

1. ELETRODOS NO EQUILÍBRIO: O POTENCIAL DE EQUILÍBRIO	2
1.1 O valor do potencial de equilíbrio	5
1.2 Diagramas de Pourbaix	8
2. ELETRODOS FORA DO EQUILÍBRIO: POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE	13
2.1 Como varia qualitativamente a sobretensão η com a densidade de corrente	13
2.2 Equação cinética mais geral	15
2.3 Constantes de Tafel para o desprendimento de hidrogênio	20
2.3 Cinética do eletrodo misto	22
3. MEDIÇÃO E ESCALAS DE POTENCIAIS: ELETRODOS DE REFERÊNCIA	24
4. TIPOS DE ELETRODO	25
5. PILHAS	25
5.1 Tipos de pilha	25
5.2 Potência de uma pilha	26
5.3 Exemplo de cálculo da fem de uma pilha	26
5.4 Exemplo de cálculo da polarização de uma pilha	28
6. CORROSÃO ELETROQUÍMICA	30
6.1 Princípios	30
6.2 Verificação da possibilidade de ocorrência de corrosão	32
6.3 Passivação	33
6.4 Tipos especiais de corrosão	34
6.5 Velocidade de Corrosão	37
6.6 Proteção contra corrosão	38
7 ELETRÓLISE E ELETRODEPOSIÇÃO	38
8 REAÇÕES REDOX	41
8.1 Introdução	41
8.2 Verificando se uma reação é redox	42
8.3 Direção de reações redox	43
8.4 Efeito das concentrações e pressões parciais	44
8.5 Sistemas com muitos componentes: quem se reduz e quem se oxida	45
8.6 Potencial em função do pH	46
8.7 Medição de potenciais redox	49

A Eletroquímica está na essência de ao menos quatro áreas de grande importância econômica:

- Corrosão
- Pilhas e acumuladores (por exemplo, em celulares, laptops, veículos elétricos)
- Eletrodeposição (por exemplo, cromação, zincagem, niquelação)
- Eletro-redução e eletro-refino (por exemplo, obtenção de alumínio, refino de cobre)

Além disso, equilíbrios e reações eletroquímicas são importantes em numerosas outras áreas como, por exemplo:

- Medição de potencial redox em solos úmidos e outros meios aquosos
- Equilíbrios metal-escória
- Polimento e usinagem eletroquímicos
- Eletroconformação
- Métodos de Recuperação Ambiental
- Capacitores
- Técnicas analíticas

O presente texto irá abordar os princípios fundamentais da Eletroquímica, como o potencial de equilíbrio, a equação de Nernst e a polarização, aplicando-os especialmente a pilhas, corrosão e eletrólise. Para facilitar a contextualização dos princípios fundamentais, eles são aplicados a pilhas antes mesmo da seção especificamente dedicada a elas (Seção 6). Por este motivo, a Seção 6 resulta muito concisa. Uma atenção especial é dada ao tema da corrosão, em vista de sua importância para a maioria das áreas da Engenharia.

1. ELETRODOS NO EQUILÍBRIO: O POTENCIAL DE EQUILÍBRIO

Seja uma pilha com um anodo de cobre e um catodo inerte onde se forma prata (Figura 1.1). O eletrólito é aquoso, mas não iremos nos preocupar agora com os íons H^+ , H_3O^+ e OH^- (que são, na realidade, muito importantes). Consideraremos que a solução contém inicialmente apenas um sal de prata dissociado (por exemplo, $AgSO_4$), mas ao longo da utilização passa a ter também íons de cobre. As reações no anodo e no catodo seriam:

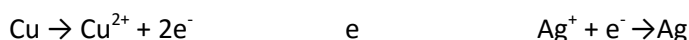
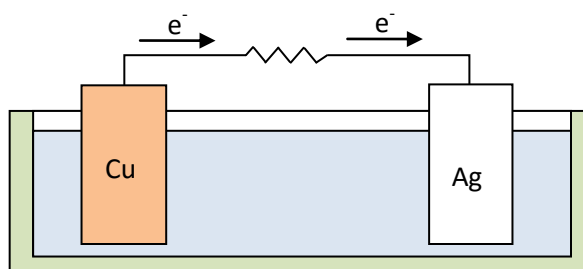


Figura 1.1 – Esquema de uma pilha



Se quiséssemos ter a reação global, ela seria $Cu + 2 Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2 Ag$. Ela parece uma simples reação química de oxi-redução. Por quê, então, nos preocuparmos com os elétrons? A resposta é: “diferentemente da reação química, na pilha temos duas reações eletroquímicas que ocorrem em locais diferentes”.

Em cada uma destas reações eletroquímicas, ocorre a passagem de carga elétrica por uma fronteira. Uma visão simplificada do anodo, por exemplo, seria dada na [Figura 1.2](#).

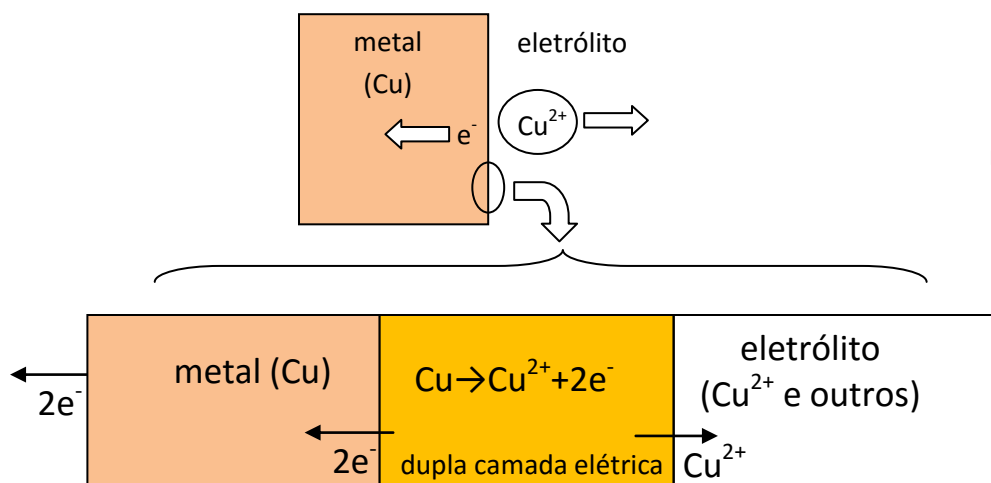


Figura 1.2 – Esquema do anodo

A Figura 1.2 nos sugere a seguinte pergunta: onde ocorre a reação $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$, no metal ou no eletrólito?

A resposta é: em nenhum dos dois, pois o metal não poderia ter Cu^{2+} , e o eletrólito não poderia ter Cu^0 . Esta região intermediária onde ocorre a reação é uma interface. Nosso desenho é uma representação muito simplificada da chamada “dupla camada elétrica”.

Vamos supor que não houvesse o fluxo de elétrons para fora do cobre, ou seja, que a pilha não estivesse sendo utilizada (Figura 1.3)¹:

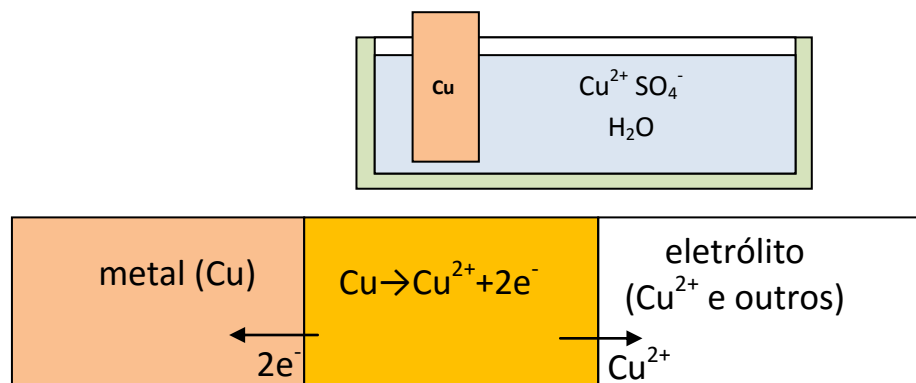


Figura 1.3 – Anodo com a pilha desconectada

No momento em que mergulhássemos a placa de cobre no eletrólito, este não conteria íons de cobre e estaria neutro, e a placa de cobre também estaria eletricamente neutra. A reação se iniciaria e imediatamente o metal passaria a ter uma carga negativa e o eletrólito uma carga positiva (Figura 1.4):

¹ Reparem que a Figura 1.3 não é igual à Figura 1.2. Na Figura 1.3, não há fluxo de elétrons para fora do metal.

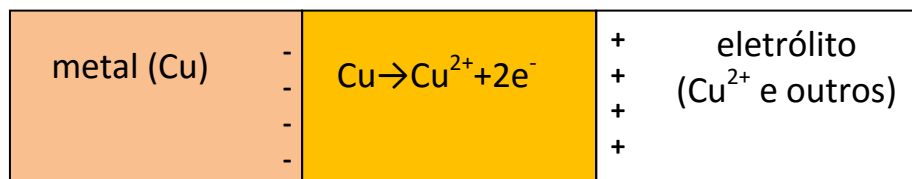
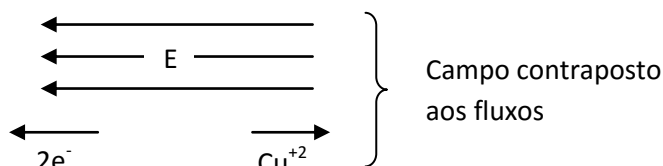


Figura 1.4 – Formação das cargas no metal e no eletrólito



Estas cargas formariam um campo E que se iria se contrapor tanto ao fluxo de elétrons para o metal como ao fluxo de íons para a solução. Este campo cresceria até um valor de equilíbrio, $E_{\text{equilíbrio}}$, no qual a reação deixaria de ocorrer, ou seja, o eletrodo entraria em equilíbrio. Se considerarmos que o equilíbrio corresponde ao estado em que uma reação direta ocorre na mesma velocidade que a sua reação inversa, a progressão até o equilíbrio seria dada por:

grau de avanço		campo (em módulo)
início (imersão)	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	zero
antes do equilíbrio	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$E < E_{\text{equilíbrio}}$
equilíbrio	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$E = E_{\text{equilíbrio}}$

Como já mencionado, este campo corresponde a um potencial elétrico E. No equilíbrio, este potencial é denominado potencial de equilíbrio ($E_{\text{equilíbrio}}$ ou E_{eq}).

Comentários

O equilíbrio eletroquímico é um equilíbrio heterogêneo

Em nosso exemplo, o equilíbrio eletroquímico se estabelecia na interface entre um metal e uma solução eletrolítica. Assim, por não se estender ao longo de um volume, este equilíbrio é heterogêneo. (Um equilíbrio entre gases, por exemplo, seria um equilíbrio homogêneo.)

Uma das fases deve aceitar e conduzir elétrons livres, e a outra deve aceitar e conduzir íons

Em nosso exemplo, a fase que aceita e conduz elétrons livres era um metal (cobre). No caso, ele participava do equilíbrio, mas isto não é necessário. Basta que ele aceite e conduza elétrons livres. Assim, frequentemente utilizamos catodos ou anodos considerados inertes (em um dado meio e e um dado potencial), como por exemplo a platina, o chumbo, ou a grafita. (Você se lembra por quê os metais conduzem elétrons livres? E a grafita?)

A outra fase, por sua vez, deve aceitar íons. Solventes polares, como a água, são um exemplo típico. Outro exemplo são os sais fundidos. (Você se lembra por quê a água é um solvente eletrolítico?)

1.1 O VALOR DO POTENCIAL DE EQUILÍBRIO

O potencial de equilíbrio, como o próprio nome diz, corresponde a uma situação de equilíbrio. É usual associarmos mentalmente equilíbrio a $\Delta G = 0$ (para p e T constantes), onde G é a energia de Gibbs. Entretanto, isto só é válido quando não ocorre trabalho elétrico ou outros tipos de trabalho não-volumétricos. Em um equilíbrio eletroquímico, se só tivermos trabalho elétrico e volumétrico, a Primeira Lei da Termodinâmica será dada por:

$$\Delta U = q + w_{\text{volumétrico}} + w_{\text{elétrico}} \quad [1.1]$$

Para p constante: $w_{\text{volumétrico}} = -p \Delta V$ [1.2]

Para μ_e constante: $w_{\text{elétrico}} = \mu_e \Delta e$ [1.3]

onde U é a energia interna, μ_e é o campo elétrico (propriedade intensiva) e Δe é a variação da carga elétrica (propriedade extensiva).

Em nosso caso, o campo elétrico, no equilíbrio, é dado por $\mu_e = E_{\text{eq}}$ [1.4]

Para um equilíbrio $\text{Me}^{+z} + z e^- = \text{Me}$, tem-se, para um mol:

$$\Delta e = \text{carga no produto} - \text{carga no reagente} = 0 - z F \quad [1.5]$$

onde F é a constante de Faraday: $F = 36900 \text{ C/mol}$

Assim, de [1.1], [1.2], [1.3], [1.4] e [1.5] $\Delta U = q - p \Delta V - z F E_{\text{eq}}$ [1.6]

Mas $\Delta S = q_{\text{reversível}} / T$. Assim, no equilíbrio: $q = T \Delta S$ [1.7]

Substituindo [1.7] em [1.6]: $\Delta U = T \Delta S - p \Delta V - z F E_{\text{eq}}$

ou $\Delta U + p \Delta V - T \Delta S = -z F E_{\text{eq}}$ [1.8]

Mas, para p constante: $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ [1.9]

e para T constante: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ [1.10]

Assim, de [1.7], [1.8] e [1.9], no equilíbrio, e para p e T constantes: $\Delta G = -z F E_{\text{eq}}$

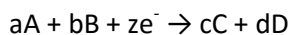
ou $E_{\text{eq}} = -\Delta G / z F$ [1.11]

Assim, como a energia G é uma propriedade termodinâmica que pode ser obtida por meio de medidas calorimétricas (C_p e C_v), o potencial de equilíbrio E_{eq} pode ser obtido a partir destas medidas.

Lembrem-se: estamos no equilíbrio, mas **ΔG não é igual a zero**, uma vez que o equilíbrio eletroquímico envolve trabalho não-volumétrico.

Atividades e Estado-Padrão

A energia G de um dado sistema não é um valor absoluto, e é definido a partir de um estado adotado como padrão, que corresponde a $T = 298 \text{ K}$ e atividades químicas unitárias de todos os componentes envolvidos. O estado-padrão é expresso com o índice “ o ”. Assim, a variação de energia de Gibbs de uma dada reação eletroquímica



é dada por

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) \quad [1.12]$$

De [1.11] e [1.12], obtém-se

$$E_{eq} = E_{eq}^{\circ} - (RT/zF) \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) \quad (\text{equação de Nernst}) \quad [1.13]$$

$$\text{onde } E_{eq}^{\circ} = - \Delta G^{\circ} / z F$$

Os valores de E_{eq}° são tabelados para inúmeros equilíbrios eletroquímicos. Exemplos são dados na Tabela 1.1.

Assim, o valor de $E_{equilíbrio}$ para uma dada reação (por exemplo, $Co^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co$) depende de quatro variáveis:

- atividade dos íons Co^{2+} na solução ($a_{Co^{2+}}$)
- atividade do Co metálico (a_{Co})
- temperatura
- $E_{equilíbrio}^{\circ}$ da reação em questão (Tabela 1)

$$E_{equilíbrio} = E_{equilíbrio}^{\circ} - (RT/zF) \ln (a_{Co}^1 / a_{Co^{2+}}^1) \quad (\text{equação de Nernst})$$

onde “z” é o número de elétrons envolvidos na reação (no caso, $z = 2$), “F” é a constante de Faraday ($F = 96500$ C/mol) e “ $E_{equilíbrio}^{\circ}$ ” é o potencial de equilíbrio padrão para esta reação, que, como já vimos, é um valor tabelado (Tabela 1.1).

Para soluções razoavelmente diluídas, a atividade dos íons pode ser considerada aproximadamente igual à sua concentração. Para metais puros, a atividade pode ser considerada igual a 1.

$$\text{Assim:} \quad E_{equilíbrio} = E_{equilíbrio}^{\circ} - (RT/2F) \ln (1/C_{Co^{2+}})$$

Genericamente, utilizaremos neste texto as seguintes **escalas de atividade**:

Metais e líquidos: atividade raoultiana, igual a 1 para pureza total

Gases: pressão parcial, igual a 1 para 1 atm

Solutos: atividade henryana, igual a 1 para concentração 1 mol/litro

Tabela 1.1 - Potenciais de Eletrodo Padrão (E°) na escala do eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH) *

MEIA REAÇÃO	$E^{\circ}(V)$	MEIA REAÇÃO	$E^{\circ}(V)$
$Li^{+} + e^{-} = Li$	-3,045	$HgCl_2 + 2e^{-} = 2Hg + Cl^{-}$	0,268
$Ca^{++} + 2e^{-} = Ca$	-2,866	$Cu^{++} + 2e^{-} = Cu$	0,337
$Na^{+} + e^{-} = Na$	-2,714	$Fe(CN)^{-3}_6 + e^{-} = Fe(CN)^{-4}_6$	0,36
$La^{+3} + 3e^{-} = La$	-2,52	$Cu^{+} + e^{-} = Cu$	0,521
$Mg^{++} + 2e^{-} = Mg$	-2,36	$I_2(s) + 2e^{-} = 2I^{-}$	0,535
$AlF^{-3}_6 + 3e^{-} = Al + 6F^{-}$	-2,07	$I^{-}_3 + 2e^{-} + 3I^{-} =$	0,536
$Al^{+3} + 3e^{-} = Al$	-1,66	$PtCl^{-}_4 + 2e^{-} = Pt + 4Cl^{-}$	0,73
$SiF^{-}_6 + 4e^{-} = Si + 6F^{-}$	-1,24	$Fe^{+3} + e^{-} = Fe^{++}$	0,77
$V^{++} + 2e^{-} = V$	-1,19	$Hg^{++}_2 + 2e^{-} = 2Hg$	0,788
$Mn^{++} + 2e^{-} = Mn$	-1,18	$Ag^{+} + e^{-} = Ag$	0,799
$Zn^{++} + 2e^{-} = Zn$	-0,763	$2Hg^{++} + 2e^{-} = Hg^{++}_2$	0,920
$Cr^{+3} + 3e^{-} = Cr$	-0,744	$Br_2 + 2e^{-} = 2Br^{-}$	1,087
$Fe^{++} + 2e^{-} = Fe$	-0,44	$IO^{-}_3 + 6H^{+} + 5e^{-} = 1/2I_2 + 3H_2O$	1,19
$Cr^{+3} + e^{-} = Cr^{++}$	-0,41	$O_2 + 2H^{+} + 4e^{-} = 2H_2O(l)$	1,23
$PbSO_4 + 2e^{-} = Pb + SO^{-}_4$	-0,359	$Cr_2O_7^{-} + 14H^{+} + 6e^{-} = 2Cr^{+3} + 7H_2O$	1,33
$Co^{++} + 2e^{-} = Co$	-0,277	$Cl_2 + 2e^{-} = 2Cl^{-}$	1,36
$Ni^{++} + 2e^{-} = Ni$	-0,250	$PbO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} = Pb^{++} + 2H_2O$	1,45
$Pb^{++} + 2e^{-} = Pb$	-0,126	$Au^{+3} + 3e^{-} = Au$	1,50
$D^{+} + e^{-} + 1/2D_2$	-0,0034	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} = Mn^{++} + 4H_2O$	1,51
$H^{+} + 1e^{-} = 1/2H_2$	0	$O_3 + 2H^{+} + 2e^{-} = O_2 + H_2O$	2,07
$Cu^{++} + e^{-} = Cu^{+}$	0,153	$F_2 + 2e^{-} = 2F^{-}$	2,87

* Observação: Na escala do eletrodo-padrão de hidrogênio, tudo se passa como se os potenciais tivessem sido medidos com um eletrodo deste tipo. Assim, o equilíbrio $H^{+} + 1e^{-} = 1/2H_2$ fica, por definição, com potencial zero. Na vida real, contudo, freqüentemente medimos os potenciais com outros eletrodos de referência. Para converter as escalas, basta saber o potencial daquele eletrodo na escala EPH. No presente texto, indicamos todos os potenciais na escala EPH, a menos que se mencione o contrário.

Na [Figura 1.5](#), apresentamos os valores de $E_{\text{equilíbrio}}$ para o níquel e para o cobalto em função da concentração de seus íons. Se ambos tiverem a mesma atividade (ou seja, aproximadamente a mesma concentração), o níquel é mais nobre que o cobalto em toda a faixa de concentrações considerada. Entretanto, se a concentração dos íons de cobalto for muito alta e a concentração dos íons de níquel for muito baixa, a situação pode se inverter. Na figura, indicamos as concentrações dos dois íons para um dado potencial (-0,28V). Assim, se $C_{\text{Ni}^{2+}} < 0,1$ e $C_{\text{Co}^{2+}} > 0,8$, o cobalto se torna mais nobre que o níquel.

Ou seja, não devemos tomar a Tabela de Potenciais Padrão como um critério absoluto para a comparação das nobrezas, e sim aplicar sempre a equação de Nernst.²

Comentário

O destaque acima é importante do ponto de vista **conceitual**. Mas é claro que a Tabela de Potenciais Padrão é importante por si mesma e pode ser consultada como uma informação inicial sobre nobrezas. Isto fica nítido quando fizermos cálculos numéricos utilizando a equação de Nernst. Veremos que o efeito das concentrações sobre os potenciais será muito pequeno se simplesmente duplicarmos ou triplicarmos as atividades, uma vez que a equação envolve logaritmos, e o valor de RT é pequeno em comparação às diferenças entre os potenciais-padrão de diferentes equilíbrios.

Exemplo A: pilha em equilíbrio

O potencial E se estabelece entre a solução e o metal. No catodo, ocorre a mesma situação. Assim, se ambos estiverem no equilíbrio (ou seja, se a pilha não estiver em uso, como na [Figura A](#)), temos que a diferença de potencial (ddp) entre os dois pólos da pilha será dada pela diferença entre os dois potenciais de equilíbrio. No equilíbrio, a ddp é denominada “força eletromotriz” (fem):

$$fem = E_{\text{equilíbrio catodo}} - E_{\text{equilíbrio anodo}}$$

Podemos calcular este valor para a pilha cobre/prata a 298 K, supondo, por exemplo, que a concentração de íons de cobre é 10^{-3} e a de íons de prata é de 10^{-1} :

	equilíbrio	$E^{\circ}_{\text{equilíbrio}}$ (tabelado)	z	a_{ion}	$E_{\text{equilíbrio}}$
catodo	$\text{Ag}^{+} + e^{-} = \text{Ag}$	0,799 V	1	0,1	0,740 V
anodo	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$	0,337 V	2	0,001	0,248 V

$$fem = (0,740) - 0,248 = +0,496 \text{ V}$$

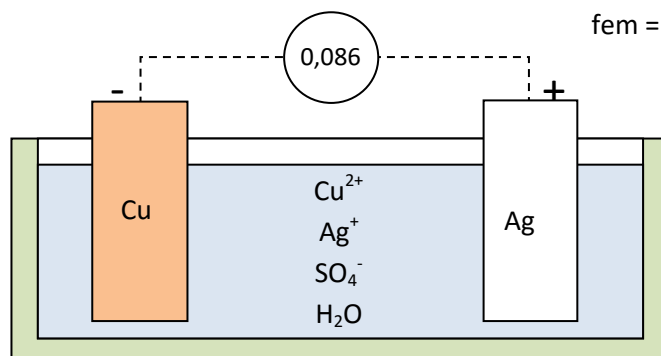


Figura A.1 - Pilha em equilíbrio

Se o cálculo da fem levasse a um resultado negativo, a pilha funcionaria ao contrário: a prata seria o anodo e se oxidaria, e o cobre se reduziria. Em outras palavras, o componente menos nobre será consumida no anodo, e o mais nobre se formará no catodo.

² Mesmo tomando-se este cuidado, devemos lembrar que estamos até agora discutindo equilíbrios. Na estimativa e interpretação de fenômenos reais, devemos levar em conta também as questões cinéticas. O alumínio, por exemplo, tem potenciais de equilíbrio muito negativos, mas não sofre corrosão intensa porque é protegido naturalmente por uma camada passivadora.

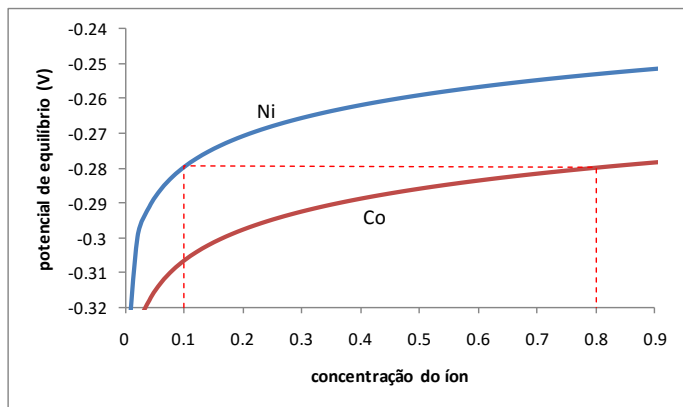
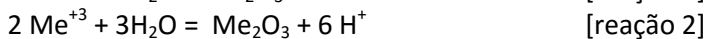
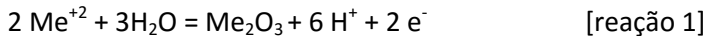


Figura 1.5 – Potencial de equilíbrio em função da concentração dos íons (equação de Nernst)

1.2 DIAGRAMAS DE POURBAIX

Um óxido Me_2O_3 (de um metal Me genérico), pode estar envolvido, por exemplo, nos seguintes equilíbrios:



Para a reação 1, a equação de Nernst, se atribuirmos atividades unitárias para Me_2O_3 e H_2O , é dada por:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E_{\text{equilíbrio}}^{\circ} - (RT/2F) \ln ((a_{\text{Me}^{+2}})^2 / (a_{\text{H}^+})^6)$$

Para $a_{\text{Me}^{+2}} = 10^{-6}$, teríamos:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E_{\text{equilíbrio}}^{\circ} - (RT/2F) \ln (10^{-6})^2 + (RT/2F) \ln (a_{\text{H}^+})^6$$

O valor de $E_{\text{equilíbrio}}^{\circ}$ em uma dada temperatura pode ser obtido a partir de tabelas termodinâmicas, por meio de ΔG° . Assim:

$$E_{\text{equilíbrio}} = a - b \text{pH}_{\text{equilíbrio}} \quad \text{onde } b = (RT/2F) * 2,30 * 6$$

Na reação 2, a constante de equilíbrio, se atribuirmos atividades unitárias para Me_2O_3 e H_2O , é dada por

$$K = (a_{\text{H}^+})^6 / (a_{\text{Me}^{+3}})^2$$

A partir do valor de ΔG° desta reação, obtemos o valor de K na temperatura desejada.

