

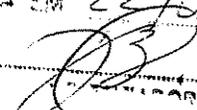
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**DETERMINAÇÃO DA CORRENTE DE
CORROSÃO ATRAVÉS DA
EXTRAPOLAÇÃO PARA ÁREA DE
ENSAIO TENDENDO A ZERO**

Autor: **Paulo César A. de Oliveira**
Orientador: **Rodnei Bertazzoli**

68/00

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Paulo César A. de Oliveira
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 22/09/2000




**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DETERMINAÇÃO DA CORRENTE DE
CORROSÃO ATRAVÉS DA
EXTRAPOLAÇÃO PARA ÁREA DE
ENSAIO TENDENDO A ZERO**

Autor: Paulo César A. de Oliveira

Orientador: Rodnei Bertazzoli

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Curso: Engenharia Mecânica

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 22 de setembro de 2000.
S.P. - Brasil

2000 19622

UNIDADE BC
N.º CHAMADA: TI UNICAMP
OL4d
V. 4 Ex. 3
TOMBO BC/ 43856
PROC. 278/2000
C D
PREC. R\$ 11,00
DATA 03/01/2001
N.º CPD

CM-00154295-6

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

OL4d Oliveira, Paulo César A. de
 Determinação da corrente de corrosão através da
 extrapolação para área de ensaio tendendo a zero / Paulo
 César A. de Oliveira.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

 Orientador: Rodnei Bertazzoli.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Corrosão. 2. Microeletrodos. 3. Combustíveis
 diesel. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual
 de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.
 Título.

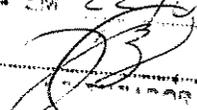
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**DETERMINAÇÃO DA CORRENTE DE
CORROSÃO ATRAVÉS DA
EXTRAPOLAÇÃO PARA ÁREA DE
ENSAIO TENDENDO A ZERO**

Autor: **Paulo César A. de Oliveira**
Orientador: **Rodnei Bertazzoli**

68/00

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Paulo César A.
de Oliveira E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 22/09/2000


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DETERMINAÇÃO DA CORRENTE DE CORROSÃO ATRAVÉS DA EXTRAPOLAÇÃO PARA ÁREA DE ENSAIO TENDENDO A ZERO

Autor: Paulo César A. de Oliveira

Orientador: Rodnei Bertazzoli

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Curso: Engenharia Mecânica

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 22 de setembro de 2000.
S.P. - Brasil

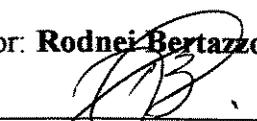
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

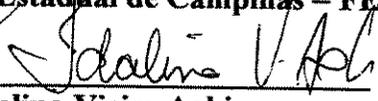
**DETERMINAÇÃO DA CORRENTE DE
CORROSÃO ATRAVÉS DA
EXTRAPOLAÇÃO PARA ÁREA DE
ENSAIO TENDENDO A ZERO**

Autor: Paulo César A. de Oliveira

Orientador: Rodnei Bertazzoli



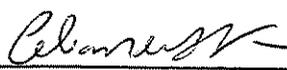
**Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – FEM**



**Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki
Universidade de São Paulo – POLIUSP**



**Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira
Universidade Estadual de Campinas – FEQ**



**Profa. Dra. Célia Marina A. Freire
Universidade Estadual de Campinas – FEM**



**Profa. Dra. Maria Clara Ierardi Filipini
Universidade Estadual de Campinas – FEM**

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Campinas, 22 de setembro de 2000.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO DE CIRCULANTE

Tudo o que estudei até hoje foi com a mais clara intenção de, um dia, me tornar um bom professor. Dedico este trabalho a Luiz Henrique Marchi (in memoriam) e a Valquíria Terribili D'Almeida, os dois melhores professores que tive e cujos exemplos de ética e profissionalismo vou procurar seguir sempre.

Agradecimentos

Ao professor Rodney, pelo exemplo de orientador paciente e compreensivo até pra lá do limite!

Ao pessoal do laboratório, pelo apoio e companheirismo constantes.

Ao Fábio Gatamorta, pelos serviços e dicas na oficina.

À Rita e à Cláudia, por tudo o que me ensinaram sobre lixamentos e polimentos.

Ao químico Mauro Lauro, da REPLAN, pelo fornecimento das amostras e informações sobre o óleo diesel.

Ao Mário, por ter compartilhado comigo a experiência que adquiriu desenvolvendo sua tese.

Ao pessoal da ETECAP, em especial à Marisa e ao Mangilli, por todo apoio e compreensão, pelo empréstimo do microscópio e, principalmente, na hora de montar os horários!

Aos meus alunos, pelo ânimo e pelo interesse no meu trabalho.

Ao Baraçal e ao Paulo Bretones, grandes amigos e colegas de profissão, que sempre aparecem na hora dos apuros, para dar um empurrãozinho.

Aos meus amigos de fora do meio acadêmico, principalmente ao Fábio, ao Rico e ao Vili que, mesmo não participando dessa correria toda, não mediram esforços para manter o alto astral.

À Mara e à Christiane, que se tornaram tão mais que colegas de trabalho nesse tempo.

À Fátima, que participa como ninguém do meu processo de amadurecimento pessoal e profissional, sendo um exemplo perfeito de capacidade profissional e amiga de qualquer hora.

A todos da minha família, por compreenderem o membro tão ausente.

Ao Grande Mar, a força da natureza que se me apresentou, ensinou-me a como ser trabalhada e trouxe tanta mudança na minha vida.

E ao Deus do meu coração, que se faz presente e manifesto na pessoa de cada um dos citados.

Resumo

OLIVEIRA, Paulo C. A. de, *Determinação da corrente de corrosão através da extrapolação para área de ensaio tendendo a zero*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 93 p. Tese (Doutorado).

Neste trabalho, foi estudada a corrosão de microeletrodos de aço AISI 1020 em meio de óleo diesel. Foi avaliada a influência da área de ensaio na densidade de corrente de corrosão e no comportamento da resistência do meio eletrolítico. Desenvolveu-se uma equação relacionando a densidade de corrente de corrosão e o raio do eletrodo; esta equação permitiu determinar a densidade de corrente de corrosão para a situação de um microeletrodo cuja área tendesse a zero e cujo coeficiente de transporte de massa tendesse a infinito. Os resultados encontrados mostraram a possibilidade de se utilizar microeletrodos de 36 μm de diâmetro nas determinações de velocidades de corrosão em meios de baixa condutividade.

Palavras – chave:

Corrosão, microeletrodos, óleo diesel.

Abstract

OLIVEIRA, Paulo C. A. de, *Determinação da corrente de corrosão através da extrapolação para área de ensaio tendendo a zero*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 93 p. Tese (Doutorado).

This work presents an investigation on the corrosion of AISI 1020 steel microelectrodes, using diesel fuel as electrolytic media. It was evaluated the influence of the electrode area on the corrosion current density and on the resistance of the diesel fuel. It was also developed an equation, which relates the corrosion current density and the radius of the electrode; that equation allowed to determinate the corrosion current density for the situation of the microelectrode which area tends to zero and which mass transport coefficient tends to infinite. Results showed the possibility of using the 36 μm diameter microelectrode for the determination of corrosion rates in low conducting media.

Key words

Corrosion, microelectrodes, diesel fuel.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
1. Introdução	1
2. Relação corrente/diâmetro do microeletrodo	5
3. Materiais e métodos experimentais	26
3.1. Materiais	26
3.2. Ensaio de corrosão	34
3.3. A amostra de óleo diesel	36
3.4. Metodologia para a determinação das velocidades de corrosão	38
4. Resultados e discussões	47
4.1. As curvas de polarização	47
4.2. O cálculo da resistência do meio eletrolítico e estimativa da queda ôhmica	50
4.3. O método de compensação das curvas de polarização	60
4.4. O cálculo da densidade de corrente de corrosão a partir da relação corrente – raio do eletrodo. A técnica de extrapolação para raio zero	65
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	72
5.1. Conclusões	72
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	74
Referências Bibliográficas	75

Lista de Figuras

2.1. Evolução do número de trabalhos sobre microeletrodos, de 1945 a 1999, segundo a base de dados WEB OF SCIENCE	6
2.2. Evolução do número de trabalhos sobre microeletrodos, de 1986 a julho de 1999, segundo a base de dados WEB OF SCIENCE	7
2.3. Evolução do número de trabalhos sobre microeletrodos, de 1945 a 1999, nos periódicos Analytical Chemistry, Electrochimica Acta e Journal of Electroanalytical Chemistry, segundo a base de dados WEB OF SCIENCE	7
2.4. Perfis de concentração nas vizinhanças do eletrodo para diferentes tempos de eletrólise de espécies solúveis.	10
2.5. Dependência do processo difusional com o tempo de experimento em microeletrodos.	12
2.6. Arranjos de microeletrodos.	24
3.1. Imagem fotográfica de um microeletrodo	28
3.2. Representação esquemática de um microeletrodo e o microdisco resultante.	28
3.3. Célula eletrolítica montada usando-se a estrutura de um estereomicroscópio	30
3.4. Detalhe da escala de controle de distância entre os eletrodos.	31
3.5. Gaiola de Faraday utilizada para as medidas eletroquímicas.	32
3.6. Detalhe da célula eletrolítica na gaiola de Faraday.	32
3.7. O eletrodo de Ag/AgI	33

3.8. Voltamogramas obtidos na caracterização do eletrodo de Ag/AgI.	34
3.9. Curvas de polarização anódicas construídas para uma inclinação arbitrária de um segmento de Tafel inicial e resistências arbitrárias dos anodos.	39
3.10. Gráficos da dependência de ΔE com relação a I.	41
3.11. Curvas de polarização de estado estacionário .	41
3.12. Gráficos da dependência de ΔE com I.43	43
4.1. Curvas de polarização para todos os microeletrodos.	47
4.2. Curvas de polarização expressas em densidade de corrente, para todos os eletrodos.	48
4.3. Curvas ($\log I \times E$) corrigidas pelas cargas voltamétricas para todos os eletrodos.	49
4.4. Curvas ($\Delta E \times I$) para o trecho catódico, para todos os eletrodos.	52
4.5. Curvas ($\Delta E \times I$) para o trecho anódico, para todos os eletrodos.	52
4.6. R_o e R real catódicas para todos os eletrodos.	54
4.7. Detalhe da FIG. 4.6 para os microeletrodos de (36, 43, 50 e 60) μm .	55
4.8. R_o e R real anódicas para todos os eletrodos.	55
4.9. Detalhe da FIG. 4.6 para os microeletrodos de (36, 43, 50 e 60) μm .	56
4.10. Comportamento da queda ôhmica para todos os eletrodos.	57
4.11. Comportamento da queda ôhmica para os eletrodos de (36, 43, 50, 60 e 73) μm .	57
4.12. Comportamento do produto iR em função do diâmetro, para todos os eletrodos, para o valor catódico de potencial de $-1,0 \text{ V}$.	58

4.13. Comportamento do produto iR em função do diâmetro, para os eletrodos de (36, 43, 50, 60 e 73) μm , para o valor catódico de potencial de $-1,0\text{ V}$.	58
4.14. Comportamento do produto iR em função do diâmetro, para todos os eletrodos, para o valor anódico de potencial de $1,0\text{ V}$.	59
4.15. Comportamento do produto iR em função do diâmetro, para os eletrodos de (36, 43, 50, 60 e 73) μm , para o valor anódico de potencial de $1,0\text{ V}$.	59
4.16. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de $36\ \mu\text{m}$.	60
4.17. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de $43\ \mu\text{m}$.	60
4.18. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de $50\ \mu\text{m}$.	61
4.19. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de $60\ \mu\text{m}$.	61
4.20. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de $73\ \mu\text{m}$.	62
4.21. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de $108\ \mu\text{m}$.	62
4.22. Curvas de polarização original e compensada para o eletrodo de $550\ \mu\text{m}$.	63
4.23. Curvas de polarização original e compensada para o eletrodo de $1000\ \mu\text{m}$.	63
4.24. Curvas ($ I^1 \times r$) para os valores de potencial catódico para todos os eletrodos.	68
4.25. Detalhe da FIG. 4.24 para os microeletrodos de (36, 43, 50, 60 e 73) μm .	69
4.26. Curvas ($ I^1 \times r$) para os valores de potencial anódico para todos os eletrodos.	69
4.27. Detalhe da FIG. 4.26 para os microeletrodos de (36, 43, 50, 60 e 73) μm .	70
4.28. Curva ($\log I_{\text{cin}} \times E$) utilizada para a determinação da densidade de corrente real de corrosão e do potencial real de corrosão.	71

Lista de Tabelas

3.1. Características da amostra de óleo diesel utilizada como meio eletrolítico.	37
4.1. Coeficientes de correlação para as curvas obtidas nas FIG. 4.4 e 4.5	53
4.2. Valores de R_o e R real catódicas.	53
4.3. Valores de R_o e R real catódicas.	54
4.4. Valores de I^* e E^* obtidos com as curvas de polarização originais e compensadas para cada eletrodo.	64

Capítulo 1

Introdução

Os ensaios gravimétricos e eletroquímicos são as técnicas mais comuns utilizadas na determinação da taxa de corrosão quando um material é exposto a um meio agressivo.

Os ensaios gravimétricos consistem na avaliação da velocidade de corrosão através da determinação da perda de massa do material em estudo quando este é imerso num meio corrosivo. Em geral este tipo de ensaio demanda tempos muitos longos para ser realizado e, dependendo da agressividade do meio, ele pode demorar vários meses.

Já os ensaios eletroquímicos permitem determinar de forma rápida a taxa de corrosão. Tais ensaios são conhecidos como técnicas de polarização ou varredura de potencial, e consistem na polarização do eletrodo de trabalho, através de um potenciostato, para obtenção de curvas corrente (I) x potencial (E), chamadas de curvas de polarização. Com as curvas de polarização, assim obtidas, e mediante o uso da equação de Tafel, ou de Wagner e Traud, podem ser determinados a corrente e o potencial de corrosão. A lei de Faraday permitirá, posteriormente, expressar a corrente de corrosão em velocidade de corrosão.

Atualmente, a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais, para serem aproveitados em diversas condições de trabalho, fazem necessária a determinação, de forma rápida e precisa, da velocidade com que o material é corroído num meio determinado. Obviamente, as técnicas de polarização são as mais recomendáveis mas, para o caso dos combustíveis de veículos automotores, ainda não estão sendo aplicadas.

Atualmente, existe uma grande preocupação pelo estudo do comportamento da corrosão de diversos materiais em meios de baixa condutividade. A principal vem a partir das leis de proteção

ambiental que pressionam às indústrias e os centros de pesquisa a desenvolver combustíveis alternativos à gasolina para aplicações automotivas.

Vivanco (1999) desenvolveu um trabalho para determinação da velocidade de corrosão em álcool etílico hidratado combustível e constatou que são várias as pesquisas nessa área, embora tenha sido o primeiro a fazê-lo utilizando microeletrodos. Para o óleo diesel, contudo, não há referências nesse sentido.

O óleo diesel representa atualmente cerca de 40% do consumo dos derivados de petróleo no Brasil e os principais esquemas de produção deste combustível são: destilação atmosférica e a vácuo, craqueamento catalítico, hidroconversão e conversão térmica. Cada processo de produção leva a um combustível com características e aplicações diferentes, sendo os principais (PINTA, 1995):

- óleo diesel automotivo – derivado de elevado peso no perfil de consumo do país, é produzido a partir das diversas correntes de destilação direta, do craqueamento catalítico e retorno petroquímico, em algumas refinarias;
- óleo diesel marítimo, com ponto de fulgor mínimo de 60 °C;
- o óleo diesel metropolitano, cuja principal característica é o teor de enxofre, limitado em máximo de 0,5% em peso.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, estabelece, pela sua resolução número 226, de 20 de agosto de 1997, os teores máximos para emissão de fuligem e características físico-químicas para os vários tipos de óleo diesel, visando o controle da poluição ambiental, além da melhoria do desempenho desse combustível. Essas recomendações têm sido obedecidas pelas refinarias e o que se pôde levantar, através de pesquisa com profissionais da área, é que as questões relativas à qualidade do diesel estão ligadas principalmente às condições de distribuição e estocagem do produto.

Os processos de degradação do óleo diesel relacionam-se à sua composição química (tipo de petróleo de origem, processo de produção e eventuais contaminações), que geram a chamada “borra química”, e a práticas incorretas no seu manuseio (relacionadas às condições de estocagem, desenho dos tanques, limpeza dos tanques e troca de filtros, além de contaminações por água, acidentais ou fraudulentas), o que gera a “borra microbiológica” (Stor, 1995).

As reações químicas de degradação do combustível são de natureza complexa, variando com a sua composição. De um modo geral, são três os principais tipos de reação (Stor, 1995):

- reações ácido – base (de uma hora a uma semana a partir da produção):
ácidos orgânicos + compostos nitrogenados → sedimentos
- reações oxidativas (de semanas a meses)
alcenos + O₂ → goma
- reações de esterificação (de semanas a meses)
aromáticos + heterocíclicos nitrogenados + benzotióis → sedimentos

Dentre as condições ambientais, a presença de luz, o tempo de estocagem, o oxigênio dissolvido e a temperatura são os principais a afetarem a estabilidade do diesel. Existem sistemas para estabilização do diesel, que incluem a aplicação de aditivos antioxidantes, dispersantes, detergentes e desativadores de metais; contudo, não são muitos os postos de combustível que as aplicam.

Dos fatores citados, estão diretamente ligados à corrosão o teor de enxofre e a contaminação com água e sedimentos, sendo este último o principal. De acordo com um engenheiro de uma empresa fabricante de peças para motores diesel,

“...a norma especifica um máximo de 0,05% de água no diesel. É sabido que ele sai em ordem das refinarias, porém, na bomba de abastecimento dos postos a qualidade passa a ser duvidosa. Quanto mais velhos os tanques subterrâneos, maior o risco de corrosão e infiltração de água”.

Segundo o mesmo entrevistado, os problemas de corrosão nos veículos ocorrem principalmente nas bombas injetoras distribuidoras que equipam as Pick – ups, Vans e caminhões leves.

Quanto aos ensaios de corrosão realizados, constatou-se que somente peças com tratamento superficial, como conexões zincadas e cromatizadas são controladas através de ensaios de corrosão (névoa salina e perda de massa); as peças das bombas citadas anteriormente são de aço ligado e não são avaliadas, porque os problemas de corrosão são atribuídos ao combustível.

Em termos de ensaio de corrosão para avaliação do óleo diesel, a Resolução do CONAMA exige somente o ensaio de corrosividade ao cobre.

Face ao exposto, observou-se uma carência de métodos eletroquímicos para estudos de corrosão em meio de óleo diesel. O presente trabalho pretende apresentar uma técnica que permita realizar a determinação da velocidade de corrosão de aço AISI 1020 em meio de óleo diesel, utilizando microeletrodos.

Para atingir o objetivo traçado, no Capítulo 2 são avaliados aspectos teóricos e propriedades dos microeletrodos, focalizando a relação corrente/diâmetro do microeletrodo, além de se apresentar uma revisão bibliográfica que mostra a potencialidade dos microeletrodos para serem utilizados em técnicas eletroquímicas sob regime de estado estacionário. No Capítulo 3, apresentam-se os materiais, os equipamentos e a metodologia utilizados nos ensaios experimentais, para determinar as curvas de polarização e as velocidades de corrosão para as diferentes áreas dos eletrodos. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais, e no Capítulo 5 estabelecem-se as conclusões finais.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Capítulo 2

Relação corrente/diâmetro do microeletrodo

As técnicas de polarização ou varredura de potencial são perfeitamente aplicáveis em todos os ensaios de corrosão que utilizam meios eletrolíticos bons condutores. Entretanto, em meios de baixa condutividade, a própria solução oferece resistência à passagem de corrente e o efeito dessa resistência pode ser traduzido na perda de uma fração do potencial aplicado, comumente chamada de queda de potencial ou queda ôhmica, cuja influência pode causar alteração na inclinação da curva $\log i \times E$, além de um desvio de sua linearidade, o que torna os resultados de baixa confiabilidade.

São vários os trabalhos encontrados na literatura onde se estuda a corrosão em meios de baixa condutividade com a utilização de eletrólitos suporte, mas esse recurso tem sido criticado pelo fato de se alterar o meio corrosivo para a realização do ensaio.

Segundo Montenegro (1985), uma técnica mais confiável para esses estudos seria a utilização de corpos de prova com áreas de ensaio de dimensões micrométricas, geralmente abaixo de 100 μm de diâmetro. Dessa forma, as correntes obtidas nos ensaios eletroquímicos atingiriam valores tão pequenos que o efeito da queda ôhmica passaria a ser desprezível e poderia ser evitado o uso do eletrólito suporte.

Os corpos de prova com dimensões micrométricas são conhecidos como microeletrodos.

2.1. Microeletrodos

Um microeletrodo é um eletrodo com pelo uma de suas dimensões pequena o suficiente para que suas propriedades, tais como o regime de transporte de massa, sejam função do tamanho (Pletcher, 1991). Na prática, essas dimensões estão geralmente na faixa de 0,1 μm a 50 μm . Também se encontra na literatura (Correia et al., 1995) a denominação de *ultramicroeletrodo*,

embora as dimensões apresentadas estejam na mesma faixa. Os menores eletrodos têm uma área de 10^{-14} m²; em comparação com a área de 5×10^{-5} m² usada na maioria dos experimentos eletroanalíticos, com a de 10^{-2} m² usada num laboratório típico de eletrosíntese, ou com a de 400 m² dos eletrodos dos processos eletrolíticos industriais, a diferença é realmente marcante.

Alguns autores, como Willians (1991), atribuem os primeiros estudos com essa classe de eletrodos a Fleischmann e colaboradores, em meados da década de setenta. No levantamento bibliográfico para este trabalho, entretanto, foram recuperados artigos anteriores a essa época. O mais antigo constatado na pesquisa data de 1949, de Coraboeuf e Weidmann e trata da determinação do potencial de ação do músculo cardíaco. Da década de cinquenta, foram catalogados dois trabalhos e onze artigos da década de sessenta, todos tratando de aplicação biológicas dos microeletrodos.

Procurou-se fazer uma investigação breve do número de trabalhos sobre microeletrodos publicados até o presente, com o objetivo de visualizar a evolução do assunto nos últimos anos. Como fonte de consulta foi utilizada a base de dados WEB OF SCIENCE, que traz catalogados os principais periódicos mundiais nas diversas áreas da ciência, alguns deles contento títulos indexados desde 1945. O número de periódicos é bastante grande e, em uma primeira parte do levantamento, utilizou-se a palavra – chave “microelectrodes” e ordem de busca para todas as obras do acervo. Como a quantidade de trabalhos recuperada foi muito grande, o resultado foi agrupado por décadas e está apresentado na FIG. 2.1.

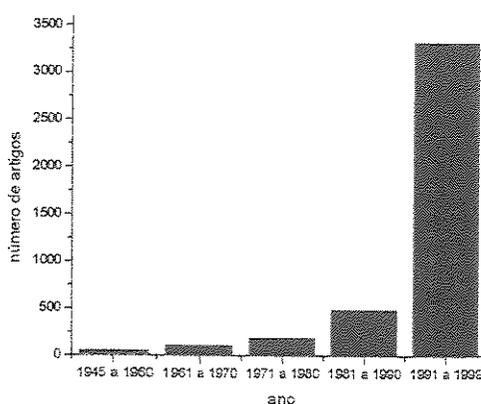


Figura 2.1: Evolução do número de trabalhos sobre microeletrodos, de 1945 a 1999, segundo a base de dados WEB OF SCIENCE.

