica por pites, induzida por cloreto, está apresentado na subseção 9.3.1.

6.3.3. Dissolução acima do potencial de desprendimento de oxigênio

Utiliza-se a dissolução transpassiva a alta velocidade na **usinagem eletroquímica** (*electrochemical machining*) de materiais metálicos. O negativo da peça (ferramenta) é ligado no polo negativo (catodo) e a peça a ser usinada é ligada no polo positivo (anodo) da fonte de corrente contínua. A distância entre os dois eletrodos é de somente alguns décimos de milímetros. Uma circulação rápida do eletrólito elimina os produtos das reações e o calor desprendido por efeito Joule. Geralmente, o eletrólito é uma solução neutra de sal, de NaNO_3 , por exemplo. As densidades de corrente aplicadas variam de $20 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $200 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Durante a dissolução, o catodo avança a fim de manter a distância constante entre os eletrodos [1].

O potencial de transpassivação de determinados metais como o ferro e o níquel em meio

salino neutro, por exemplo, solução de nitrato de sódio, é superior ao potencial reversível do eletrodo de oxigênio (Equação 6.25). Por consequência, quando um metal, tal como o níquel, é submetido a uma polarização anódica acima do potencial de transpassivação em solução de nitrato de sódio observa-se, inicialmente, um desprendimento de oxigênio devido à decomposição da água. Aumentando ainda mais o potencial, uma despassivação anódica se produz, provocando dissolução do metal a alta velocidade [1].

O rendimento de corrente de dissolução anódica do níquel em solução de nitrato de sódio aumenta em função do potencial ou da densidade de corrente anódica. Para uma densidade de corrente relativamente baixa, a corrente anódica na interface eletrodo/eletrolito é essencialmente devida ao desprendimento de oxigênio da água. O rendimento de corrente de dissolução de metal é, então, praticamente nulo. Quando a densidade de corrente aplicada aumenta, o rendimento também aumenta até quase 100%. A concentração dos ânions NO_3^- na superfície do anodo exerce forte influência na despassivação anódica. Uma concentração elevada de íons nitrato favorece a despassivação. O desprendimento de oxigênio diminui e, por consequência, o rendimento de corrente de dissolução de metal aumenta [1].

Referências

- [1] LANDOLT, D. *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*. Lausanne (Suíça): Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, p. 233, 239.
- [2] SCHMICKLER, W.; SCHULTZE, J.W. *Modern Aspects of Electrochemistry*. BOCKRIS, J'OM; CONWAY, B.E.; WHITE, R. (editores). New York (Estados Unidos da América): Plenum Press, 1986, p. 357.
- [3] JONES, D.A. *Principles and Prevention of corrosion*. Upper Saddle River, New Jersey (Estados Unidos da América): Prentice Hall, 2ª edição, 1996, p. 45, 54.
- [4] POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston (Texas): NACE, 1974.
- [5] KLOPROGGE, J.T.; DUONG, L.V.; WOOD, B.J.; FROST, R.L. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, p. 572, 2006.
- [6] MUÑOZ-PORTERO, M.J.; GARCÍA-ANTÓN, J.; GUIÑÓN, J.L.; PÉREZ-HERRANZ, V. *Corrosion Science*, 51, p. 807, 2009.
- [7] NILA, C.; GONZILEZ, I. *Hydrometallurgy*, 42, p. 63, 1996.
- [8] MARONI, V.A.; MELENDRES, C.A.; KASSNER, T.F.; KUMAR, R.; SIEGEL, S. *Journal of Nuclear Materials*, 172, p. 13, 1990.
- [9] BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. *Corrosion Science*, 39, p. 107, 1997.
- [10] BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. *Corrosion Science*, 38, p. 2121, 1996.
- [11] BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. *Corrosion Science*, 39, p. 43, 1997.
- [12] SÜRY, P. *Corrosion Science*, 16, p. 879, 1976.
- [13] HEUSLER, K.E. *Passivity of Metals*. FRANKENTHAL, R.B.; KRUGER, J. (editores). New Jersey: The Electrochemical Society Inc, Princeton, 1978, p. 77.
- [14] PRADHAN, S.K.; BHUYAN, P.; MANDAL, S. *Corrosion Science*, 158, p. 1, 2019.