Para $a_{\text{Me}^{+3}} = 10^{-6}$, teríamos:

$$2 \log(10^{-6}) = K - 3 \text{pH}_{\text{equilíbrio}} \quad \text{ou} \quad \text{pH}_{\text{equilíbrio 2}} = 3 (K - 2 \log(10^{-6})) = \text{constante}$$

Para as reações 3 e 4, o equilíbrio independe de pH. Para $a_{\text{Me}^{+2}} = a_{\text{Me}^{+3}} = 10^{-6}$, teríamos

$$E_{\text{equilíbrio 3}} = E_{\text{equilíbrio 3}}^{\circ} \quad \text{e} \quad E_{\text{equilíbrio 4}} = E_{\text{equilíbrio 4}}^{\circ}$$

Na Figura 1.6, traçamos retas correspondentes a estes equilíbrios. Se, por exemplo, o potencial for menor que $E_{\text{equilíbrio 4}}^{\circ}$, o equilíbrio 4 estará deslocado para a direita e a forma metálica será estável em qualquer pH.

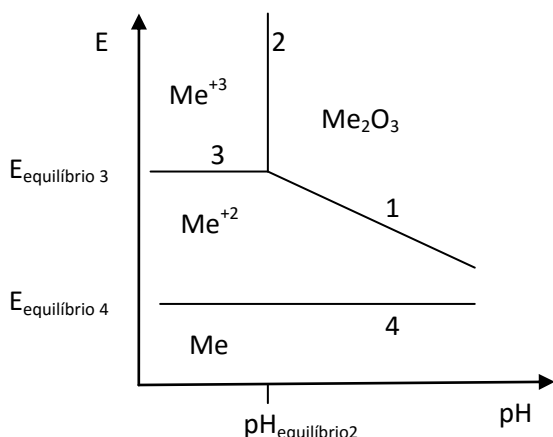


Figura 1.6 – Exemplo de parte de um diagrama de Pourbaix para um metal genérico Me

Se o potencial estiver entre $E_{\text{equilíbrio 4}}$ e $E_{\text{equilíbrio 3}}$, as formas estáveis poderão ser Me^{+2} ou Me_2O_3 , dependendo do pH e do E. Se o ponto estiver à esquerda da reta 1, a reação 1 estará deslocada para a esquerda e o óxido será instável. Assim, o metal não será estável nem passivado e poderá ocorrer corrosão. Se o ponto estiver à direita da reta 1, o óxido será estável e o metal poderá ser por ele passivado.

Acima de $E_{\text{equilíbrio 3}}$, o mesmo raciocínio se aplica: em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{equilíbrio 2}}$, a corrosão poderá ocorrer, e em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{equilíbrio 2}}$, o óxido será estável e o metal poderá ser por ele passivado.

Estes diagramas são denominados “Diagramas de Pourbaix” e permitem que se estabeleçam as condições de instabilidade, estabilidade e passivação para diferentes metais em diferentes meios.

Superposição dos equilíbrios da água

Um dos principais meios em que os metais sofrem corrosão é a água, presente não apenas quando o metal está efetivamente imerso mas também quando ele está exposto ao ar úmido ou a um solo úmido. Assim, é importante conhecer os equilíbrios que envolvem a água. A [Figura 1.7](#) apresenta, superpostos, dois dos possíveis diagramas de Pourbaix envolvendo a água. Um deles, em linhas tracejadas, considera sete equilíbrios envolvendo os compostos solúveis H_2O_2 , HO_2^- , H^+ , OH^- , e H^- . O outro, em linhas cheias, considera os equilíbrios envolvendo H_2O , H^+ , OH^- , H_2 e O_2 . Estes equilíbrios, e as respectivas equações de Nernst (na escala padrão de hidrogênio), são:



Nos estudos de corrosão de metais em meios aquosos, iremos nos preocupar essencialmente com os equilíbrios “a” e “b”, ou seja, com a região de estabilidade da água (região entre as retas), a região em que se forma O_2 (acima de “b”) e a região em que forma H_2 (abaixo de “a”). Assim, é usual superpor estas linhas ao diagrama que envolve os equilíbrios de um metal (como o da [Figura 6.6](#)). Um exemplo simples é mostrado na [Figura 1.8](#).

Efeito das atividades e da temperatura

Como já vimos, as atividades dos íons e a temperatura afetam os equilíbrios eletroquímicos. Usualmente os diagramas de Pourbaix referem-se a uma única temperatura, mas incluem linhas referentes a diferentes atividades dos íons. Para o cobre, um exemplo é mostrado na [Figura 1.9](#), a 25°C . Em temperaturas mais altas, os domínios Cu^{2+} e Cu_2O ficam menores, e os domínios CuO e Cu se ampliam (para outros metais, os efeitos podem ser diferentes).

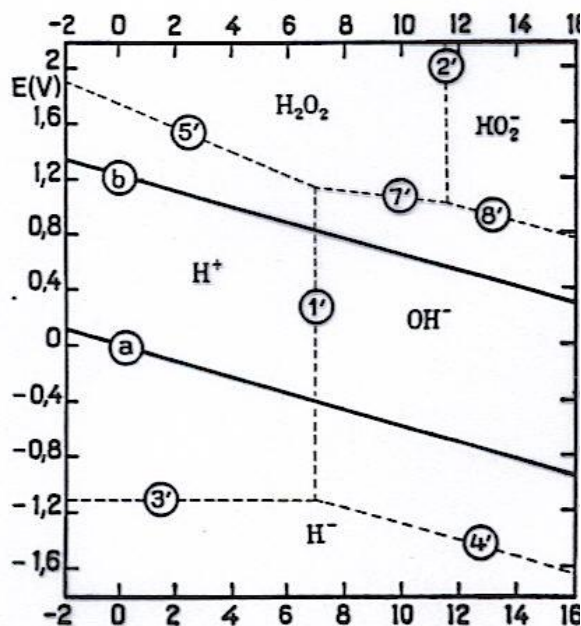


Figura 1.7 – Domínios de predominância relativa de H_2O_2 , HO_2^- , H^+ , OH^- , e H^- (linhas tracejadas) e equilíbrios envolvendo H_2O , H^+ , OH^- , H_2 e O_2 (linhas cheias).

Fonte original: POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston : NACE, 2. ed., 1974.

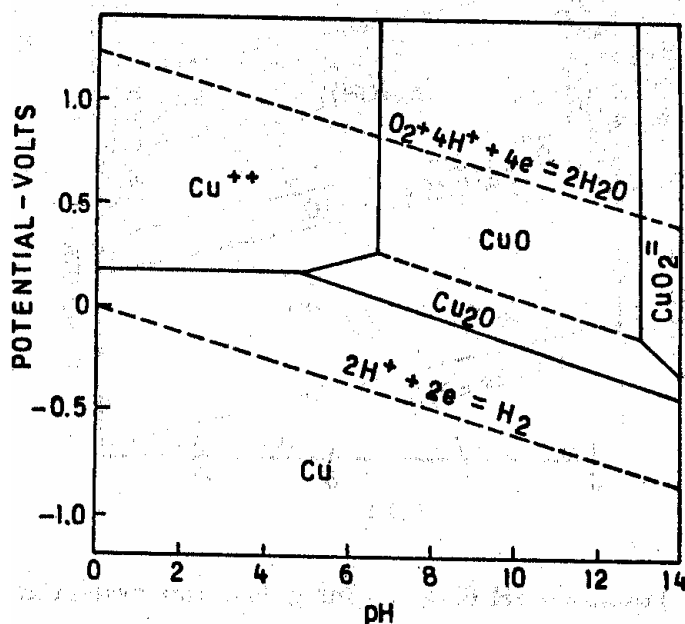


Figura 1.8 – Domínios de predominância relativa de cobre metálico, óxidos e íons, superpostos aos domínios referentes a H_2O , H^+ , OH^- , H_2 e O_2 (linhas tracejadas). As atividades dos íons foram supostas iguais a 10^{-4} .

Fonte secundária: <http://www.gic-edu.com/4077/Distance--Hydrometallurgy-and-Electrometallurgy-10-Met-B2#.VtG4G30rIsY>

Diferentes escolhas ao se traçar um Diagrama de Pourbaix

Assim como no caso dos equilíbrios envolvendo a água (Figura 1.7), diferentes escolhas podem ser feitas ao se traçar um diagrama de Pourbaix. Um exemplo pode ser dado com respeito a óxidos e hidróxidos de ferro. A [Figura 1.10](#) apresenta um diagrama com os chamados “produtos sólidos úmidos” de corrosão do ferro (hidróxidos), enquanto a [Figura 1.11](#) apresenta um diagrama com os chamados “produtos sólidos secos”. Em ambos os casos, nos domínios envolvendo espécies iônicas, o ferro deverá sofrer corrosão. Nos domínios apresentando produtos sólidos de corrosão, o metal poderá eventualmente ser passivado, caso estes produtos permaneçam aderidos ao metal, formando uma camada protetora.

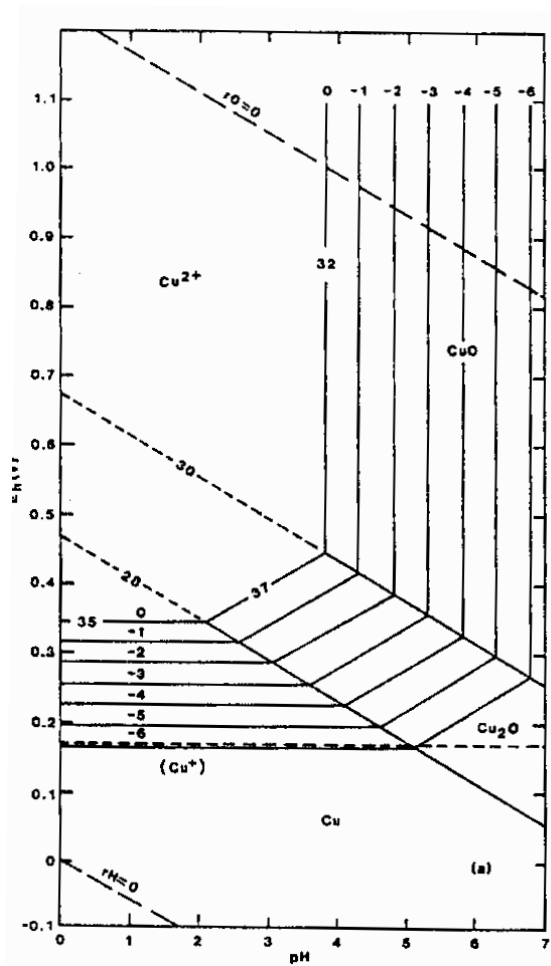
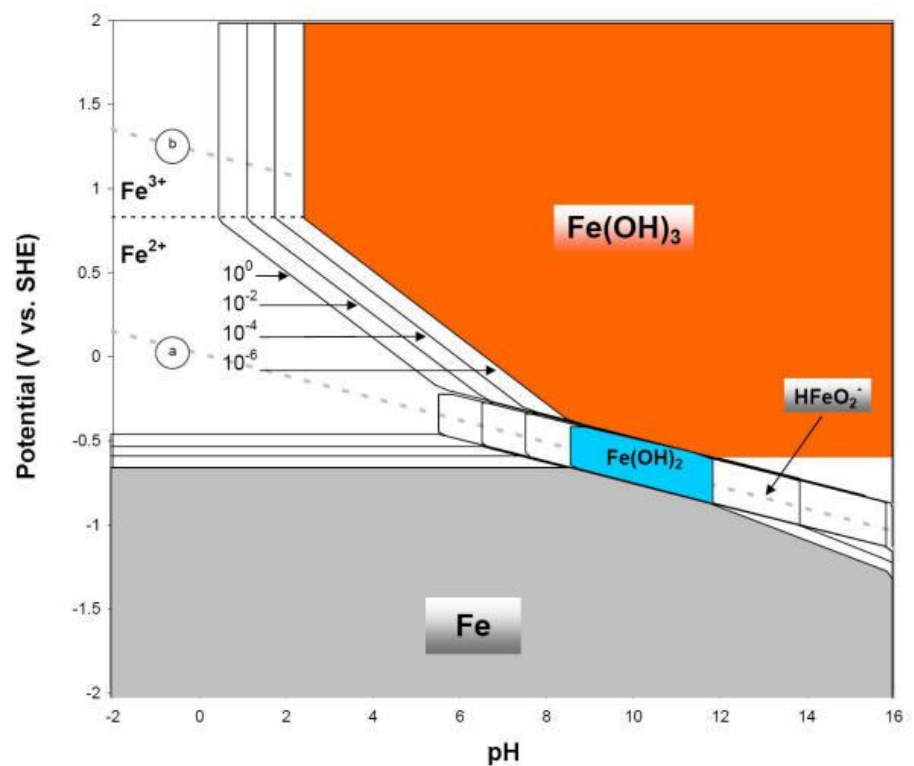


Figura 1.9 – Detalhe de diagrama semelhante ao da Figura 6.7, incluindo linhas para diferentes atividades dos íons: 1, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} . Temperatura: 25°C.

Fonte secundária: <http://www.gic-edu.com/4077/Distance--Hydrometallurgy-and-Electrometallurgy-10-Met-B2#.VtG4G30rlsY>

Figura 1.10 – Diagrama de Pourbaix para ferro, com três espécies solúveis e dois produtos de corrosão úmidos, a 25°C (fonte: <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-iron.htm>)



Além dos domínios de possível passivação, estes diagramas mostram o domínio do ferro metálico em termos de pH e potencial. Neste domínio, um aço estará certamente protegido. Assim, fica claro porque o potencial tipicamente empregado nos sistemas de proteção catódica de tubulações enterradas é inferior a $-0,53 \text{ V}_{\text{EPH}}^3$

Uso de Diagramas de Pourbaix em eletrometalurgia, hidrometalurgia e engenharia ambiental

Embora os Diagramas de Pourbaix tenham sido originalmente propostos para estudos de corrosão, posteriormente eles passaram a ser aplicados em outras áreas. A Figura 1.11 pode exemplificar esta questão. Os compostos apresentados como produtos sólidos de corrosão (Fe_2O_3 e Fe_3O_4) podem ser encarados como os minérios magnetita e hematita, respectivamente. Assim, o diagrama indicaria que estes óxidos não poderiam ser reduzidos a ferro metálico pela água, pois o domínio do ferro metálico está abaixo da faixa de estabilidade da mesma.

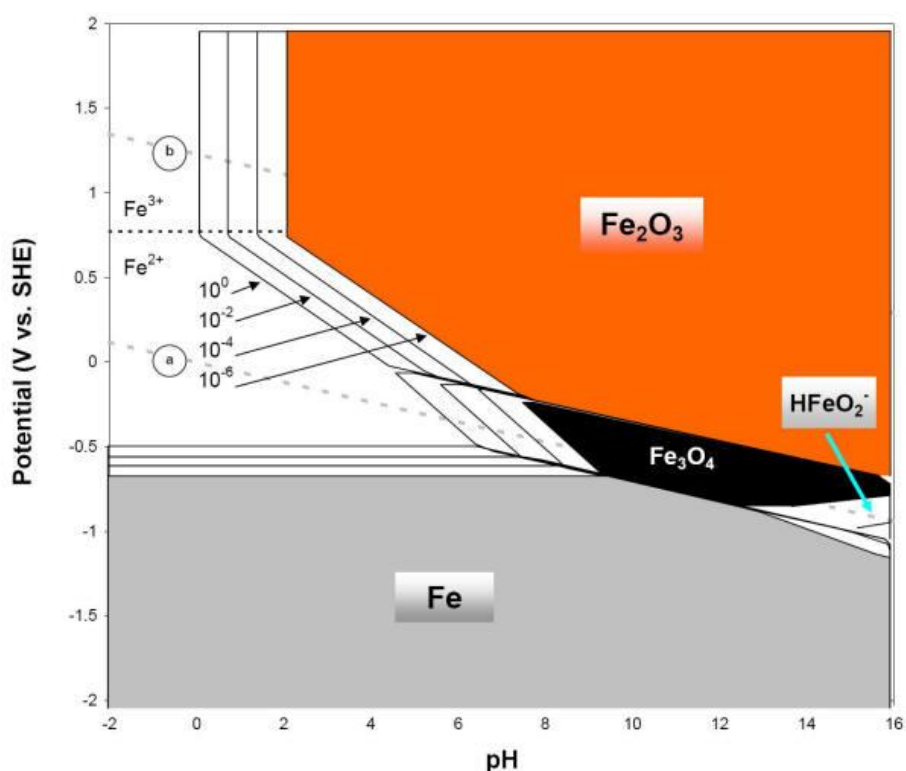


Figura 1.11 – Diagrama de Pourbaix para ferro, com três espécies solúveis e dois produtos de corrosão secos, a 25°C (fonte: <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-iron.htm>)

Da mesma maneira, estes diagramas podem indicar as faixas de potenciais que devem ser aplicados para obtenção de produtos metálicos por eletrólise, o que pode ser aplicado em eletrometalurgia extrativa, refino eletrolítico, e eletrodeposição de camadas, por exemplo. É interessante notar que várias das aplicações dos Diagramas de Pourbaix não envolvem eletrodos reais, ou seja, não envolvem um condutor de elétrons (macroscópico) em contacto com um condutor de íons, em um equilíbrio heterogêneo. Pelo contrário, eles podem envolver diversos equilíbrios homogêneos. Neste caso, o potencial deve ser visto não como um real potencial elétrico, mas sim como uma ferramenta de comparação da estabilidade relativa de diferentes

³ Devido à formação dos íons HFeO_2^- em meios básicos, os diagramas nos indicam que, nestes valores de pH, o potencial aplicado deverá ser menor.

espécies. Se relembrarmos a definição de potencial ($E_{eq} = - \Delta G / z F$, equação 11), poderíamos optar por representar estes diagramas como ΔG em função do pH, para diferentes atividades das espécies envolvidas.

Estas considerações valem, por exemplo, para equilíbrios hidrometalúrgicos e, com maior razão ainda, para os equilíbrios entre espécies iônicas em lagos, rios, oceanos, solos úmidos, etc, onde a presença de um material no estado metálico pode não ser sequer considerada. Nestes últimos exemplo, é muito usual a utilização dos diagramas E_h em função do pH, onde E_h é o chamado “potencial redox”. Nestes sistemas homogêneos, a efetiva existência de uma diferença de potencial elétrico macroscópico só se observa no momento de uma eventual medição do potencial redox, quando se introduz um eletrodo de trabalho inerte, usualmente de platina, e se determina seu potencial (definido por equilíbrios do tipo íon-íon) em relação a um eletrodo de referência. Estas questões serão discutidas na Seção 8.

2. ELETRODOS FORA DO EQUILÍBRIO: POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE

Se, por exemplo, fecharmos o circuito da pilha – voltando à situação da Figura 1.1 –, os potenciais do anodo e do catodo não irão se manter no valor de equilíbrio, pois a reação eletroquímica é mais lenta que o fluxo de elétrons. Para uma pequena densidade de corrente, no catodo, a carga de elétrons diante da dupla camada será um pouco menor que a do equilíbrio. No anodo, ocorrerá o contrário. Assim, o potencial do catodo ficará um pouco menor que o de equilíbrio, e o do anodo ficará um pouco maior. Este efeito se chama polarização. Quanto maior a densidade de corrente, maior a polarização. Para uma dada corrente (por exemplo I_1), teremos um dado valor de polarização catódica ($\eta_{catódica}$) e um dado valor de polarização anódica ($\eta_{anódica}$), resultando uma diferença de potencial (ddp) menor que a *fem*, como mostrado na Figura 2.1⁴.

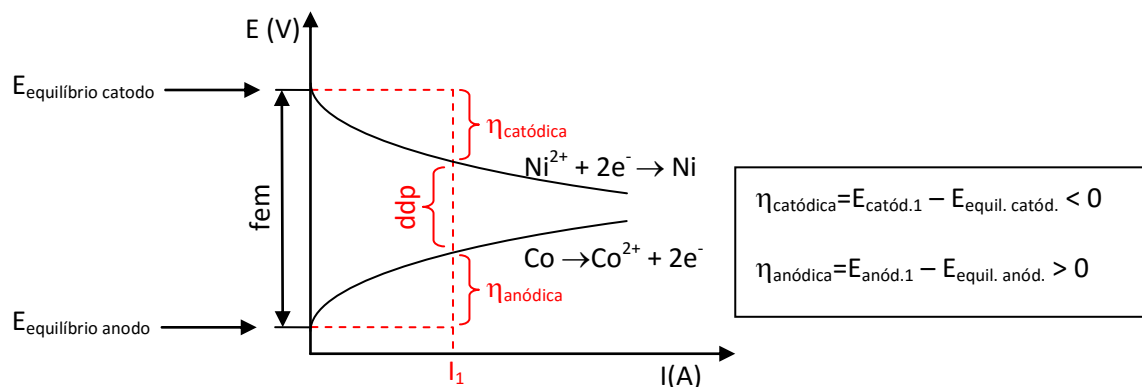


Figura 2.1 – Polarizações em uma pilha

2.1 COMO VARIA QUALITATIVAMENTE A SOBRETENSÃO η COM A DENSIDADE DE CORRENTE

A posição em que representamos os eixos de corrente e potencial na Figura 7 induziria a entender que consideramos a corrente como uma causa da variação de potencial. Este é um raciocínio possível, desde que partamos da reação eletroquímica como causa de tudo (foi o que fizemos).

Um outro raciocínio possível seguiria pelo caminho oposto: ao fecharmos o circuito da pilha, o anodo tenta impor seu potencial ao catodo, e o catodo tenta impor seu potencial ao anodo⁵. Assim, cada um deles estaria submetido a um potencial diferente do potencial de equilíbrio, resultando uma dada densidade de corrente.

⁴ Nas figuras em que tivermos a representação das duas reações de uma pilha, usaremos corrente (A) na abscissa, e não densidades de corrente (A/cm^2), pois, se as áreas dos eletrodos forem diferentes, cada um deles irá operar em uma diferente densidade de corrente.

⁵ Fica simples pensar sobre este efeito no caso de imaginarmos um curto-circuito entre os pólos da pilha. Neste caso, os dois potenciais ficariam iguais, em algum valor intermediário entre os valores de equilíbrio de um e do outro. No anodo teríamos um potencial acima do de equilíbrio, e no catodo ocorreria o oposto.

Sob este enfoque, estaríamos em uma típica questão de cinética: qual a velocidade de um dado processo como resposta a uma diferença de potencial⁶? Em nosso caso, a densidade de corrente representaria a velocidade, e a sobretensão representaria o potencial.

A velocidade de um processo depende de seus mecanismos. Para o processo catódico $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$, por exemplo, temos, simplificadamente, os seguintes fenômenos encadeados:

- transporte dos íons Ni^{2+} na solução até a interface do eletrodo
- transporte dos elétrons no metal até a interface
- incorporação dos elétrons aos íons (reação propriamente dita)
- incorporação do Ni^0 formado ao reticulado cristalino do Ni

Para o processo anódico $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$, temos os seguintes fenômenos encadeados:

- desvinculação de átomos de Co do reticulado cristalino do Co
- desvinculação dos elétrons destes átomos Co^0 (reação propriamente dita)
- solvatação dos íons Co^{2+} na solução
- transporte dos íons Co^{2+} na solução para longe da interface
- transporte dos elétrons no metal para longe da interface

Para fenômenos encadeados, a velocidade do processo será determinada pela etapa mais lenta, a denominada “etapa de controle”.

Vamos considerar um caso no qual, até uma densidade de corrente⁷ i_{limite} , a etapa de controle é a reação eletroquímica propriamente dita (a chamada “polarização de cristalização”). Ao se alcançar a densidade de corrente limite, a etapa de transporte de íons passa a controlar a reação. O gráfico para esta situação em uma reação anódica, por exemplo, seria o seguinte (Figura 2.2):

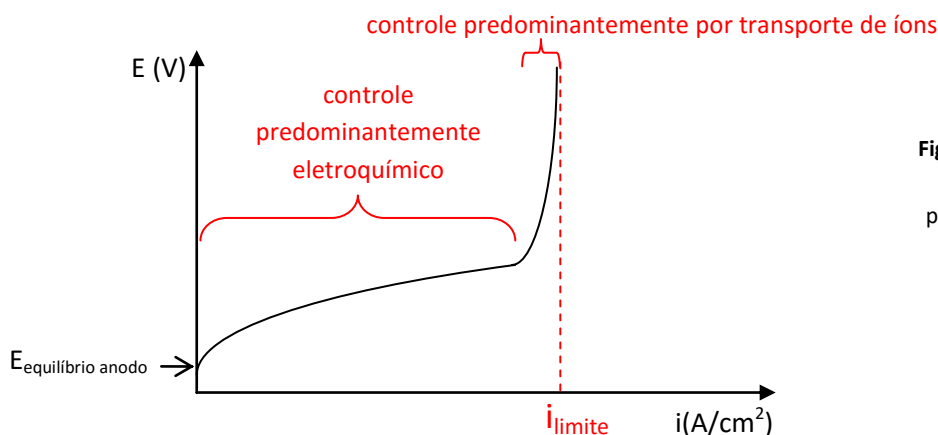


Figura 2.2 – Dois tipos de polarização em uma reação anódica

Como vemos, quando o controle do processo depende do transporte de íons na solução, o aumento do potencial deixa de provocar um aumento da densidade de corrente. A densidade de corrente limite, por sua vez, é afetada apenas por variáveis de transporte, como temperatura, agitação da solução, etc.