A FIG. 2.1 mostra um aumento pronunciado no número de trabalhos publicados sobre microeletrodos a partir da década de oitenta, tendo essa quantidade sido praticamente sete vezes

maior na última década. O grande salto na produção científica com microeletrodos se deu a partir de 1991, quando se passou a publicar uma média anual maior que a soma dos trabalhos publicados entre 1985 e 1990, como mostra a FIG. 2.2.

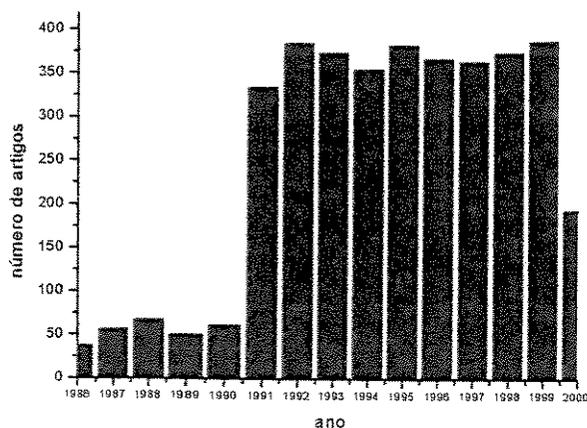


Figura 2.2: Evolução do número de trabalhos publicados sobre microeletrodos, de 1986 a julho de 1999, segundo a base de dados WEB OF SCIENCE.

Tentando ser um pouco mais específico quanto às fontes de referência, foram escolhidos três periódicos onde o tema aparece com mais frequência. São eles: *Analytical Chemistry*, *Electrochimica Acta* e *Journal of Electroanalytical Chemistry*. A FIG. 2.3 mostra que o padrão de evolução do assunto se mantém coerente com o apresentado na FIG. 2.2.

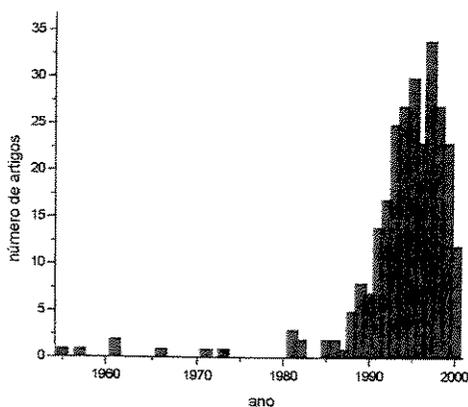


Figura 2.3: Evolução do número de trabalhos publicados sobre microeletrodos, de 1945 a 1999, nos periódicos *Analytical Chemistry*, *Electrochimica Acta* e *Journal of Electroanalytical Chemistry* segundo a base de dados WEB OF SCIENCE.

Uma das causas desse despertar quase repentino para o assunto talvez possa ser atribuído, pelo menos em parte, pelo encontro mundial de eletroquímicos promovido pela NATO Advanced

Study Institute, ocorrido em Alvor, Portugal, em maio de 1990. O evento, além de mobilizar a comunidade eletroquímica, resultou na publicação do primeiro livro específico sobre microeletrodos, *Microelectrodes: theory and applications*, em janeiro de 1991.

A partir daí, as áreas da eletroanalítica e da cinética eletródica, entre outras, puderam se desenvolver além dos limites antes impostos pelas dimensões dos eletrodos convencionais. As FIG. 2.2 e 2.3 mostram ainda que o interesse pelo assunto tem se mantido pelos últimos anos e que, para a próxima década a tendência deve se manter visto que, até julho de 2000, quando da conclusão desta pesquisa, o número de artigos já chegava a 194.

Pelo menos uma das dimensões de um microeletrodo é da ordem de micrometros (entre 0,1 μm e 50 μm). Isso resulta em propriedades vantajosas frente a eletrodos convencionais e é por isso o grande interesse atual pelos microeletrodos. Suas dimensões, sendo da mesma ordem da camada de difusão, implicam propriedades singulares, como:

- alta velocidade no transporte de massa, devido à forma esférica da camada de difusão criada ao seu redor; isso facilita o estudo de reações eletródicas rápidas sob condições de estado estacionário, que é atingido em tempos muito mais curtos que com eletrodos convencionais;
- baixa sensibilidade à queda ôhmica, possibilitando estudos eletroquímicos de sistemas redox em solventes com elevada resistência ou na ausência de eletrólito de suporte;
- elevada relação corrente faradaica / corrente capacitiva, possibilitando o emprego de microeletrodo em velocidade de varredura maiores que 10 kV s^{-1} , sem distorção nas respostas obtidas: isso permite o estudo de reações eletródicas rápidas, em condições de estado não-estacionário, ou seja, em altas velocidades de varredura.

De acordo com a aplicação de interesse, os microeletrodos podem ser construídos em várias formas geométricas, como: discos, cilindros, hemisferas, bandas, anéis e na forma de conjuntos contendo várias unidades (arranjos de microeletrodos).

2.2. Efeitos difusionais em microeletrodos

Durante uma eletrólise, surge um gradiente de concentração entre a superfície eletródica e a solução; sendo assim, a corrente faradaica medida experimentalmente em sobrepotenciais elevados depende da maneira como ocorre o transporte de massa. O modo predominante de transporte de massa para a superfície de um microeletrodo é a difusão esférica (Correia, 1995),

por isso, o tratamento teórico para a obtenção das equações de corrente envolve a resolução das equações das Leis de Fick empregando coordenadas esféricas.

Os eletrodos esféricos são os que permitem modelagem matemática mais simples, por apresentarem elevada simetria e foram utilizados para deduzir a equação a seguir, baseada na segunda lei de Fick, que fornece relações entre as concentrações na superfície do eletrodo e a densidade de corrente como função do tempo de eletrólise, sob as adequadas condições de contorno (Correia, 1995):

$$\frac{\partial C_0(r, t)}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2 C_0(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_0(r, t)}{\partial r} \right) \quad (2.1)$$

onde C_0 é a concentração da espécie oxidada (mol cm^{-3}), t o tempo de eletrólise, em s, D_0 o coeficiente de difusão da espécie oxidada, em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, r a distância radial, z a distância perpendicular ao centro do eletrodo, todas em cm.

A equação (2.1), por diferenciação e aplicação da Transformada de Laplace, fornece a expressão para a corrente em eletrodo esférico:

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^{sol}}{(\pi t)^{1/2}} + \frac{nFAD_0C_0^{sol}}{r} \quad (2.2)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (2.2) corresponde a uma contribuição do tipo Cottrell devida ao tempo e, o segundo, à contribuição do estado estacionário. Sendo assim, o intervalo de tempo necessário para se atingir o perfil de concentração para eletrodos de elevada área será longo (FIG. 2.4 a), condição esta nem sempre possível de se conseguir experimentalmente, devido à agitação da solução e também à convecção natural. Empregando-se um microeletrodo, inicialmente o comportamento é semelhante ao dos eletrodos convencionais, mas para tempos muito mais curtos, o transporte de massa por difusão já é limitante (FIG. 2.4b)

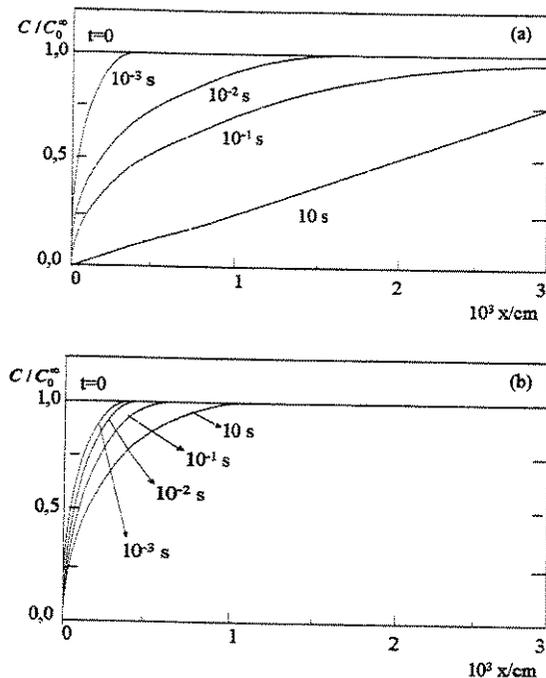


Figura 2.4: Perfis de concentração nas vizinhanças do eletrodo para diferentes tempos de eletrólise de espécies solúveis: (a) eletrodo convencional e (b) microeletrodo.

Da equação (2.2), pode-se observar duas situações limites, de acordo com a dimensão da camada de difusão. Em tempos curtos, esta camada será pequena em relação ao tamanho do eletrodo e a corrente se aproxima daquela obtida para um eletrodo planar de mesma área. Nestas condições, a corrente segue a equação de Cottrell

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^{sol}}{(\pi t)^{1/2}} \quad (2.3)$$

e o gráfico ($i \times t^{1/2}$) tem a forma de uma reta.

Neste caso, uma difusão linear semi-infinita predomina. Isso porque a quantidade de solução afetada pela difusão é muito pequena e o microeletrodo se comporta como um eletrodo planar. Uma explicação simplificada pode ser feita com a analogia de que as espécies afetadas pela difusão “vêm” o eletrodo como um plano infinito, assim como uma pessoa vê a superfície da Terra como plana, se está de pé sobre ela. Isso permite que todas as teorias estabelecidas para eletrodos planares sejam válidas para os microeletrodos esféricos e, com as devidas correções de raio e área, para os microdiscos.

Para tempos longos, predomina o segundo termo e a equação (2.2) converge para um valor constante:

$$i = \frac{nFAD_0 C_0^{sol}}{r} \quad (2.4)$$

Agora, o que predomina é a difusão esférica, porque a quantidade de solução afetada pela difusão é muito maior. O microeletrodo se comporta como uma esfera. Continuando com a analogia anterior, as espécies na camada de difusão “vêm” o eletrodo como uma esfera, assim como uma pessoa vê a superfície arredondada da Terra quando olha de um avião. Esta situação é bastante útil. Por exemplo, na voltametria cíclica com microeletrodos a tempos longos (ou seja, com baixas velocidades de varredura), utilizando-se uma microesfera, a corrente limite é dada pela equação

$$i_L = \frac{nFADc}{r} \quad (2.5)$$

Uma das principais características dos microeletrodos é que o coeficiente de transferência de massa do estado estacionário, k_m , dado por

$$K_m = \frac{D}{r} \quad (2.6)$$

é bastante grande, o que tem como conseqüências vantajosas:

- a taxa de difusão no estado estacionário em um microeletrodo é muito grande, porque k_m aumenta com a diminuição do raio do microeletrodo
- quanto menor a área do microeletrodo, mais rapidamente as espécies se difundem de e para o eletrodo.

Na FIG. 2.5, observa-se a variação da espessura da camada de difusão com o aumento do tempo de experimento e as conseqüências sobre a resposta voltamétrica.

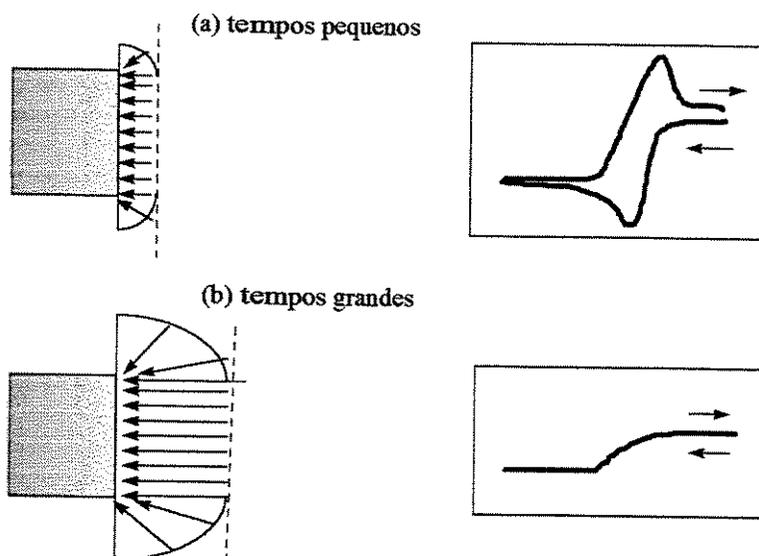


Figura 2.5: Dependência do processo difusional com o tempo de experimento em microeletrodos.

Em suma, para tempos curtos, a transferência de massa ocorre por difusão linear, com os voltamogramas apresentando o comportamento transiente característico dos eletrodos convencionais, onde o decaimento da corrente, após o máximo voltamétrico, é descrito pela equação (2.3). Para tempos longos, esta aproximação não é mais possível, devendo-se levar em consideração a difusão esférica, com os voltamogramas apresentando a forma sigmoideal correspondente ao estado estacionário, dado pela equação (2.4). O tempo de transição entre estas respostas depende diretamente da dimensão micrométrica do eletrodo.

Para interpretar dados obtidos com microeletrodos de diversas geometrias, são necessárias soluções para as equações de difusão. Para outras geometrias simétricas, como cilindros, existem soluções analíticas que se apresentam mais trabalhosas que para eletrodos esféricos, caso mais simples. O que se faz, usualmente, é corrigir as expressões obtidas para os eletrodos esféricos para aplicação na geometria desejada. Para o caso de um microdisco de raio a , pode-se fazer a seguinte comparação com uma microesfera de raio r :

$$\left(\frac{i_L}{A} \right)_{\text{esfera}} = \frac{nFDc}{r}$$

os raios da esfera e do disco se relacionam pela expressão:

$$r = \frac{\pi a}{4}$$

logo, é conveniente escrever

$$\left(\frac{i_L}{A}\right)_{disco} = \frac{4nFD}{\pi a} \quad (2.7)$$

Em outras palavras, a densidade de corrente limite em um microdisco de raio a é a mesma que em uma microesfera de raio $r = \pi a/4$.

Temos ainda que:

$$\begin{aligned} (i_L)_{disco} &= \left(\frac{i_L}{A}\right)_{disco} \pi \cdot a^2 = \frac{4nFD}{\pi a} \pi \cdot a^2 \\ (i_L)_{disco} &= 4nFDc \cdot a \end{aligned} \quad (2.8)$$

Dessa forma, justifica-se a aplicação das soluções das equações de difusão das esferas para o caso dos discos. A grande vantagem é que a construção dos discos é mais simples que a das microesferas.

Uma comparação prática útil pode ser obtida entre as densidades de corrente de estado estacionário em macro e microeletrodos com a divisão da equação (2.3) pela equação de Cottrell (equação (4)), de acordo com Correia (1995). Assim :

$$\frac{I_{ME}}{I_{MACRO}} = 1 + \frac{(\pi D_0 t)^{1/2}}{r_0} \quad (2.9)$$

Considerando-se um experimento hipotético com um microeletrodo de 20 μm de raio, com um coeficiente de difusão para a espécie eletroativa em solução de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e um tempo de eletrólise de 1 segundo, obtém-se um valor de aproximadamente 4 para o termo do lado direito da equação (2.9). Isto significa que a densidade de corrente difusional, nas mesmas condições, é quatro vezes maior em um microeletrodo do que em eletrodos convencionais. Este aumento se deve à maior eficiência do transporte de massa por difusão esférica para o microeletrodo.

2.3. A voltametria com microeletrodos

A densidade de corrente em um microeletrodo é maior que aquela em um eletrodo planar ou esférico convencionais, devido às difusões radial e perpendicular. O transporte de massa é maior e observam-se diferenças nos resultados experimentais obtidos pelas várias técnicas experimentais relativas aos macroeletrodos.

Na voltametria obtém-se a corrente devida à difusão perpendicular somada à contribuição da difusão radial, esta última sendo independente da velocidade de varredura v . Para pequenos valores de v ($0,1 \text{ V s}^{-1}$) observa-se um voltamograma de estado estacionário, independente de v (FIG. 2.5a); para maiores valores de v ($>10 \text{ V s}^{-1}$), tem-se o voltamograma cíclico convencional (FIG. 2.5b). A reversibilidade é menor que num macroeletrodo, devido ao maior transporte de massa: isso implica que maiores constantes de velocidades para transferência de elétrons ou de reações homogêneas acopladas podem ser determinadas.

Voltametrias com altas velocidades podem ser facilmente realizadas com microeletrodos, aumentando a escala de constantes acessíveis pela técnica; isso por causa da redução da contribuição capacitiva com os microeletrodos.

2.4. Aplicações da voltametria com microeletrodos

Microeletrodos mostram grande potencial para medidas muito rápidas, uma vez que as correntes de carga da dupla camada são proporcionais à área do eletrodo. A corrente de carga, na realidade, determina o menor tempo em que uma medida significativa da corrente faradaica pode ser feita. Para um pulso de potencial, a corrente de carga, i_c , é (Montenegro, 1985):

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \ell^{-1/RC} \quad (2.10)$$

onde ΔE é a amplitude do pulso, R é a resistência da célula eletroquímica, C é a capacitância da dupla camada e t o tempo medido a partir da aplicação do pulso.

A corrente de carga da dupla camada decresce exponencialmente com a diminuição da área, enquanto a corrente faradaica decresce linearmente com a área. Assim, a relação entre as correntes faradaica/não-faradaica é aumentada em um microeletrodo. Por exemplo, para um microdisco de $4 \mu\text{m}$ de raio, a dupla camada deve estar 99% carregada dentro de $3 \mu\text{s}$, mesmo assumindo uma capacitância da dupla camada de $100 \mu\text{F cm}^{-2}$ e uma resistência da célula de $10 \text{ k}\Omega$. Com essa resposta, podem ser realizadas medidas muito rápidas de eventos químicos dependentes do tempo.

A resistência interna dos microeletrodos pode ser aproximada à resistência de um condutor cilíndrico uniforme, pela equação:

$$R_m = \frac{\ell}{\sigma \cdot A} \Omega \quad (2.11)$$

onde ℓ é o comprimento do condutor (cm), A é a área da seção transversal (cm²) e σ é a condutividade (mΩ). Assim, para um microeletrodo de fibra de platina de 2 cm de comprimento e condutividade de $9,4 \times 10^4$ mΩ cm⁻¹, as seguintes resistências internas são obtidas (Montenegro, 1985):

Raio (μm)	Resistência (Ω)
1	675
5	30
10	7
25	1
50	0.3

Além da resistência interna do microeletrodo, a resistência entre a ponta do eletrodo e o eletrodo externo deve também ser considerada. Para um eletrodo esférico, essa resistência é dada por (Montenegro, 1985):

$$R_s = \left(\frac{\rho}{4\pi} \right) \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.12)$$

onde ρ é a resistência específica da solução, r_1 é o raio do microeletrodo e, r_2 , a distância entre os dois eletrodos.

Em solução aquosa 1 M de KCl com $r_1 = 10^{-4}$ cm e $\rho = 8,98$ Ω, o valor de R_s é $7,15 \times 10^3$ Ω. Fica claro que essa resistência excede a resistência interna de pequenos microeletrodos. No entanto, a voltagem total – a queda ôhmica iR – atribuída a um microeletrodo será menor que 1 mV para valores medidos de corrente menores que 10^{-8} A, correspondendo a densidades de corrente menores que $0,5$ A cm⁻². Esse pequeno valor de queda ôhmica justifica o uso de células de dois eletrodos para experimentos com microeletrodos. Além disso, o uso de microeletrodos de raios menores que 1 μm facilita aplicações em campos como monitoramento de reações eletroquímicas em solventes orgânicos na ausência de eletrólitos suporte.

Uma outra característica importante das técnicas envolvendo microeletrodos é que não requerem agitação ou medidas sendo feitas muito rapidamente, o que simplifica em muito os experimentos. A concentração é perturbada pela eletrólise somente a uma distância muito pequena próxima à superfície do microeletrodo (aproximadamente seis vezes o raio, sob condições de estado estacionário, segundo Montenegro (1985)). Sendo assim, os microeletrodos

não são sensivelmente afetados por movimentos na solução. Este princípio foi usado para se desenhar a célula eletroquímica para este trabalho.

2.5. Determinações cinéticas com microeletrodos sob condições de estado estacionário

Os altos coeficientes de transporte de massa que podem ser alcançados com microeletrodos permitem que sejam feitas determinações cinéticas em estado estacionário. Um dos primeiros trabalhos nessa área foi feito por Fleishmann e colaboradores (1975), onde a cinética do sistema Hg / Hg^{2+} foi estudada. Nessa investigação, um arranjo de aproximadamente 10^6 gotas de mercúrio de raio aproximadamente 10 nm, eletrodepositadas em carbono vítreo foi usado como eletrodo e os valores de k^0 e α foram determinados a partir de medidas quase estacionárias de corrente – voltagem. Hills e colaboradores (1975) fizeram estudos similares nessa reação utilizando técnica de pulsos múltiplos. Fleishmann et al. (1985) estudaram a taxa de transferência de elétrons em pequenos microeletrodos e acharam-na comparável à obtida por eletrodos de tamanho convencional. Este grupo também determinou a cinética de pseudoprimeira ordem de reações acopladas a reações heterogêneas de transferência de elétrons, usando microeletrodos de platina de raios na faixa de 0,3 μm a 25 μm .

Uma das reações estudadas foi a eletrorredução do ácido acético. Sabe-se que essa reação segue o mecanismo



onde k_1 e k_2 se relacionam uma à outra pela constante de ionização do ácido.

Uma solução para a densidade de corrente do estado estacionário num campo de difusão esférica I_d foi obtida para um microdisco e expressa pela equação:

$$\frac{1}{I_d} = \frac{(k_2 c_A^{sol})^{1/2}}{nF(D_H)^{1/2} k_1 c_{HA}^{sol}} + \frac{\pi r}{4nFD_{HA} c_{HA}^{sol}} \quad (2.15)$$

onde r = raio do microdisco.

Uma boa relação linear foi obtida entre I_d e r e os dados cinéticos foram obtidos a partir da inclinação e do intercepto.

Os exemplos descritos demonstram a utilidade das técnicas de microeletrodos para a determinação da cinética de processos rápidos.

2.6. Estudos eletroquímicos em meios altamente resistivos e sem eletrólito suporte

Experimentos eletroquímicos são tradicionalmente realizados na presença de altas concentrações de eletrólitos suporte, a fim de diminuir a resistência da solução, que é particularmente alta na maioria dos solventes orgânicos, e para suprimir a corrente de migração quando as espécies carregadas estão sendo estudadas. Infelizmente, é comum que o uso de eletrólitos suporte complique os estudos voltamétricos, uma vez que alteram as propriedades cinéticas e termodinâmicas e a força iônica do sistema. O desenvolvimento dos microeletrodos e da instrumentação envolvida permitem hoje o uso de métodos voltamétricos sem eletrólitos suporte.

De fato, por causa da natureza esférica da camada de difusão, microeletrodos são superiores aos eletrodos planares, com respeito à minimização dos efeitos da resistência. Embora a resistência entre o microeletrodo e o eletrodo externo aumenta com a diminuição do raio do primeiro, as resistências por unidade de área da superfície eletroativa são menores e diminuem com a diminuição do raio do microeletrodo. Este aspecto foi examinado experimentalmente para a oxidação do ferroceno em acetonitrila sem eletrólito suporte por Bond, Fleishmann e Robinson (1994).

Vivanco (1999) desenvolveu estudos de corrosão de microeletrodos de aço AISI 1020 em meio de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) sem a utilização de eletrólito suporte. Foi avaliada a influência da área de ensaio (raio do microeletrodo) na medida da velocidade de corrosão, através de ensaios de polarização.