Para densidades de corrente menores, o processo é controlado principalmente pela etapa de cristalização, e a relação entre sobretensão e densidade de corrente obedece a leis cinéticas baseadas em barreiras de ativação. O modelo parte do princípio de que, mesmo em um dado equilíbrio, na realidade as reações ocorrem, mas a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa, e a velocidade líquida resultante é zero.

Denominaremos a reação direta de reação anódica, e a inversa de reação catódica:⁸

No caso do equilíbrio $\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$, teríamos:

⁶ Como “potencial”, nesta frase, estamos nos referindo a qualquer tipo de potencial, e não especificamente a potencial elétrico.

⁷ A partir deste ponto, utilizaremos frequentemente a densidade de corrente (expressa em A/cm²) como variável, em lugar da corrente (A), uma vez que a cinética da maioria dos fenômenos eletroquímicos é regida por esta grandeza específica.

⁸ Não confundir com o modelo da pilha, que tinha duas reações diferentes.

reação anódica: $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$

reação catódica: $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$

A velocidade global da reação seria dada por $i_{\text{total}} = i_{\text{anódica}} - |i_{\text{catódica}}|$. (A corrente catódica por convenção é negativa.)

Para cada uma das reações, se não considerarmos o efeito do transporte, a velocidade seria uma função simples da sobretensão:

$$\log i_a = \log i_0 + \eta_a / b_a \quad \log i_c = \log i_0 + \eta_c / b_c \quad [2.1]$$

onde os índices “a” e “c” correspondem, respectivamente, a “anódico” e “catódico”, i_0 é a chamada “densidade de corrente de troca” (obtida experimentalmente⁹), e b_a e b_c são constantes obtidas também experimentalmente.

Genericamente, teríamos, então:
$$i_{\text{total}} = 10^{(\log i_0 + \eta_a / b_a)} - 10^{(\log i_0 + \eta_c / b_c)}$$

Quando a densidade de corrente total tem um valor razoavelmente grande, uma das densidades de corrente parciais é muito maior que a outra. Assim, pode-se ignorar a menor delas:

- se predominar a reação anódica: $\log i_{\text{total anódica}} = \log i_0 + \eta_a / b_a$

$$\text{ou } \eta_a = b_a \log (i_{\text{total anódica}} / i_0) \quad (\text{equação de Tafel anódica}) \quad [2.2]$$

- se predominar a reação catódica: $\log i_{\text{total catódica}} = \log i_0 + \eta_c / b_c$

$$\text{ou } \eta_c = b_c \log (i_{\text{total catódica}} / i_0) \quad (\text{equação de Tafel catódica}) \quad [2.3]$$

Em resumo, os valores de i_0 , b_a e b_c indicam se a reação será muito polarizada ou pouco polarizada.¹⁰ Valores baixos de i_0 e altos de b_a correspondem a reações anódicas muito polarizadas, e vice-versa. Da mesma forma, valores baixos de i_0 e altos de b_c (em módulo¹¹) correspondem a reações catódicas muito polarizadas, e vice-versa.

Na Seção 2.3, apresentamos alguns valores das constantes de Tafel para a reação catódica de desprendimento de hidrogênio sobre diferentes metais. No Exemplo B (página 27), igualmente, voltaremos a discutir a importância de i_0 , b_a e b_c .

2.2 EQUAÇÃO CINÉTICA MAIS GERAL

A equação de Tafel, utilizada acima, é uma das simplificações possíveis de uma equação mais geral, a Equação Geral de Butler-Volmer, e é aproximadamente válida em uma faixa intermediária de densidades de corrente. Vamos agora examinar a equação mais geral e as diversas possibilidades de simplificação.

Seja um equilíbrio entre duas espécies (por exemplo, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, onde $z=1$, evidentemente). Chamemos as espécies de A e B, respectivamente (por exemplo, $\text{Fe}^{2+} = \text{A}$ e $\text{Fe}^{3+} = \text{B}$). No equilíbrio ou fora dele, consideremos duas densidades de corrente parciais:

$$\begin{cases} i_c = \text{densidade de corrente catódica (redução, para a direita)} \\ i_a = \text{densidade de corrente anódica (oxidação, para a esquerda)} \end{cases}$$

(no equilíbrio, $i_c = i_a$; genericamente, $i = i_c - i_a$)

A equação de Butler-Volmer, levando em conta a etapa de transferência de carga (propriedades α e i_0) e a etapa de transporte (propriedades $i_{l,c}$ e $i_{l,a}$), é dada por :

⁹ A densidade de corrente de troca corresponde, neste modelo, à velocidade das reações direta e inversa no equilíbrio.

Evidentemente, não há como medir diretamente esta velocidade. A determinação de i_0 , assim, é feita a partir de diferentes afastamentos do equilíbrio.

¹⁰ Quando não desejamos que uma reação ocorra (na corrosão, por exemplo), desejamos que ela seja muito polarizada. No caso contrário (para pilhas ou para eletrodeposição, por exemplo), desejamos que a reação seja pouco polarizada.

¹¹ A constante b_c é negativa, pois η_c é sempre negativo (v. Figura 6).

$$i = i_c - i_a = i_0 [1 - (i/i_{l,c})] \exp(-\alpha z F \eta / RT) - i_0 [1 - (i/i_{l,a})] \exp[(1-\alpha) z F \eta / RT]$$

ou
$$i/i_0 = [1 - (i/i_{l,c})] \exp(-\alpha z F \eta / RT) - [1 - (i/i_{l,a})] \exp[(1-\alpha) z F \eta / RT] \quad [2.4]$$

onde

VARIÁVEIS QUE SE DESEJA CORRELACIONAR	η - sobretensão aplicada ($\eta = E - E_{\text{equilíbrio}}$) i - densidade de corrente resultante
VARIÁVEIS ELETROQUÍMICAS	i_0 - densidade de corrente de troca α - coeficiente de transporte (valor entre 0 e 1)
VARIÁVEL QUÍMICA	$C_{A,b}$ e $C_{B,b}$ - concentrações dos íons A e B no seio (<i>bulk</i>) da solução
VARIÁVEIS DE TRANSPORTE	$i_{l,c}$ - densidade de corrente limite catódica ($i_{l,c} = -zFD_A C_{A,b} / \delta$) $i_{l,a}$ - densidade de corrente limite anódica ($i_{l,a} = -zFD_B C_{B,b} / \delta$) D_A e D_B - coeficientes de difusão dos íons A e B, respectivamente δ - espessura da camada-limite de difusão de Nernst

É importante observar que esta equação é implícita, pois a densidade de corrente “ i ” aparece nos dois lados da mesma, e só pode ser resolvida por métodos numéricos, ou por meio de simplificações. Cada simplificação pode ser aplicada em uma determinada faixa de densidade de corrente:

- a) Correntes e sobretensões muito baixas ($i \ll i_{l,c}$, $i \ll i_{l,a}$, $i \ll i_0$)

Fazendo $i/i_{l,c} = 0$ e $i/i_{l,a} = 0$, obtemos:

$$i/i_0 = \exp(-\alpha z F \eta / RT) - \exp[(1-\alpha) z F \eta / RT]$$

Se η é pequeno, podemos usar $\exp(x) = 1 + x$. Assim, teremos:

$$i/i_0 = (1 - \alpha z F \eta / RT) - [1 + (1 - \alpha) z F \eta / RT] = (-\alpha z F \eta / RT) - (1 - \alpha) z F \eta / RT = - z F \eta / RT \quad [2.4a]$$

(reparem que o α desapareceu)

- b) Correntes e sobretensões baixas ($i \ll i_{l,c}$, $i \ll i_{l,a}$, i com a mesma ordem de grandeza de i_0)

Fazendo $i/i_{l,c} = 0$ e $i/i_{l,a} = 0$, obtemos:

$$i/i_0 = \exp[-\alpha z F \eta / RT] - \exp[(1-\alpha) z F \eta / RT] \quad [2.4b]$$

Como η já é um pouco maior, não podemos usar $\exp(x) = 1 + x$.

- c) Correntes e sobretensões médias ($i < i_{l,c}$, $i < i_{l,a}$, $i > i_0$)

Fazendo $i/i_{l,c} = 0$ e $i/i_{l,a} = 0$, obtemos: $i/i_0 = \exp\{-[\alpha z F / RT] \eta\} - \exp\{[(1-\alpha) z F / RT] \eta\}$

Se $\eta > 0$ (sobretensão anódica), podemos eliminar o primeiro termo:

$$i/i_0 = - \exp[(1-\alpha) z F \eta_a / RT] \quad - \text{isto corresponde a Tafel: } \eta_a = \beta_a \log |i|/i_0 \quad [2.4c]$$

Se $\eta < 0$ (sobretensão catódica), podemos eliminar o segundo termo:

$$i/i_0 = \exp[-\alpha z F \eta_c / RT] \quad - \text{isto corresponde a Tafel: } \eta_c = \beta_c \log i/i_0 \quad [2.4d]$$

onde

$$\begin{cases} \eta_c \text{ e } \eta_a - \text{sobretensão catódica e anódica, respectivamente} \\ \beta_a = (2,303 R T) / [(1-\alpha) z F] > 0 \\ \beta_c = - (2,303 R T) / (\alpha z F) < 0 \end{cases}$$

- d) Correntes e sobretensões altas ($i \gg i_0$, $i < i_{l,c}$, $i < i_{l,a}$)

$$i/i_0 = [1 - (i/i_{l,c})] \exp[-\alpha z F \eta / RT] - [1 - (i/i_{l,a})] \exp[(1-\alpha) z F \eta / RT]$$

Se $\eta > 0$ (sobretensão anódica), podemos eliminar o primeiro termo:

$$i/i_0 = - [1 - (i/i_{l,a})] \exp[(1-\alpha)zF\eta/RT]$$

$$\text{ou } i = \{-i_0 \exp[(1-\alpha)zF\eta_a/RT]\} / \{1 - (i_0/i_{l,a}) \exp[(1-\alpha)zF\eta_a/RT]\}$$
[2.4e]

Se $\eta < 0$ (sobretensão catódica), podemos eliminar o segundo termo:

$$i/i_0 = [1 - (i/i_{l,c})] \exp[-\alpha zF\eta/RT]$$

$$\text{ou } i = \{-i_0 \exp[\alpha zF\eta_c/RT]\} / \{1 - (i_0/i_{l,c}) \exp[\alpha zF\eta_c/RT]\}$$
[2.4f]

A equação geral e suas simplificações serão deduzidas no Anexo A, onde serão também explicadas as diversas grandezas utilizadas. Mas é interessante já agora traçarmos alguns gráficos i versus E . A equação geral, como já comentamos, é implícita. Assim, só conseguimos traçá-la por um método iterativo (descrito no Anexo B). A Figura 2.3 apresenta a comparação entre as seguintes curvas:

- $i_{\text{iterativa}}$ equação geral (método iterativo, equação 17)
- $i_{\text{anódica}}$ (considerando apenas etapa eletroquímica, expressão 17c, Tafel)
- $i_{\text{catódica}}$ (considerando apenas etapa eletroquímica, expressão 17d, Tafel)
- $i_{\text{anódica-catódica}}$ (considerando apenas etapa eletroquímica, expressão 17b)
- $i_{\text{transporte}}$ (considerando etapa eletroquímica e de transporte, expressões 17e e 17f)

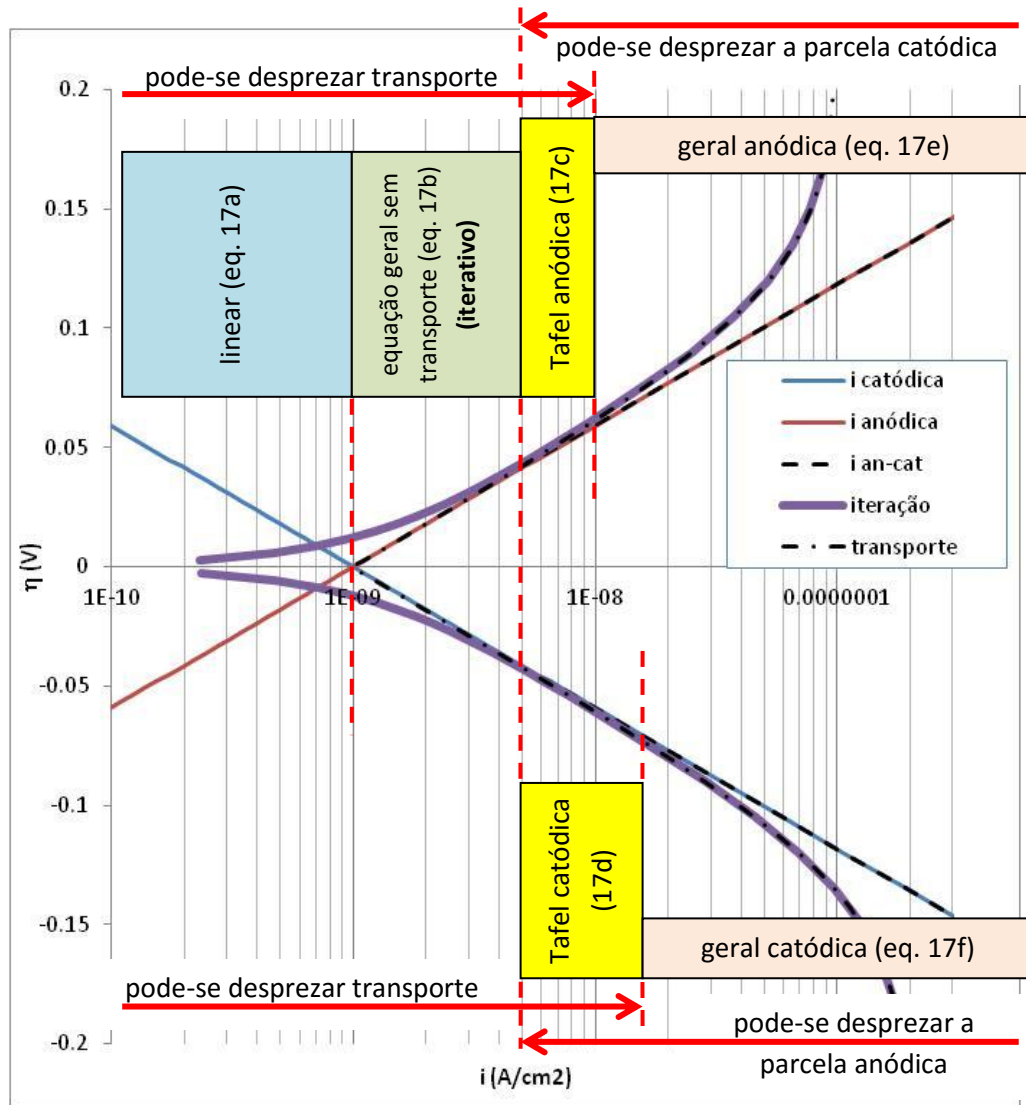


Figura 2.3 – Curvas η versus i calculadas segundo diferentes critérios (v. texto). Variáveis adotadas: $i_0=1 \cdot 10^{-9}$ A/cm²; $i_{\text{lim cat}}=2 \cdot 10^{-7}$ A/cm²; $i_{\text{lim cat}}=1 \cdot 10^{-7}$ A/cm²; $z=2$; $\alpha=0,5$; $T=298\text{K}$.

Como vimos, há três tipos de simplificação da equação 17:

- correntes abaixo das quais pode-se desprezar o transporte
- correntes acima das quais, se estivermos no lado catódico, podemos desprezar a parcela anódica, e vice-versa
- correntes baixas, dentro do critério “a”, abaixo das quais a equação geral (que está considerando tanto a parcela anódica como a catódica) pode ser simplificada a uma equação linear, independente de α

A intersecção entre o critério “a” e o critério “b” define a região em que pode ser utilizada a Equação de Tafel. Observe-se que, no exemplo dado, o limite superior da região Tafel do lado catódico é uma densidade de corrente maior do que no lado anódico, uma vez que adotamos valores diferentes da densidade de corrente limite para os dois lados.

Observa-se também que, neste exemplo, o lado anódico ficou semelhante ao catódico (com sinais opostos) nas regiões em que o transporte pode ser desprezado. Isto nem sempre ocorre. Ocorreu aqui porque adotou-se um valor de α igual a 0,5 (e, portanto, o valor de $1-\alpha$ é igual ao de α).

Analisemos, por exemplo, o lado anódico da Figura 2.3 (ou seja, o de cima). Podemos diferenciar, inicialmente, duas faixas:

- acima de $\approx 10^{-8}$ A/cm², não se pode desprezar o transporte: a curva $i_{\text{iterativa}}$ praticamente coincide com a curva $i_{\text{transporte}}$, e a curva $i_{\text{an-cat}}$ (ou praticamente $i_{\text{anódica}}$, no caso), que despreza o transporte, fica muito incorreta
- abaixo de $\approx 10^{-8}$ A/cm², pode-se desprezar o transporte

Nesta região em que o transporte pode ser desprezado, podemos diferenciar três faixas:

- entre $\approx 5 \cdot 10^{-9}$ A/cm² e $\approx 10^{-8}$ A/cm², vale aproximadamente a equação de Tafel ($i_{\text{anódica}}$, no caso)
- abaixo de $\approx 5 \cdot 10^{-9}$ A/cm², a equação de Tafel deixa de ser razoável, e passa a ser necessário considerar $i_{\text{an-cat}}$ (ou seja, a diferença entre $i_{\text{anódica}}$ e $i_{\text{catódica}}$, expressão 17b)
- abaixo de $\approx 10^{-9}$ A/cm², a expressão de $i_{\text{an-cat}}$ pode ser simplificada para uma relação linear (expressão 17a)

Para o lado catódico, as mesmas considerações podem ser feitas.

Apenas como ilustração, apresentamos na Figura 2.4 uma situação em que o transporte tem forte influência sobre o processo mesmo em baixas densidades de corrente. Para simular esta situação, fizemos os cálculos com densidades de corrente limite mais baixas. Observa-se, neste caso, que o trecho de validade das equações de Tafel esboçado na figura anterior desapareceu, pois as curvas $i_{\text{anódico}}$ ou $i_{\text{catódico}}$ ficaram distantes das curvas $i_{\text{iteração}}$ em qualquer região do gráfico. Para maior clareza, utilizamos escala linear neste caso, e apresentamos apenas a região de baixas densidades de corrente.

É importante destacar que os limites expressos tanto na Figura 2.3 como na Figura 2.4 **valem apenas para as condições utilizadas nestes cálculos**. Para fins didáticos, utilizamos valores irrealistas, arbitrários, das variáveis, que permitiam uma diferenciação visual mais clara.

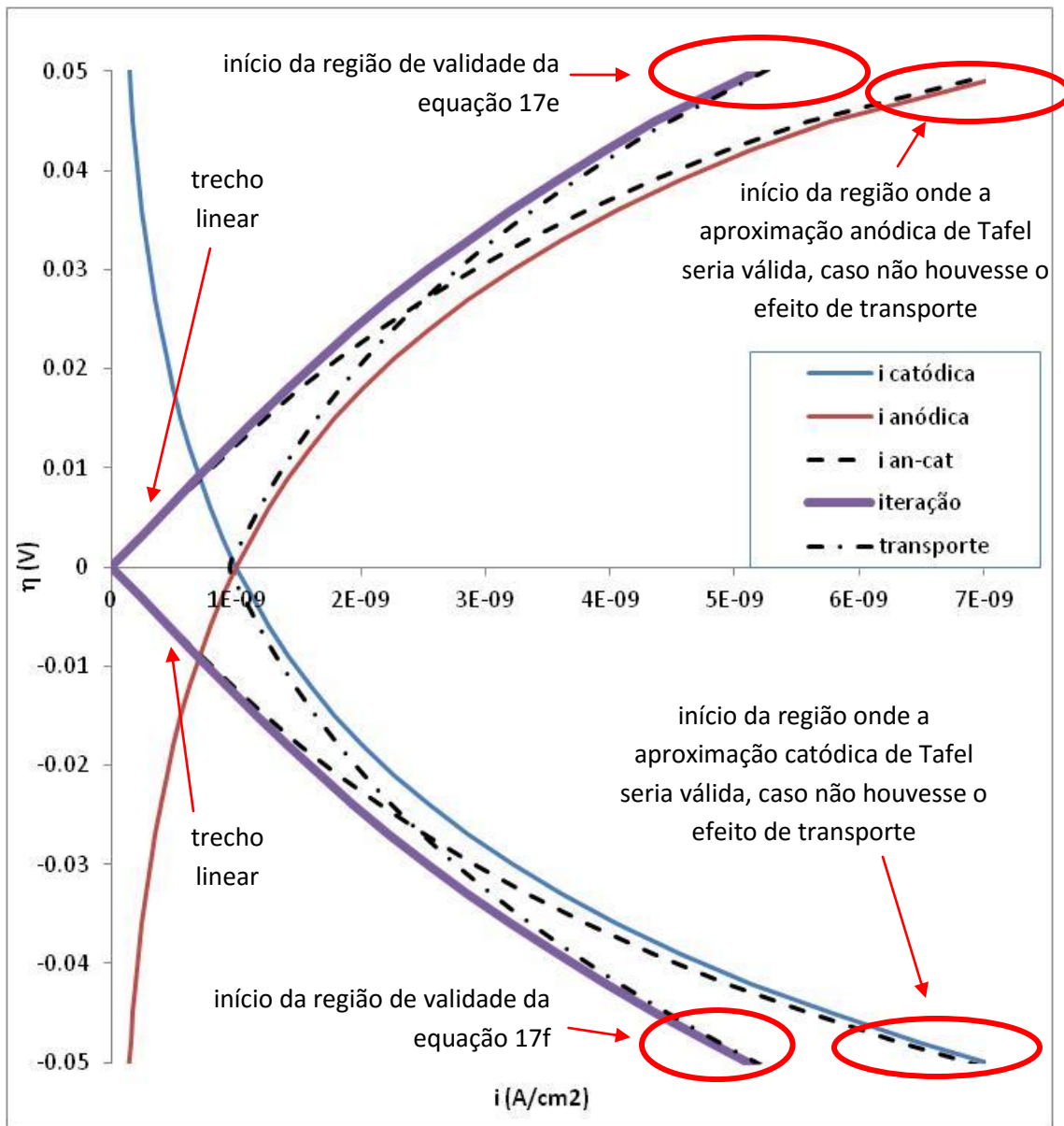


Figura 2.4 – Gráfico semelhante ao da Figura 2.3, mas em escala linear, e com exagerado efeito do transporte. Variáveis adotadas: $i_0 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$; $i_{\text{lim cat}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$; $i_{\text{lim an}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$; $z=2$; $\alpha=0,5$; $T=298\text{K}$.

Nos exemplos acima, nossa definição das faixas de validade das aproximações foi muito grosseiro, baseando-se apenas na comparação visual. Para termos uma noção mais clara dos desvios das aproximações em relação à equação geral, podemos utilizar um critério numérico. Por exemplo, podemos considerar aceitável um desvio de até 1%. Para simplificar as contas, podemos considerar a corrente como função da sobretensão, em lugar do inverso, e desprezar o transporte (Figura 2.5).

Na Tabela 2.1, apresentamos os valores calculados para a sobretensão anódica. Se compararmos $i_{\text{anódica}}$ com $i_{\text{an-cat}}$ vemos que o desvio se torna menor que 1% apenas para densidades de corrente maiores que aproximadamente $0,01 \text{ A/cm}^2$. Ou seja, segundo este critério, não devemos usar Tafel abaixo desta densidade de corrente, para as constantes utilizadas no cálculo.

Podemos fazer o mesmo no outro extremo de validade de Tafel, ou seja, quando o efeito do transporte começa a ser considerável. Da mesma forma, podemos fazer esta avaliação para as densidades de corrente muito baixas, com respeito à simplificação linear (equação 17a).

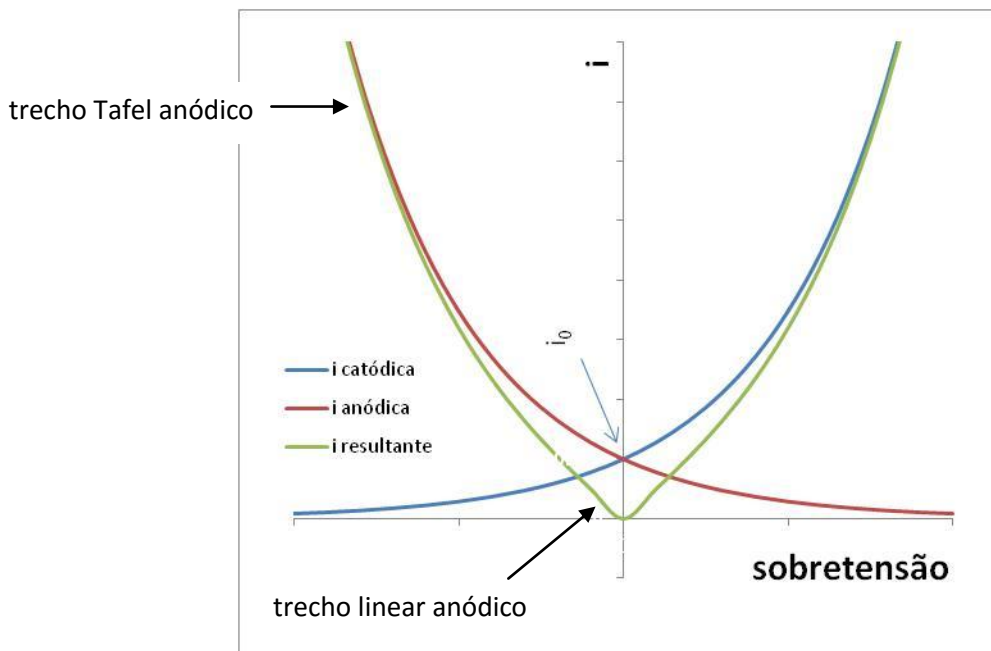


Figura 2.5 – Curvas mostrando as densidades de corrente com função da sobretensão

Tabela 2.1 – Estimativa do desvio da equação de Tafel ($i_{anódica}$) em relação ao valor considerado correto ($i_{resultante}$) em função da densidade de corrente. (Constantes adotadas: $\alpha = 0,5$; $z = 1$; $i_0 = 0,001 \text{ A/cm}^2$). Nesta faixa, o transporte pode ser desprezado.

sobretensão (V)	$i_{catódica} \text{ (A/cm}^2\text{)}$ (parcela a ser desprezada para se adotar Tafel)	$i_{anódica} \text{ (A/cm}^2\text{)}$ (simplificação de Tafel)	$i_{an-cat} \text{ (A/cm}^2\text{)}$ (teoricamente correta)	desvio (%)	} desvio < 1%
-0.25	7.716 E-06	0.129594	0.129587	0.006	
-0.225	1.255 E-05	0.079676	0.079664	0.016	
-0.2	2.041 E-05	0.048986	0.048965	0.04	
-0.175	3.320 E-05	0.030117	0.030084	0.11	
-0.15	5.400 E-05	0.018516	0.018462	0.29	
-0.125	8.784 E-05	0.011384	0.011296	0.78	
-0.1	0.0001429	0.006999	0.006856	2.08	
-0.075	0.0002324	0.004303	0.004071	5.71	
-0.05	0.0003780	0.002646	0.002268	16.67	
-0.025	0.0006148	0.001627	0.001012	60.77	
0	0.001	0.001	0		

2.3 CONSTANTES DE TAFEL PARA O DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Uma reação muito importante tanto para corrosão como para eletrodeposição em meios aquosos é a da formação de H_2 a partir de H^+ . O valor das constantes de Tafel (v. equação 17d) para esta reação é determinado pelo material sobre o qual ela ocorre, ou seja, o material do catodo.

Se exprimirmos a equação de Tafel como $\eta_c = a_c + \beta_c \log i$, o valor de “ a_c ” corresponderá a $a = -\beta_c \log i_0$

A Tabela 2.2 apresenta os valores de “ a ” e “ β_c ” para o desprendimento de hidrogênio sobre diferentes metais. Valor de i_0 é determinado a partir dos mesmos. Destacamos quatro metais com valores de i_0 notavelmente baixos (Hg, Pb, Tl e Zn), levando a elevadas polarizações, e quatro metais com valores de i_0 notavelmente alto (Au, Pd, Pt e W), levando a baixas polarizações.

Tabela 2.2 – Constantes de Tafel para a reação de desprendimento de hidrogênio
(fonte: L. Antropov, Theoretical Electrochemistry, Mir Publishers, Moscou, 1972, página 415)

	a	β	i_0
Ag	0.95	0.1	3.2E-10
Al	1	0.1	1.0E-10
Au	0.4	0.12	4.6E-04
Be	1.08	0.12	1.0E-09
Bi	0.84	0.12	1.0E-07
Cd	1.4	0.12	2.2E-12
Co	0.62	0.14	3.7E-05
Cu	0.87	0.12	5.6E-08
Fe	0.7	0.12	1.5E-06
Ge	0.97	0.12	8.3E-09
Hg	1.41	0.114	4.3E-13
Mn	0.8	0.1	1.0E-08

	a	β	i_0
Mo	0.66	0.08	5.6E-09
Nb	0.8	0.1	1.0E-08
Ni	0.63	0.11	1.9E-06
Pb	1.56	0.11	6.6E-15
Pd	0.24	0.03	1.0E-08
Pt	0.1	0.03	4.6E-04
Sb	1	0.11	8.1E-10
Sn	1.2	0.13	5.9E-10
Ti	0.82	0.14	1.4E-06
Tl	1.55	0.14	8.5E-12
W	0.43	0.1	5.0E-05
Zn	1.24	0.12	4.6E-11

Na [Figura 2.6](#), apresentamos uma comparação da curva de polarização sobre a prata (que apresenta um valor mediano de i_0) com o de dois metais que apresentam baixos valores de i_0 . Na [Figura 2.7](#), apresentamos a mesma comparação em relação a dois metais que apresentam altos valores de i_0 .

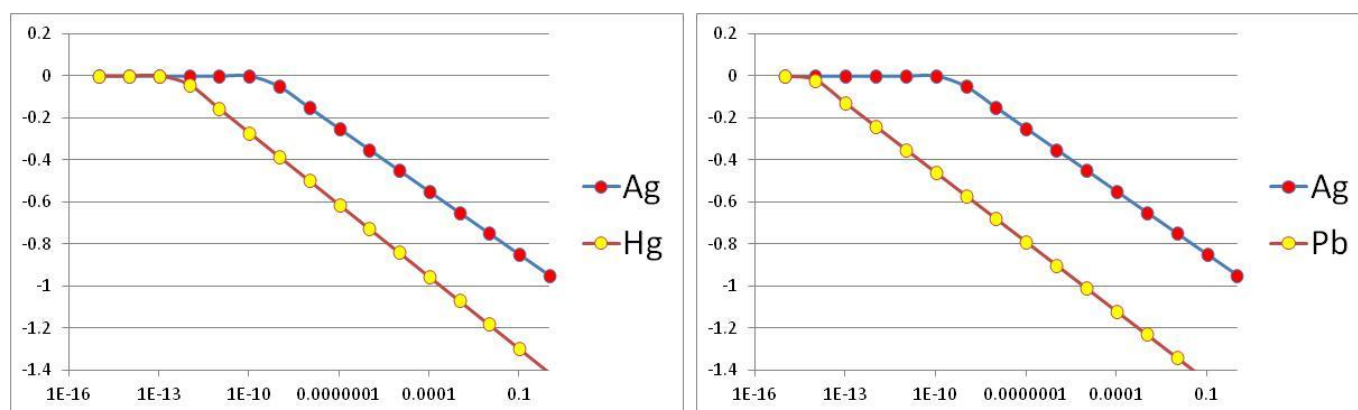


Figura 2.6 – Comparação da curva de polarização do desprendimento de H_2 sobre a prata com o de mercúrio e chumbo

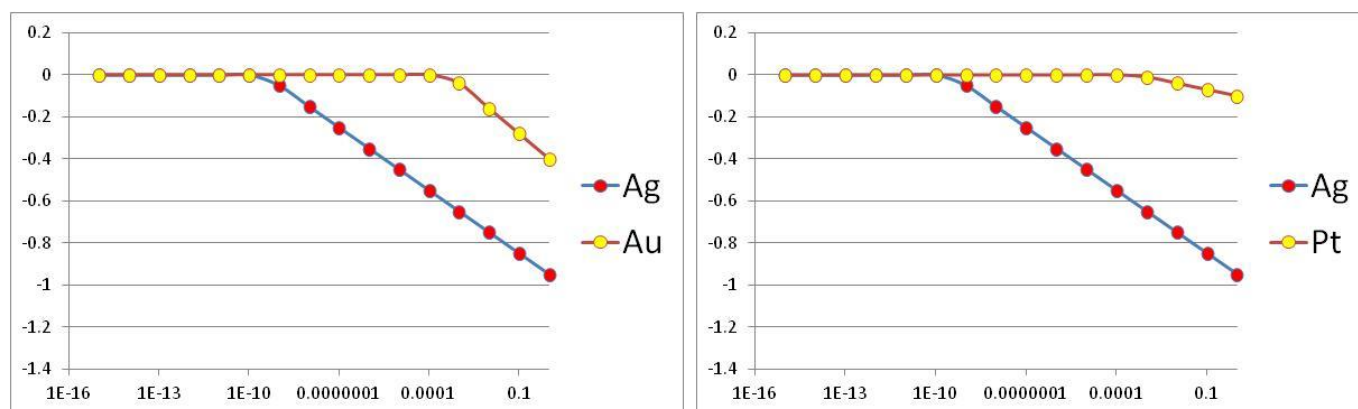


Figura 2.7 – Comparação da curva de polarização do desprendimento de H_2 sobre a prata com as de ouro e platina

2.3 CINÉTICA DO ELETRODO MISTO

No exemplo da pilha (Figura 2.1) e nos futuros exemplos de corrosão e eletrólise, apresentamos diagramas E versus i que apresentam ao menos duas curvas de polarização, referentes a reações de natureza diferente, uma das quais denominamos anódica e outra das quais denominamos catódica.¹²

Para um dado sistema, muitas vezes podemos considerar uma reação global única que corresponde à combinação destas reações de diferente natureza, ambas eletroquímicas, balanceadas de modo que os fluxos de elétrons se anulem e a reação global não mais seja de natureza eletroquímica, mas sim puramente química.

Para que os fluxos de elétrons se anulem, as correntes correspondentes às diferentes reações devem também se anular. Ou seja, se tivermos apenas uma reação anódica e uma catódica, suas correntes terão o mesmo valor (em módulo). Teremos então duas possíveis situações:

- a) se houver um potencial único, este ponto corresponderá ao cruzamento das duas curvas de polarização;
- b) se o sistema estiver dividido em dois potenciais diferentes, apenas os módulos das correntes serão iguais.

O caso “a” corresponde a sistemas heterogêneos com dois eletrodos em curto-circuito (pilha em curto-circuito, corrosão, interface metal/escória) ou então a sistemas homogêneos. O caso “b” corresponde a sistemas heterogêneos que não estão em curto-circuito, como uma pilha operando com uma carga, uma eletrólise, etc.

Consideraremos como “eletrodo misto” apenas o caso “a”. Estudaremos as curvas resultantes E versus i quando nos afastamos para cima ou para baixo deste ponto central.

Vejamos alguns exemplos.

- Pilha com um anodo de zinco e um catodo inerte, em uma solução contendo íons Cu^{2+} , em curto-circuito

Neste caso, teremos as seguintes reações parciais: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ e $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$.

A reação global será: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

- Corrosão de aço em água com pH ácido

Neste caso, teremos as seguintes reações parciais: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ e $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

A reação global será: $2\text{H}^+ + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

- Oxidação de manganês por enxofre

Neste caso, teremos as seguintes reações parciais: $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$ e $\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$.

A reação global será: $\text{S} + \text{Mn} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$ (seguida de $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MnS}$)

Em qualquer um destes casos, a cinética de cada uma das duas reações eletroquímicas pode ser descrita por uma curva de polarização, ou seja, pela equação de Butler-Volmer.

A Figura 2.8 apresenta as curvas de polarização para as reações $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ e $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Observamos que o lado anódico da primeira cruza com o lado catódico da segunda em um potencial em torno de -0,37 V (chamado “potencial misto”) e uma densidade de corrente em torno de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ (“densidade de corrente mista”). Gráficos deste tipo são denominados “Diagramas de Evans”.

A Figura 2.9 é semelhante à anterior, mas inclui também a soma daquelas curvas (como as correntes catódicas são negativas e aparecem no gráfico em módulo, graficamente a curva de soma corresponde a uma diferença). Esta soma dá zero no cruzamento das curvas. Para potenciais próximos do potencial misto, a curva soma (também em módulo em seu lado catódico) apresenta correntes muito inferiores às correntes anódicas ou ao módulo das correntes catódicas. Para potenciais mais afastados do potencial misto, a curva soma se aproxima ou da curva anódica (na parte de cima) ou da curva catódica (na parte de baixo), o que fica mais claro

¹² É importante frisar que, nas deduções anteriores da presente seção (equação de Butler-Volmer, eq. 17, e suas simplificações), os conceitos de reação anódica e catódica correspondem a uma única reação considerada em duas direções opostas.

na Figura 2.10. Este comportamento é descrito pela Equação de Wagner-Traud, que pode ser deduzida a partir da Equação de Butler-Volmer e apresenta um formalismo muito semelhante à dela (vide Anexo C).

$$i/i_{\text{misto}} = [1 - (i/i_{l,c})] \exp[-\alpha z F (E - E_{\text{misto}})/RT] - [1 - (i/i_{l,a})] \exp[(1-\alpha)z F (E - E_{\text{misto}})/RT] \quad [2.5]$$

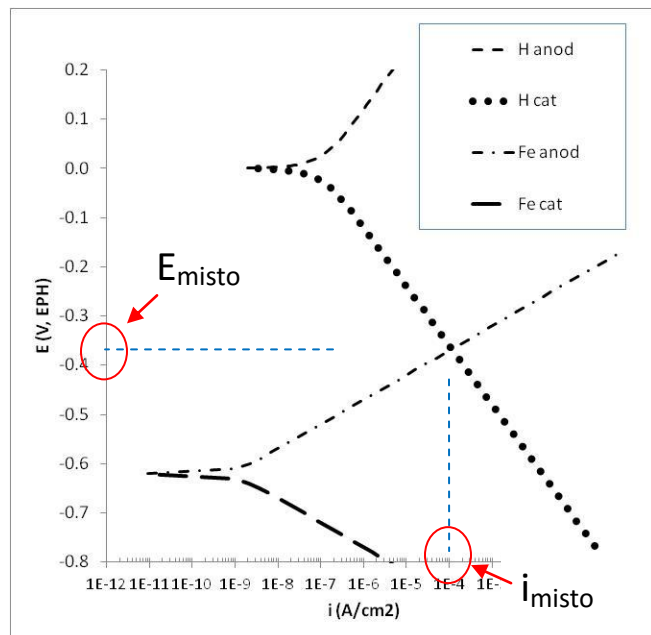


Figura 2.8 – Curvas de polarização para as reações $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ e $\text{H}_2 = 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

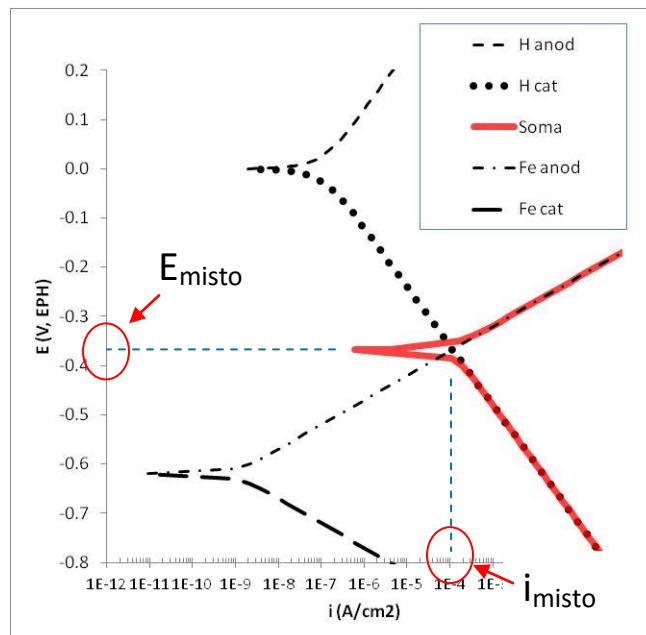


Figura 2.9 – Curvas de polarização para as reações $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ e $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ e para a soma

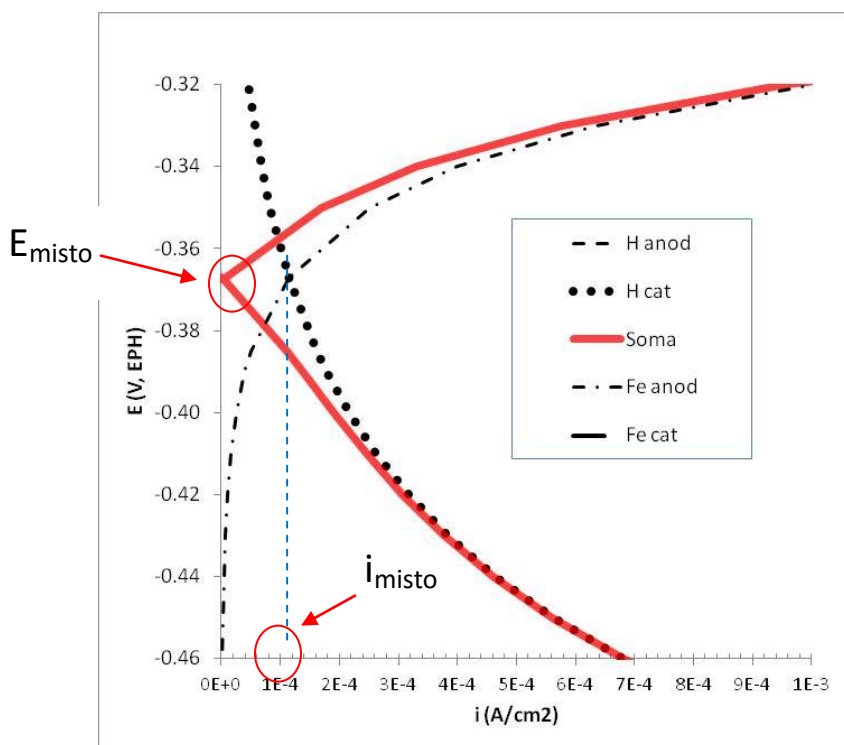


Figura 2.10 – Detalhe da Figura 2.9, agora com escala linear para a densidade de corrente

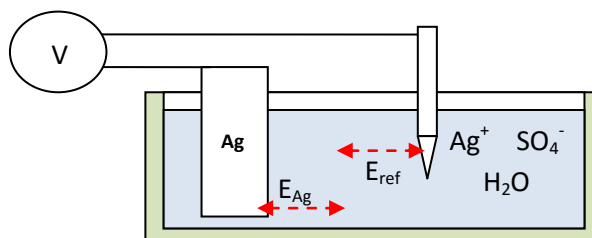
3. MEDIÇÃO E ESCALAS DE POTENCIAIS: ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Para se medir o potencial de um eletrodo em relação à solução é necessário introduzir uma “ponta de prova” condutora na solução e medir – com um voltímetro de alta impedância – a ddp entre ela e o eletrodo (Figura 3.1). Entretanto, a ponta de prova também tem um potencial em relação à solução, de modo que no final acaba-se medindo a soma de dois potenciais:

$$ddp_{\text{medido}} = E_{\text{Ag}} + E_{\text{ref}}$$

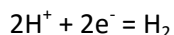
onde E_{ref} é o potencial da “ponta de prova” (“ref” indica “referência”).

Figura 3.1 – Medição do potencial de eletrodo



Assim, para sabermos o valor de E_{Co} , precisamos saber o valor de E_{ref} . Se soubermos qual é o material da ponta de referência (por exemplo, cobre), poderíamos pensar em consultar uma tabela. Mas ela não daria conta, pois os potenciais dependem da composição da solução e da temperatura (v. Equação de Nernst). A solução é utilizar um eletrodo que já esteja imerso em uma solução conhecida, tenha grande estabilidade, e tenha respostas rápidas a variações de potencial. Este conjunto, chamado de “eletrodo de referência”, possui um vidro ou cerâmica porosa que permite o contacto elétrico entre sua solução e a solução de trabalho. Um exemplo é mostrado na Figura 3.2.

Surge agora uma nova questão: qual o potencial deste eletrodo de referência? Só há como medi-lo em relação a um outro eletrodo de referência. Assim, foi necessário definir arbitrariamente o potencial de algum dos eletrodos de referência existentes. Por isso, definiu-se como zero o potencial do eletrodo de hidrogênio, que corresponde ao equilíbrio



A Tabela 1.1, apresentada no início, tinha os potenciais expressos nesta escala, denominada Escala Padrão de Hidrogênio (EPH). Eventualmente, os potenciais podem ser expressos nas escalas de outros eletrodos de referência, mas isto deve ser claramente explicitado em cada caso. A conversão destes valores para a escala do hidrogênio é feita simplesmente subtraindo-se o potencial do eletrodo de referência em questão. A Tabela 3.1 traz uma lista dos eletrodos de referência mais usuais e seus potenciais.

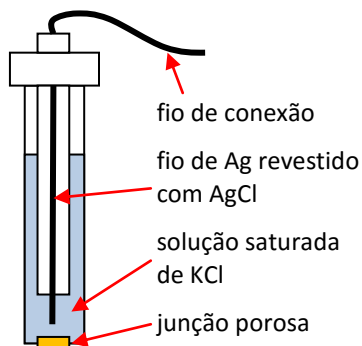


Figura 3.2 – Eletrodo de referência Ag/AgCl, cujo potencial corresponde ao do equilíbrio $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ em solução saturada de KCl.

Tabela 3.1 – Eletrodos de referência usuais e seus potenciais na escala do hidrogênio

eletrodo	sigla em português	sigla em inglês	potencial a 25°C	condição
Eletrodo padrão de hidrogênio	EPH	SHE	0,000 V	atividade $H^+=1$
Eletrodo normal de hidrogênio	ENH	NHE	$\approx 0,000$ V	concentração $H^+=1$
Eletrodo reversível de hidrogênio	ERH	RHE	$0,000 \text{ V} - 0,0591 \cdot \text{pH}$	
Eletrodo dinâmico de hidrogênio	EDH	DHE	$\approx -0,020 \text{ V}$ a $\approx -0,040 \text{ V}$	
Eletrodo de calomelano saturado	ECS	SCE	+0,241 V	saturado
Eletrodo de cobre/sulfato de cobre (II)	-	CSE	+0,314 V	
Eletrodo de cloreto de prata	Ag/AgCl		+0,197 V	saturado
Eletrodo paládio-hidrogênio	Pd/H ₂		$\approx +0,050$ V	

Se, por exemplo, medimos o potencial de corrosão de um dado metal com um eletrodo de Ag/AgCl (obtendo, digamos, -0,306 V), a conversão para a escala de hidrogênio seria:

$$E_{\text{EPH}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,197 = -0,306 + 0,197 = -0,109 \text{ V}$$

4. TIPOS DE ELETRODO

Até agora apresentamos um único tipo genérico de eletrodo, envolvendo uma peça de um metal em contacto com uma solução contendo seus íons. Existem inúmeras outras possibilidades de contacto entre formas com diferentes estados de oxidação de um mesmo elemento. A [Tabela 8.1](#) apresenta as principais possibilidades.

Tabela 8.1 - Principais tipos de eletrodo

tipo	exemplo	equilíbrio do exemplo
metal/íon metálico	Fe em solução de FeCl ₂	$\text{Fe}^{+2} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}$
metal inerte-íon-íon (eletrodo redox)	Solução com Fe^{+3} e Fe^{+2} e eletrodo de platina	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- = \text{Fe}^{+2}$
metal inerte-sólido solúvel-íon	Solução de KI contendo I ₂ e eletrodo de platina	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$
metal inerte-gás-íon	H ₂ borbulhado em solução e eletrodo de platina	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$
metal-sal pouco solúvel do metal-ânion comum	Ag/AgCl em solução de KCl	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$

5. PILHAS

5.1 TIPOS DE PILHA

Na Figura 2.1, havíamos apresentado o princípio geral de funcionamento de uma pilha, para um exemplo envolvendo redução de Ag⁺ e oxidação de Cu. Na prática, os tipos mais usuais de pilhas são os seguintes:

- Pilha galvânica – exemplos já oferecidos (metais e seus íons em uma mesma solução)
- Pilha de Daniel – duas células separadas, com soluções diferentes (por exemplo, Zn em Zn⁺² e SO₄⁻ em uma, e Cu em Cu⁺² + SO₄⁻ na outra), unidas por uma ponte salina
- Pilha de concentração iônica – semelhante à pilha de Daniel, mas as duas células são iguais (por exemplo, Cu em Cu⁺² + SO₄⁻ em ambas) exceto pela concentração dos íons
- Pilha de aeração diferencial ou de concentração diferencial – as duas células são iguais, com um eletrodo inerte, mas aeradas com diferentes pressões de oxigênio (afetando o potencial da reação $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{e}^- = 4 \text{OH}^-$)

5.2 POTÊNCIA DE UMA PILHA

Qual será a potência de uma dada pilha? Esta pergunta é imprecisa, pois a potência irá depender da resistência da carga que a ela acoplarmos. Se esta resistência for grande, a corrente será pequena, e vice-versa. No exemplo da [Figura 5.1](#), a potência ($P = U \cdot i$) será dada pela área do retângulo inscrito. Para o caso da figura, a máxima potência é de 1,483 VA, atingida para uma carga com resistência de 1,513 Ω , que permite uma corrente de 0,990 A sob uma ddp de 1,498 V. A [Tabela 5.1](#) e a [Figura 5.2](#) apresentam estes valores para vários valores de corrente.