2.7. O uso de microeletrodo para estudos de corrosão

A literatura eletroquímica dos últimos anos indica o crescente interesse na aplicação dos microeletrodos no estudo dos sistemas eletroquímicos. Alguns artigos foram destacados neste capítulo para ilustrar esse trabalho.

No campo dos estudos de mecanismos de processos corrosivos, Fleishmann e colaboradores (1984) apresentam uma técnica para determinação da cinética de primeira ordem e pseudoprimeira ordem, baseada no levantamento de curvas de polarização em microdisco de raio

r, analisando a corrente limite em termos de campo de difusão esférica, em analogia com uma esfera de raio $\pi r/4$. A vantagem do método é que os dados cinéticos são obtidos a partir de retas e não de outras formas complexas de curvas. Nessa mesma linha de trabalho, Montenegro e Pletcher (1986, 1988 e 1990) determinaram a cinética de transferência de elétrons por voltametria cíclica com microdiscos em altas velocidades de varredura.

Denuault et al. (1991) usaram a resposta cronoamperométrica num microdisco para a determinação direta do coeficiente de difusão de uma espécie eletroativa; o método proposto não requeria o conhecimento da concentração da solução nem do número de elétrons participantes da reação no eletrodos, mas somente o valor do raio do eletrodo.

As possibilidades de aproveitamento dos microeletrodos em eletrossínteses foram exploradas por Montenegro (1991) e colaboradores (1990 e 1991) na metoxilação do furano e na determinação de estireno residual em poliestireno.

Técnicas de voltametria de pulso normal e reverso foram aplicadas por Wikiel e Osteryoung (1991 e 1993) para caracterizar, respectivamente, a anodização da prata em alguns meios inorgânicos e do cobre em misturas etilenoglicol – água contendo cloreto.

Abdelsalam et al. (1998) utilizaram microdiscos de ouro em soluções de sulfato de sódio e perclorato de sódio, ambas basicadas com hidróxido de sódio, no intuito de estudarem a oxidação dos íons hidróxido; este trabalho traz a primeira evidência experimental do controle por difusão da oxidação eletroquímica de íons hidróxido em solução aquosa.

A cinética e o mecanismo da eletrodeposição de lítio, a partir de eletrólitos líquidos e de polímeros sólidos formados a partir de sais de lítio foram estudados por Aubay et al. (1993), Pletcher et al. (1994) e Christie et al. (1995 e 1996). Nesses trabalhos, os microeletrodos foram utilizados em voltametria cíclica, tendo sido avaliadas as variações na densidade de corrente e taxa de corrosão do lítio.

2.8. Outras técnicas utilizadas com microeletrodos

Além de nas voltamétricas, os microeletrodos encontram aplicações em outras tantas técnicas de mapeamento. Como exemplo, tem-se o trabalho de Toth e colaboradores (1995), que se utilizaram microeletrodos para potenciometria de varredura eletroquímica para estudos de processos corrosivos catalisados por enzimas e de Chi e colaboradores (1998), que apresentaram

microeletrodos de fibra óptica recoberta com ouro, utilizados em microscopia fotoeletroquímica e microscopia de varredura eletroquímica, entre outros métodos. Vera e Wolf (1999) estudaram a correlação entre corrosão e propriedades mecânicas de camadas de TiN e multicamadas de TiO₂/TiN em aços, através de microscopia de varredura eletroquímica.

Uma técnica de ruído eletroquímico modificado (espectroscopia de emissão eletroquímica) foi desenvolvida por Chen e Bogaerts (1996) para medidas não-destrutivas e em tempo real de taxas de corrosão. Ao contrário de técnicas convencionais, que usam sinais externos, esta usa sinais gerados pelo próprio sistema corrosivo; pode medir a taxa de corrosão em tempo real e detectar o início e a repassivação em um sítio de corrosão localizada.

Schulze e Kudelka (1997) discutem discutiram o uso de microtécnicas eletroquímicas “in situ”, tais como, para investigar a relação entre passividade e corrosão, microscopia de força atômica e corrosão localizada induzida por laser.

2.9. Microeletrodos como pontas de provas para o estudo de corrosão localizada

A corrosão localizada é a principal causa relatada de falhas devidas a processos corrosivos nas indústrias. Essa forma de corrosão também é a mais difícil de se prever ou de se estudar, dadas as dimensões reduzidas das células de corrosão que se formam. Nesse sentido, o uso de microeletrodos tem contribuído em muito para clarear os mecanismos e ampliar o campo de estudos.

A corrosão por pites em aços inoxidáveis em meios contendo cloretos é mantida por um ambiente dentro do pite que é muito concentrado em cloretos de ferro e cromo; a hidrólise dessas espécies (principalmente o cromo) leva a um pH muito baixo. Num ambiente assim, o aço perde a passivação e sua dissolução ocorre com uma taxa elevada. O próprio fluxo de corrente serve para manter o ambiente: a grande concentração local de ânions é consequência da eletromigração no pite em desenvolvimento. Dessa forma, a distribuição do pH próximo à superfície metálica indica a posição dos sítios anódico (baixo valor de pH) e catódico (alto pH). Um microsensor pequeno o suficiente para que a ponta sensível ao pH fique confinada na camada de difusão pode ser usado para monitorar o pH próximo à superfície metálica. Microeletrodos de referência e de medição de pH têm sido usados para testar a composição da solução e medir o potencial dentro dos pites (Tinh et al., 1989, Wilians, 1991, Newman et al., 1992 e Sridhar e Dunn, 1994). De uma forma geral, os trabalhos apresentam como grande vantagem a estabilidade dos microeletrodos; a

maior dificuldade é sempre a preparação dos mesmos. Neste sentido, Lewandovski e colaboradores (1992 e 1994) apresentam trabalhos com microsensores de pH feitos de irídio/óxido de irídio; segundo os autores, características como maior rigidez e restrição da área de sensibilidade somente à ponta do sensor, fazem o microeletrodo de irídio/óxido de irídio superior ao microeletrodo de vidro. Suter e Böhni (1998) estudaram processos localizados em superfícies de aços passivados utilizando microcapilares como células eletroquímicas.

A investigação da corrosão em pites e frestas não se restringe aos aços inoxidáveis. Yao e colaboradores (1991) estudaram a corrosão em frestas do titânio em soluções quentes de NaCl; os microeletrodos foram usados para medir potencial, pH e atividade dos íons cloreto dentro e fora das frestas. Trabalho semelhante apresentam Luo et al. (1992) para o estudo de ligas ferro-níquel.

Bard et al., citado por Correia (1995), desenvolveram um microsensor para detecção de peróxido de hidrogênio na camada de difusão durante a redução de hidrogênio sobre eletrodos de ouro e de carbono. Estes sensores também são úteis para detectar H_2O_2 proveniente da oxidação enzimática de glicose sobre enzimas imobilizadas.

Microeletrodos íon- seletivos de pH foram usados por Park e colaboradores (1996) para medir a concentração de íons hidróxido produzidos pela redução eletroquímica de oxigênio sobre eletrodos de disco de platina. Os sensores foram montados num sistema de varredura, de onde se obtiveram os perfis de concentração de íons OH^- . Isaac e Hebert (1999) utilizaram microdiscos de alumínio para investigar ruídos de corrente eletroquímica em tampão borato pH 8,8 e determinaram que o ruído originava-se de pontos posicionados em série com a parte interna do filme de óxido.

2.10. Estudos de corrosão em biofilmes

A corrosão induzida por microorganismos, também chamada **microbiana** ou **microbiológica**, é aquela onde a corrosão do material metálico se processa sob a influência de microorganismos, mais frequentemente bactérias, embora existam exemplos de corrosão atribuídos a fungos e algas. Se ocasionada por bactérias, é também chamada **corrosão bacteriana**. Quando uma superfície metálica é imersa em água, começa a formação de um biofilme, através de etapas que, resumidamente, vão da adsorção de compostos orgânicos sobre a superfície, fixação das bactérias que se nutrem desses compostos até a proliferação das colônias de bactérias (Gentil, 1996).

O entendimento dos vários mecanismos de biocorrosão requer medidas diretas de perfis de concentração de espécies químicas dentro dos biofilmes; sendo assim, os microeletrodos constituem-se, naturalmente, em poderosos instrumentos para esse tipo de estudo.

Trabalhos relatando o emprego dos microeletrodos nos estudos de corrosão induzida por microorganismos são mais recentes, datando da segunda metade da última década. O número de artigos aumenta a cada ano e sinaliza para mais uma grande área de aplicação dos microeletrodos. A seguir, alguns desses trabalhos são citados, a título de ilustração.

Cordões de aço carbono, enrolados em carretéis de madeira, podem apresentar corrosão localizada, causada pela produção de ácidos orgânicos e dióxido de carbono, originários do crescimento de fungos na madeira. Esse tipo de corrosão é sempre mais acentuado nos trechos de aço em contato direto com o carretel. Little et al. (1995) utilizaram medidas de pH e potencial com microeletrodos para estudar as relações entre condições de estocagem, crescimento de fungos e corrosão localizada.

Bactérias ferro-oxidantes, como *Thiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*, são capazes de oxidar minerais sulfurosos de duas maneiras: diretamente, no ponto em que a bactéria liga-se ao mineral e indiretamente, pela produção de íons férrico em solução, que, por sua vez, lixiviam o mineral. Crundwell (1996) fez um estudo de uma cultura mista de *Thiobacillus ferrooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans* sobre um cupon de pirita. Observou que após alguns dias de cultura, uma grande quantidade de óxido férrico como produto de corrosão é formada sobre a superfície da pirita. Nesta fase, a cobertura da superfície pelo biofilme é mais uniforme que no início e tem uma espessura de cerca de 25 µm. O trabalho de Crundwell propõe que uma das funções do biofilme é aumentar a concentração de ferro e íons férrico dentro do biofilme, em relação ao seio da solução. A hipótese foi testada por determinação do potencial redox e da variação de pH dentro do biofilme, utilizando-se microeletrodos.

Leoni e colaboradores (1996) produziram microeletrodos que consistiam de uma estrutura vertical, feita pela superposição de camadas de nióbio, titânio e ouro, usando litografia por feixe de elétrons e técnicas de filme fino, para aplicações em experimentos de eletroforese. O trabalho descreve as técnicas de produção dos microeletrodos, destacando o fato de que a camada de nióbio fornece resistência mecânica ao eletrodo de Ti/Au, além de garantir uma boa resistência da estrutura à corrosão galvânica, muito importante quando se trabalha com partículas biológicas.

O enobrecimento do potencial de circuito aberto para aço tipo 316 L exposto à água fresca de rio, foi investigado por Dickinson et al. (1996), utilizando microeletrodos para medir oxigênio dissolvido, peróxido de hidrogênio e potencial local de corrosão, dentro dos depósitos de biofilmes. Os resultados indicaram que os depósitos eram uniformemente aeróbicos e não continham níveis elevados de despolarizantes catódicos. O enobrecimento do potencial foi observado logo no começo da exposição do material e ocorreu em até em superfícies com cerca de 3% a 5% de cobertura pelo biofilme. Medidas galvanostáticas revelaram forte correlação entre capacitância e aumento de potencial durante o crescimento do biofilme. Esses mecanismos de enobrecimento do aço também foram discutidos pelos mesmos autores em um trabalho datado de 1998.

Chen, Palmer e White (1997) apresentaram uma revisão sobre as várias técnicas instrumentais para estudos de corrosão microbiologicamente induzida. Morais e colaboradores (1997 e 1998) fazem uso de algumas dessas técnicas para dosagem de alguns metais em culturas de osteoblastos, ao passo que Xu, Dexter e Luther (1998) utilizam-nas para o estudo de biofilmes marítimos formados sobre cupons metálicos.

Ainda no campo de investigações bioeletroquímicas, Lohrengel (1997) mostra as similaridades entre os sistemas eletroquímicos e os sistemas biológicos; o autor mostra que a investigação de potenciais de membrana de células vivas envolve as mesmas técnicas e estratégias empregadas nos estudos nas interfaces eletrodo/eletrólito.

Uma vantagem das pequenas dimensões dos microeletrodos é a possibilidade de medições “*in vivo*” no estudo de comportamentos de cobaias de laboratório, por exemplo. Pereira e colaboradores (1997 e 1998) avaliaram o efeito tóxico de alguns metais em órgãos de ratos, através da injeção subcutânea de soluções de concentrações conhecidas e crescentes dos metais de interesse e subsequente dosagem dos mesmos através de técnicas eletroquímicas com microeletrodos. Os mesmos autores apresentaram, em 1999, um trabalho tratando do estudo do acúmulo e dos efeitos histológicos em órgãos de ratos, causados por crômio hexavalente, proveniente de implantes cirúrgicos de aço inox AISI 316 L.

2.11. Outras aplicações de microeletrodos

Durante a realização deste levantamento bibliográfico, foram encontradas algumas aplicações menos exploradas, mas não menos interessantes para os microeletrodos. Desai e

Sundaram (1994) investigaram o mecanismo da degradação de supercondutores quando expostos à água ou à umidade; os microeletrodos utilizados foram de material supercondutor. Soldani e colaboradores (1995) descreveram a fabricação de canais tubulares condutores e um tipo de cubo perfurado que, juntos, formavam um protótipo de conector neural. O objetivo final do trabalho era desenvolver um microsistema implantável, capaz de interfaciar bidirecionalmente o sistema nervoso periférico e um aparelho externo (uma prótese de braço ou perna, por exemplo). Foram utilizados microeletrodos para estudar a degradação dos materiais poliméricos envolvidos. Silva et al. (1996) aplicaram fibras de carbono e microeletrodos de ouro para a determinação de nitritos em vários meios. Finalmente, Vera, Stippich e Wolf (1998) estudaram, com microeletrodos, defeitos de revestimentos e filmes obtidos em soluções aquosas.

2.12 Arranjos de microeletrodos

Uma das conseqüências das pequenas áreas superficiais dos microeletrodos é que as correntes medidas também são pequenas (no caso deste trabalho, da ordem de picoampères). Este fato pode resultar em erros nas medidas e leituras, dependendo da sensibilidade dos aparelhos utilizados, bem como dos efeitos de ruídos elétricos.

Essa situação pode ser amenizada pelo emprego de arranjos de microeletrodos, construídos de modo que o campo de difusão individual permaneça isolado no tempo de realização do experimento. Dessa forma, o processo em si é ampliado, mas garante-se sua ocorrência com a mesma elevada taxa de transporte de massa dos microeletrodos individuais. A redução na queda ôhmica proporcionada pelos microeletrodos unitários também é mantida quando se usam arranjos.

Há várias geometrias possíveis para a construção de arranjos de microeletrodos, tais como; distribuições quadradas ou hexagonais de microdiscos; microbandas intercaladas; microdiscos randomicamente distribuídos sobre uma superfície ou arranjos de microeletrodos de formas irregulares, desordenadamente distribuídos por uma superfície, como mostra a FIG. 2.6 (Sharifker, 1991).

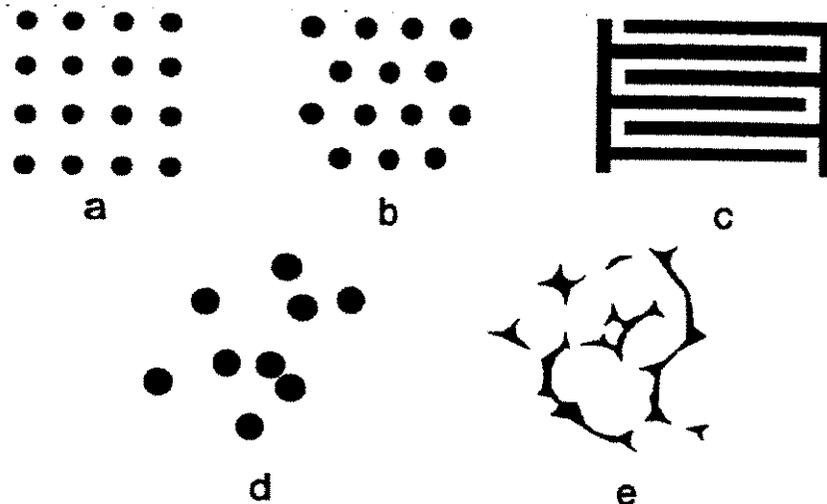


Figura 2.6: Arranjos de microeletrodos em padrões ordenados de microdiscos (a) em quadrados, (b) hexagonais, (c) microbandas intercaladas e em padrões desordenados, como (d) microdiscos randomicamente distribuídos e (e) arranjos de microeletrodos de formas irregulares, randomicamente distribuídos (Scharifker, 1991).

Hepel e Osteryoung (1986) utilizaram arranjos de microdiscos construídos sobre substrato de silicone, por meio de litografia de feixe de elétrons. Cada arranjo montado possuía cerca de um milhão de eletrodos ativos por centímetro quadrado de superfície de silicone, sendo as espécies metálicas de cromo ou ouro. Tais arranjos foram empregados para se estudar os comportamentos voltamétrico e capacitivo dos sistemas, de modo a se caracterizarem as interações entre os campos de difusão. Notaram que, na faixa de frequência empregada, os campos de difusão dos elementos individuais não interagiam. O estudo possibilitou confirmar as vantagens dos arranjos de microeletrodos, devidas às propriedades de baixa capacitância – o que permite medidas de correntes faradaicas em experimentos de pequena duração; estabilização das correntes de difusão de estado estacionário em décimos de segundo – útil para medidas de altas densidades de corrente e, finalmente, o pequeno consumo de energia para os experimentos.

Chandler e colaboradores (1991) trabalharam na comparação das taxas de corrosão do cobalto em H_2SO_4 0,1N com eletrodo de disco rotatório (EDR), arranjos de microbandas e microbalanças de cristal de quartzo (MCQ). As taxas de corrosão obtidas por voltametria foram muito próximas das obtidas por MCQ. A eletrodissolução de cobre em HCl 0,1N mostrou que a difusão esférica aumentou o coeficiente de transporte de massa no microdisco de cobre e forneceu taxas de eletrodissolução comparáveis às obtidas com EDR em altas velocidades de rotação.

Um método inovador de preparação foi apresentado por Wang et al. (1997), baseado na modelagem de uma espuma ultrafina de poliacrilonitrila (PAN), transformando-a em um filme denso de PAN. As superfícies resultantes, parcialmente bloqueadas, apresentaram as características de um arranjo de microeletrodos, com correntes de estado estacionário em tempos moderados e longos de experimento. Os eletrodos produzidos foram utilizados para medidas voltamétricas diversas. But et al. (1999) desenvolveram trabalho similar, produzindo arranjos de microeletrodos de base de silício para várias aplicações e Schmitt e colaboradores (1999) investigaram a protetividade de vários tipos de camadas de passivação por arranjos de microeletrodos expostos a NaCl 1 M. Em todos os trabalhos citados, os arranjos mostraram-se perfeitamente aplicáveis, com as vantagens adicionais já mencionadas.

Este capítulo teve como objetivo apresentar os conceitos que serão utilizados no decorrer do trabalho, além de situar o estado da arte dos trabalhos com microeletrodos e justificar sua escolha para linha de pesquisa.

Na próxima parte, serão apresentados os materiais e métodos utilizados.

Capítulo 3

Materiais, equipamentos e métodos experimentais

Para avaliar a área de ensaio na medida da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade, foi estudada a corrosão do aço AISI 1020 quando exposto a óleo diesel, através de voltametria de varredura linear.

Foram construídos eletrodos de aço AISI 1020 com áreas de ensaio variando de 1000 a 36 micrometros; esses eletrodos foram utilizados para os ensaios de corrosão em óleo diesel tipo “C”, fornecido pela REPLAN – Refinaria do Planalto.

A seguir, descrevem-se os materiais, procedimento experimental e metodologia para determinação das velocidades de corrosão.

3.1. Materiais

3.1.1. Corpos de prova

O material utilizado para a confecção dos microeletrodos foi o aço AISI 1020. Os eletrodos foram construídos em forma de discos planares, nos diâmetros (1000, 550, 108, 73, 60, 50, 43 e 36) μm .

Todos os eletrodos foram construídos manualmente, envolvendo como processo inicial a trefilação do material, com um conjunto de matrizes Philips, com diâmetros de 905 a 36 μm .

O processo de trefilação consistiu na passagem do material através de cada matriz, sendo que, por deformação plástica, o fio sofreu uma redução no seu diâmetro e um aumento no seu comprimento. A trefilação foi iniciada a partir de um fio de aço AISI 1020, com diâmetro de 1000 μm e comprimento aproximado de 30 cm. Tal diâmetro foi escolhido por ser muito próximo ao diâmetro da primeira matriz. A escolha do comprimento foi feita considerando que um fio muito longo não permitiria executar a trefilação eficientemente, já que este possui uma tendência ao enrolamento; por outro lado, um fio muito curto não possibilitaria a obtenção de trechos de aproximadamente 15 cm, necessários para a construção dos eletrodos. Devido a este último fato é que somente foram obtidos fios com 8 diâmetros diferentes que, na realidade, foram suficientes para os objetivos desta pesquisa; além disso, como a obtenção dos 8 diâmetros foi determinada por fatores alheios à nossa própria decisão, poder-se-ia considerar tal obtenção como sendo aleatória dentro de um intervalo de possíveis diâmetros.

Após atingir o diâmetro desejado, todos os capilares foram submetidos a um tratamento térmico de recozimento: aquecimento a 200 $^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos e resfriamento lento. Para evitar a descarbonetação e oxidação, todo o processo de recozimento foi realizado com o fio imerso em pó de grafite.

Para estabelecer contato elétrico com o potenciostato, cada fio, após recozimento, foi soldado em uma das pontas a um arame de cobre. Posteriormente, o conjunto fio de aço-aramé de cobre foi embutido em uma pipeta de Pasteur e fixado com resina epoxi. A resina era introduzida a vácuo para dentro da pipeta cuidando de deixar completamente fechadas ambas das suas extremidades a fim de evitar futuros vazamentos de qualquer espécie para o seu interior.

Finalmente, o eletrodo, assim construído, ficava um período mínimo de 4 dias em secagem, antes da sua primeira utilização. Na FIG. 3.1 é mostrada a imagem fotográfica de um eletrodo já construído, e mediante uma representação esquemática, são indicados seus componentes na FIG. 3.2.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

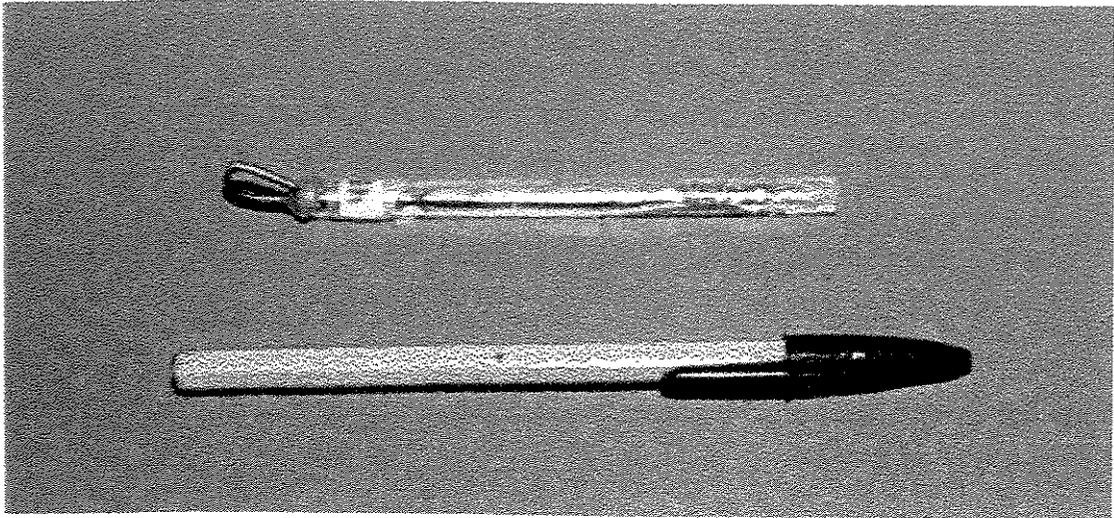


Figura 3.1. Imagem fotográfica de um microeletrodo.

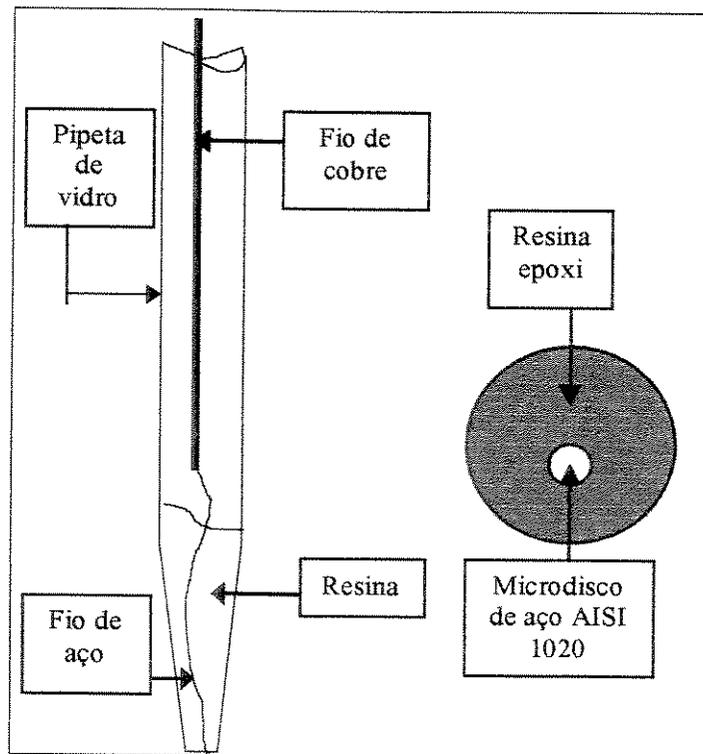


Figura 3.2: Representação esquemática de um microeletrodo e o microdisco resultante.

3.1.2. Preparação da área de ensaio

Como foi mencionado anteriormente, as áreas de ensaio ou corpos de prova eram superfícies planas em forma de disco com diâmetros de (1000, 550, 108, 73, 60, 50, 43 e 36) μm .

Antes de serem submetidas ao meio eletrolítico, para realização do ensaio eletroquímico, os corpos de prova passavam por um processo de preparação que era realizado na seguinte ordem:

1. Lixamento da superfície metálica com lixas de grana: 220, 320, 400, 600 e 1200;
2. Polimento da superfície em panos para polimento metalográfico contendo alumina de: 1, 0,3 e 0,04 μm . Cabe ressaltar que tanto neste processo, quanto no processo de lixamento, foi dedicado um tempo de aproximadamente 5 minutos em cada tipo de pano/alumina e em cada tipo de lixa utilizada;
3. Limpeza da superfície metálica através de ultra-som. Para isso, o eletrodo foi imerso em água destilada contida num béquer colocado num aparelho de ultra-som da marca Thornton, modelo T7. O procedimento durava aproximadamente 5 minutos e tinha como objetivo a remoção dos resíduos de alumina que ficavam na superfície do material, como consequência do processo de polimento efetuado anteriormente;
4. Avaliação visual da superfície metálica. Devido à pequena dimensão da área de ensaio, esta avaliação foi feita com o auxílio do microscópio Olympus com luz refletida, modelo MJ. A razão deste procedimento estava na intenção de certificar-se de que a superfície de ensaio ficaria totalmente excluída de agentes estranhos que poderiam influenciar de alguma maneira no processo de corrosão;
5. No caso em que a avaliação visual da área de ensaio detectasse alguma irregularidade, os procedimentos 2, 3 e 4, eram novamente realizados até conseguir uma superfície totalmente limpa e homogênea.

Os corpos de prova, após terem passado pelos 5 passos que envolviam o processo de preparação, estavam prontos para serem utilizados nos respectivos ensaios de corrosão.

3.1.3. Montagem da célula eletrolítica.

O eletrodo de trabalho foi o microeletrodo de aço construído nos vários diâmetros.

O eletrodo de referência (utilizado em curto circuito com o terminal do contra-eletrodo, formando um sistema de semi-referência) foi o Ag/AgI, cuja construção é descrita mais adiante.

O meio eletrolítico foi o óleo diesel tipo “C” fornecido pela PETROBRÁS – REPLAN. Devido ao modelo de célula desenvolvido para este trabalho e à pequena distância entre os eletrodos, a quantidade de óleo utilizada para cada medida era somente a suficiente para molhar a superfície dos eletrodos, formando um filme fino que fechasse o circuito.

A célula eletroquímica foi montada utilizando-se a estrutura de um estereomicroscópio, conforme mostra a FIG. 3.3. Esse aparelho foi escolhido para se aproveitar o mecanismo de movimentação das lentes para a regulação da distância entre os eletrodos; o microeletrodo foi adaptado no lugar das lentes e era movimentado (para cima ou para baixo) de modo a se regular e fixar sua distância para com o eletrodo de Ag/AgI.

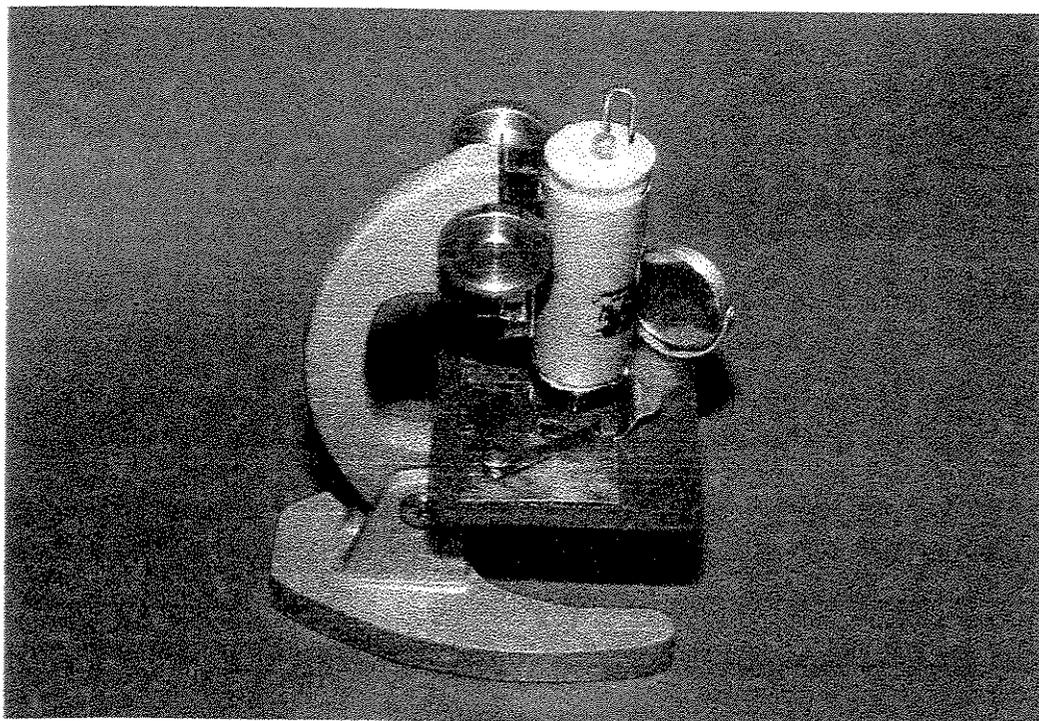


Figura 3.3: *Célula eletrolítica montada usando-se a estrutura de um estereomicroscópio.*

Foi criada uma escala com o botão do microscópio. Para tanto, foi medido com um paquímetro o deslocamento da estrutura em relação à quantidade que se girava o botão. Uma agulha foi adaptada ao corpo do microscópio (FIG. 3.4) para servir como referência. Como o botão é dentado, mediu-se o deslocamento obtido quando se girava o mesmo, em intervalos de dez dentes, para toda a sua circunferência. Determinou-se que o deslocamento médio por unidade, ou seja, por dente do botão, era de 0,16 mm. Estipulou-se trabalhar com um deslocamento de três dentes, isto é, 0,48 mm. Para se ajustar essa distância na realização do ensaio de corrosão, o eletrodo de trabalho era colocado no corpo do microscópio, deslocado para baixo até encostar-se ao eletrodo de referência (sobre o qual já se encontrava o filme de óleo diesel, gotejado com uma pipeta de Pasteur) e recuado o equivalente a três dentes do botão.

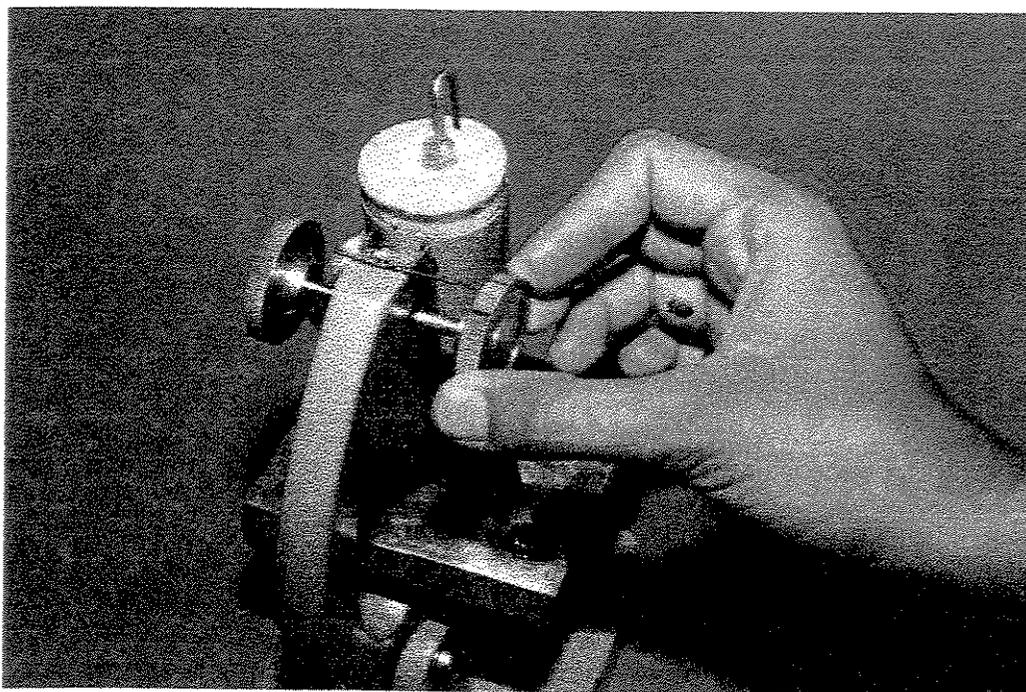


Figura 3.4: *Detalhe da escala de controle de distância entre os eletrodos.*

Sabe-se que a espessura do filme de AgI depositado sobre a platina, na confecção do eletrodo Ag/AgI não é totalmente uniforme em toda a sua extensão. Para garantir que o microeletrodo estivesse em contato sempre com a mesma área do eletrodo de Ag/AgI, foi colocado um suporte fixador para este último na base do microscópio.

Para diminuir os efeitos de ruídos elétricos, a célula eletrolítica, bem como todos os seus sistemas de conexão elétrica, foram confinados em uma gaiola de Faraday, conforme mostram as FIG. 3.5 e 3.6.

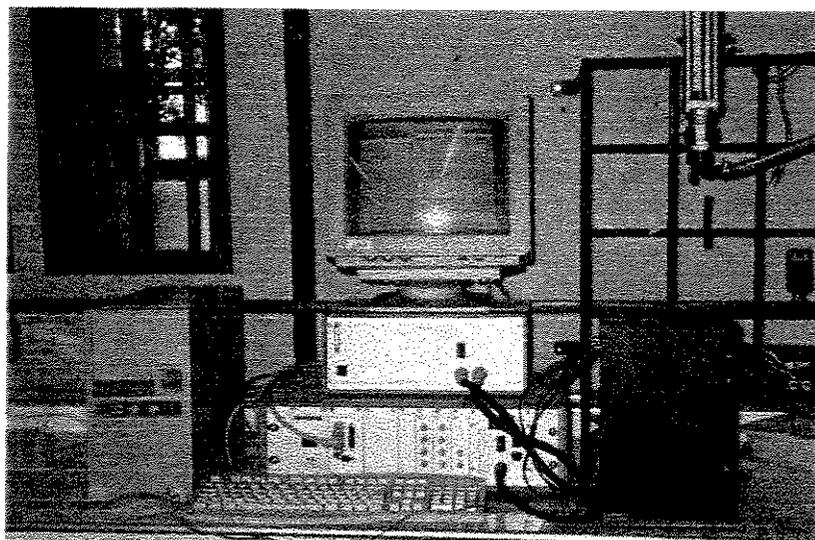


Figura 3.5: *Gaiola de Faraday utilizada para as medidas eletroquímicas.*

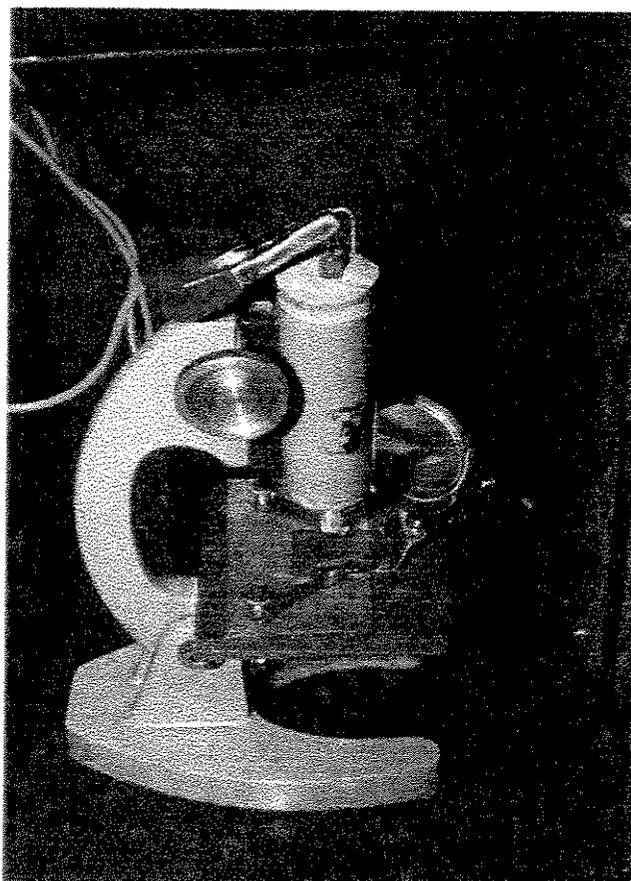


Figura 3.6: *Detalhe da célula eletrolítica na gaiola de Faraday*

O sistema assim montado mostrou-se bastante adequado para as medidas, tendo fornecido valores reprodutivos para os potenciais de circuito aberto.

3.1.4. O eletrodo de Ag/AgI

Para a confecção deste eletrodo, partiu-se de prata pura granulada, que foi fundida em forno com atmosfera inerte, até a produção de um bloco de prata. Esse bloco foi laminado, até a obtenção de uma chapa de (2,5 x 4) cm. A chapa foi dobrada, de modo a permitir o contato com os terminais do potenciostato, como mostra a FIG. 3.7.

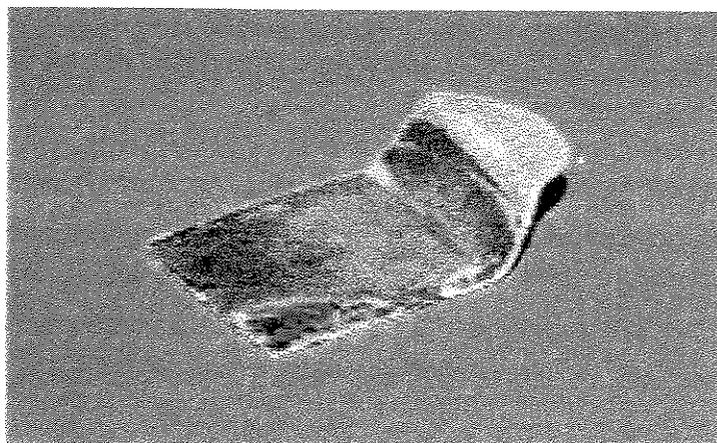


Figura 3.7: *O eletrodo de Ag/AgI produzido para este trabalho.*

Para a deposição do filme de iodeto de prata, a chapa de prata foi colocada em uma célula de três compartimentos, como eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência foi o de calomelano saturado e, o contra eletrodo, um eletrodo de platina. Utilizou-se uma solução de iodeto de potássio 0,1 M (pH = 4,0) e foi aplicada uma diferença de potencial de 0,080 V/ECS com o potenciostato, por cerca de quinze minutos. A deposição foi interrompida quando a corrente do sistema não mais variava.

Após a formação do filme de AgI, o eletrodo foi lavado com solução de NaOH concentrada durante uma hora. Em seguida, foi deixado imerso em água destilada por um período de três dias, sendo a água renovada pelo menos quatro vezes por dia.

3.1.5. Teste do eletrodo de Ag/AgI

Foi montada uma célula de dois compartimentos, separados por uma placa porosa. Um dos compartimentos foi preenchido com solução de KI 0,1M, onde foi imerso o

eletrodo de Ag/AgI. No outro compartimento, foram colocados o eletrodo de calomelano saturado e uma solução de NaCl 0,1M.

O eletrodo de Ag/AgI foi ligado ao potenciostato como eletrodo de trabalho e o eletrodo de calomelano, ligado aos terminais do contra eletrodo e do eletrodo de referência. Foi feita uma varredura cíclica em um intervalo de potencial de $-0,5V$ a $0,3V$, a uma velocidade de 50 mV/s . O voltamograma obtido foi registrado e, em seguida, inverteram-se as polaridades dos eletrodos e repetiu-se o procedimento de varredura. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na FIG.3.8. A pequena histerese obtida mostra que o eletrodo construído pode ser considerado reversível na faixa de trabalho desejada.

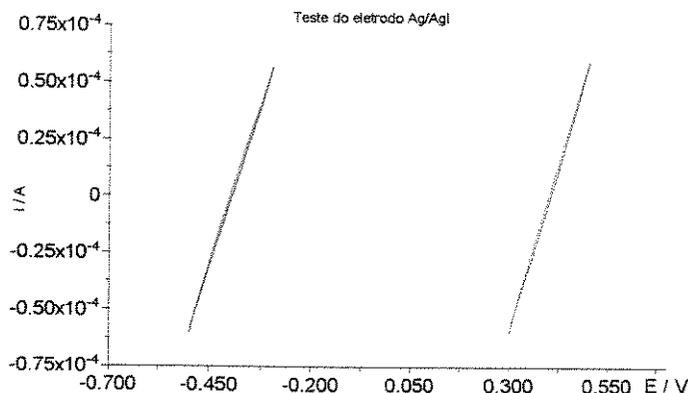


Figura 3.8: Voltamogramas obtidos na caracterização do eletrodo de Ag/AgI. A pequena histerese mostra que o eletrodo pode ser considerado reversível no intervalo de interesse. Velocidade de varredura: 50 mV/s . Intervalo: $-0.5V$ a 0.3 V

3.2. Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão consistiram na obtenção de curvas de polarização através de experimentos potenciodinâmicos. Tais curvas foram levantadas a partir da varredura de potencial realizada com o auxílio do potenciostato da Echo Chimie - Autolab, modelo PGSTAT 20, equipado com módulo ECD para baixas correntes. Cabe ressaltar que o módulo ECD para baixas correntes, com que foi equipado o potenciostato, possibilitou registrar correntes da ordem de picoampères.

Para diminuir os efeitos de ruídos elétricos, a célula eletrolítica, bem como todos seus sistemas de conexão elétrica, foram confinados em uma gaiola de Faraday, sendo que o contato elétrico entre a célula e o potenciostato era feita através da gaiola.

Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura aproximada de 25 °C, que é a temperatura do ambiente mantida no LACEA (Laboratório de Corrosão e Eletroquímica Aplicada) onde foi executado todo o trabalho experimental.

Antes de iniciar a varredura de potencial, deixou-se o sistema em repouso por um período de 15 minutos, com o objetivo de estabilizar o potencial de corrosão. A faixa de potencial em que foi realizada a varredura não considerou o potencial de circuito aberto, isto é, as curvas de polarização obtidas sempre iniciaram em -4V e finalizaram em 6 V.

O controle dos parâmetros, necessários para executar os ensaios de corrosão para obtenção das curvas de polarização, foi realizado automaticamente através do programa GPES - General Purpose Electrochemical System - versão 4.7, elaborado pela própria Eco Chimie, que foi instalado num microcomputador 586 acoplado ao potenciostato.

Uma vez realizado o contato célula eletrolítica/potenciostato foram estabelecidos os parâmetros para execução do ensaio com os seguintes valores:

- Número de varreduras : 1
- Potencial inicial: -4 V
- Potencial final: 6V
- Velocidade de varredura: 1 mV s⁻¹

Tais valores foram constantes em todos os ensaios realizados com os diversos eletrodos.

A velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹ foi escolhida como garantia de se trabalhar no estado estacionário, principalmente para o caso dos eletrodos de menor tamanho.

As curvas de polarização, assim obtidas, foram registradas num ambiente do próprio programa GPES (o ambiente Data Presentation) para possibilitar a manipulação dos dados, a fim de obter as velocidades de corrosão correspondentes.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

3.3. A amostra de óleo diesel

Como meio eletrolítico para este trabalho, foram utilizadas amostras de óleo diesel Tipo C fornecidas pela Refinaria do Planalto –PETROBRAS – REPLAN. Esse é o óleo automotivo comum (daí a letra “C” para a sua designação), produzido a partir das diversas correntes de destilação direta (nafta pesada, querosene, diesel leve, diesel pesado e gasóleos leve e de refluxo), do craqueamento catalítico (LCO) e retornos petroquímicos, em algumas refinarias (Perissé, 1995).

Uma vez que o objetivo do trabalho não era analisar o óleo, mas o comportamento do aço nesse meio, as amostras eram testadas na própria refinaria e enviadas com certificado de ensaio. A reprodução de um deles é apresentada na TAB. 3.1, a título de exemplo.

De todas as características citadas no certificado, a mais importante para o trabalho foi o item “água e sedimentos”, que garantia amostra inicialmente isenta de umidade. Durante os trabalhos, procurou-se abrir o frasco o mínimo necessário. A conservação do óleo era feita em frasco escuro revestido com papel alumínio e em geladeira.