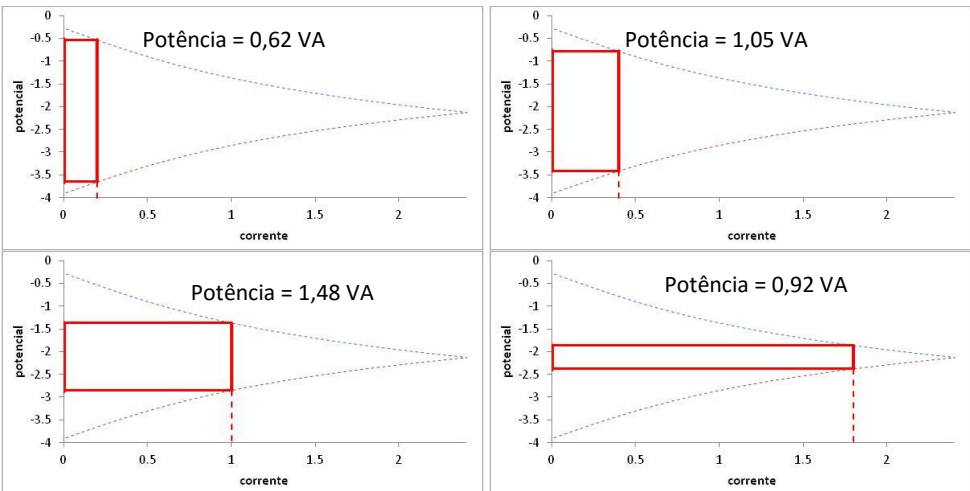


Figura 5.1 – Diversos pontos operacionais de uma mesma pilha. As curvas catódica e anódica foram traçadas adotando relações do tipo $\eta_a = b_a \log (i_{i\text{total anódica}}/i_0)$ e $\eta_c = b_c \log (i_{i\text{total catódica}}/i_0)$.

Tabela 5.1 – Potência para diferentes cargas aplicadas a uma dada pilha (Figura 5.1)

resistência (Ω)	∞	15,6	6,57	3,65	2,26	1,48	1,00	0,67	0,45	0,29	0,16	0,073	0,003
corrente (A)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4
ddp (V)	3,70	3,12	2,63	2,19	1,81	1,48	1,19	0,941	0,716	0,513	0,329	0,161	0,007
potência (VA)	0	0,62	1,05	1,31	1,45	1,48	1,43	1,32	1,15	0,92	0,66	0,35	0,017

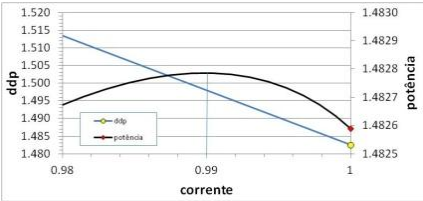
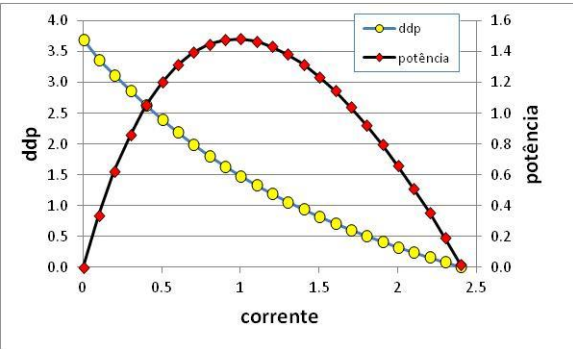


Figura 5.2 – Tensão e potência em função da corrente para a pilha da Figura 5.1. O gráfico pequeno mostra em detalhe a região do máximo de potência.

5.3 EXEMPLO DE CÁLCULO DA FEM DE UMA PILHA

Seja uma pilha galvânica formada por um eletrodo de cobre e outro de ferro, ambos imersos em uma solução de CuSO_4 3M sem íons de zinco, com pH = 6, e aerada. Qual será o anodo, qual será o catodo, e qual a fem?

As espécies presentes são Cu, Fe, Cu^{+2} , H^+ , OH^- , H_2O , SO_4^{2-} e O_2 do ar dissolvido (consideraremos o CuSO_4 como completamente dissociado). Para calcularmos os potenciais de equilíbrio das diversas reações possíveis, utilizaremos a equação de Nernst:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E_{\text{equilíbrio}}^{\circ} - (RT/zF) \ln (Q),$$

onde Q é o quociente de atividades. Para a reação $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, por exemplo, teríamos, $E_{\text{equilíbrio EPH}}^{\circ} = 0,401 \text{ V}$. Assim:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E_{\text{equilíbrio}}^{\circ} - (RT/zF) \ln (Q) = 0,401 - ((8,3147 \cdot 298)/(4 \cdot 96500)) \ln (Q)$$

$$Q = (a_{\text{OH}^-})^4 / (p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2) = (10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2 = 5 \cdot 10^{-32}$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = 0,401 + 0,463 = 0,864 \text{ V}$$

A [Tabela 5.2](#) apresenta estes cálculos para as reações previstas (a reação acima foi indicada como reação 6).

Tabela 5.2 - Aplicação da equação de Nernst para calcular os potenciais das possíveis reações de redução e de oxidação

	reação	E_{EPH}° (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E_{EPH} (V)
oxidação	1 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	0,337	1	3	$1^1/3$	2	0,351
	2 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	-0,763	1	10^{-6}	$1^1/(10^{-6})^1$	2	-0,940
	3 $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	0,401	10^{-8} (pH=6)	1 e 1	$(10^{-8})^4 / 1^1 \cdot 1^2$	4	0,874
redução	4 $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,936	3 e 1	10^{-6} e 10^{-8}	$(3^1 1^1)/((10^{-6})^1 (10^{-8})^2)$	2	-1,600
	5 $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,337	1	3	$1^1/3^1$	2	0,351
	6 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,401	10^{-8} (pH=6)	0,2 e 1	$(10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2$	4	0,864
	7 $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 0,5 \text{H}_2$	0	1	10^{-6} (pH=6)	$1^{0,5} / (10^{-6})^1$	1	-0,355

Alguns detalhes destes cálculos merecem atenção:

- A atividade igual a 10^{-6} para o Zn^{+2} na reação 2 corresponde a um valor arbitrário que usualmente se atribui a um íon que não existe na solução, mas pode vir a ser formado.
- A atividade 10^{-8} para o OH^- nas reações 3, 4 e 6 foi calculada a partir da informação de que o pH é igual a 6. Assim, $\text{pOH} = 14 - 6 = 8$ e portanto $a_{\text{OH}^-} = 10^{-8}$.
- A atividade 10^{-6} para o H^+ na reação 7 decorre de $\text{pH} = 6$.
- A atividade 1 para o O_2 na reação 3 decorre do fato de que o oxigênio, neste caso, está sendo formado e portanto está puro. O mesmo vale para o H_2 formado na reação 7 e o SO_2 da reação 4.
- A atividade 0,2 para o O_2 na reação 6 decorre do fato de que o oxigênio, neste caso, está sendo consumido a partir de ar dissolvido na solução, e a pressão parcial do oxigênio no ar é igual a aproximadamente 0,2.
- A atividade 1 para os metais nas reações 1, 2 e 5 e para a água nas reações 3, 4 e 6 decorre do fato de que estes são sólidos puros ou um líquido quase puro.

Para determinarmos quais são as possibilidade de pilhas, podemos verificar os diversos pares formados (a cada um corresponde um cruzamento de curvas) na [Figura 5.3](#). Devemos alertar, contudo, que as curvas de polarização traçadas visam apenas identificar reduções e oxidações, e não correspondem às cinéticas reais destas reações.

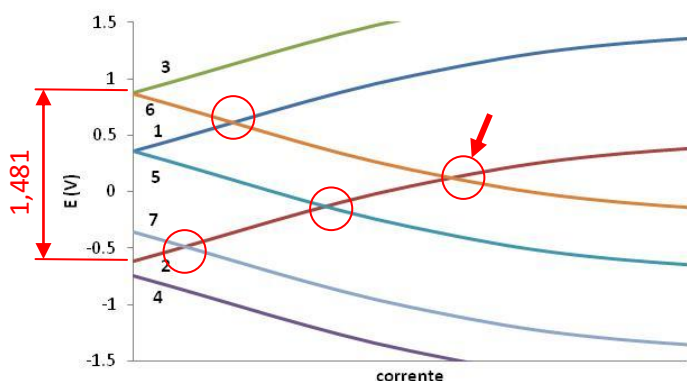


Figura 5.3 – Curvas de polarização esquemáticas para as sete reações listadas na Tabela 5. As inclinações e curvaturas das curvas são arbitrárias. Os círculos indicam os quatro pares de curvas anódicas com curvas catódicas. A flecha indica o par que apresenta a maior fem.

A Tabela 5.3 apresenta as diferenças $E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}}$ para os 12 pares de reações listadas na Tabela 6. Observa-se que apenas quatro valores são positivos. Eles correspondem aos quatro pares de curvas assinalados em seus cruzamentos na Figura 5.3.

Tabela 5.3 - Diferenças $E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}}$ nas reações da Tabela 5

			E _{oxidação}		
			reação 3	reação 1	reação 2
			0,874 V	0,351 V	-0,940 V
E _{redução}	reação 4	-1,600 V	-2,474	-1,952	-0,660
	reação 7	-0,355 V	-1,229	-0,706	0,586 V
	reação 5	0,351 V	-0,523	0	1,291 V
	reação 6	0,864 V	-0,010	0,513 V	1,804 V

A fem geral desta pilha é a maior das quatro encontradas:

$$f_{em} = E_{\text{reação 6}} - E_{\text{reação 2}} = 0,864 - (-0,940) = 1,804 \text{ V}$$

Isto não significa, contudo, que as únicas reações a ocorrerem se a pilha for utilizada serão as reações 6 e 2. Observemos, por exemplo, as três reações de redução com potenciais de equilíbrio superiores ao da reação de oxidação 2 (-0,940 V): redução de H^+ (reação 7, $fem = 0,586$ V), redução do Cu^{+2} (reação 5, $fem = 1,291$ V), e redução do O_2 (reação 6, $fem = 1,804$). As três poderão ocorrer, mas a última deverá ter maior intensidade, pois sua curva de polarização fica à direita das demais. Lembremos, contudo, que as inclinações das curvas desenhadas na Figura 5.3 foram arbitrárias, e que, portanto, pode ocorrer uma inversão de predominância ao se operar a pilha. Esta questão é abordada na próxima seção.

Observamos também que uma outra reação de oxidação poderá ocorrer, pois seu potencial é menor que o da redução do O_2 (reação 6). Trata-se da reação 1, de oxidação do cobre, resultando uma fem de 0,513 V em relação à reação 6.

5.4 EXEMPLO DE CÁLCULO DA POLARIZAÇÃO DE UMA PILHA

Tomando uma pilha parecida com a do exemplo anterior, podemos usar as equações de Tafel para estimar o comportamento da pilha sob diferentes cargas, ou seja, em diferentes correntes. Assim, em lugar de desenhar curvas de polarização arbitrárias, como na Figura 5.3 (quando estávamos interessados apenas nos potenciais de equilíbrio), vamos desenhá-las a partir de constantes b_c , b_a e i_0 de Tafel (Seção 3), para uma faixa de densidades de corrente em que as equações de Tafel possam ser consideradas válidas.

Consideraremos uma reação anódica A e três reações catódicas, B, C e D. Seus dados de equilíbrio e cinéticos são apresentados na Tabela 5.4:

Tabela 5.4 – Dados de equilíbrio e cinéticos para quatro reações hipotéticas

	$E_{\text{equilíbrio}}$ (V)	i_0 (A/cm ²)	b_a (V/década)	b_c (V/década)
reação A	-0.6	10^{-7}	0.1	-
reação B	-0.1	10^{-7}	-	-0.1
reação C	0.4	10^{-7}	-	-0.04
reação D	0.9	10^{-7}	-	-0.2

Em gráfico de E versus $\log i$, os trechos das curvas de polarização que obedecem Tafel serão retas com inclinação igual a b_a ou a b_c , como mostrado genericamente na [Figura 5.4](#). Para a reação A, por exemplo, tem-se:

$$\eta_a = E - E_{\text{eq}} = b_a \log (i_{\text{total anódica}}/i_0)$$

$$E = E_{\text{eq}} + \eta_a = -0,6 + 0,1 \log (i_{\text{total anódica}}/10^{-7}).$$

Para a reação C, teríamos, igualmente:

$$\eta_c = E - E_{\text{eq}} = b_c \log (i_{\text{total catódica}}/i_0)$$

$$E = E_{\text{eq}} + \eta_c = 0,4 - 0,1 \log (i_{\text{total catódica}}/10^{-7}).$$

E assim por diante.

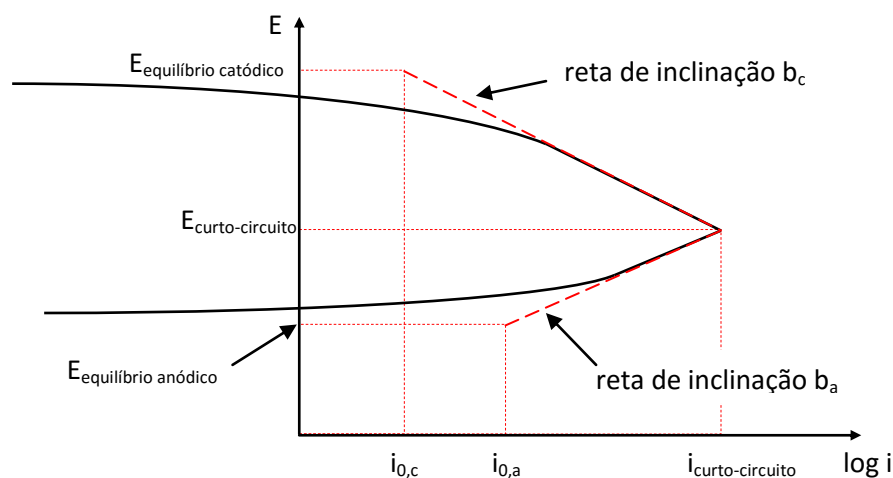


Figura 5.4 – Curvas de polarização (Diagrama de Evans)

Como se pode observar, os termos $E_{\text{curto-circuito}}$ e $i_{\text{curto-circuito}}$ são semelhantes aos termos E_{misto} e i_{misto} utilizados na Seção 2.3.

As curvas correspondentes às quatro reações são mostradas na [Figura 5.5](#). Para densidades de corrente inferiores a 10^{-6} , considerou-se que a equação de Tafel não é válida, e traçaram-se trechos curvos (na escala logarítmica¹³) com um tracejado fino. Acima das correntes de curto-circuito, as retas foram representadas também com tracejado, um pouco mais grosso.

Observa-se que, dentre as reações catódicas, a reação D (a de maior potencial de equilíbrio) predomina até uma densidade de corrente igual a $10^{-3,9}$ A/cm². Acima desta corrente, passa a predominar a reação C, que é menos polarizada. Ela pode ocorrer até uma densidade de corrente de $10^{0,15}$ A/cm², que corresponde ao curto circuito entre as reações C e A, e é o limite de densidade de corrente para esta pilha.

¹³ Relembremos que, em escala linear, os trechos correspondentes a densidades de corrente muito baixas seriam aproximadamente retos, como visto na [Figura 2.4](#).

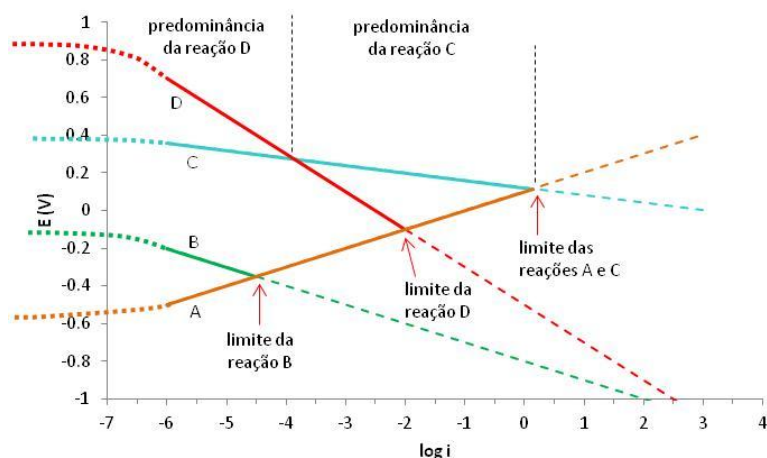


Figura 5.5 – Curvas de polarização para as quatro reações listadas na Tabela 5.4, supondo atendimento a Tafel para densidades de corrente acima de 10^{-6} A/cm². Como a escala é logarítmica, estamos supondo que, graficamente, a soma de duas densidades de corrente será aproximadamente igual à maior delas.

6. CORROSÃO ELETROQUÍMICA

6.1 PRINCÍPIOS

A corrosão eletroquímica corresponde à formação de uma pilha, na qual o processo anódico é a dissolução do metal em um eletrólito, que pode ser simplesmente a umidade existente sobre o metal.

Tomando o modelo da pilha da Figura 1.1, vamos identificar todos os componentes para o caso da corrosão de um metal puro:

- Anodo: regiões mais instáveis do próprio metal
- Reação anódica: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Catodo: regiões mais estáveis do próprio metal
- Reação catódica: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (por exemplo)
- Condutor de elétrons: o próprio metal
- Eletrólito: umidade

O que seriam estas “regiões mais instáveis”? Sabemos que usualmente os metais puros e as ligas metálicas são formados por inúmeros cristais, formados na solidificação do metal ou então em algum processo de recristalização. As fronteiras entre os cristais (denominadas “contornos de grão”) são regiões onde os átomos não estão alojados nas posições de menor energia dos reticulados cristalinos. Assim, estes átomos têm maior energia e portanto têm maior predisposição a sofrerem uma oxidação eletroquímica. Em termos termodinâmicos, podemos dizer que os contornos de grão são regiões menos nobres e atuam como anodos. As Figuras 6.1 e 6.2 ilustram esse fato.

Com base no modelo da Figura 6.2, pode-se montar um gráfico *densidade de corrente versus potencial* semelhante ao do Exemplo A (página 6). Este gráfico é mostrado na Figura 6.3. Observamos que, diferentemente do que usualmente acontece quando utilizamos uma pilha em um circuito qualquer, nos processos de corrosão a resistência elétrica do “circuito” é muito baixa e temos praticamente um curto-circuito. Assim, na Figura 6.3, a corrosão corresponderia ao cruzamento das curvas, ou seja, a uma ddp = 0.

Além dos contornos de grão, há outros defeitos cristalinos que geram diferenças de nobreza em um metal puro, como, por exemplo, o acúmulo de discordâncias devido a deformações plásticas. Nas ligas ou nos metais contendo impurezas, temos ainda diferenças de nobreza devidas à formação de fases com composições químicas diferentes e aos gradientes de composição em uma mesma fase.

Da mesma maneira, a reação catódica predominante também pode ser outra. O desprendimento de hidrogênio mencionado na página anterior ocorre em meio ácido. Se ocorresse em meio neutro ou básico, a reação seria $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Uma outra possibilidade¹⁴ é a redução de O_2 quando o eletrólito for aerado, ou seja, quando contiver ar dissolvido, o que é usual:

¹⁴ Um terceiro exemplo ocorre em soluções com cloreto férrico, que se utilizam, por exemplo, para se corroer propositalmente cobre na confecção de circuitos impressos: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0,77$ V).

- em meio neutro ou básico: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ($E^\circ = 0,401 \text{ V}$)
- em meio ácido: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$)

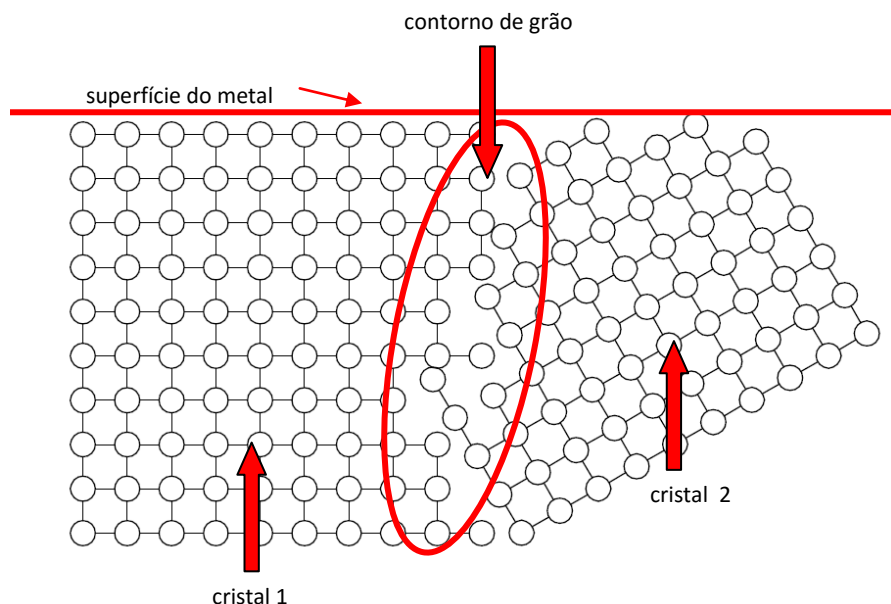


Figura 6.1 – Modelo esquemático de um contorno de grão

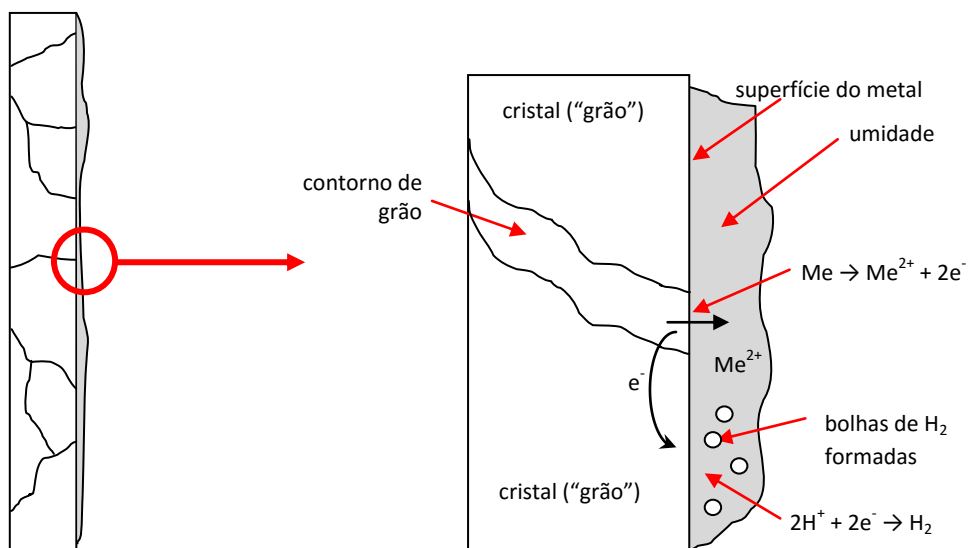


Figura 6.2 – Mecanismo de corrosão eletroquímica em contorno de grão

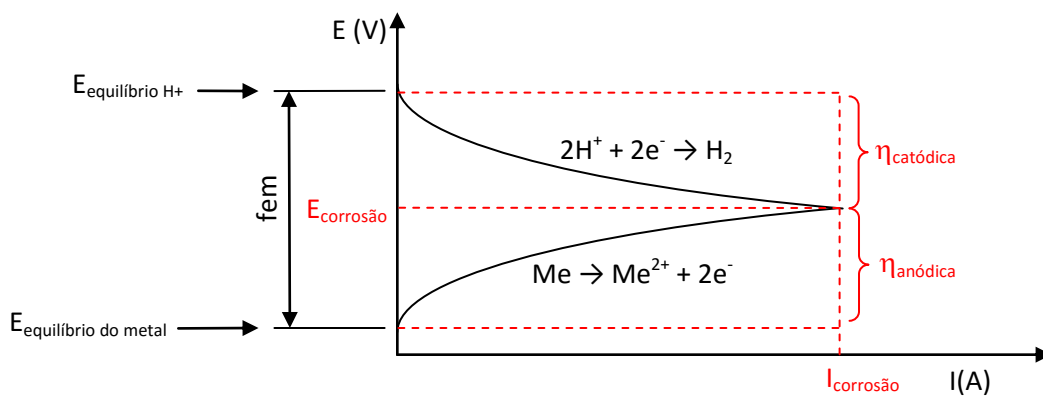


Figura 6.3 – Curvas de polarização para o modelo de corrosão eletroquímica

A Figura 6.4 mostra exemplo do aumento da densidade de corrente de corrosão para o caso de solução aerada, em comparação com a reação catódica $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Na figura, mostramos também o efeito do pH sobre a fem da corrosão, quando a reação catódica é a redução de H^+ ou a redução de O_2 . Por exemplo, para $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, a equação de Nernst (que, neste caso, assume a atividade como igual à pressão parcial) indica:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E_{\text{equilíbrio}}^0 - (RT/2F) \ln (p_{\text{H}_2} / a_{\text{H}^+})$$

Para a formação de H_2 , podemos considerar que sua pressão parcial é 1 (vejam a Seção 4). Sabemos também que, para esta reação, na escala EPH, $E_{\text{equilíbrio}}^0 = 0$. Com isso, e transformando ln em log, obtemos:

$$E_{\text{equilíbrio}} = + (2,03 RT/2F) \log (a_{\text{H}^+})$$

Assim, para $T = 298 \text{ K}$, chegamos a:

$$E_{\text{equilíbrio}} = - 0,059 \text{ pH}$$

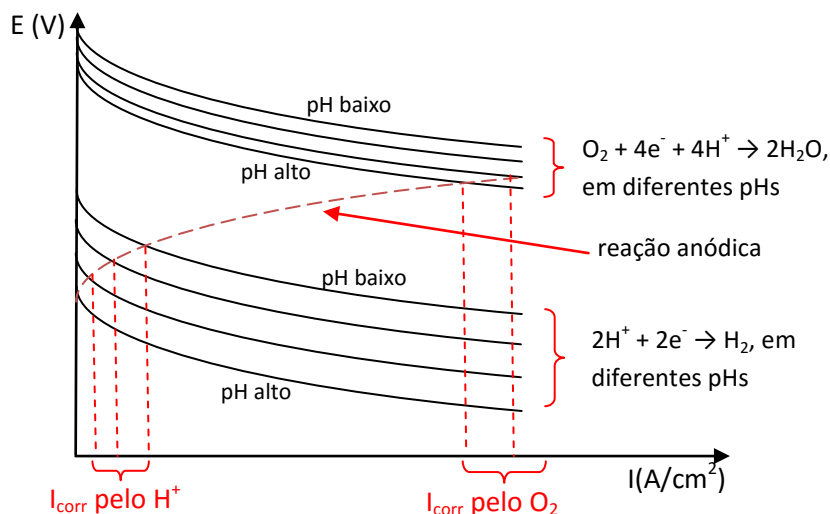


Figura 6.4 – Curvas de polarização para duas diferentes reações catódicas em diferentes pHs

6.2 VERIFICAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE OCORRÊNCIA DE CORROSÃO

A verificação da possibilidade de ocorrência de corrosão segue um caminho semelhante ao utilizado na Seção 6.3 para a determinação da fem de uma pilha. Ou seja, devemos listar todos os constituintes em um dado sistema e verificar se existem pares reação anódica / reação catódica com fem positiva. Digamos que desejamos verificar a possibilidade de ocorrência de corrosão de cobre por uma solução com $\text{pH} = 6$, tanto aerada como não-aerada. Apresentamos as reações possíveis na Tabela 6.1, semelhante à Tabela 5.2. Os comentários apresentados na Seção 5.3 sobre atividades dos componentes valem também no presente caso.