Tabela 3.1: Características da amostra de óleo diesel utilizada como meio eletrolítico, segundo certificado REPLAN/DITEG/SEQUIA

Característica	Método	Resultado	Unidade
Aspecto	VIS000	PASS	
Cor ASTM	D 1500	2,0	
Enxofre total	D 4294	0,29	% massa
50% recuperados	D 86	284,1	° C
85% recuperados	D 86	351,4	° C
Densidade relativa a 20/2 GC	D 4052	0,8457	
Viscosidade cinemática a 40 GC	D 445	3,149	CSt
Corrosividade ao cobre 3H 50 GC	D 130	1	
RCR nos 10% finais da destilação	D 524	0,12	% massa
Cinzas	D 482	< 0,010	% massa
Índice de cetano calculado	D 4737	47,6	
Água e sedimentos	D 1796	0,00	% volume
Turbidez a 30 GC	D 4176	2	
Ponto inicial de ebulição	D 86	117,0	° C
05% recuperados	D 86	154,8	° C
10% recuperados	D 86	180,2	° C
90% recuperados	D 86	369,1	° C
Ponto de fulgor	D 93	34,5	° C

3.4. Metodologia para determinação das velocidades de corrosão

Depois de obtidas as curvas de polarização correspondentes a cada área de ensaio, foi estabelecida uma metodologia para determinar a velocidade de corrosão do aço AISI 1020 quando imerso em óleo diesel, que será exposta a seguir.

Primeiramente, foi estudada a resistência do meio eletrolítico por meio de compensação da curva de polarização antes do cálculo da densidade de corrente de corrosão e do potencial de corrosão. Numa segunda etapa, esses parâmetros foram novamente calculados pela técnica da extrapolação para área de ensaio tendendo a zero. Os valores assim obtidos foram comparados.

3.4.1 A influência da resistência do meio

Observando-se as curvas de polarização obtidas com o óleo diesel como meio eletrolítico, nota-se que o formato das mesmas apresenta-se alterado com relação ao daquelas obtidas em um meio fortemente condutor. A primeira e mais forte inferência que se pode fazer é que esta alteração é devida à queda ôhmica, atribuída à grande resistência do meio em estudo. Sendo assim, as curvas de polarização deverão ser compensadas antes de se calcularem os valores de potencial de corrosão e da densidade de corrente de corrosão.

Em meios de baixa condutividade, o efeito da queda ôhmica normalmente gera curvas de polarização com ausência de trechos lineares bem definidos, o que dificulta ou mesmo impossibilita a aplicação direta do método de extrapolação da reta de Tafel para a determinação da corrente de corrosão.

Uma das primeiras formas de se reduzir a queda ôhmica foi a utilização de células de três eletrodos; através do potenciostato, um eletrodo de referência de alta impedância compensava a maior parte da perda de potencial no eletrodo de trabalho. O restante da resistência não-compensada foi posteriormente reduzido por métodos eletrônicos (Heinze, 1993).

As técnicas de compensação da queda ôhmica se baseiam na correção do potencial aplicado, subtraindo-se-lhe a quantidade $R\Delta i$, que é a fração de potencial correspondente à fração de corrente não considerada por causa da resistência. Como exemplo, cita-se Kajimoto (1981), que desenvolveu uma técnica para corrigir a ausência do trecho linear em curvas de polarização afetadas pela queda ôhmica. Tal técnica é chamada Método de Compensação Teórica da Queda Ôhmica e consiste na introdução do termo $R\Delta i$ na equação de Wagner e Traud, de modo a ajustar esta equação aos valores correspondentes às curvas de polarização.

O próprio potenciostato utilizado neste trabalho traz um recurso de compensação automática da queda ôhmica durante o levantamento da curva de polarização, bastando somente fornecer o valor da resistência do meio eletrolítico antes de começar o experimento. Em vez de se utilizar esse recurso, optou-se pelo método proposto por Shub e Resnik (1985), que permite avaliar se a curva de polarização é afetada por outros fatores além da queda ôhmica. O método será descrito a seguir.

De um modo geral, a queda ôhmica é representada pela soma $I(\sum_j R_j)$, onde R_j denota as resistências dos componentes individuais do sistema de eletrodos.

A FIG. 3.9 representa curvas de polarização típicas obtidas na presença de queda ôhmica

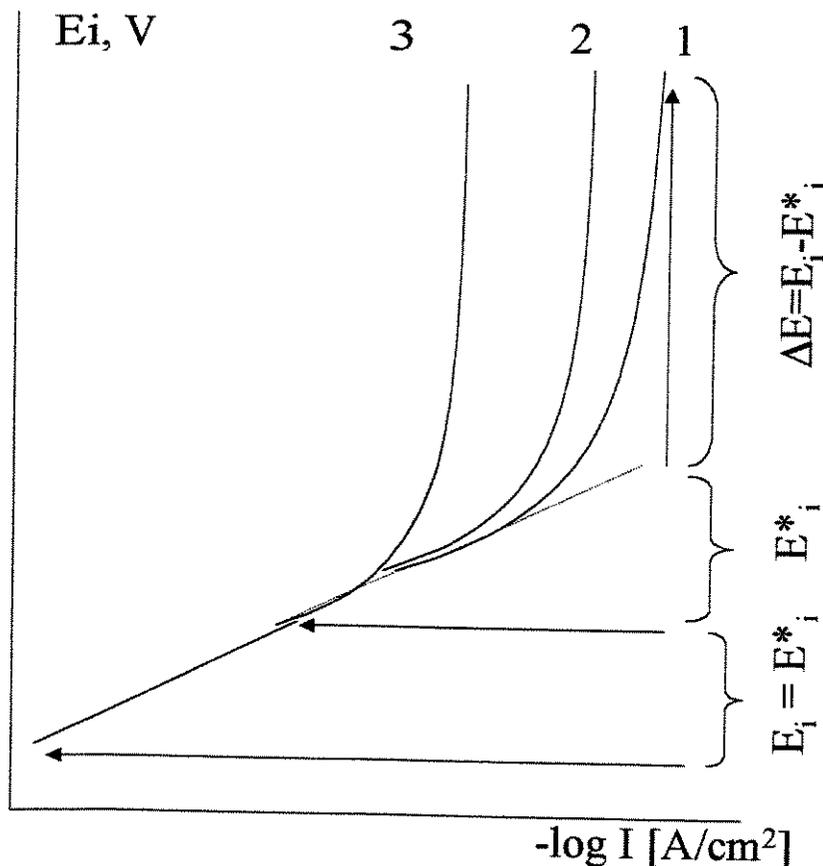


Figura 3.9: Curvas de polarização anódica construídas para uma inclinação arbitrária de um segmento de Tafel inicial e resistências arbitrárias dos anodos, Ω : 1) 1,0; 2) 2,0; 3) 5,0.

(Shub e Resnik, 1985)

A relação entre I e E_i é representada da seguinte maneira:

$$E_i = a_1 + b_1 \log I + I(\sum_j R_j) = E + I(\sum_j R_j) \quad (3.1)$$

onde E_i é o potencial (anódico ou catódico) medido experimentalmente e os demais símbolos têm o significado usual.

No trecho de Tafel, $E_i = E^* = a_1 + b_1 \log I$, uma vez que $I(\sum_j R_j)$ é desprezível.

Na região do desvio do comportamento de Tafel, E^* é encontrado pela extrapolação do segmento linear inicial na região de altos valores de i (FIG. 3.9 linha tracejada).

A diferença $\Delta E = E_i - E^* = I(\sum_j R_j)$ pode ser determinada para qualquer valor de I nessa região. Aqui, deve-se assumir que E_i , b_1 e $(\sum_j R_j)$ são estáveis durante o levantamento da curva de polarização, ou seja, que não aconteça nenhum processo que resulte em mudanças significativas na composição da solução ou na estequiometria, imperfeição da estrutura ou outras propriedades. Isso pode ser facilmente verificado experimentalmente através do levantamento de uma curva de polarização nos sentidos direto e inverso (não se observa histerese).

Então, conhecendo E_i , I e b_1 a partir de um experimento e encontrando E^* gráfica ou matematicamente, podemos estabelecer a dependência de ΔE com relação a I .

Se a natureza da curva de polarização para altos valores de I é completamente controlada por erros ôhmicos, obtém-se um gráfico linear ($\Delta E \times I$), que, normalmente, passa pela origem e tem inclinação $\frac{\Delta E}{I} = \sum_j R_j$. Gráficos da dependência de ΔE com

relação a I para as curvas de polarização da FIG. 3.9 são mostrados na FIG. 3.10 No próximo capítulo, serão apresentadas as curvas ($\Delta E \times I$) obtidas neste trabalho.

Considerando um segundo caso, onde um fator adicional, que resulta no aparecimento de um segundo trecho de Tafel, coopera com a queda ôhmica para altos valores de I (FIG. 3.11). Por exemplo, um dos seguintes fatores é alterado: o mecanismo da reação (o passo determinante da velocidade), a natureza dos sítios catalíticos ativos na superfície, etc.

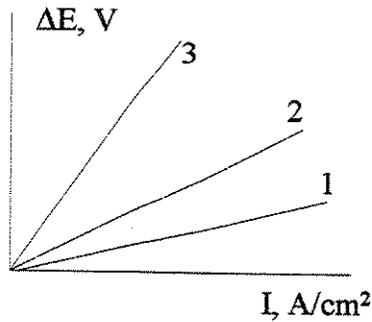


Figura 3.10: Gráficos da dependência de $\Delta E (\sum_j R_j)$ com relação a I construídos baseado na análise das curvas de polarização da FIG. 3.9 para anodos com resistência Ω : 1) 1,0; 2) 2,0; 3) 5,0. (Shub e Resnik, 1985)

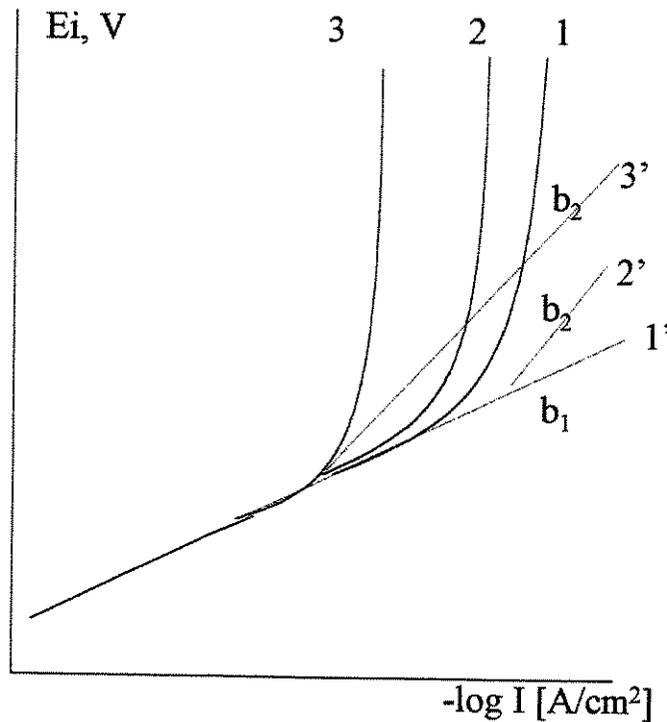


Figura 3.11: Curvas de polarização de estado estacionário para casos em que o segundo trecho de Tafel: 1, 1') Não existe; 2, 2') aparece, mas há uma faixa de I onde a natureza da curva de polarização é controlada apenas pelos erros ôhmicos; 3, 3') aparece, mas tal faixa é praticamente ausente. A resistência do anodo é $\sum_j R_j = 2,0\Omega$; $b_2 = b_1 + \Delta b$. (Shub e Resnik, 1985)

A inclinação b_2 do segundo trecho linear, que poderia não ser detectado experimentalmente, devido à queda ôhmica, pode ser maior ou menor que b_1 , isto é, $b_2 = b_1 \pm \Delta b$. Analogamente, $a_2 = a_1 \pm \Delta a$. A discussão a seguir é válida e leva a resultados idênticos tanto para $b_2 > b_1$ como para $b_2 < b_1$. Será apresentada a discussão para o caso $b_2 = b_1 + \Delta b$ (FIG 3.11).

Pode-se observar pelos gráficos da FIG 3.11 que, para $I > I_x$, o potencial anódico medido pode ser representado pela soma

$$E_i = E^* + \Delta b_1 \log\left(\frac{I}{I_x}\right) + I(\sum_j R_j) \quad (3.2)$$

onde $E^*_i = E^* + \Delta a$ e I_x é a densidade de corrente acima da qual a curva de polarização começa a se desviar da linearidade (normalmente, corresponde à intersecção dos dois trechos de Tafel). A equação (3.2) clareia o fato de que a resistência do sistema eletrolítico inclui um componente ôhmico $\sum_j R_j$ e um componente não-ôhmico (polarização) $\Delta b \cdot \log(I/I_x)/I$.

Se, como antes, utilizarmos a diferença

$$\Delta E_i = E_i - E^*_i = \Delta b \log\left(\frac{I}{I_x}\right) + I(\sum_j R_j) \quad (3.3)$$

e construirmos o gráfico $(\Delta E \times I)$, veremos que a dependência de ΔE com I , como um todo, não é linear (não é o caso das curvas deste trabalho, conforme comentado anteriormente).

Assim, a possibilidade de prever a existência de um fator adicional influenciando a natureza das curvas de polarização, além da queda ôhmica, fica óbvia já pela comparação dos gráficos $(\Delta E \times I)$.

Entretanto, a análise dos gráficos $(\Delta E \times I)$ não se restringe a observações qualitativas; informações quantitativas também podem ser obtidas deles. Para isso, consideremos as duas principais variáveis possíveis. Uma corresponde à situação onde, entre as curvas experimental e extrapolada, há um intervalo de I onde $\Delta b = 0$ e ΔE é determinado com confiança (FIG 3.11, curvas 2 e 2'). Em outras palavras, a dependência de ΔE com I permanece linear neste intervalo. Isso pode ser extrapolado para altos valores de I (FIG 3.12, linhas tracejadas para as curvas 1 e 3). Como no primeiro caso, $\sum_j R_j$ é determinado pela inclinação.

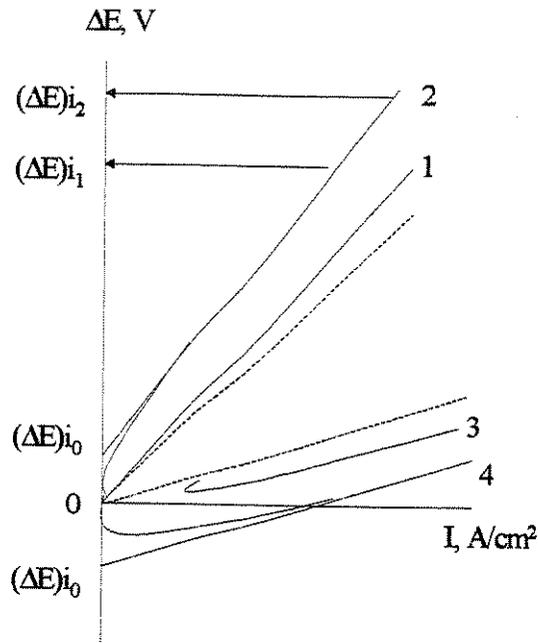


Figura 3.12: Gráficos da dependência de ΔE com i , construídos com base na análise de dois tipos de curvas de polarização: 1) correspondente às curvas 2 e 2' na FIG. 3.11, resistência do anodo $\sum_j R_j = 2,0\Omega$; $b_1 = 30 \text{ mV}$ e $b_2 = b_1 + b$; 2) Idem a 1, para $\sum_j R_j = 1,0\Omega$ e $b_2 = b_1 - \Delta b$; 3) corresponde às curvas 3 e 3' na FIG. 3X, $\sum_j R_j = 2,0\Omega$ e $b_2 = b_1 + \Delta b$; 4) Idem a 3, mas para $\sum_j R_j = 1,0\Omega$ e $b_2 = b_1 - \Delta b$. O significado dos símbolos é descrito no texto. (Shub e Resnik, 1985)

Então, depois de calculados os erros ôhmicos, pode-se construir uma curva de polarização corrigida, com um segundo trecho de Tafel, se ele existe realmente. Tais curvas são apresentadas no próximo capítulo.

A segunda variável é distinta da primeira pelo fato de que praticamente para todos os valores de I onde a linearidade da curva de polarização é violada, a condição $\Delta b \neq 0$ é observada (FIG 3.11, curvas 3 e 3'). A dependência de ΔE com I para tais curvas é parabólica (FIG 3.12, curvas 2 e 4) pelas razões seguintes. Na faixa normalmente empregada, $0 < I \leq 2 \text{ A/cm}^2$, $\ln I$ pode ser expandido numa série e, numa boa aproximação, podemos nos restringir aos dois primeiros termos:

$$\ln I = (I - 1) + \frac{(I - 1)^2}{2}$$

Em uma faixa estreita de valores relativamente altos de I , por exemplo, de I_1 a $I_2 \leq 1,5 I_1$, um segmento quase linear é obtido. Falando especificamente, uma tangente é desenhada na curva $(\Delta E \times I)$. É uma linha aproximadamente reta, que passa pelo menos por I_1 e I_2 . Também notamos que

- a contribuição de $\Delta b \log(I/I_x)$ para ΔE para quaisquer dois valores de I deste intervalo estreito, $\Delta I = I_2 - I_1$ difere por um valor dentro do limite de precisão da medida;
- conforme I aumenta, o aumento relativo no comportamento ôhmico excede significativamente o aumento do componente não-ôhmico.

Assim, para o segmento quase linear:

$$(\Delta E)_i \cong (\Delta E)_0 + I(\sum_j R_j)_0 \quad (3.4),$$

onde $(\Delta E)_i$ se refere a valores de I localizados na faixa ΔI , $(\Delta E)_0$ é encontrado por extrapolação desse segmento até o eixo vertical (FIG 3.12) e $(\sum_j R_j)_0$ é a resistência calculada pela equação (3.4), que difere da resistência verdadeira $(\sum_j R_j)$.

Das equações (3.3) e (3.4) segue que

$$\Delta b \cdot \log\left(\frac{I_1}{I_x}\right) + I_1 \left(\sum_j R_j\right) \cong (\Delta E)_0 + I_1 \left(\sum_j R_j\right)_0 \quad (3.5)$$

$$\Delta b \cdot \log\left(\frac{I_2}{I_x}\right) + I_2 \left(\sum_j R_j\right) \cong (\Delta E)_0 + I_2 \left(\sum_j R_j\right)_0 \quad (3.6)$$

Resolvendo (3.5) e (3.6) com relação a Δb ou $\sum_j R_j$, temos que:

$$\Delta b = \frac{(\Delta E)_0 (I_2 - I_1)}{(I_2 \log I_1 - I_1 \log I_2) - (I_2 - I_1) \log I_x} \quad (3.7)$$

$$\sum_j R_j = \left(\sum_j R_j \right)_0 - \frac{(\Delta E)_0 (\log I_2 - \log I_1)}{(I_2 \log I_1 - I_1 \log I_2) - (I_2 - I_1) \log I_x} \quad (3.8)$$

Lembrando, o valor aproximado de $\log I_x$ é encontrado pela curva de polarização.

Análises de curvas de polarização simuladas foram feitas pelas equações (3.7) e (3.8), para se avaliar os erros no cálculo de Δb e $\sum_j R_j$ (Shub e Resnik, 1985). Quando Δb variou de 10 a 90 mV e $\sum_j R_j$ variou na faixa de 0,1 a 1,0 Ω , o erro não excedeu 2%.

Assim, os parâmetros necessários para a construção das curvas de polarização corrigidas podem ser calculados a partir de dados experimentais.

O método proposto por Shub e Resnik (1985) foi usado, a princípio, para a investigação de óxidos metálicos. Outros sistemas podem, contudo, ser investigados. As condições necessárias para seu uso são:

- a presença de um segmento de Tafel inicial claramente expresso;
- a presença de uma contribuição da queda ôhmica ao potencial anódico medido, na ausência ou na presença de um segundo trecho de Tafel;
- a estabilidade de E_i , I , b_1 e $\sum_j R_j$ durante o levantamento das curvas de polarização em estado estacionário.

Se a última condição não for satisfeita, geralmente aparece uma histerese na curva de polarização levantada.

Então, uma análise das duas curvas de polarização obtidas pode ser feita e o fator responsável pela alteração das características do eletrodo pode ser averiguado em condições favoráveis.

3.4.2. O cálculo da velocidade de corrosão – a técnica da extrapolação para área de ensaio tendendo a zero

Pelo que já foi apresentado, quanto menor a área do microeletrodo, mais rapidamente se atinge o estado estacionário e maior o coeficiente de transporte de massa. Neste trabalho, procurou-se deduzir uma expressão que relacionasse a densidade de corrente com o raio do

microeletrodo e, através dessa equação, estudar o comportamento daquele que seria o microeletrodo de menor área possível, ou seja, aquele cuja área tendesse a zero.

Para que se acompanhe o desenvolvimento da equação proposta, serão retomados agora os conceitos discutidos no capítulo 2 acerca da transferência de elétrons e do transporte de massa.

Conforme já discutido, um voltamograma típico de estado estacionário tem o formato em “S”. O patamar da curva corresponde à região de controle por transporte de massa, onde a corrente (i_{dif}) é dada pela equação (3.9):

$$i_{dif} = 4nFCDr \quad (3.9)$$

A forma detalhada de um voltamograma de estado estacionário reflete o fato de que três processos distintos acontecem para resultar na equação global representada pela equação



quando apenas O está presente na solução.

Primeiro, a espécie O deve se difundir para a superfície do eletrodo, com coeficiente de difusão D_O

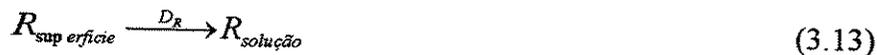


Depois, o(s) elétron(s) deve(m) ser transferido(s):



onde \bar{k} e \bar{k} são as constantes de velocidades.

Finalmente, o produto R deve se difundir para a solução, com coeficiente de difusão D_R ;



Para se analisar a situação, deve-se, antes de tudo, determinar qual corrente predominaria no microdisco se cada um destes processos fosse o único responsável para definir a corrente.

Esses princípios serão usados no próximo capítulo pra a dedução da relação densidade de corrente / raio do microeletrodo.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1 As curvas de polarização

As curvas de polarização levantadas para este trabalho estão apresentadas a seguir. Para cada microeletrodo, foram feitas cinco medidas. Cada curva apresentada representa a média dos valores obtidos para cada um.

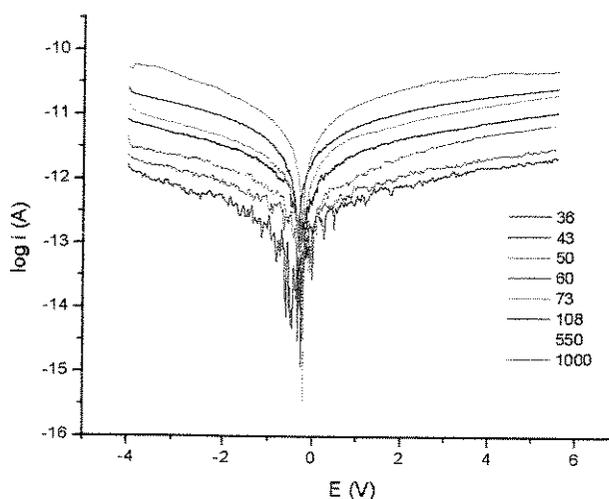


Figura 4.1: Curvas de polarização para todos os microeletrodos. Velocidade de varredura 1 mVs^{-1} .

A corrente elétrica apresentada em uma curva de polarização é originada pelo processo de troca de elétrons na superfície do eletrodo. Sendo assim, espera-se que, quanto maior a superfície (isto é, quanto maior a área de ensaio), maior a corrente a ser medida. Aparentemente, os valores observados para as correntes na FIG. 4.1 não se encontram de acordo com o esperado; os valores de i , assim como os de $\log i$, deveriam aumentar com o

aumento da área do eletrodo. A figura mostra um comportamento desordenado da corrente em função do diâmetro do eletrodo.