Tabela 6.1 - Aplicação da equação de Nernst para calcular os potenciais das possíveis reações de redução e de oxidação

		reação	E_{EPH}^0 (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E_{EPH} (V)
Oxid.	1	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	0,337	1	10^{-6}	$1^1 / (10^{-6})^1$	2	0,017
Red.	2	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,401	10^{-8} (pH=6)	0,2 e 1	$(10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2$	4	0,864
	3	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 0,5 \text{H}_2$	0	1	10^{-6} (pH=6)	$1^{0,5} / (10^{-6})^1$	1	-0,355

Vemos que, se a solução for aerada, a fem é dada por: $\text{fem} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = 0,864 - 0,017 = 0,847 \text{ V}$

Como ela é positiva, a corrosão poderá ocorrer.

Se a solução for desaerada, a fem será negativa, ou seja, a corrosão não poderá ocorrer:

$$\text{fem} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = -0,355 - 0,017 = - 0,372 \text{ V}$$

EXEMPLO B: ESTIMANDO A DENSIDADE DE CORRENTE E O POTENCIAL DE CORROSÃO A PARTIR DAS CONSTANTES DE TAFEL

Nas Figuras 6.3 e 6.4, havíamos observado que a corrente de corrosão corresponde ao cruzamento das curvas de polarização da reação anódica (no caso, $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$) e da reação catódica (no caso, $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Nesta região, as densidades de corrente são elevadas o suficiente para podermos adotar as equações [A] e [B]:

$$\eta_a = b_a \log (i_{\text{total}}/i_0) \quad [A]$$

$$\eta_c = b_c \log (i_{\text{total}}/i_0) \quad [B]$$

No cruzamento das curvas, temos que

$$E = E_{\text{corrosão}} \quad \text{e} \quad i_{\text{total}} = i_{\text{corrosão}}.$$

Assim, $\eta_a = E_{\text{corrosão}} - E_{\text{equilíbrio Me}}$

$$\text{e} \quad \eta_c = E_{\text{corrosão}} - E_{\text{equilíbrio H}^+}$$

Assim, se calcularmos $E_{\text{equilíbrio Me}}$ e $E_{\text{equilíbrio H}^+}$ por Nernst, e tivermos os valores de i_0 para as duas reações, bem como as constantes de Tafel b_a e b_c , podemos obter o cruzamento das curvas, como mostrado nas Figuras 6.3 e 6.4. Neste caso, diferentemente do que fizemos naquelas figuras, utilizaremos densidade de corrente na abscissa na Figura B1, e não corrente, para que possamos utilizar a relação i_{total}/i_0 (das equações [A] e [B]). Cabe mencionar que os conceitos de *área catódica* e *área anódica*, bem claros no caso das pilhas, fica menos claro no caso da corrosão. Ainda assim, o conceito de *densidade de corrente de corrosão* permanece muito útil, como uma forma de representarmos a velocidade de corrosão em função da área exposta do metal.

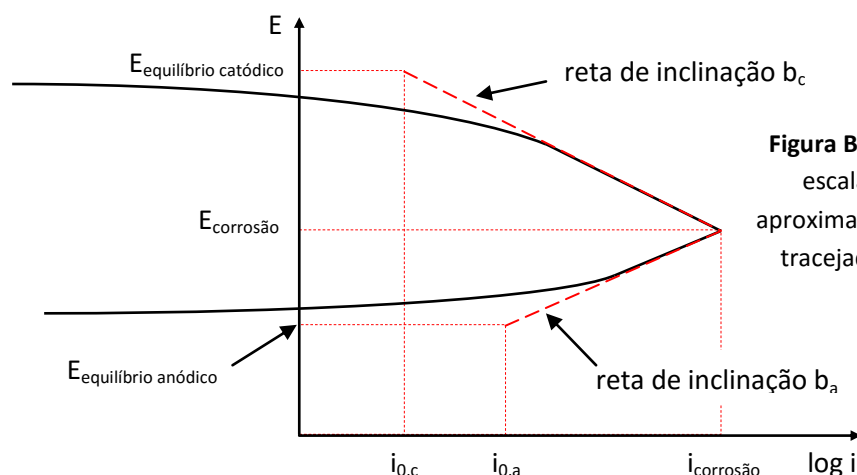


Figura B1 - Curvas de polarização com escala logarítmica, mostrando a aproximação $\eta = b \log (i_{\text{total}}/i_0)$, nas retas tracejadas, e a curva real, nas linhas cheias.

Exemplos numéricos - Cálculo de E_{corr} e i_{corr} . Entre os dois exemplos, apenas b_c é diferente.

	reação	i_0 (A/cm ²)	b (V/década)	$E_{\text{equilíbrio}}$ (V)	Resultado
Exemplo 1	catódica	10^{-7}	-0,2	0,51	$i_{\text{corr}} = 4 \cdot 10^{-6}$ A/cm ² $E_{\text{corr}} = 0,19$ V
	anódica	10^{-6}	0,05	0,16	
Exemplo 2	catódica	10^{-7}	-0,1	0,51	$i_{\text{corr}} = 5 \cdot 10^{-5}$ A/cm ² $E_{\text{corr}} = 0,24$ V
	anódica	10^{-6}	0,05	0,16	

6.3 PASSIVAÇÃO

Alguns produtos de corrosão apresentam forte aderência e baixa porosidade, funcionando assim como barreira contra o prosseguimento do processo de corrosão. A este processo denominamos “passivação”.

A formação das camadas passivadoras está relacionada ao potencial do meio. Assim, os estudos sobre passivação de diferentes materiais em diferentes meios frequentemente geram e utilizam gráficos potencial versus corrente, como o apresentado na Figura 6.5.

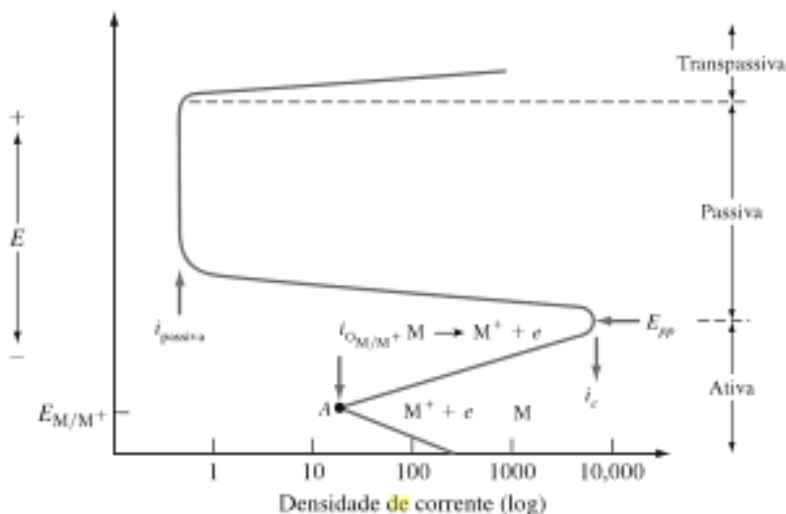


Figura 6.5 – Exemplo genérico de curva de passivação

A partir do potencial estacionário ou potencial de corrosão natural, observam-se valores crescentes da corrente de dissolução com o aumento do potencial até se atingir um potencial (denominado potencial de passivação¹⁵ ou potencial de Flade) no qual se forma a camada passivadora. Com isso, a corrente cai de seu valor máximo (corrente crítica de passivação, $i_{critica}$) para um valor mínimo ($i_{passiva}$), que se mantém constante com o aumento subsequente do potencial (região passiva). A partir de um dado potencial, bastante elevado, a corrente volta a aumentar (região transpassiva).

A estabilidade destes produtos possivelmente passivadores não depende apenas do potencial, mas também da atividade dos íons presentes e do pH (caso haja íons H^+ ou OH^-), dependendo dos equilíbrios em que estão envolvidos.

O alumínio, por exemplo, é um metal anfotérico, que sofre reação tanto ácida como alcalinas. Entre estes extremos, contudo, ele apresenta uma faixa de pHs em que o óxido Al_2O_3 , que tem alta capacidade passivadora, é estável. Ou seja, se $pH < 4$, os íons Al^{+3} são estáveis e o metal pode sofrer corrosão. Em $pH > 8,3$, o óxido Al_2O_3 , que não tem capacidade passivadora, é estável, e o metal também pode sofrer corrosão. Entre estes pHs, Al_2O_3 será estável e o metal poderá ser passivado.

Um exemplo também interessante de passivação, de grande importância para a engenharia civil, se dá com os vergalhões de aço-carbono usados em estruturas de concreto. Aços-carbono normalmente sofrem corrosão se não estiverem pintados. No caso das estruturas de concreto, estes aços são passivados pelo ambiente alcalino do concreto (desde que não haja, por exemplo, íons cloro).

Esta dependência é descrita pelos chamados Diagramas de Pourbaix, discutidos na Seção 1.2.

6.4 TIPOS ESPECIAIS DE CORROSÃO

A descrição feita até este momento do processo de corrosão pode dar a entender que esta corresponde sempre a um único metal imerso em um único eletrólito, sofrendo dissolução de maneira homogênea ao longo de sua superfície. Este tipo de corrosão realmente é importante, e é usualmente denominado “corrosão uniforme” ou “corrosão generalizada”. Existem, contudo, inúmeras situações com peculiaridades diferentes. Por exemplo, em vez de um único metal, podemos ter um par galvânico (acelerando, por exemplo, a corrosão generalizada do menos nobre). Ou então, podemos ter uma corrosão localizada (por exemplo, “corrosão por pite”), em vez de generalizada.

Abordaremos a seguir alguns destes tipos de corrosão.

¹⁵ Ao se percorrer a curva no sentido inverso, este potencial será o potencial de despassivação.

a) Corrosão galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando se tem dois metais diferentes interconectados eletricamente e em contacto com um eletrólito. Um caso típico é o de uma tubulação de aço em contacto com uma de cobre.

Poderíamos imaginar que o metal mais nobre simplesmente agiria como um catodo inerte, enquanto o menos nobre seria corroído, e aplicar o mesmo raciocínio dos casos anteriores (uma curva anódica para o menos nobre e uma catódica para o outro). Entretanto, dependendo das condições, é possível que ambos os metais sofram corrosão de acordo com o modelo já discutido. Neste caso, o efeito da interconexão seria o de modificar os potenciais e densidades de corrente de corrosão que ocorreriam caso os metais não estivessem conectados.

Para modelar este processo, utilizaremos correntes (A) em lugar de densidades de corrente (A/cm^2), pois desejaremos somar estes valores. Iremos usar um exemplo com 2 cm^2 de níquel e 1 cm^2 de ferro (Figura 6.12). Na Figura 6.12-a, os dois metais estão isolados um do outro.

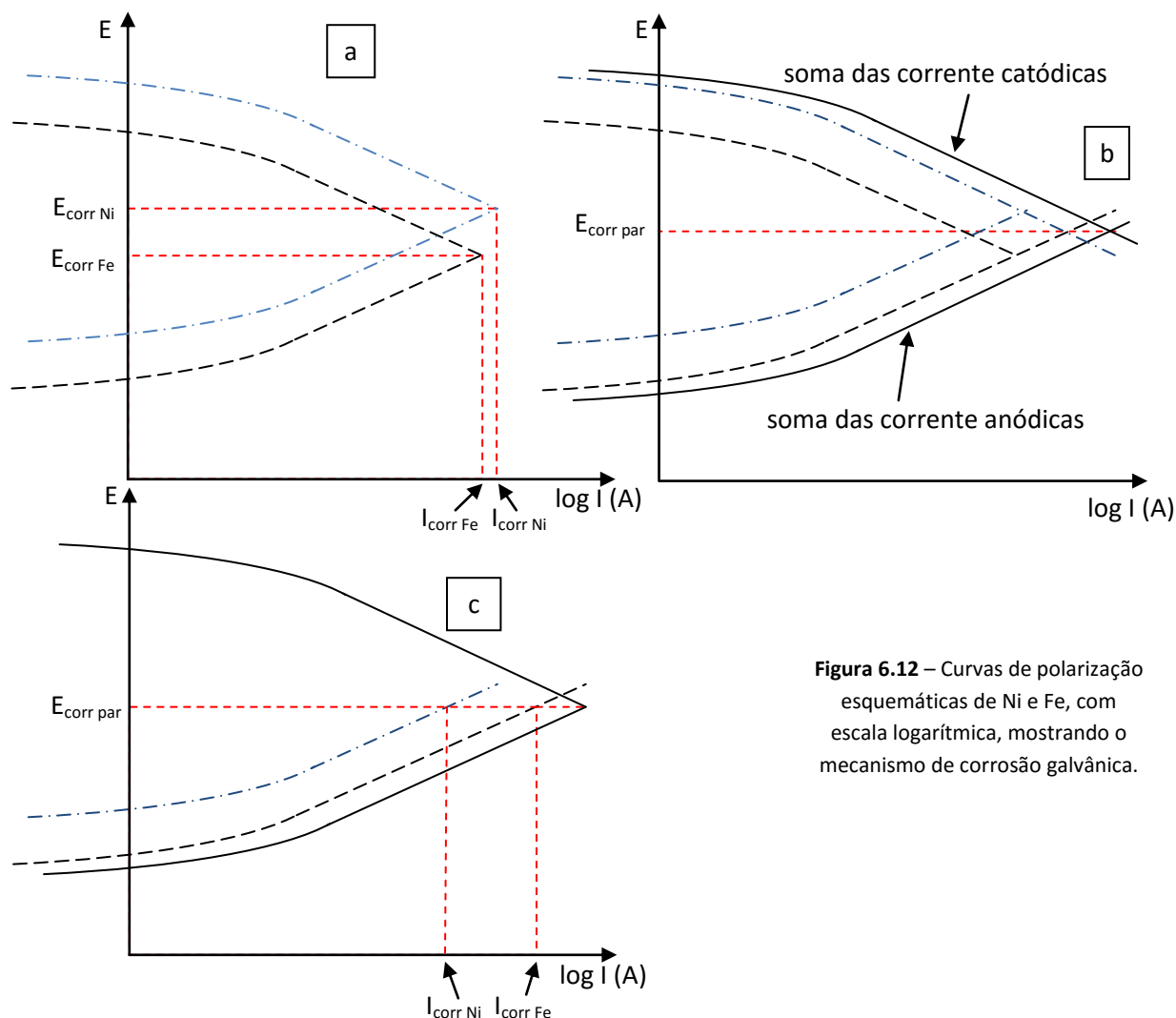


Figura 6.12 – Curvas de polarização esquemáticas de Ni e Fe, com escala logarítmica, mostrando o mecanismo de corrosão galvânica.

Nas Figuras 6.12-b e 6.12-c, eles estão interconectados. Por este motivo, o potencial dos dois se torna igual. Para encontrarmos o valor deste potencial, fazemos a soma das correntes anódicas e a soma das correntes catódicas dos dois processos e encontramos seu cruzamento, o que é mostrado na Figura 6.12-b. Na Figura 6.12-c mostra-se que, para este potencial, a corrente de corrosão do níquel fica menor que antes, e a do ferro fica maior que antes.

O potencial de corrosão assumido pelo par é um valor que fica entre os potenciais de corrosão dos metais quando isolados (pode-se observar este fato comparando-se as Figuras 6.12-a e 6.12-b). Ele ficará mais

próximo daquele que tiver maior área exposta. Assim, se o metal mais nobre tiver uma área exposta muito maior que a do outro metal, este passará a ser corroído em um potencial muito mais alto e, portanto, com uma corrente muito maior. Isto pode ser visto na [Figura 6.13](#), que traz um exemplo em que a taxa de corrosão do metal menos nobre cresceu cerca de três vezes (o $\log I_{\text{corr}}$ passou de 2,33 para 2,80) ao ser conectado a um metal mais nobre com área vinte vezes maior.

Portanto, se não houver como isolar os dois metais, é importante que a área exposta do metal menos nobre seja muito maior que a do mais nobre. Esta situação é mostrada na [Figura 6.14](#). Agora, a taxa de corrosão do metal menos nobre só cresceu 6% (o $\log I_{\text{corr}}$ passou de 3,63 para 3,66), pois ele foi conectado a um metal mais nobre com área vinte vezes menor.

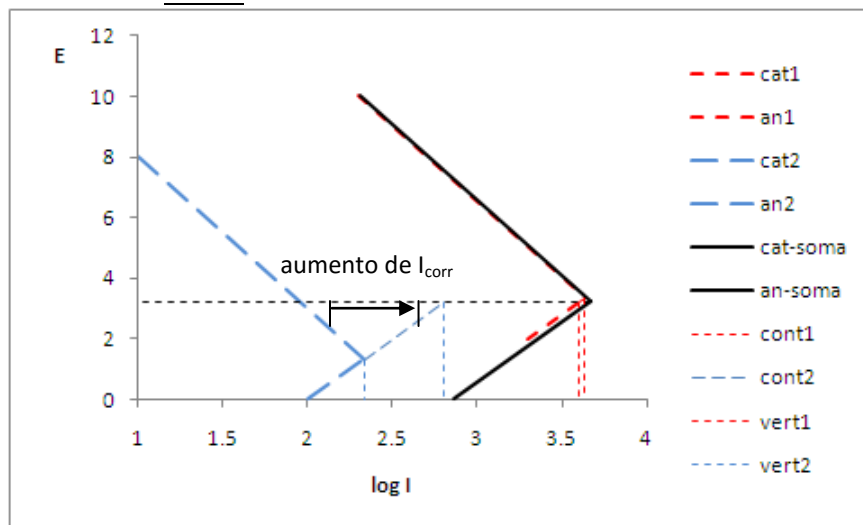


Figura 6.13 – Corrosão galvânica com metal mais nobre com maior área exposta.

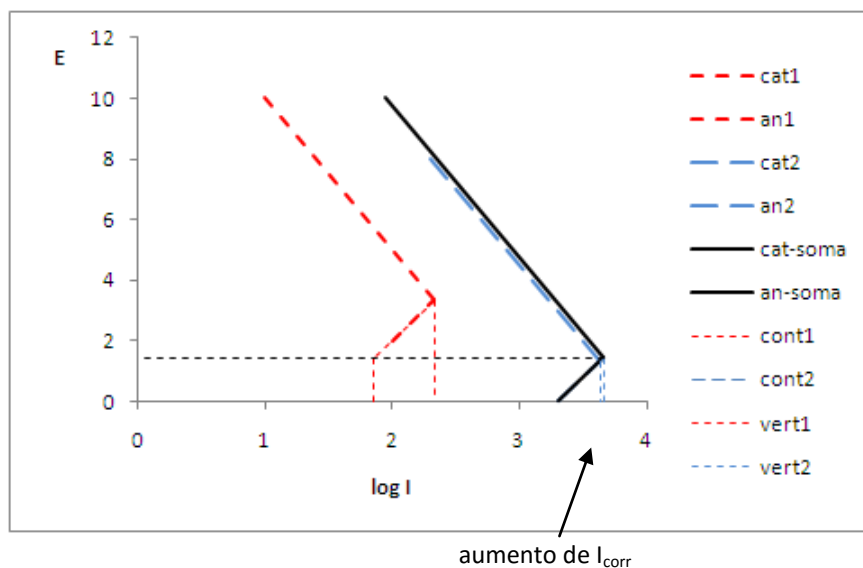


Figura 6.14 – Corrosão galvânica com metal mais nobre com menor área exposta.

b) Corrosão intergranular

Na Figura 16, havíamos apresentado um modelo de contorno de grão. Por ser uma região de menor ordenamento, ela é mais instável que o restante do material e por isto mesmo tende a se tornar a região anódica na sua superfície. Entretanto, a diferença de reatividade não é muito grande e usualmente o efeito se restringe à superfície. Em certos casos, contudo, esta interface se torna muito mais reativa, dando origem à corrosão intergranular. O metal então se desintegra ou perde sua resistência a esforços de tensão. Este aumento de reatividade pode ser causado por impurezas nos contornos dos grãos, ou por enriquecimento ou

empobrecimento de algum dos elementos de liga nas áreas dos contornos dos grãos. Um exemplo típico ocorre quando, em alguns aços inoxidáveis, o cromo dissolvido se precipita (o que ocorre se a liga for aquecida dentro de uma faixa entre 500 e 800°C), criando um gradiente de composição entre a matriz e o contorno de grão.

c) Corrosão sob tensão

A chamada corrosão sob tensão corresponde à formação de trincas pela ação conjunta de um meio corrosivo e de tensões mecânicas, tanto residuais como aplicadas. Estas trincas favorecem a ruptura dos materiais, e frequentemente não são observáveis visualmente antes da ruptura. Este tipo de corrosão acontece comumente com metais dúcteis. O tempo necessário para a fratura ocorrer depende da tensão, do meio corrosivo, da temperatura e da microestrutura do material. A fratura pode ser intergranular ou transgranular. O primeiro caso foi discutido no item anterior. O segundo caso usualmente está associado a fenômenos de natureza eletroquímica. Um dos modelos propostos para explicá-lo é a chamada “fragilização por hidrogênio”.

d) Corrosão por pite

A corrosão por pite é uma forma de corrosão extremamente localizada que leva à criação de pequenos orifícios no metal. Se os orifícios ultrapassarem a espessura do material, os efeitos podem ser graves no caso, por exemplo, de dutos ou reservatórios, resultando vazamentos de gases ou líquidos. Este tipo de corrosão é motivado pela perda da passivação de uma pequena área, que se torna anódica, enquanto uma área mais ampla torna-se catódica. Considera-se que os íons halogenetos (Cl^- , Br^- , I^- , F^-) tem um papel importante na corrosão por pites, aumentando a probabilidade de rompimento da película passivadora, por meio da alteração das curvas de polarização anódica. Após o rompimento da camada passivadora, esta dificilmente volta a se formar, pois o processo de corrosão torna mais ácido o eletrólito que se encontra na cavidade (por exemplo, $\text{Me}^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH} + \text{H}^+\text{Cl}^-$), tornando instável o óxido passivador. Um modelo do processo é mostrado na [Figura 6.15](#).

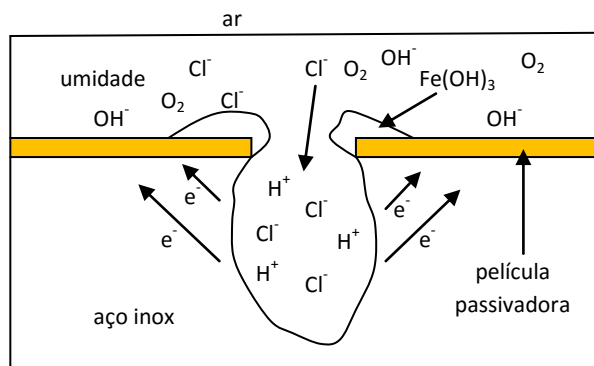


Figura 6.15 – Modelo do processo de corrosão por pite

Mecanismo do modelo de corrosão por pite

- Reação anódica dentro do pite: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Os elétrons liberados dirigem-se à área catódica, na superfície passivada, onde eles reduzem o oxigênio: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2(\text{OH}^-)$
- Como resultado, o eletrólito dentro do pite adquire carga positiva, enquanto o eletrólito na superfície se carrega negativamente. Assim, o pite atrai íons Cl^- , que formam ácido clorídrico: $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$
- Com isso, o pH desta região diminui para valores em torno de 2 a 3, o que acelera o processo de corrosão, em um círculo vicioso. Além disso, forma-se $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na superfície, em torno do pite, o que contribui para aumentar a distância entre as regiões anódica e catódica, o que também acelera o processo.

6.5 VELOCIDADE DE CORROSÃO

Nos casos de corrosão heterogênea, como a corrosão por pite ou a corrosão intergranular, há pouco sentido em se falar em velocidade de corrosão. No caso de corrosão uniforme, contudo, é fácil definir esta velocidade, e seu valor previsto pode ser utilizado como uma variável de projeto. A velocidade usualmente é expressa em massa • tempo⁻¹ • área⁻¹ ou em perda de espessura • tempo⁻¹. Frequentemente utiliza-se o ano como unidade de tempo, e a área frequentemente é expressa em cm^2 ou em pol^2 . Alternativamente, a velocidade de corrosão pode ser expressa pela densidade de corrente de corrosão (A/cm^2). A conversão entre

entre estas unidades pode ser feita por simples análise dimensional, exigindo o conhecimento da massa específica do material (ρ , em g/cm^3) e, no caso da densidade de corrente, o conhecimento de sua massa molar (g/mol), do número de elétrons envolvidos na reação anódica (z), e da constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C/mol}_{\text{elétrons}}$).