Esse fato foi atribuído a diferenças nas áreas superficiais, devidas a eventos aleatórios, tanto no processo de fabricação quanto no lixamento e polimento dos eletrodos. Buscando-se uma normalização, procurou-se trabalhar com os valores de densidade de corrente I . As curvas corrigidas são apresentadas na FIG. 4.2:

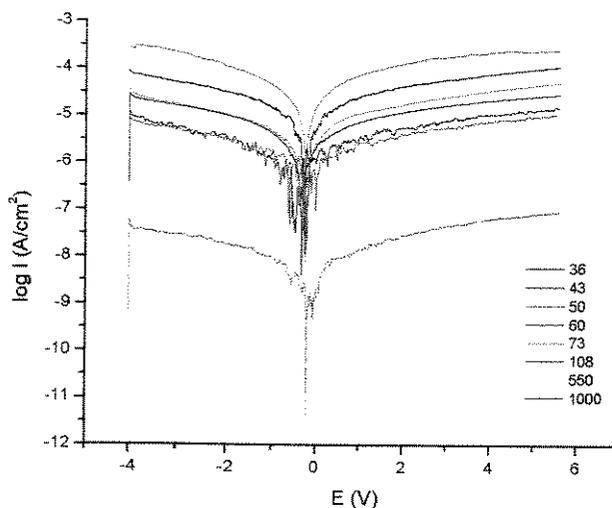


Figura 4.2: Curvas de polarização, expressas em densidade de corrente, para todos os eletrodos. Velocidade de varredura 1 mVs^{-1} .

Se o único fator responsável pela diferença entre os valores de corrente da FIG. 4.1 fosse a área superficial do eletrodo, com a transformação em densidade de corrente, seria de esperar que a FIG. 4.2 apresentasse curvas superpostas. Isso não é observado devido à influência da queda ôhmica, que aumenta com o aumento da área de ensaio, conforme se discutirá posteriormente.

Considerando-se, então, a influência da queda ôhmica, deveria ser observada uma variação linear da densidade de corrente com o diâmetro do eletrodo; a FIG. 4.2 mostra ainda alguma irregularidade nesse comportamento. Apesar de todas as áreas terem sido conferidas com o auxílio de microscopia, alguma deformação de superfície se manteve, mesmo com novos polimentos. Para tentar contornar a situação, foi feita nova correção dos valores de corrente, desta vez utilizando-se a carga voltamétrica de cada curva.

De acordo com a primeira Lei de Faraday para a eletrólise, a massa de substância eletrolisada é diretamente proporcional à quantidade de corrente que passa pelo sistema. Conseqüentemente, a quantidade de corrente é diretamente proporcional à área da superfície eletrolisada. Dessa forma, dividindo-se os valores de densidade de corrente obtidos para os diferentes eletrodos pelas respectivas cargas voltamétricas, obtém-se como resultado o equivalente a uma normalização pela área real do eletrodo, consideradas as possíveis irregularidades da superfície.

A carga voltamétrica foi obtida por integração dos ramos catódico e anódico para cada curva ($i \times E$), tendo o eixo de potencial sido transformado em eixo de tempo. Isso foi possível conhecendo-se a velocidade de varredura, 1 mV s^{-1} , o que significa que cada milivolt de potencial aplicado equivale a um segundo. Assim, cada curva ($i \times E$) foi transformada em uma curva ($i \times \text{tempo}(s)$). A área obtida sob cada trecho da curva (catódico e anódico) representa o produto ($A \times s$), ou seja, o valor da carga voltamétrica expresso em Coulomb.

A correção pela carga foi feita dividindo-se os valores de corrente de cada curva ($I \times E$) da FIG. 4.2 pelo respectivo valor da carga voltamétrica (catódico ou anódico).

As curvas corrigidas são mostradas a seguir.

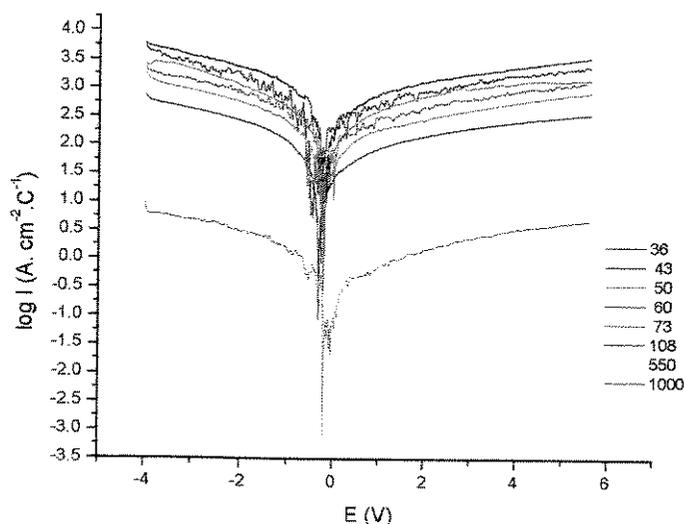


Figura 4.3: Curvas ($\log I \times E$) corrigidas pela carga voltamétrica para os eletrodos com os diâmetros especificados. Velocidade de varredura 1 mV s^{-1} .

Feitas as correções, as curvas passaram a mostrar o comportamento esperado, ou seja, quanto maior a área do microeletrodo, menor a densidade de corrente (para todos os microeletrodos). Essas serão as curvas de polarização usadas para o desenvolvimento do trabalho.

4.2. O cálculo da resistência do meio eletrolítico e estimativa da queda ôhmica

A resistência do meio eletrolítico à passagem de íons pode ser considerada como a resultante de duas formas de resistências encontrada pelo eletrólito: a resistência à migração e a resistência à difusão. Essas duas contribuições variam de maneiras distintas com a diminuição da área do eletrodo, conforme descrito a seguir.

A *migração* é o movimento de espécies carregadas, devido ao gradiente de potencial. Esse é o mecanismo pelo qual as cargas se movimentam pelo eletrólito. A corrente de elétrons pelo circuito externo deve ser balanceada pela passagem de íons pela solução entre os eletrodos. As forças que levam à migração são puramente eletrostáticas e, por isso, as cargas podem ser transportadas por qualquer espécie iônica na solução. Como resultado, se a eletrólise é realizada com um grande excesso de eletrólito inerte na solução, ele mesmo transporta a maior parte da carga, sendo pequena a quantidade de espécie eletroativa transportada por migração; isso que faz com que a migração não seja uma forma importante de transporte de massa nos meios bastante condutores. No caso deste trabalho, contudo, pelo fato de o meio não possuir espécies eletroativas que transportem os íons produzidos pela eletrólise, a resistência à migração passa a ser significativa. Com a diminuição da superfície do eletrodo, essa resistência aumenta. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se que a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é, na verdade, a resistência do volume da solução contida entre ambos os eletrodos, que se constitui em um condutor iônico imaginário. Nos experimentos realizados, a distância entre os eletrodos foi mantida constante; sendo assim, a forma geométrica do condutor iônico imaginário variou apenas com o tamanho do eletrodo de trabalho. De acordo com Montenegro (1985) e a equação 2.12, essa resistência é dada por:

$$R_s = \left(\frac{\rho}{4\pi} \right) \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

sendo ρ é a resistência específica da solução, r_1 o raio do microeletrodo e, r_2 , a distância entre os dois eletrodos. A equação mostra que, com a diminuição do raio do eletrodo, a resistência da solução tende a aumentar.

O outro fator a ser considerado é a *difusão*, que é o movimento das espécies sob um gradiente de concentração e que ocorre sempre que há uma transformação química em uma superfície. Com a diminuição da área do eletrodo, a difusão aumenta, devido à forma esférica da camada de difusão criada ao seu redor; conseqüentemente, diminui a resistência devida ao transporte de massa.

Sendo a resistência do meio eletrolítico uma combinação dos dois fatores estudados, cabe determinar qual dos dois é preponderante. Conforme comentado no capítulo anterior, o método de correção de valores de resistência adotado permite avaliar se a natureza da curva de polarização em estudo é afetada por algum outro fator que não a queda ôhmica em altos sobrepotenciais. Isso pode ser feito, primeiramente, pela análise das curvas ($\Delta E \times I$): quando esse comportamento é linear, é obedecida a relação $\Delta E/I = R$.

Para a construção das curvas ($\Delta E \times I$), o valor ΔE foi encontrado pela relação $\Delta E = E_1 - E^*$, sendo E_1 o valor do potencial aplicado e E^* calculado pelo método da extrapolação das curvas de Tafel em cada curva de polarização.

Tais gráficos, obtidos a partir das curvas de polarização levantadas (corrigidas pela carga voltamétrica), estão apresentados nas FIG 4.4 e 4.5. Foram escolhidos os trechos catódico e anódico compreendidos entre $-3,5V$ e $-2,0V$ e $2,5V$ e $5,0V$, respectivamente.

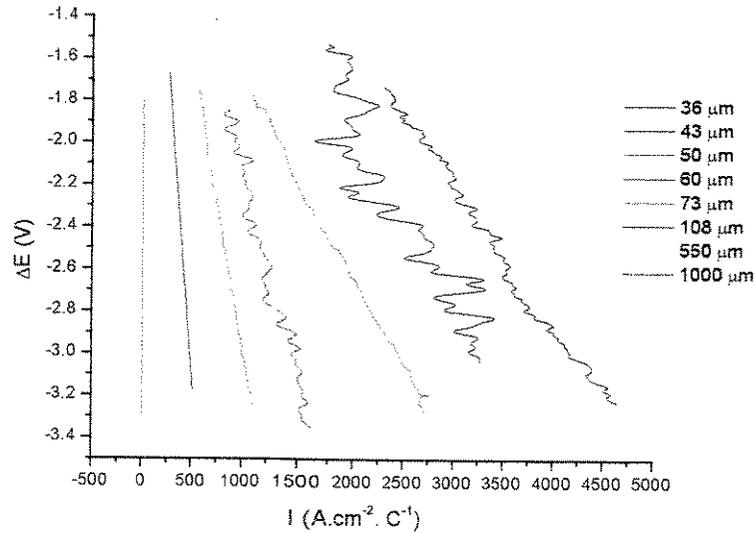


Figura 4.4: Curvas ($\Delta E \times I$) para o trecho catódico (-3,5V a -2,0V) para todos os eletrodos.

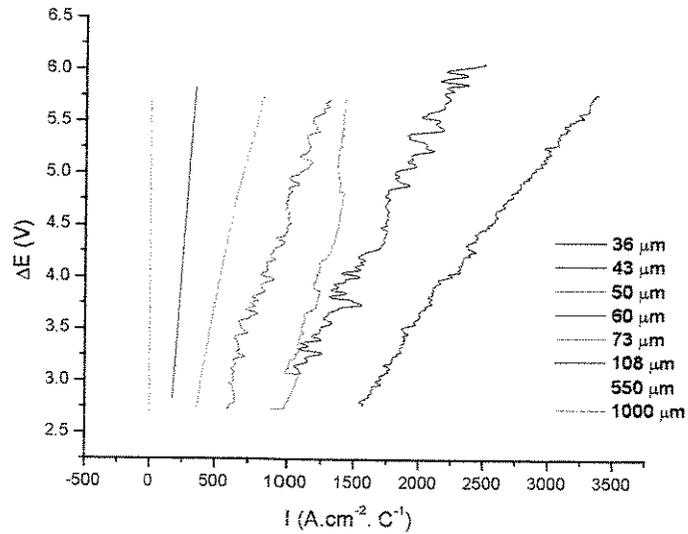


Figura 4.5: Curvas ($\Delta E \times I$) para o trecho anódico (2,5V a 5,5V) para todos os eletrodos

Os coeficientes de correlação para as curvas das FIG. 4.4 e 4.5 estão apresentados na TAB. 4.1 e confirmam que o comportamento ($\Delta E \times I$) é realmente linear, o que permite a aplicação do método proposto, nos trechos catódico e anódico estudados.

Tabela 4.1: Coeficientes de correlação para as curvas obtidas nas FIG. 4.4 e 4.5

Diâmetro do microeletrodo (µm)	Coefficiente de correlação para a curva catódica	Coefficiente de correlação para a curva anódica
36	0,99477	0,99746
43	0,92414	0,98554
50	0,99587	0,9501
60	0,97969	0,98655
73	0,99857	0,99864
108	0,99957	0,99979
550	0,99118	0,99885
1000	0,97551	0,99807

Conforme comentado no capítulo anterior, a resistência “real” do óleo diesel foi calculada pela equação (3.8):

$$R = R_0 - \frac{(\Delta E)_0 (\log I_2 - \log I_1)}{(I_2 \log I_1 - I_1 \log I_2) - (I_2 - I_1) \log I_x}$$

onde:

R = resistência real do meio

R₀ = resistência calculada pela equação (3.4)

ΔE₀ = potencial de corrosão obtido pela extrapolação dos trechos anódico e catódico da curva de polarização

I* = densidade de corrente de corrosão obtida pela regressão linear dos trechos anódico e catódico da curva de polarização

I₁ e I₂ = valores de densidade de corrente pertencentes ao trecho escolhido; para estes cálculos, escolheram-se os valores correspondentes, respectivamente, aos potenciais -3,5 V e -2,0 V, para o ramo catódico e 2,5 V e 5,5 V para o ramo anódico em cada curva (ΔE x I).

Como confirmação da influência da queda ôhmica como principal fator influenciador das curvas de polarização, foram calculados os valores de R real, como base na equação (3.8); os resultados obtidos estão nas TAB. 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2: Valores de R₀ e R real catódicas.

Diâmetro do microeletrodo (µm)	Valores de R ₀ catódicas (Ω.cm ² .C ⁻¹)	Valores de R _{real} catódicas (Ω.cm ² .C ⁻¹)
36	6,2248x10 ⁻⁴	6,3533x10 ⁻⁴
43	5,2926 x 10 ⁻⁴	6,3037x 10 ⁻⁴
50	8,9903x10 ⁻⁴	9,5673x10 ⁻⁴
60	0,0020	0,0020
73	0,0025	0,0025
108	0,0057	0,0058
550	0,1757	0,1760
1000	0,6221	0,6153

Tabela 4.3: Valores de R_0 e R_{real} anódicas.

Diâmetro do microeletrodo (μm)	Valores de R_0 anódicas ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)	Valores de R_{real} anódicas ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)
36	0,0017	0,0018
43	0,0023	0,0021
50	0,0048	0,0049
60	0,0045	0,0044
73	0,0064	0,0064
108	0,0177	0,0180
550	0,3526	0,2313
1000	1,0613	1,2150

A partir das tabelas apresentadas, foram construídos os gráficos comparativos entre os valores de R_0 e R_{real} , apresentados nas FIG. 4.6 a 4.9.

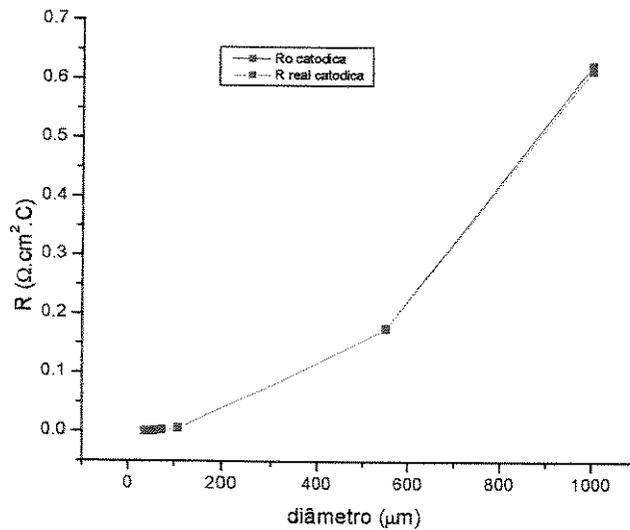


Figura 4.6: R_0 e R_{real} catódicas para todos os eletrodos.

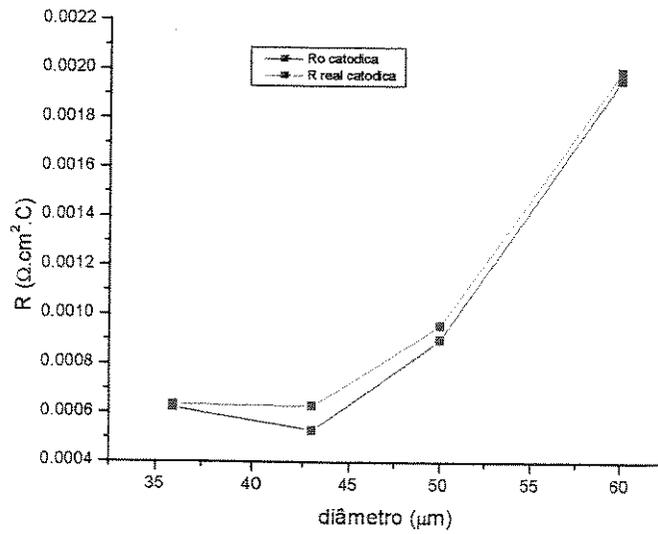


Figura 4.7: Detalhe da FIG. 4.6 para os microeletrodos de 36 μm , 43 μm , 50 μm e 60 μm .

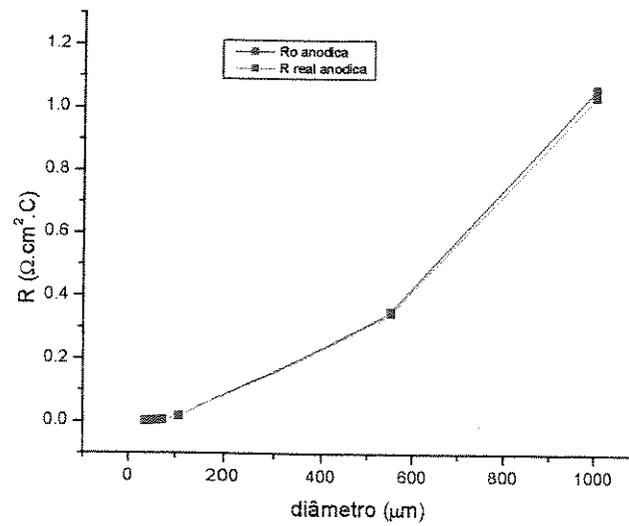


Figura 4.8: R_o e R real anódicas para todos os eletrodos.

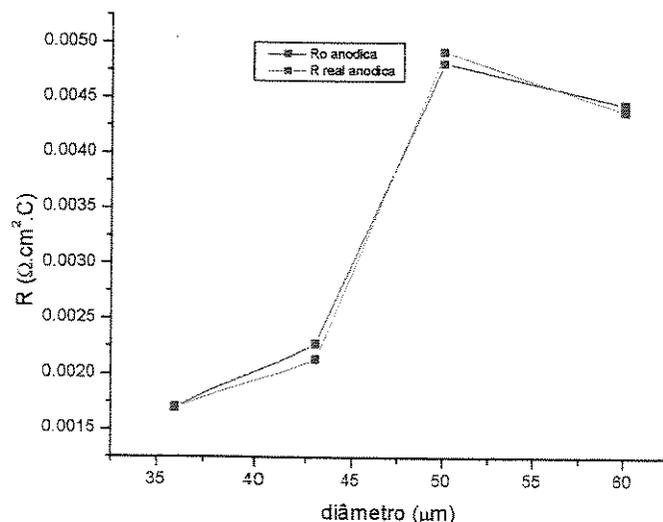


Figura 4.9: Detalhe da FIG. 4.8 para os microeletrodos de 36 μm, 43 μm, 50 μm e 60 μm

A observação das FIG. 4.6 a 4.9 confirma a suposição de que a natureza das curvas de polarização é afetada quase que exclusivamente pelos erros ôhmicos. A diferença entre os valores de R_0 e R_{real} é relativamente pequena, principalmente para os menores microeletrodos. Para os eletrodos de 550 μm e 1000 μm, já é possível notar a interferência, embora pouco sensível, de outros fatores além da queda ôhmica. Pode-se inferir que, com o aumento da área, maiores sejam as imperfeições da superfície do eletrodo e processos de adsorção, por exemplo (Shub e Resnik, 1985), possam contribuir para o desvio da linearidade da curva de polarização. Mesmo assim, como foi dito, esse efeito não foi tão pronunciado.

Quanto aos eletrodos de 550 μm e 1000 μm, as diferenças entre os valores de R_0 e R_{real} comentadas anteriormente para o caso dos valores não corrigidos de resistência ficam muito mais evidentes pelas FIG. 4.6 a 4.9.

Como a resistência do meio eletrolítico diminuiu com a área do eletrodo, também se conclui que a resistência à migração (que aumenta com a diminuição da área) não exerce papel significativo nas condições do experimento, sendo preponderante o efeito da diminuição da resistência ao transporte de massa por difusão. Isso vem a confirmar uma das principais vantagens do uso de microeletrodos, conforme já discutido.

Utilizando-se os dados de resistência das TAB. 4.2 e 4.3 foi possível avaliar o comportamento da queda ôhmica em função da área do eletrodo. Foi calculado o produto iR para cada eletrodo e construiu-se o gráfico ($|iR| \times \Delta E$), apresentado na FIG. 4.10 para todos os eletrodos e, na FIG. 4.11, para os eletrodos de (36, 43, 50, 60 e 73) μm . Os valores de corrente foram tomados em módulo para facilitar a visualização.

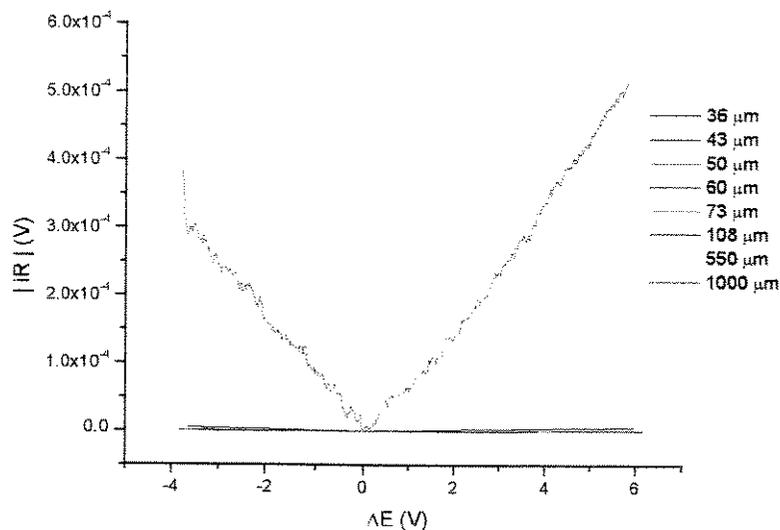


Figura 4.10: Comportamento da queda ôhmica para todos os eletrodos. As correntes foram tomadas em valor absoluto para melhor visualização.

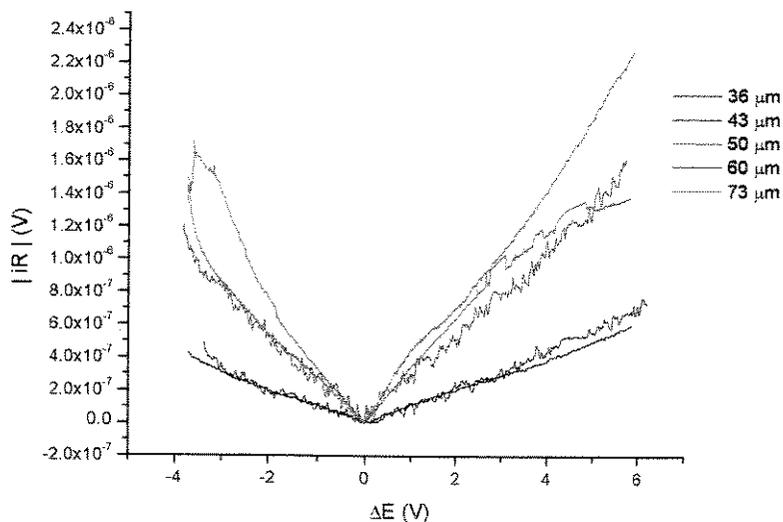


Figura 4.11: Comportamento da queda ôhmica para os eletrodos de (36, 43, 50, 60 e 73) μm . As correntes foram tomadas em valor absoluto para melhor visualização.

Observa-se pelas FIG. 4.10 e 4.11 que, para cada diâmetro de eletrodo, a queda ôhmica decai ao longo da varredura de potencial, ou seja, é diretamente proporcional à magnitude do potencial aplicado. Observa-se ainda que, quanto menor a área de ensaio, menor o valor do produto iR , o que reflete e menor sensibilidade dos microeletrodos à queda ôhmica e confirma a vantagem da utilização de microeletrodos para ensaios em meios de baixa condutividade.

A partir dos dados utilizados para a construção da curva da FIG. 4.10, foram construídos gráficos mostrando a variação da queda ôhmica com o diâmetro do eletrodo para um dado valor de potencial catódico (-1,0 V) e um valor de potencial anódico (1,0 V). São as FIG. 4.12 a 4.15:

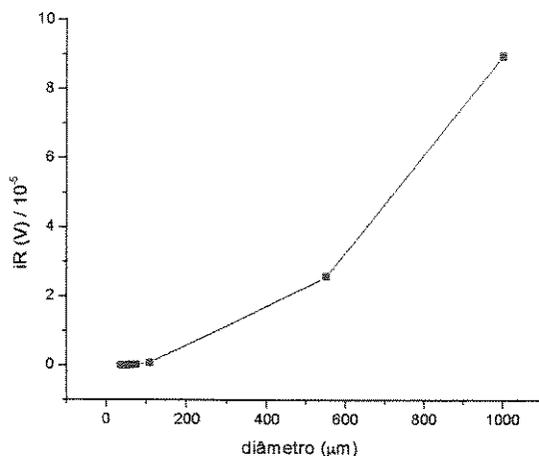


Figura 4.12: Comportamento do produto iR em função do diâmetro, para todos os eletrodos, para o valor catódico de potencial 1,0 V.

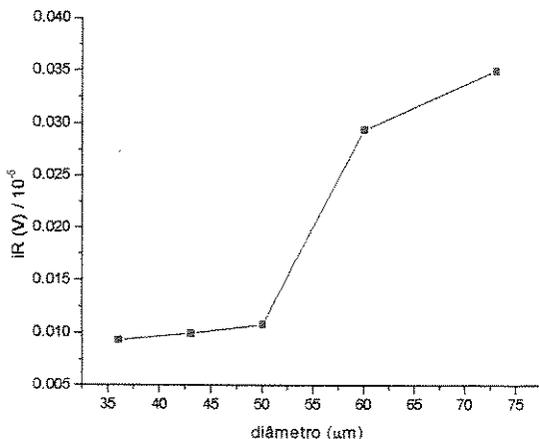


Figura 4.13: Comportamento do produto iR em função do diâmetro, para os eletrodos de (36, 43, 50, 60 e 73) μm , para o valor catódico de potencial -1,0 V.

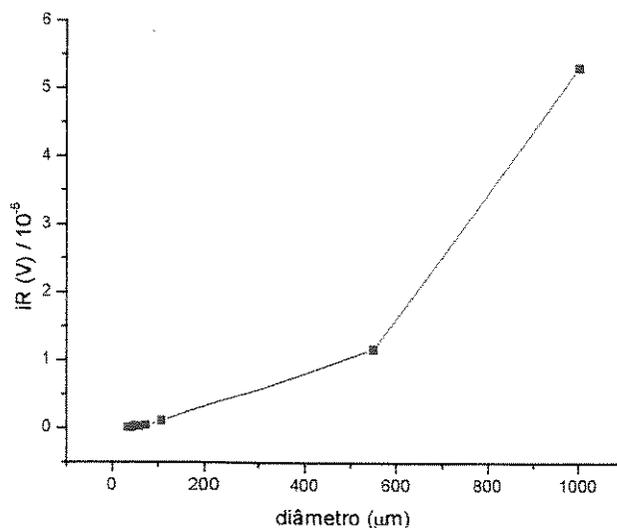


Figura 4.14: Comportamento do produto iR em função do diâmetro, para todos os eletrodos, para o valor anódico de potencial 1,0 V.

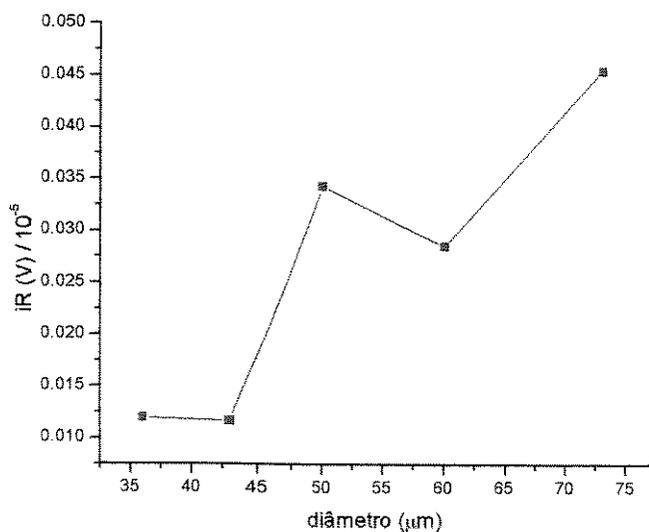


Figura 4.15: Comportamento do produto iR em função do diâmetro, para os eletrodos de (36, 43, 50, 60 e 73) μm , para o valor anódico de potencial 1,0 V.

As FIG. 4.12 a 4.15 confirmam que o tamanho da queda ôhmica diminui com o diâmetro do eletrodo. Observa-se ainda que esses valores parecem tender a um valor constante para áreas de ensaio menores que 43 μm .

4.3. O método de compensação das curvas de polarização.

Depois de calculados os valores de R_{real} , de acordo com a metodologia explicada no capítulo anterior, foi descontado do valor de ΔE o produto IR_{real} para cada uma das curvas. As curvas compensadas assim obtidas são apresentadas a seguir.

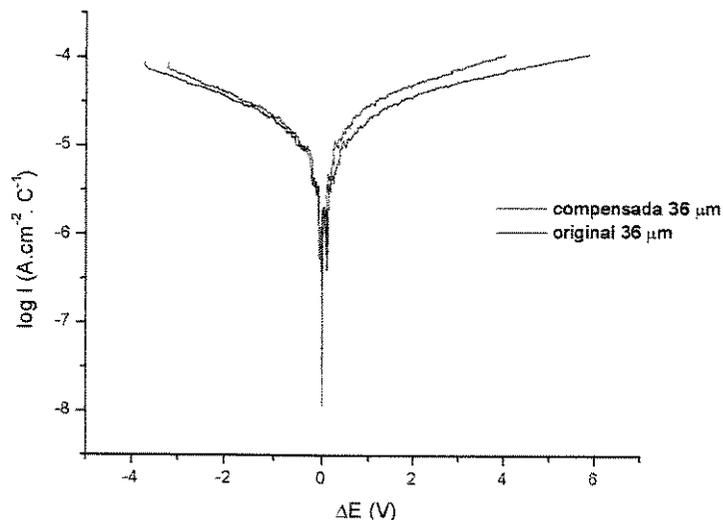


Figura 4.16: Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 36 μm

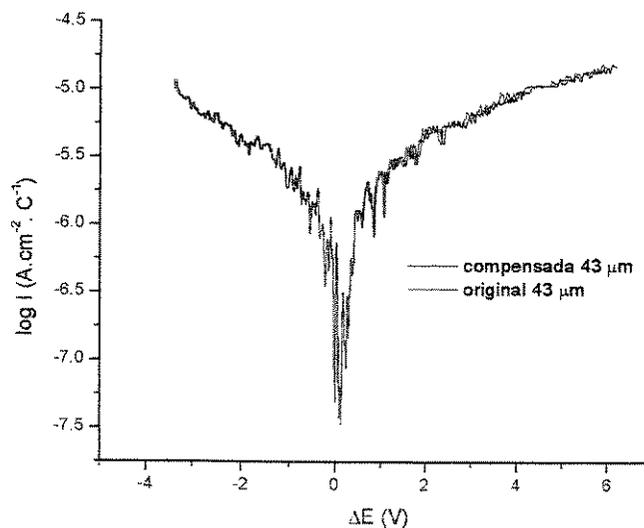


Figura 4.17 : Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 43 μm

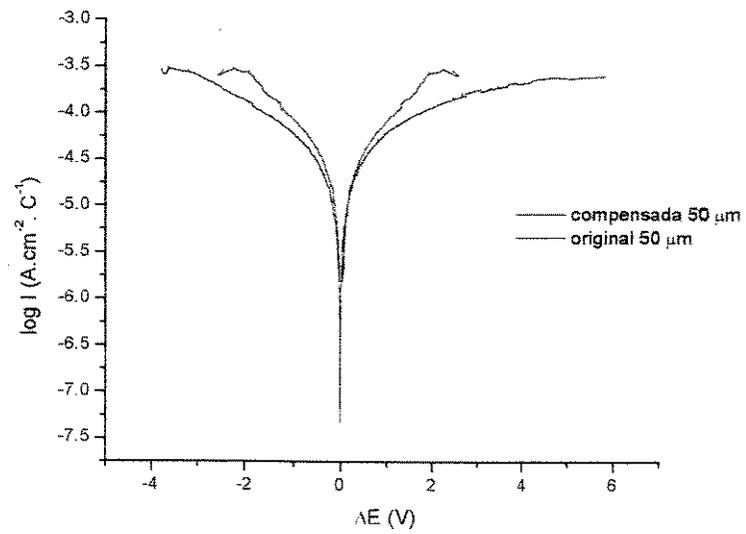


Figura 4.18: *Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 50 μm*

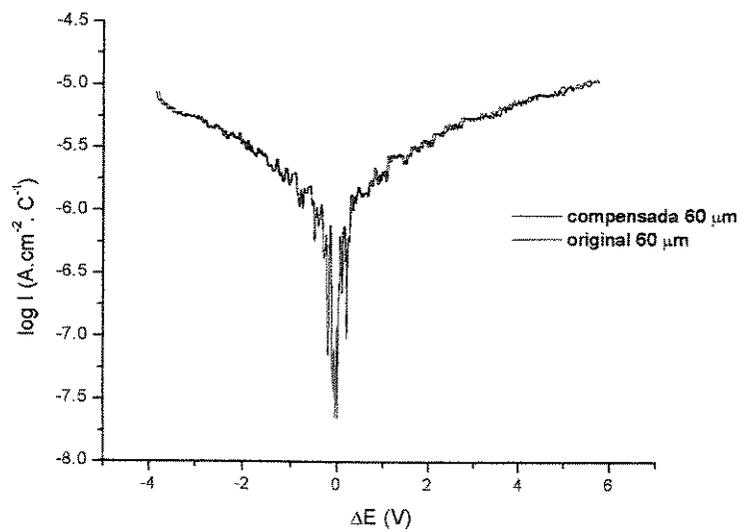


Figura 4.19: *Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 60 μm*

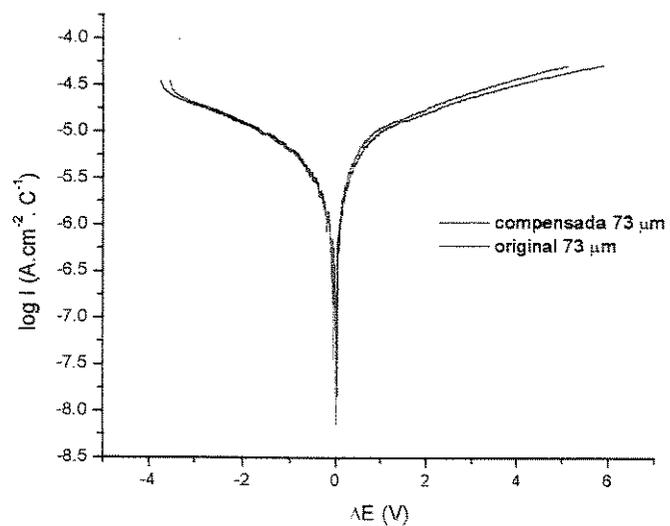


Figura 4.20: *Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 73 μm*

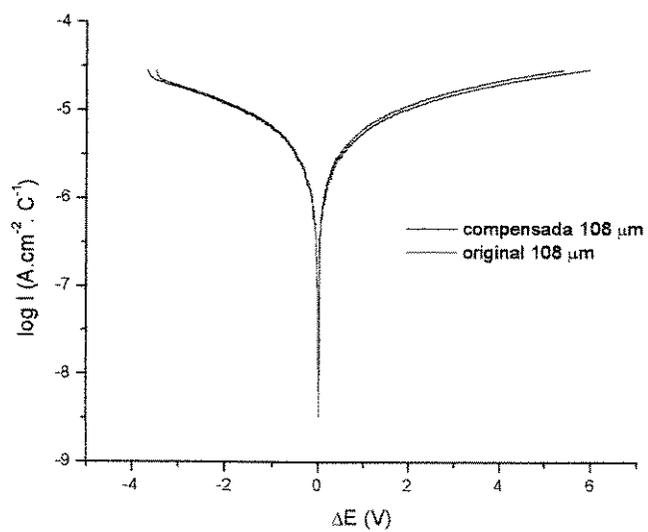


Figura 4.21: *Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 108 μm*

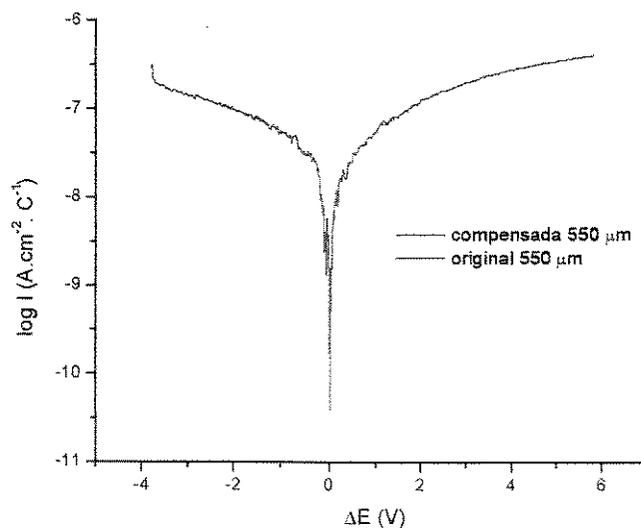


Figura 4.22: *Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 550 μ m*

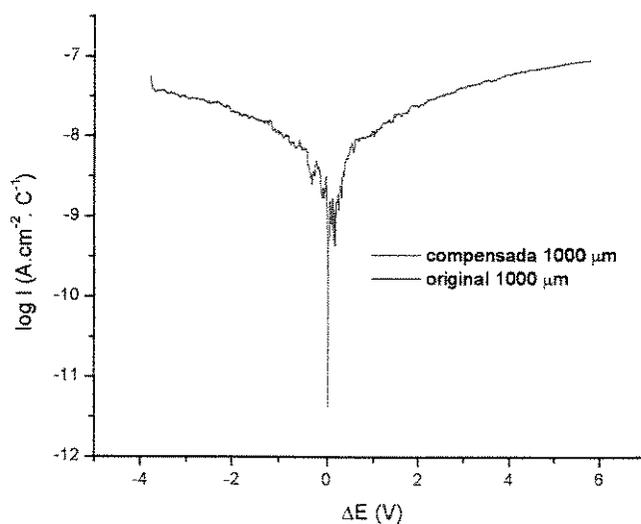


Figura 4.23: *Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 1000 μ m*

Das FIG. (4.16) a (4.23), observa-se que as compensações tiveram maior efeito nos microeletrodos de menor área. Com o aumento do diâmetro, as curvas original e compensada ficaram cada vez mais semelhantes, até que, para os eletrodos de 550 μ m e 1000 μ m, apresentaram-se totalmente sobrepostas.

Mesmo com a compensação das curvas de polarização, observa-se que ainda é grande o desvio da linearidade. Isso é devido à baixa condutividade do meio, conforme já foi comentado.

Utilizando as curvas de polarização originais e as compensadas e o método da extrapolação de Tafel para os trechos de potenciais entre $-3,5$ V e $-2,0$ V, para o ramo catódico e entre $2,5$ V e $5,5$ V para o ramo anódico em cada curva, foram calculados os valores da densidade de corrente de corrosão, I^* e do potencial de corrosão, E^* para cada eletrodo. Os resultados obtidos estão tabelados a seguir.

Tabela 4.4: Valores de I^* e E^* obtidos com as curvas de polarização originais e compensadas para cada eletrodo.

Diâmetro do microeletrodo (μm)	I^* pela curva original (A/cm^2)	I^* pela curva compensada (A/cm^2)	E^* pela curva original (V)	E^* pela curva compensada (V)
36	$6,87 \times 10^{-5}$	$6,48 \times 10^{-5}$	-0,266	-0,338
43	$6,18 \times 10^{-5}$	$5,98 \times 10^{-5}$	-0,386	-0,332
50	$2,86 \times 10^{-4}$	$4,19 \times 10^{-5}$	-0,218	-0,348
60	$6,90 \times 10^{-6}$	$5,18 \times 10^{-6}$	-0,237	-0,378
73	$3,95 \times 10^{-5}$	$5,73 \times 10^{-6}$	-0,233	-0,369
108	$2,74 \times 10^{-5}$	$5,05 \times 10^{-6}$	-0,315	-0,342
550	$3,47 \times 10^{-7}$	$4,07 \times 10^{-8}$	-0,212	-0,365
1000	$5,11 \times 10^{-8}$	$8,09 \times 10^{-9}$	-0,204	-0,396

Observa-se que, de um modo geral, os valores de densidade de corrente de corrosão obtidos com as curvas compensadas são menores que aqueles com as curvas de polarização originais, assim como os valores dos potenciais de corrosão.

Os valores do potencial de corrosão obtidos pelas curvas de polarização originais apresentam média de $-0,259$ V e desvio padrão de $0,063$ V, o que resulta em um coeficiente de variabilidade de $24,32\%$, considerado muito grande para esse tipo de trabalho. Isso poderia levar à conclusão de que o potencial de corrosão varia com a área do eletrodo. Entretanto, quando se analisam os valores obtidos pelas curvas compensadas, chega-se a uma média de $-0,358$ V, com um desvio padrão de $0,022$ V e coeficiente de variabilidade de $6,19\%$. Este valor pode ser considerado razoável nas condições do experimento, onde eventos aleatórios estão presentes tanto na fase de confecção dos eletrodos (tais como tensões internas dos fios de aço) quanto no meio eletrolítico (como variações na composição do óleo). Tais efeitos também foram observados por Vivanco (1999).

Pelo exposto, pode-se concluir que:

- a. as curvas de polarização original não são adequadas para o cálculo da densidade de corrente e do potencial de corrosão;
- b. o potencial de corrosão do eletrodo não varia com o diâmetro do eletrodo.

Outro fato a se notar é que, com a diminuição do diâmetro do eletrodo, aumenta o valor da densidade de corrente de corrosão, devido à eliminação natural da queda ôhmica para menores áreas de ensaio. Porém, como a corrente não mostra sinais de tornar-se independente do raio do eletrodo, mesmo para os menores valores, é possível que isso aconteça para diâmetros menores que 36 μm . Devido à impossibilidade experimental de se construir tais eletrodos, utilizou-se a técnica de extrapolação para raio tendendo a zero, conforme descrito a seguir.

4.4. O cálculo da densidade de corrente de corrosão a partir da relação corrente – raio do eletrodo. A técnica da extrapolação para raio zero.

Pelo que já foi apresentado, quanto menor a área do microeletrodo, mais rapidamente se atinge o estado estacionário e maior o coeficiente de transporte de massa. Neste trabalho, procurou-se deduzir uma expressão que relacionasse a densidade de corrente com o raio do microeletrodo e, através dessa equação, estudar o comportamento daquele que seria o microeletrodo de menor área possível, ou seja, aquele cuja área tendesse a zero.

Para um sistema quasi-reversível, devem ser consideradas as reações direta e inversa do processo



onde \bar{k} e \bar{k} são as constantes de velocidades, sendo que, inicialmente, as duas metades do par redox são espécies livres em solução. Este modelo de processo será adotado para a dedução da relação entre corrente e raio do eletrodo e, posteriormente, serão feitas as considerações necessárias ao processo em estudo neste trabalho.

Para se desenvolver um procedimento que permita isolar os dados cinéticos e estabelecer uma relação corrente/ raio do eletrodo, deve-se usar o conceito de Nernst, segundo o qual o fluxo (J) através da camada de difusão de espessura δ pode ser expresso convenientemente em termos do coeficiente de transporte de massa k_m :

$$J = k_m (C^{sol} - C^{sup})$$

sendo $k_m = \frac{D}{\delta}$ e D o coeficiente de difusão.

Assim, para o processo (4.1), pode-se escrever:

$$k_m (C_O^{sol} - C_O^{sup}) = -k_m (C_R^{sol} - C_R^{sup}) \quad (4.2)$$

Ainda pelo modelo da camada de difusão de Nernst, a corrente controlada por transporte de massa é:

$$I = -n.F.k_m (C_O^{sol} - C_O^{sup}) \quad (4.3)$$

Sabendo que a corrente cinética é (Greef et al., 1990)

$$\bar{I} = -n.F.\bar{k}C_O^{sup}, \quad \bar{I} = n.F.\bar{k}C_R^{sup} \quad \text{e} \quad I = \bar{I} + \bar{I},$$

tem-se que a corrente faradaica total para um processo controlado cineticamente pode ser dada por

$$I = n.F.(\bar{k}C_R^{sup} - \bar{k}C_O^{sup}) \quad (4.4)$$

Isolando-se C_O^{sup} e C_R^{sup} , a partir das equações (4.2) e (4.3), chega-se a que:

$$C_R^{sup} = C_O^{sol} - C_O^{sup} + C_R^{sol} \quad (4.5)$$

$$C_O^{sup} = C_O^{sol} + \frac{I}{n.F.k_m} \quad (4.6)$$

$$C_R^{sup} = C_R^{sol} - \frac{I}{n.F.k_m} \quad (4.7)$$

Isolados os valores de C_O^{sup} e C_R^{sup} , substitui-se (4.7) e (4.6) em (4.4). As adequadas operações algébricas levam a

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{n.F.(\bar{k}C_R^{sol} - \bar{k}C_O^{sol})} + \frac{(\bar{k} + \bar{k})}{n.F.k_m(\bar{k}C_R^{sol} - \bar{k}C_O^{sol})} \quad (4.8)$$

Para um microdisco, tem-se que (Greef et al., 1990) $k_m = \frac{4D}{\pi.r}$, o que leva a equação (4.8)

a poder ser escrita na forma

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nF(\bar{k}C_R^{sol} - \bar{k}C_O^{sol})} + \frac{\pi r(\bar{k} + \bar{k})}{4nFD(\bar{k}C_R^{sol} - \bar{k}C_O^{sol})} \quad (4.9)$$

A equação (4.9) mostra a dependência da densidade de corrente I com o raio do microdisco. No caso específico deste trabalho, esta equação pode ainda ser simplificada, assumindo-se que $C_R^{sol} = 0$, o que leva a

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nF(-\bar{k}C_O^{sol})} + \frac{\pi r(\bar{k} + \bar{k})}{4nF.D(-\bar{k}C_O^{sol})} \quad (4.10)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (4.10) refere-se ao componente cinético da corrente; essa corrente pode ser determinada através do gráfico ($|I|^{-1} \times r$), seguido da extrapolação para $r = 0$. O segundo termo é a corrente limite para um processo controlado por difusão, onde (Greef et al., 1990)

$$i_d = \frac{4nFDc}{\pi r}$$

A equação (4.10) sugere que os dados I - r devem ser tratados traçando-se a curva ($|I|^{-1} \times r$), e que os valores de \bar{k} e \bar{k} podem ser encontrados usando-se a inclinação e o intercepto da curva. Entretanto, para este trabalho, as espécies eletroativas relativas ao meio (óleo diesel) não eram conhecidas; para se determinarem os valores de \bar{k} e \bar{k} seria necessário caracterizar quimicamente todas as possíveis espécies participantes dos processo de oxi-redução, o que fugiria ao objetivo proposto.