A velocidade de corrosão de um metal em um dado meio pode ser medida direta ou indiretamente. Um exemplo de medida direta é a determinação da perda de massa por área exposta, em função do tempo. Um exemplo de medida indireta é a determinação da corrente de corrosão a partir dos valores de potenciais de equilíbrio e das constantes de Tafel das reações envolvidas, como já mostrado no Exemplo B.

6.6 PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

A proteção contra a corrosão pode ser feita de diferentes maneiras. A Tabela 6.2 apresenta alguns exemplos.

Tabela 6.2 – Exemplos de métodos ou ações de prevenção contra a corrosão

Ação	Exemplo	Comentário
Evitar ou diminuir o contacto do metal com o meio corrosivo	Pintura, revestimentos metálicos catódicos, revestimentos poliméricos ...	Efeito puramente mecânico
	Criação de camada passivada natural (por exemplo, óxido de alumínio sobre alumínio)	Ocorre para metais pouco nobres cujos produtos de corrosão sejam estáveis, insolúveis, aderentes, pouco porosos, etc.
	Criação de camada passivada artificial (por exemplo, anodização de alumínio)	A anodização forma uma camada mais espessa e resistente que a passivação natural.
	Usar inibidores de corrosão	Os inibidores usualmente interagem com os produtos de corrosão, formando uma camada protetora sobre o metal
	Promover passivação por meio de acerto do pH	
Modificar o meio corrosivo	Evitar ar dissolvido.	Evitar $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ou $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
	Aumentar pH.	Deslocar $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
	Evitar íons oxidantes.	Evitar, por exemplo, $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$
	Evitar íons Cl^- , Br^- , I^- , F^-	Evitar corrosão por pite
Modificar o potencial eletroquímico da região anódica	Revestimento anódico (por exemplo, zincagem), eletrodo de sacrifício (por exemplo, magnésio)	Cria-se uma região mais anódica, de sacrifício, e o metal de interesse se torna catodo.
	Utilizar circuito de proteção anódica	Cria-se região mais anódica, com anodo inerte, e o metal de interesse se torna catodo.
	Evitar formar pares galvânicos	Evite acoplar metais com nobrezas muito diferentes
	Em pares galvânicos, utilizar área anódica muito maior que área catódica	Com isso, a densidade de corrente anódica diminui. Nunca revestir ou pintar apenas o metal mais ativo, pois qualquer falha neste revestimento irá expor uma pequena área do mesmo.
	Em pares galvânicos, isolar o contacto elétrico entre os dois metais	Assim, os dois metais não ficarão nom mesmo potencial e não haverá par galvânico.

7 ELETRÓLISE E ELETRODEPOSIÇÃO

Na eletrólise e na eletrodeposição, temos, tal como nas pilhas, dois eletrodos cujas soluções são a mesma (ou estão em contacto) e um condutor de elétrons. Diferentemente da pilha, contudo, na eletrodeposição impõe-se uma diferença de potencial entre os dois eletrodos. Se a polaridade desejada é inversa à pilha formada pelo sistema, a tensão aplicada deverá ser maior que a fem da pilha. Se a polaridade desejada é a mesma da

pilha formada pelo sistema, qualquer tensão aplicada irá acelerar as reações que ocorreriam com o simples curto-circuitamento da pilha.

Na [Figura 7.1](#), apresentamos dois exemplos de aplicação de uma ddp para modificar o comportamento de uma célula. No primeiro, aplicamos uma ddp para aumentar a produção de níquel metálico, que já seria naturalmente produzido pela pilha que havíamos apresentado, por exemplo, na [Figura 1.1](#). No segundo, aplicamos uma tensão inversa, e superior à fem daquela pilha (agora denominada *f_{cem}*, força contraeletromotriz), de maneira a induzir a produção de cobalto metálico. Ambos os exemplos, contudo, são tecnologicamente desinteressantes (a menos que se deseje uma operação de refino do anodo), pois envolvem uma reação anódica que consome o anodo. Por este motivo, usualmente os processos de eletrodeposição ou de obtenção de metais utilizam um condutor inerte no anodo, como grafita ou chumbo, por exemplo. Na [Figura 7.2](#), assim, substituímos o anodo consumível de níquel por um anodo inerte, sobre o qual ocorre a formação de O₂ a partir de OH⁻ ou de H₂O (dependendo do pH).

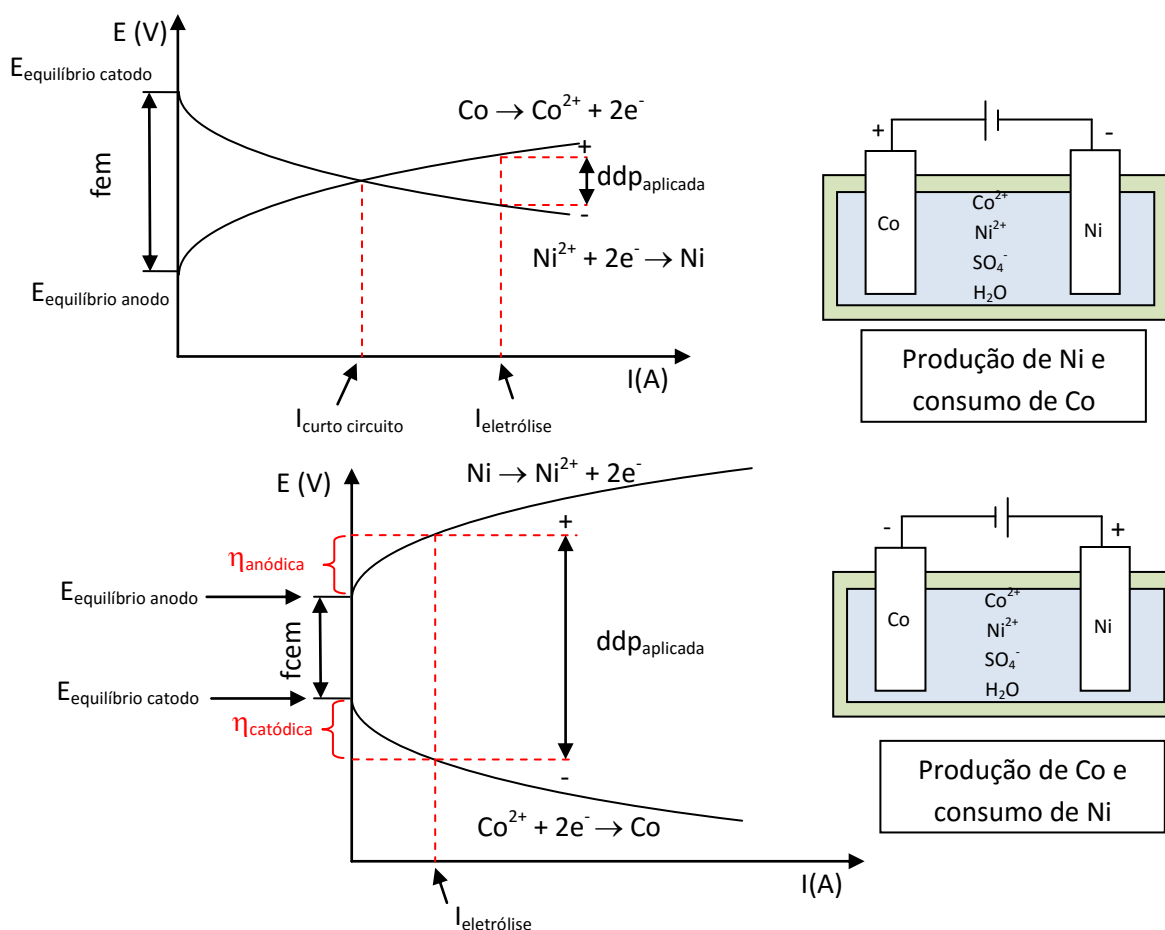


Figura 7.1 – Dois exemplos de aplicação de ddp externa a uma célula. Ambos são desinteressantes porque envolvem consumo do anodo metálico (interessante apenas no caso de eletro-refino de metais). Não estamos representando outras reações possíveis, como, por exemplo, a formação de H₂.

Eficiência de corrente

Na eletrodeposição em meios aquosos, é possível que, além da reação catódica de interesse — tipicamente, a redução de um metal —, ocorra também outra reação catódica paralela, a redução do cátion hidrogênio da água. Neste caso, parte da corrente utilizada será desperdiçada, uma vez que o objetivo neste caso não é produzir H₂, e este não é aproveitado. Define-se, assim, uma eficiência de corrente catódica, dada por $\eta = m_{\text{real}} / m_{\text{teórica}}$, onde m_{real} é a massa efetivamente depositada do metal e $m_{\text{teórica}}$ é a massa de metal que

seria obtida caso toda a carga elétrica utilizada fosse aplicada na redução do metal. Ela pode ser calculada a partir da carga $Q = I t$ (onde t é o tempo de deposição, em segundos, e I é a corrente, em A), utilizando a constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C/mol}_{\text{elétrons}}$), a massa atômica do metal depositado (em g/mol), e o número de elétrons envolvido na reação catódica (z).

Quanto mais lenta uma reação, maior o afastamento do equilíbrio necessário para se obter uma corrente razoável, ou seja, maior a polarização necessária. Além disso, para a deposição de metais pouco nobres, como zinco e cromo, o potencial de equilíbrio é muito negativo. Dos dois fatos, resulta que os potenciais aplicados são muito negativos, favorecendo a redução de hidrogênio. Neste caso, a polarização de hidrogênio pode ser importante para assegurar uma eficiência elevada. Sobre alguns metais, como por exemplo o zinco, a polarização para formação de hidrogênio é muito grande, e ocorre pouca redução do hidrogênio. No caso do cromo, pelo contrário, além de ocorrer uma baixa polarização de hidrogênio, o próprio potencial aplicado é muito mais negativo, favorecendo a maior produção do gás e assim diminuindo sensivelmente a eficiência de corrente. Exemplos esquemáticos destas duas situações são mostrados na [Figura 7.3](#).

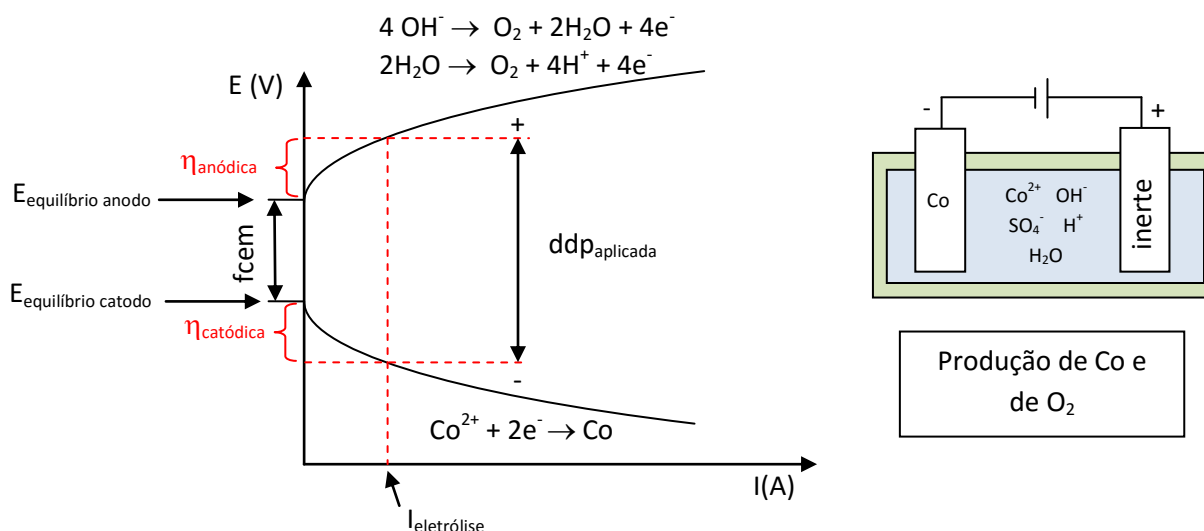


Figura 7.2 – Aplicação de ddp externa a uma célula, com produção de Co no catodo e de O_2 no anodo inerte. Não estamos representando outras reações possíveis, como, por exemplo, a formação de H_2 .

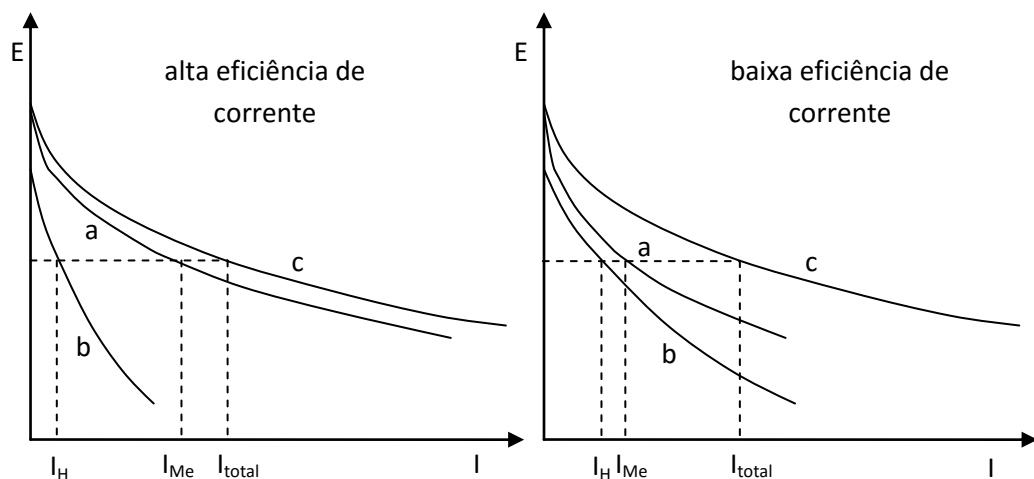


Figura 7.3 – Curvas de polarização catódicas: a) $Me^{+2} + 2e^- \rightarrow Me$, b) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, c) soma.

Potência e consumo energético

No caso da eletrodeposição, diferentemente do que ocorre com as pilhas (em que se observa um máximo de potência para uma dada corrente, seguido de um decréscimo – v. Seção 6.2), a potência cresce continuamente com a corrente¹⁶, e o mesmo ocorre com o consumo energético, como se pode observar na [Figura 7.4](#) (o consumo energético foi calculado para deposição de um metal com massa atômica arbitrária, supondo-se eficiência de corrente igual a 100%). Assim, para um menor consumo energético por unidade produzida, o melhor seria trabalhar em baixas correntes. Por outro lado, trabalhar com baixas correntes implica em menor produtividade de uma dada célula. Assim, a decisão sobre a faixa ideal de trabalho deve envolver um balanço entre custo de investimento fixo e custo operacional, levando em conta também a eficiência de corrente, a qualidade do produto, etc.

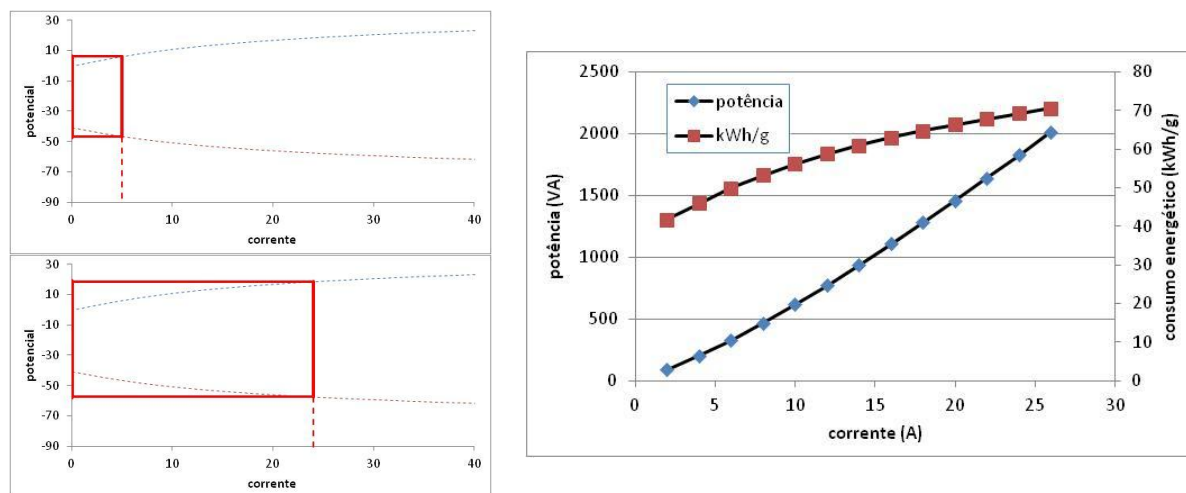
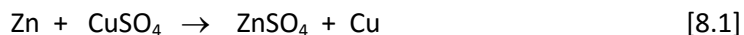


Figura 7.4 – Potência e consumo energético em função da corrente para eletrodeposição.

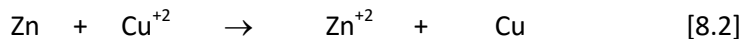
8 REAÇÕES REDOX

8.1 INTRODUÇÃO

Reações redox são reações que envolvem a transferência de elétrons. Por exemplo, a reação em que o Cu^{+2} do sulfato de cobre oxida zinco metálico ao receber seus dois elétrons da camada mais externa:



ou, se considerarmos os sulfatos como dissociados:



Reações de oxidação-redução são muito importantes em sistemas de solos úmidos e águas naturais. Todos os organismos aquáticos obtêm sua energia para os processos metabólicos de reações redox. O nitrogênio, um dos principais elementos nos ambientes terrestres e aquáticos, circula entre diferentes compostos através de reações redox catalisadas microbialmente.¹⁸ O movimento de muitos outros elementos também envolvem

¹⁶ Entretanto, no trecho controlado por Tafel, a taxa de crescimento do consumo energético – ou seja, a derivada da curva – decresce com o aumento da corrente. Assim, para altas correntes, o aumento da corrente tem um efeito menos deletério sobre o consumo energético.

¹⁷ Neste exemplo, os íons sulfato não sofrem qualquer transformação.

¹⁸ O único processo não-redox em todo o ciclo do nitrogênio é a integração da amônia na matéria orgânica e sua liberação.

reações redox. Assim, por exemplo, elas podem ser importantes na alteração da mobilidade e toxicidade de contaminantes inorgânicos e orgânicos. O oxigênio é um importante receptor de elétrons. Em solos saturados, contudo, o oxigênio é rapidamente esgotado e os micróbios devem utilizar a próximo receptor de elétrons mais favorável. Sob estas condições, óxidos de manganês e de ferro são reduzidos a Mn^{2+} e Fe^{2+} . Com o esgotamento destes, os sulfatos são reduzidos a sulfeto. Como a solubilidade de sulfetos de metais pesados é baixa, estes se precipitam. Estes processos são importantes para a modificação do estado de oxidação de cromo, arsênio, cobalto, cobre, níquel e chumbo. A degradação de contaminantes orgânicos, igualmente, pode ocorrer naturalmente por meio de reações redox.

Assim, por exemplo, as seguintes reações de oxidação inorgânica consumirão oxigênio dissolvido em águas subterrâneas¹⁹:

- Oxidação de sulfetos: $2\text{O}_2 + \text{HS}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
- Oxidação de ferro: $\text{O}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Nitrificação: $2\text{O}_2 + \text{NH}_4^+ = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- Oxidação de manganês II: $\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
- Oxidação de sulfeto de ferro: $15\text{O}_2 + 4\text{FeS}_2 + 14\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$

Por outro lado, as seguintes reações irão consumir matéria orgânica em águas subterrâneas:

- Degradação aeróbica: $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Denitrificação: $3\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- = 2\text{N}_2 + 3\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
- Redução de manganês IV: $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- Redução de ferro férrico: $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 10\text{H}_2\text{O}$
- Redução de sulfato: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
- Fermentação de metano: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

8.2 VERIFICANDO SE UMA REAÇÃO É REDOX

Para uma reação ser redox, ao menos dois dos elementos presentes deve ter seu número de oxidação alterado. No exemplo [8.1] ou [8.2], esta mudança é óbvia, pois temos zinco em estado metálico (com número de oxidação zero, portanto) transformando-se em Zn^{2+} (seja como íon ou dentro do sulfato), e o oposto ocorre com o cobre. A mudança também é óbvia, por exemplo, com $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, pois os números de oxidação de oxigênio em O_2 e de hidrogênio em H_2 são zero, e na água são -2 e +1, respectivamente. Quando temos diferentes compostos, no entanto, é preciso observar com cuidado o que ocorre em cada um deles. Por exemplo, a reação $\text{ClO}^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ é redox, pois o cloro passa de +1 para -1 (redução) e o nitrogênio de +3 para +5 (oxidação). (O oxigênio mantém seu número de oxidação -2.)

Para determinar os estados de oxidação dos vários elementos em compostos, é útil lembrar que:

- a) O número de oxidação do oxigênio é -2 em todos os compostos, exceto em O_2 (zero) e em peróxidos (-1).
- b) O número de oxidação do hidrogênio é +1 em todos os compostos, exceto em H_2 (zero) e em hidretos metálicos (-1).
- c) Metais alcalinos e alcalinos terrosos tem número de oxidação +1 e +2, respectivamente.

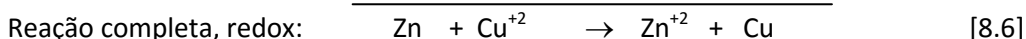
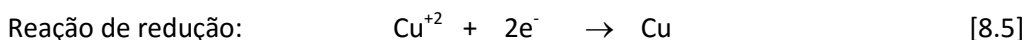
Assim, por exemplo, o nitrogênio do NO_3^- tem número de oxidação +5, já que o oxigênio tem necessariamente número de oxidação -2. Ou seja, $1 \cdot n_{\text{N}} + 3 \cdot n_{\text{O}} = -1$, $n_{\text{N}} = -1 - 3 \cdot (-2) = +5$.

¹⁹ David B. Vance (2008) REDOX REACTIONS IN REMEDIATION, Environmental Technology 6(4)24-25 (1996)

8.3 DIREÇÃO DE REAÇÕES REDOX

Para sabermos se uma dada reação pode ocorrer da esquerda para a direita ou no sentido inverso, utilizamos a segunda lei da termodinâmica. No caso de temperatura e pressão constantes, e na ausência de trabalhos não-volumétricos, a segunda lei determina que a variação da energia de Gibbs (ΔG) deve ser negativa ou nula para que a reação possa ocorrer. Para P e T constantes, qualquer uma das reações já apresentadas ([8.1], [8.2] e [8.3]) se enquadra nesta situação, pois elas não envolvem trabalhos elétricos, de superfície, etc.

No exemplo dado, é indiferente considerarmos o ΔG da reação [8.1] ou da reação [8.2], pois o ΔG da reação [8.3] evidentemente é nulo. Assim, prosseguiremos considerando simplesmente a reação [8.2]. A substância que perdeu elétrons, Zn^{+2} , é dita oxidada, pois o Zn sofreu oxidação (sendo denominado, neste caso, agente redutor). A substância que ganha elétrons, Cu, é dita reduzida, pois o Cu^{+2} sofreu redução (sendo denominado, no caso, agente oxidante). Para muitos fins, é interessante subdividir a reação redox em duas semi-reações eletroquímicas:



No exemplo dado, os valores de ΔG de cada uma das semi-reações (ΔG_4 e ΔG_5) não podem ser usados como critério de espontaneidade e equilíbrio, pois estas reações envolvem trabalho elétrico. A variação total (ΔG_6), contudo, pode ser utilizada para isso, pois, como já mencionamos, ela não envolve trabalho elétrico (os trabalhos elétricos das reações [8.4] e [8.5] se anulam entre si). Assim, a reação [8.6] poderá ocorrer no sentido indicado se $\Delta G_6 = \Delta G_4 + \Delta G_5 \leq 0$.

Para compararmos dois equilíbrios eletroquímicos (como os das reações [8.4] e [8.5]) e determinarmos quem será o redutor e quem será o oxidante, uma boa prática é escrevermos ambas as semi-reações genericamente como reações de redução, e compararmos seus valores de ΔG . O menor valor corresponderá à reação de redução. O maior valor corresponderá à reação de oxidação, e ocorrerá no sentido inverso (assim, o sinal de seu ΔG se inverterá, e a soma terá sinal negativo):

$$\Delta G_{\text{redutor}} \leq \Delta G_{\text{oxidante}} \quad (\text{com ambas as reações expressas como de redução})$$

Como as semi-reações [8.4] e [8.5] são eletroquímicas, é usual fazermos esta comparação através do potencial de equilíbrio E (já discutido na Seção 2.1), ou então através do chamado pE, que corresponde ao logaritmo negativo da atividade dos elétrons. As três comparações são absolutamente equivalentes, pois:

$$E = -\Delta G / (z F) \quad [8.7]$$

$$\text{e} \quad \text{pE} = -\Delta G / (2,303 z R T) = (E F) / (2,303 R T) \quad [8.8]$$

onde “z” é o número de elétrons envolvidos na reação.

A **grandeza pE** é similar, formalmente, ao pH. Ela é dada por $\text{pE} = -\log(\text{atividade de elétrons})$, enquanto $\text{pH} = -\log(\text{atividade de } \text{H}^+)$. Ela é utilizada especialmente em sistemas complexos, onde, além dos equilíbrios redox, há equilíbrios ácido-base, complexações, etc.

Símbolo E_h – O potencial redox frequentemente recebe o símbolo “ E_h ”. Em princípio, seu significado é o mesmo do potencial “E” discutido no Capítulo 3. Entretanto, E_h é necessariamente expresso na escala do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), enquanto E pode ser expresso em diferentes escalas (por exemplo, E_{EPH} , $E_{\text{Ag/AgCl}}$, $E_{\text{calomelano}}$). Veja a discussão sobre eletrodos de referência na Seção 3.3.

Potencial de reação eletroquímica que é combinação de duas reações eletroquímicas

Tomemos, por exemplo, os seguintes equilíbrios eletroquímicos: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ e $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$. A combinação deles corresponde ao equilíbrio entre os íons: $\text{Fe}^{2+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$. Se soubermos os potenciais de equilíbrio dos dois primeiros equilíbrios, podemos calcular o do terceiro? Como o potencial químico é uma propriedade intensiva (assim como o pE), não podemos somá-la. A energia de Gibbs, porém, é uma propriedade extensiva e, portanto, pode ser somada. Assim, basta somar os valores de ΔG destas duas reações, e em seguida calcular E ou pE a partir de ΔG_{soma} . No estado-padrão (que veremos logo adiante), teríamos:

	E°_{EPH} V	pE $^\circ$	ΔG° kJ/mol
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,44	-7,44149	-84,92
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,037	-0,62	10,62
soma numérica	-0,48	-8,06	-74,31
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77	13,0226	-74,31

Fica claro, também, que E e pE não mudam de sinal se invertermos a reação, mas ΔG muda. Da mesma forma, por exemplo, o ΔG de $2\text{Fe} = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^-$ será o dobro do ΔG de $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (entendendo-se o “por mol” como “por mol da reação como descrita”), enquanto E e pE não mudam. É importante assinalar que o valor de ΔG° calculado para uma semi-reação diretamente a partir do potencial E pela equação 7 na verdade é incorreto, pois não leva em conta o ΔG° referente ao eletrodo de referência de hidrogênio. Esta diferença, contudo, se anula ao combinarmos duas semi-reações em uma reação redox, e o resultado final será correto.

8.4 EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES E PRESSÕES PARCIAIS

Tanto ΔG como E como pE são valores que dependem da disponibilidade das espécies envolvidas (bem como, é claro, da temperatura e pressão). Esta disponibilidade é expressa pela pressão parcial (ou fugacidade), no caso de gases, e pela atividade, no caso de fases condensadas. Os valores de ΔG , E ou pE, em uma dada temperatura e pressão, são expressos por um valor padrão (indicado pelo símbolo “ $^\circ$ ”) ao qual se soma um termo que inclui um quociente de pressões e atividades, Q.

Assim, para a reação: $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons m\text{M} + n\text{N}$, teremos

$$Q = \frac{(a_M)^m \cdot (a_N)^n}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad \text{onde } (a_i)^i \text{ é a atividade do componente “i”, elevada ao coeficiente estequiométrico “i”}.$$

Os valores de ΔG , E e pE serão:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + (RT/2,303) \log Q \quad [8.9]$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{eq}}^\circ - (RT/zF) \ln Q = E_{\text{eq}}^\circ - (RT/2,303 zF) \log Q \quad (\text{equação de Nernst}) \quad [8.10]$$

$$\text{pE} = \text{pE}^\circ - (1/z) \log Q \quad [8.11]$$

onde “z” é o número de elétrons envolvidos na reação.

Observe-se que, devido ao logaritmo, apenas variações muito amplas de Q tem efeito significativo sobre ΔG , E e pE. Por este motivo, freqüentemente fazemos previsões aproximadas do sentido de reações tomando como base de comparação apenas os valores-padrão. Mas, em certos casos, estas aproximações podem nos iludir, como mostramos no exemplo da Figura 2.5.

8.5 SISTEMAS COM MUITOS COMPONENTES: QUEM SE REDUZ E QUEM SE OXIDA

Quando misturamos dois solos ou dois líquidos diferentes que originalmente tinham potenciais de equilíbrio diferentes, a mistura estará fora do equilíbrio. Para sabermos quais reações redox poderão ocorrer, e em qual direção, é interessante listar todas as espécies presentes e todas as reações de oxidação ou redução de cada espécie, e determinar seus potenciais de equilíbrio (ou energias de Gibbs, ou valores de pE), tal como fizemos para a análise de pilhas (Seção 5). Serão possíveis as associações de pares de reações eletroquímicas nos quais a reação de redução tenha potencial de equilíbrio maior que o da reação de oxidação. Esta comparação é semelhante à que fizemos com as pilhas, nas quais são possíveis os pares com FEM positiva.²⁰

Pensaremos então em solo úmido homogêneo contendo água, ar (21% O₂ + 79% N₂), OH⁻ (pOH=8), H⁺ (pH=6), MnO₂, Mn²⁺ (10⁻⁶M), Fe(OH)₃, Fe²⁺ (10⁻⁶M), Fe³⁺ (10⁻⁶M) e Fe₂O₃. Para os compostos insolúveis e para O₂ e H₂ formados, assumiremos atividade unitária. Para o O₂ do ar, consideraremos atividade = 0,21. Para os íons, assumiremos atividade igual à concentração. Para calcularmos os potenciais de equilíbrio das diversas reações possíveis, utilizaremos a equação de Nernst:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/zF) \ln (Q),$$

onde Q é o quociente de atividades. Para a reação O₂ + 2H₂O + 4e⁻ → 4OH⁻, por exemplo, teríamos, E^o_{equilíbrio EPH} = 0,401 V. Assim:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/zF) \ln (Q) = 0,401 - ((8,3147 \cdot 298)/(4 \cdot 96500)) \ln (Q)$$

$$Q = (a_{\text{OH}^-})^4 / (p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2) = (10^{-8})^4 / (0,21 \cdot 1^2) = 4,8 \cdot 10^{-32}$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = 0,401 + 0,463 = 0,864 \text{ V}$$

A Tabela 8.1 apresenta estes cálculos para todas as reações previstas (a reação acima foi indicada como reação 6).

Tabela 8.1 - Aplicação da equação de Nernst para calcular os potenciais das possíveis reações de redução e de oxidação

	reação	E ^o _{EPH} (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E _{EPH} (V)
oxidação	1 4OH ⁻ → O ₂ (formado) + 2H ₂ O + 4e ⁻	0,401	10 ⁻⁸	1 e 1	(10 ⁻⁸) ⁴ / (1 ¹ (10 ⁻⁸) ²)	4	0,874
	2 Mn ²⁺ + 2H ₂ O → MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻	1,23	10 ⁻⁶ e 1	1 e 10 ⁻⁶	((10 ⁻⁶) ¹ 1 ²) / (1 ¹ (10 ⁻⁶) ⁴)	2	0,698
	3 Fe ²⁺ + 3H ₂ O → Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + e ⁻	1,06	10 ⁻⁶ e 1	1 e 10 ⁻⁶	((10 ⁻⁶) ¹ 1 ³) / (1 ¹ (10 ⁻⁶) ³)	1	0,350
	4 2Fe ²⁺ + 3H ₂ O → Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 2e ⁻	0,728	10 ⁻⁶ e 1	1 e 10 ⁻⁶	((10 ⁻⁶) ² 1 ³) / (1 ¹ (10 ⁻⁶) ⁶)	2	0,019
redução	5 O ₂ (ar) + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	0,401	10 ⁻⁸	0,21 e 1	(10 ⁻⁸) ⁴ / (0,21 ¹ (10 ⁻⁸) ²)	4	0,864
	6 MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1,23	10 ⁻⁶ e 1	1 e 10 ⁻⁶	((10 ⁻⁶) ¹ 1 ²) / (1 ¹ (10 ⁻⁶) ⁴)	2	0,698
	7 Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ + 3H ₂ O	1,06	10 ⁻⁶ e 1	1 e 10 ⁻⁶	((10 ⁻⁶) ¹ 1 ³) / (1 ¹ (10 ⁻⁶) ³)	1	0,350
	8 Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 2e ⁻ → 2Fe ²⁺ + 3H ₂ O	0,728	10 ⁻⁶ e 1	1 e 10 ⁻⁶	((10 ⁻⁶) ² 1 ³) / (1 ¹ (10 ⁻⁶) ⁶)	2	0,019
	9 H ⁺ + e ⁻ → 0,5 H ₂	0	1	10 ⁻⁶	1 ^{0,5} / (10 ⁻⁶) ¹	1	-0,355

iguais

²⁰ Lembrando sempre que as reações redox são diferentes das pilhas (que tem eletrodos separados no espaço) e que a expressão “FEM” só se aplica às pilhas.

²¹ As atividades adotadas para Fe²⁺ na reação 2, para OH⁻ nas reações 3 e 6, para H⁺ na reação 7, para O₂ nas reações 3 e 7, para metais nas reações 1, 2, 4 e 5 e para a água nas reações 3 e 6 são discutidas na Seção 2.5.3.

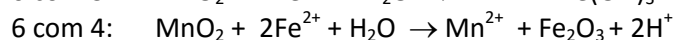
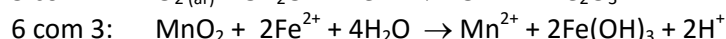
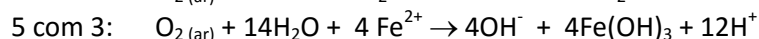
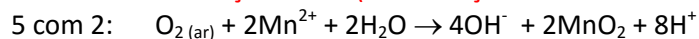
A **Tabela 8.2** apresenta as diferenças $E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}}$ para os 10 pares de reações listadas na Tabela I. Observa-se que sete valores são positivos.

Tabela 8.2 - Diferenças $E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}}$ nas reações da Tabela 8.1

		$E_{\text{oxidação}}$			
		reação 1	reação 2	reação 3	reação 4
		0,864 V	0,698 V	0,351 V	0,019 V
redução	reação 5 0,874 V	0,010	0,176	0,523	0,855
	reação 6 0,698 V	-0,166	0,000	0,347	0,679
	reação 7 0,351V	-0,513	-0,347	0,000	0,332
	reação 8 0,019 V	-0,845	-0,679	-0,332	0,000
	reação 9 -0,355 V	-1,219	-1,053	-0,705	-0,373

Assim, nas condições estipuladas, são possíveis as seguintes reações:

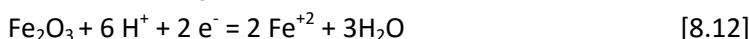
5 com 1: não é reação redox (a diferença de E se deve às diferentes pressões parciais do O_2)



7 com 4: não é reação redox (é a combinação entre duas reações opostas entre si)

8.6 POTENCIAL EM FUNÇÃO DO pH

Um caso importante do efeito da concentração sobre ΔG , E e p_e ocorre quando a reação envolve H^+ ou OH^- (por exemplo, todas as reações eletroquímicas do exemplo anterior). Nestes casos, se mantivermos as demais atividades ou pressões parciais constantes, podemos estabelecer relações entre ΔG , E e p_e com o pH ou com o pOH (que, por sua vez, é função de pH). Já discutimos esta questão na Seção 2.2 (Diagramas de Pourbaix). Retomando, para o equilíbrio entre Fe_2O_3 e Fe^{+2} :



Para esta reação, vimos que

$$E_{\text{equilíbrio}} = E_{\text{equilíbrio}}^0 - (RT/2F) \ln \left((a_{H^+})^6 / (a_{Fe^{+2}})^2 \right),$$

pois as atividades de Fe_2O_3 e de H_2O podem ser consideradas unitárias. Se $a_{Fe^{+2}}$ for constante, obtemos

$$E_{\text{equilíbrio}} = a - b \text{ pH}_{\text{equilíbrio}},$$

com a e b constantes. As retas obtidas para diferentes atividades do Fe^{+2} são mostradas na Figura 8.1.

A região acima de uma dada curva corresponde a potenciais ou pHs superiores aos de equilíbrio (ou seja, falta de elétrons e falta de H^+). Neste caso, a reação favorecida seria a da direita para a esquerda (criação de H^+ , diminuindo o pH, e liberação de e^- , diminuindo E). Ou seja, a região corresponderia à oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} (presente no Fe_2O_3). A região abaixo desta curva, pelo contrário, corresponderia à reação inversa, redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} .

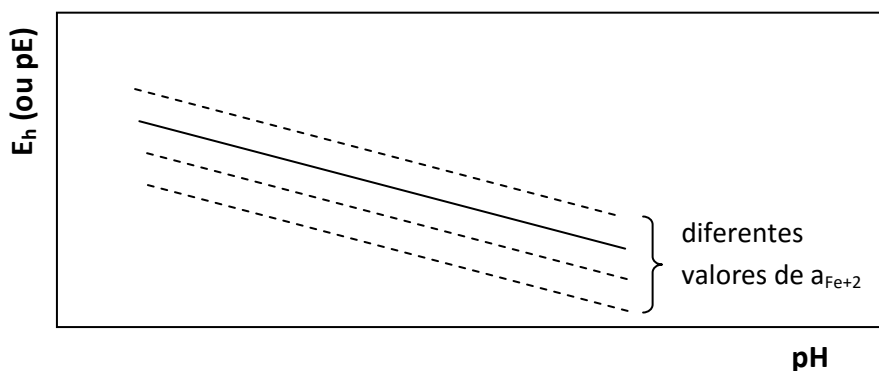
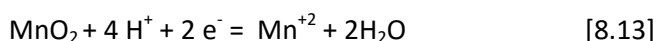


Figura 8.1 – Retas E versus pH para a reação 12

Os gráficos E_h vs pH ou p_e vs pH também servem para sabermos se um dado par é redutor ou oxidante em relação a outro par. Comparemos, por exemplo, a reação 12, já discutida, com o equilíbrio entre MnO_2 e Mn^{2+} :



Tal com no caso anterior, teremos retas $E_{equilíbrio} = a - b \text{ pH}_{equilíbrio}$, com constantes a e b diferentes daquelas correspondentes à reação 12.

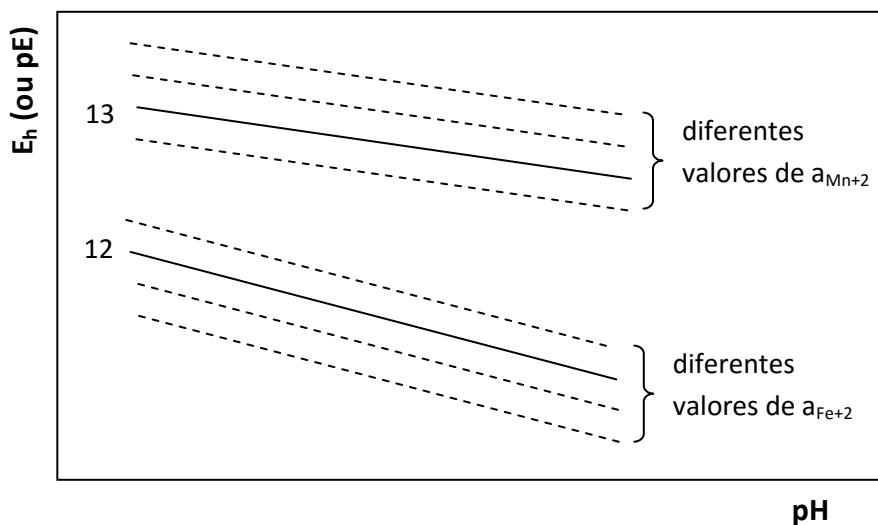
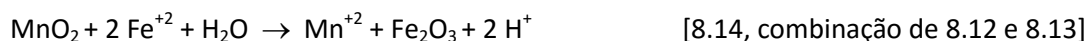


Figura 8.2 – Retas E versus pH para as reações 12 e 13

Na região acima da curva 12, como já vimos, pode ocorrer a oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} . Na região abaixo da curva 13, por sua vez, pode ocorrer a redução de Mn^{+4} (no MnO_2) para Mn^{+2} . Assim, na região entre as duas curvas, o Mn^{+4} pode oxidar o Fe^{+2} :



Observe-se que, para as atividades consideradas de Mn^{+2} e Fe^{+2} , não há qualquer região (no gráfico apresentado) em que a reação inversa possa ocorrer. Evidentemente, esta situação poderá ser diferente para quantidades

extremamente baixas de Fe^{+2} (para evitar poluição visual do gráfico, nenhuma das curvas tracejadas ali apresentadas chegou a este extremo).²²

A Figura 8.3 apresenta um conjunto de retas deste tipo para reações importantes em solos úmidos e líquidos naturais. As retas $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ representam os limites superior e inferior, respectivamente, de estabilidade da água. Os solos úmidos e líquidos apresentam valores de potencial redox (Eh) dentro desta faixa, ou seja, entre aproximadamente - 0,5 V (condições fortemente redutoras) e aproximadamente + 0,8 V (condições fortemente oxidantes). Por exemplo, águas de superfície aeradas, rios, lagos e água de chuva usualmente estão em condições oxidantes, enquanto locais com limitações de suprimento de ar, como solos submersos, pântanos e sedimentos marinhos, apresentam condições redutoras. A Figura 8.4 apresenta um exemplo de regiões típicas de água de chuva, rios e lagos e águas subterrâneas no diagrama E_h versus pH.

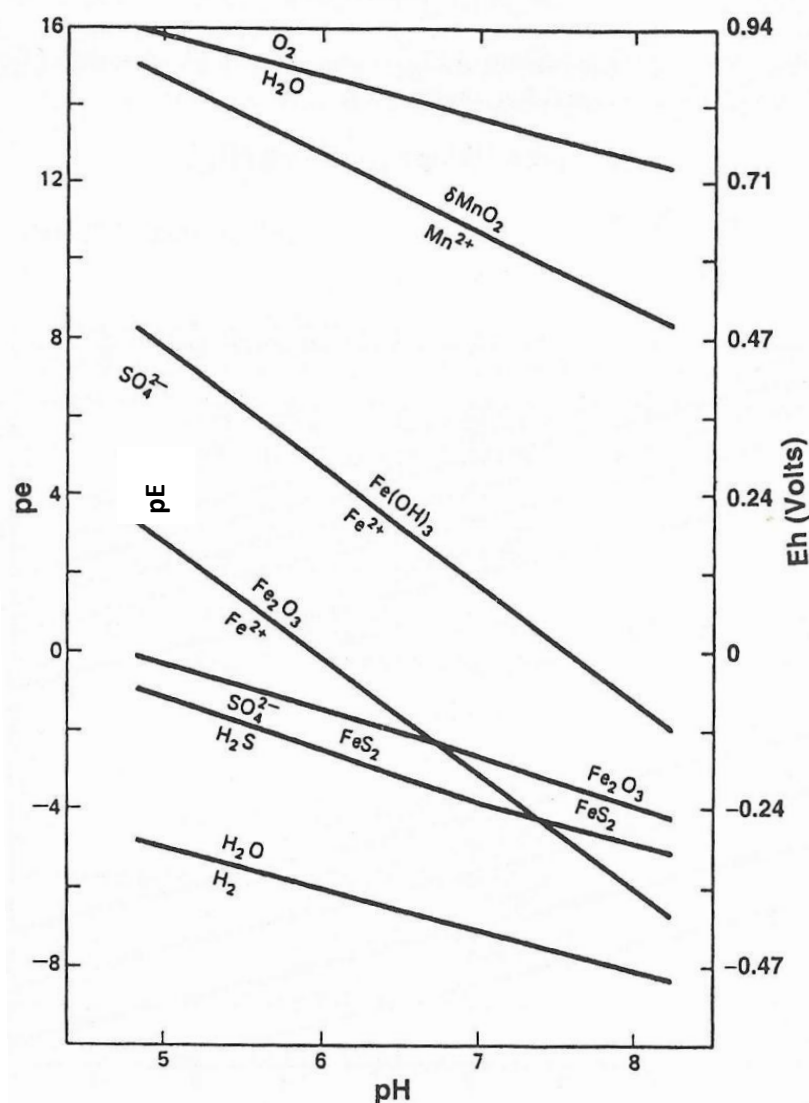
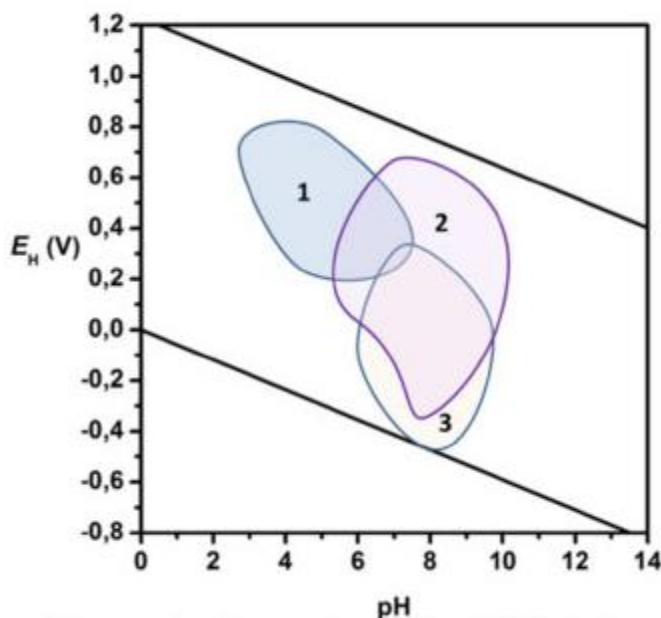


Figura 8.3 – Relação entre pH e Eh pra vários pares redox com concentração de espécies solúveis de 10^{-6}M [fonte: Fundamentals of Aqueous Metallurgy, Kenneth N. Han, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colorado (USA), 2002.].

²² Caso a quantidade inicial de Fe^{+2} seja extremamente baixa e a reação possa ocorrer, o equilíbrio seria rapidamente atingido com o aumento da concentração de Fe^{+2} , e a reação pararia. Poderíamos aplicar aqui o conceito da variação de Q , e portanto de ΔG ou E ou pE , em função do grau de avanço da reação, tal como nos exemplos de combustão do Capítulo 1.

Figura 8.4 - Exemplo de regiões típicas de água de chuva (1), rios e lagos (2) e águas subterrâneas (3) no diagrama E_h versus pH [Fonte: “Medição e interpretação de valores do potencial redox (EH) em matrizes ambientais”, Wilson F. Jardim, Quím. Nova vol.37 no.7 São Paulo 2014)6(4)24-25 (1996)]



8.7 MEDIÇÃO DE POTENCIAIS REDOX

A medição do potencial redox de um líquido ou de um solo úmido é feita introduzindo-se um eletrodo inerte (tipicamente de platina) neste meio e medindo-se o seu potencial em relação a um eletrodo de referência, com um voltímetro de alta impedância, como mostrado na Figura 8.5, de modo semelhante ao discutido na Seção 2.3. As reações irão se estabelecer sobre o eletrodo inerte, que tem condições de receber ou fornecer elétrons, mas que não participa das reações. Para maior praticidade, podem-se utilizar eletrodos combinados, que já contêm um eletrodo de referência e um eletrodo inerte de platina.

Como já discutido na Seção 2.3, deve-se atentar ao tipo de eletrodo de referência utilizado, e corrigir a medida para a escala desejada (usualmente a escala do eletrodo padrão de hidrogênio). Os valores de correção são listados na Tabela 2.3.

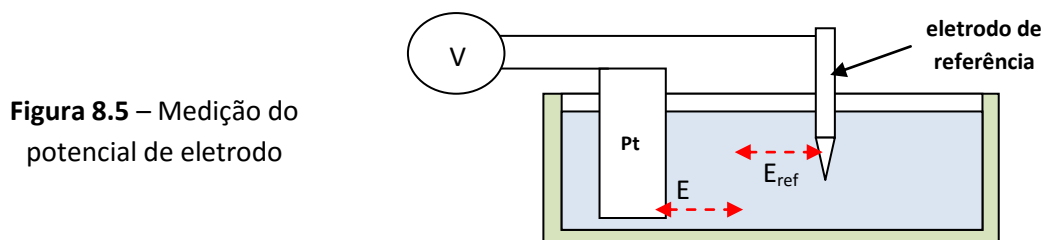


Figura 8.5 – Medição do potencial de eletrodo

No caso de solos úmidos e águas subterrâneas, contudo, deve-se atentar para várias dificuldades com respeito às medidas de potenciais redox. Vance²³, por exemplo, afirma: “Em águas oxidantes, a medida do E_h com um eletrodo de platina raramente pode ser correlacionado com um par redox específico, e deste modo usualmente tem pouca utilidade para a quantificação da química redox. Águas subterrâneas com caráter redutor podem ser medidas mais adequadamente com o eletrodo de platina, porém amostras de água extremamente reduzida terão valores redox distorcidos se expostas ao ar durante a medição.”

E acrescenta: “A medição de potenciais redox em águas subterrâneas pode ser uma tarefa difícil. O eletrodo de platina comum não é sensível a muitas reações envolvendo fases sólidas, nem aos

²³ David B. Vance (2008) REDOX REACTIONS IN REMEDIATION, Environmental Technology 6(4)24-25 (1996)

seguintes pares redox comuns em águas subterrâneas: $O_2 - H_2O$, $SO_4^{2-} - H_2S$, $CO_2 - CH_4$, $NO_3 - N_2$, e $N_2 - NH_4^{+}$ ”

Além disso, usualmente as águas subterrâneas não estão em equilíbrio termodinâmico, devido aos seguintes fatores: a) condições de fluxo da água; b) atividade biológica; c) reações redox de elementos leves (C, H, O e S) frequentemente envolvem o rompimento de ligações covalentes, processo usualmente lento; d) reações eletroquímicas de superfícies minerais ativas expostas. Algumas reações redox podem levar de 10 a 1000 anos para atingirem o equilíbrio²⁴.

Vance conclui, finalmente,: “Em lugar de se medir o potencial redox em uma amostra de campo, ele pode ser calculado usando as concentrações relativas e os potenciais redox das principais espécies dissolvidas.”

= x = x = x = x = x = x = x = x = x = x = x = x = x = x = x = x = x = x = x =

ANEXOS PREVISTOS (em arquivos separados)

Anexo A – Dedução da Equação Geral de Butler-Volmer e de suas simplificações

Anexo B – Método iterativo em excel para determinação numérica da Equação Geral de Butler-Volmer

Anexo C – Dedução da Equação de Wagner-Traud

Anexo D – Potencial Redox

²⁴ David B. Vance (2008) REDOX REACTIONS IN REMEDIATION, Environmental Technology 6(4)24-25 (1996)