Os mesmos argumentos utilizados para a dedução da relação entre a corrente e o raio do eletrodo, se aplicados a um modelo de processo irreversível, levariam à equação:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFkC} + \frac{\pi r}{4nF.DC} \quad (4.11)$$

sendo k a constante de velocidade do processo catódico ou anódico considerado e os demais termos com os mesmo significados anteriores.

Pela expressão acima, deduz-se que o comportamento ($I^{-1} \times r$) também seria linear; entretanto, a inclinação das curvas seria independente do potencial aplicado. Nas figuras 4.23 a 4.26, observa-se a variação das inclinações com o potencial. Isso é explicado pela presença dos

termos \bar{k} e \bar{k} que, enquanto dados cinéticos, dependem fortemente do potencial aplicado. Dessa forma, confirmou-se tratar de um processo quasi-reversível.

Os valores de I para a construção da curva são obtidos a partir da curva de polarização completa, escolhidos entre os valores de alto potencial catódico e anódico. Para este trabalho, foram escolhidos os valores de I para as faixas de potencial de $-3,5V$ a $-2,0V$ (catódica) e $2,5V$ a $5,5V$ (anódica), todos tomados em intervalos de $0,1V$.

A extrapolação para $r = 0$ das curvas assim obtidas fornece os valores de densidade de corrente cinética (I_{cin}) para cada valor de potencial escolhido. O gráfico ($\log I_{cin} \times E$) tem a forma das curvas de Tafel e pode ser usado para se determinar a densidade de corrente de corrosão e o potencial de corrosão para o caso do que chamamos o “microeletrodo ideal”, ou seja, aquele cuja área tende a zero e o coeficiente de transporte de massa tende a infinito.

Os resultados assim obtidos são comentados a seguir.

Conforme o procedimento descrito, foram traçadas as curvas ($|I^l| \times r$) para valores de potenciais entre $-3,5 V$ e $-2,0 V$, para o ramo catódico e entre $2,5 V$ e $5,5 V$ para o ramo anódico, todos em intervalos de $0,1 V$. As figuras seguintes mostram os resultados (as curvas para os trechos catódico e anódico são apresentadas separadamente para melhor visualização).

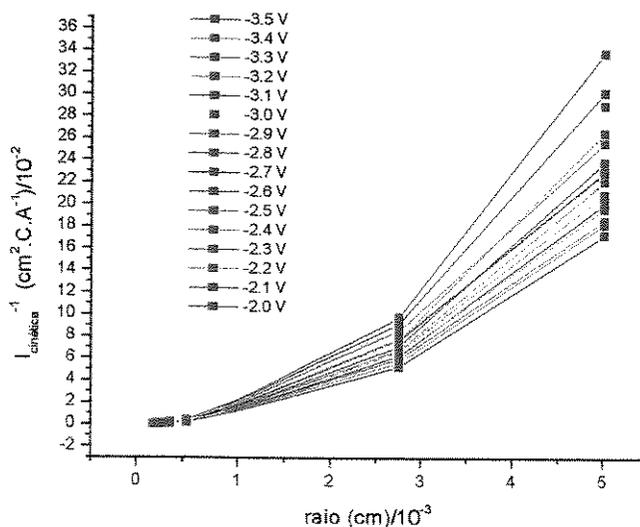


Figura 4.24: Curvas ($|I^l| \times r$) para os valores de potencial catódico para todos os eletrodos.

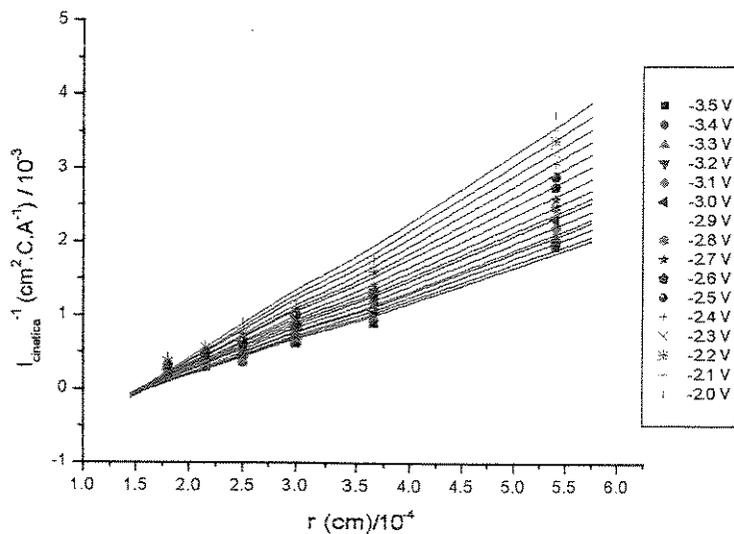


Figura 4.25: Detalhe da FIG. 4.24 para os microeletrodos de 36 μm , 43 μm , 50 μm , 60 μm , 73 μm e 108 μm .

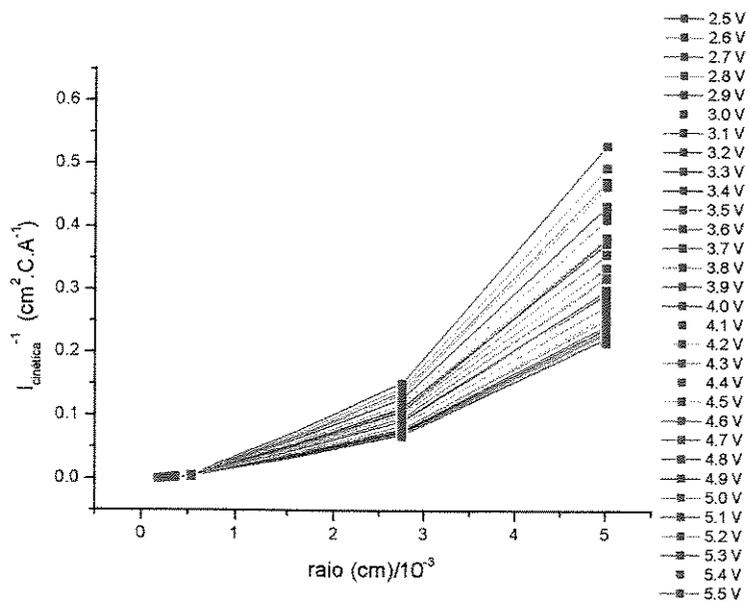


Figura 4.26: Curvas $(|I^{-1}| \times r)$ para os valores de potencial anódico para todos os eletrodos.

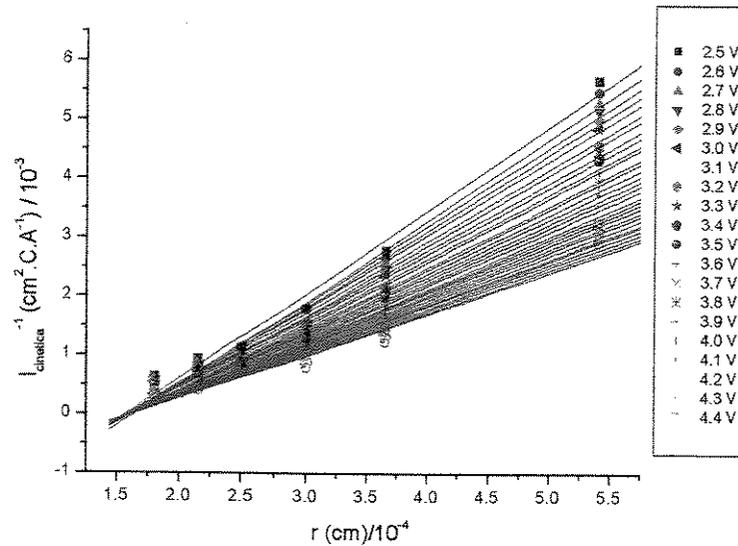


Figura 4.27: Detalhe da FIG. 4.26 para os microeletrodos de 36 μm , 43 μm , 50 μm , 60 μm , 73 μm e 108 μm .

As FIG. (4.24) e (4.26) mostram que a variação linear de $|I^{-1}|$ com o raio não é seguida para os eletrodos de 550 μm e 1000 μm , o que já era de se esperar, pois o modelo de difusão não é o mesmo que para os microeletrodos. Sendo assim, as extrapolações para $r = 0$ foram feitas somente com os microeletrodos de 36 μm , 50 μm , 73 μm e 108 μm . De fato, os coeficientes de correlação para as regressões lineares realizadas para as extrapolações foram todos superiores a 0,98 para as curvas anódicas e a 0,99 para as catódicas, o que mostra um bom ajuste dos pontos à equação (4.10).

Os resultados obtidos nessas extrapolações representam a densidade de corrente cinética I_{cin} para cada potencial. A curva $(\log I_{cin} \times E)$ tem a forma da curva de Tafel e foi utilizada para a determinação da densidade de corrente real de corrosão e do potencial real de corrosão, conforme mostra a FIG. 4.28.

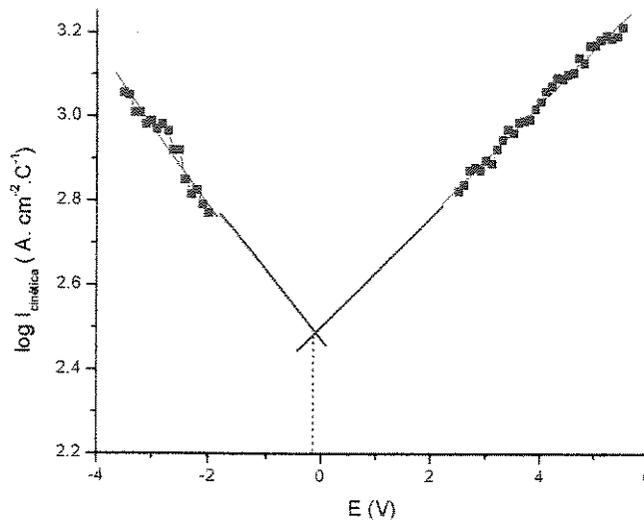


Figura 4.28: Curva ($\log I_{cin} \times E$) utilizada para a determinação da densidade de corrente real de corrosão e do potencial real de corrosão.

O valor obtido para o potencial real de corrosão, E^*_{real} foi de -0.288 V e, para a densidade de corrente real de corrosão, I^*_{real} , $1,20 \times 10^{-5}$ A.cm⁻².

Comparando-se com os valores de densidade de corrente de corrosão apresentados na TAB. 4.4, observa-se que o valor obtido para a densidade de corrente real de corrosão situa-se muito próximo ao valor de I^* para o microeletrodo de $36 \mu\text{m}$. Isso aponta para o fato de que possivelmente a corrente se torne independente do diâmetro do eletrodo para valores pouco menores que $36 \mu\text{m}$. Devido a limitações técnicas para a construção de tais eletrodos, não podemos comprovar esta hipótese no momento.

Uma conclusão a que se pode chegar é que o microeletrodo de $36 \mu\text{m}$ já se apresenta bastante adequado para as medidas em questão, tendo como principal desvantagem os pequenos valores de corrente medidos (da ordem de picoamperes), muito sujeitos a ruídos elétricos. Essa situação pode, todavia, ser contornada pelo uso de arranjos de microeletrodos, o que aumenta a grandeza da corrente medida sem, contudo, perder-se as vantagens das propriedades dos microeletrodos.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Considerando-se os ensaios eletroquímicos de corrosão do aço AISI 1020 imerso em óleo diesel realizados e tendo em vista que o objetivo deste trabalho foi estudar a relação corrente/diâmetro do eletrodo, pôde-se concluir que:

1. A forma das curvas de polarização levantadas utilizando-se o óleo diesel como meio eletrolítico mostraram grande influência da queda ôhmica.
2. A correção das curvas de polarização pela carga voltamétrica mostrou-se um método eficiente de normalização pela área real do eletrodo.
3. As curvas de polarização originalmente obtidas não foram apropriadas para a determinação da densidade de corrente de corrosão e do potencial de corrosão através do método de extrapolação da reta de Tafel.
4. A resistência do condutor iônico imaginário formado pelo volume de óleo diesel entre os eletrodos diminui com a área do eletrodo, confirmando que a resistência ao transporte de massa por difusão também diminui no mesmo sentido; a resistência à migração iônica não se apresentou como fator significativo na composição da resistência do meio eletrolítico.

5. O método de correção dos valores de resistência do meio mostrou que as curvas de polarização sofrem influência quase que exclusivamente da queda ôhmica. As maiores diferenças entre os valores de resistência corrigida e calculada pela equação (3.4) foram observadas para os eletrodos de 550 μm e 1000 μm ; mesmo para esses eletrodos, a discrepância entre os valores não foi grande.

6. A queda ôhmica diminui sensivelmente com a área do eletrodo. Observou-se que, para valores de diâmetro menores que 43 μm , o valor da queda ôhmica parece tender a uma constante.

7. O potencial de corrosão experimental não varia com a área do eletrodo. As diferenças encontradas foram atribuídas a eventos aleatórios relacionados principalmente à confecção do eletrodo (tensões internas, por exemplo) e a pequenas variações na composição do óleo diesel.

8. Com a diminuição do diâmetro do eletrodo, aumenta o valor da densidade de corrente de corrosão, devido à eliminação natural da queda ôhmica para menores áreas de ensaio.

9. A dedução da relação corrente/raio do eletrodo possibilitou avaliar o comportamento da densidade de corrente de corrosão para a situação de um microeletrodo ideal, ou seja, aquele cuja área tende a zero e cujo coeficiente de transporte de massa tende a infinito. Os dados experimentais, após os devidos tratamentos matemáticos, adequaram-se satisfatoriamente à equação desenvolvida.

10. O valor de densidade de corrente de corrosão determinado pela técnica da extrapolação para área zero foi relativamente próximo ao obtido com o microeletrodo de 36 μm . Isso levou à conclusão de que trabalhar com esse diâmetro de eletrodo já é satisfatório para determinações eletroquímicas em meios de baixa condutividade. A principal desvantagem são os pequenos valores de corrente medidos (da ordem de picoamperes) e pode ser contornada pelo uso de arranjos de microeletrodos desse diâmetro.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

O trabalho realizado nesta pesquisa levou mais tempo do que o esperado, principalmente devido a dificuldades técnicas para a confecção dos eletrodos e à ausência de referências de trabalhos na área que pudessem servir de suporte. Entretanto, depois de contornadas as dificuldades iniciais de todo trabalho inédito de pesquisa, os resultados obtidos geram propostas para a sua continuidade. Entre elas, citamos:

1. Desenvolver um estudo da influência da velocidade de varredura sobre os valores de densidade de corrente de corrosão, uma vez que a utilização de microeletrodos permite que se trabalhe em velocidades bastante altas.
2. Determinados o menor diâmetro de eletrodo e a maior velocidade de varredura possíveis, estudar a influência de contaminantes no óleo diesel, tais como o teor de água e enxofre e presença de microorganismos, que estão diretamente ligados aos problemas de corrosão nesse meio.
3. Estudar o mecanismo dos processos de degradação de combustíveis em geral, através da determinação de parâmetros cinéticos relacionados às reações envolvidas.

Referências bibliográficas

- ABDELSALAM, M. E. et al. Voltammetry of hidroxide ion in aqueous solutions on gold microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 449, p. 5 –7, 1988.
- AUBAY, M. et al. Microelectrode comparative studies of the Li/Li⁺ couple in LiAlCl₄/SO₂Cl₂ electrolyte and LiAlCl₄.3SO₂ solvate. *Journal of the electrochemical Society*. v. 140, n. 4, p. 579 - 874, apr., 1993.
- BOND, A. M. et al. Past, present and future contributions of microelectrodes to analytical studies employing voltammetric detection. *Analyst*, v. 1198, p. R1 – R21, nov.1994.
- BUT, G. et al. Modifications and characterization of a silicon-based microelectrode array. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 3899 – 3910, 1999.
- CHANDLER, C. et al. Corrosion and electrodisolution studies of cobalt and copper thin films with quartz crystal microbalance and microelectrodes. *Corrosion (Houston)*. v. 47, n. 3, p. 178 – 185, mar., 1991.
- CHEN, G. et al. Instrumental analysis of microbiologically influenced corrosion. *Biodegradation*. v. 8, n. 3, p. 189 – 200, 1997.
- CHEN, J. F. , BOGAERTS, W. F. Electrochemical emission spectroscopy for monitoring uniform and localized corrosion. *Corrosion (Houston)*. v. 52, n. 10, p. 753 – 759, oct., 1996.
- CHI, G. D. et al. Preparation of a gold-sputtered optical fiber as a microelectrode for electrochemical microscopy. *Journal of the electrochemical Society*. v. 145, n. 6, p. 2011-2016, jun. 1998.
- CHRISTIE, A. M, VINCENT, C. A. Li/Li⁺ couple in propylene carbonate electrolytes and poly(methyl methacrylate) gels. *Journal of Applied electrochemistry*. v. 26, n. 3, p. 255 – 267, mar., 1996.
- CHRISTIE, A. M. et al. Lithium polymer electrolyte interface. *Electrochimica Acta*. v. 40, n. 13 - 14, p. 2405 – 2411 , oct, 1995.
- CORABOEUF, E. , WIDMANN, S. Potentiels d'action du muscle cardiaque obtenus a l'aide de microelectrodes intracelulaires – presence d'une inversion de potentiel. *Comptes Rendus des Seances de la Societe de Biologie et de ses filiales*. V. 143, n. 19-2, p. 1360 – 1361, 1949.

- CORREIA, A. N. et al. Electrochemical nucleation on disc-shaped ultramicroelectrodes: theoretical aspects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n. 407, p. 37 – 463, 1996.
- CORREIA, A. N. et al. Ultramicroeletrodos – parte I: revisão teórica e perspectivas. *Química Nova*. São Paulo, v. 18, n. 5, p. 475 – 480, maio, 1995.
- CRUNDWELL, F. The formation of biofilms of iron-oxidising bacteria on pyrite. *Materials Engineering*. v. 9, n. 10, p. 1081 – 1089, 1996.
- CUSANO, C. M. WANG, J. C. Corrosion of copper and lead containing material by diesel lubricants. *Lubrication Engineering*. v. 51, n. 1, p. 89 – 95, jan. 1995.
- DENUAULT, G. et al. Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry of microdisc electrodes. *J. Electroanal. Chem.* v. 308, p. 27 – 38, 1991.
- DESAL, V. H. SUNDARAM, K. B. Electrochemical investigation into the environment degradation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*. v. 143, n. 1, [p. 109 – 116, may, 1994.
- DICKINSON, W. H. et al. Evidence for surface changes during ennoblement of type 316 L stainless steel: dissolved oxidant and capacitance measurements. *Corrosion (Houston)*. v. 52, n. 12, dec. 1996.
- DONTEN, M., OSTERYOUNG, J. Pulse techniques of metal dissolution – anodization of silver. *Journal of the electrochemical Society*. v. 138, n. 1, p. 82 – 88, jan. 1991.
- FLEISHMANN, M. The application of microelectrodes to the study of homogeneous processes coupled to the electrode reactions. *J. Electroanal. Chem.*, v. 177, p. 97 – 114, 1984.
- GENTIL, V. *Corrosão*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. p. 91.
- GREEF, R. et al. *Instrumental Methods in electrochemistry*. Southampton electrochemistry group. London: Ellis Horwood, 1990.
- HEINZE, J. Ultramicroelectrodes in electrochemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, n. 32, p. 1268 – 1288, 1993.
- HEPEL, T. Electrochemical characterization of electrodes with submicrometer dimensions. *J. Electrochem. Soc.*, v. 133, n. 4, p. 752 – 760, apr. 1986.
- HEPEL, T., OSTERYOUNG, J. Electrochemical characterization of electrodes with submicrometer dimensions. *J. Electrochem. Soc.* v. 133, n. 4, p. 752 – 760, apr., 1986.
- ISAAC, J. W., HEBERT, K. R. Electrochemical noise on aluminum microelectrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 146, n. 2, p. 502 – 509, feb., 1999.
- LEONI, R. et al. Sub-micron niobium electrodes for dielectrophoresis applications. *Microelectronic Engineering*. v. 30, n. 1 – 4, p. 555 – 558, jan. 1996.
- LEWANDOVSKI, Z. et al. Iridium oxide pH microelectrode. *Biotechnology and Bioengineering*. v. 40, n. 5, p. 601 – 608, aug. 1992.

- LEWANDOVSKI, Z. et al. Spatial distribution of pH at mild steel surface using an iridium oxide microelectrode. *ASTM Special publication*, n. 1232, p. 51 – 69, 1994.
- LITTLE, B. et al. Fungal – induced corrosion of wire rope. *Materials performance*. v. 34, n. 10, p. 55 – 58, oct. 1995.
- LOHRENGEL, M. M. Interface and volume effects in biological cells and electrochemical microcells. *Electrochimica Acta*. V. 42, n. 20-22, p. 3265 –3271, 1997.
- LUO, J. L., IVES, M. B. Microelectrodes for the study of localized corrosion. *J. Electroanal. Chem.* V. 326, p. 51 – 68, 1982.
- MONTENEGRO, M. I. , MEDEIROS, M. J. The application of microelectrodes to the study of the methoylation of furan. *J. Electroanal. Chem.*, n. 290, p. 155 – 161, 1990.
- MONTENEGRO, M. I. Applications of microelectrodes in electroynthesis. In: MONTENEGRO et. al. *Microelectrodes: theory and applications*. Dordrech: Kluwer Academic Publishers, 1991. p. 429.
- MONTENEGRO, M. I. The Advantages of microelectrodes in the study of electrochemistry. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 3, p. 165- 201, 1985.
- MONTENEGRO, M. I., GERALDO, M. D. Determination of residual styrene in polystyrene using microelectrodes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, n. 9, p. 99 – 104, 1991.
- MONTENEGRO, M. I., PLETCHER, D. Ultramicroelectrodes for the study of the mechanism of electrosynthetic reactions. *J. Electroanal. Chem.*, v. 248, p. 229 – 232, 1988.
- MONTENEGRO, M. I., PLETCHER, D. The determination of the kinetics of electron transfer using fast sweep cyclic voltammetry at microdisc electrodes. *J. Electroanal. Chem.* v. 200, p. 371 – 374, 1986.
- MORAIS, S. et al. In vitro biomineralization by osteoblast – like cells – Characterization of cellular culture supernatants. *Biomaterials*. v. 19, n. 1 – 3, p. 23 – 29, jan. – fev., 1998.
- MORAIS, S. et al. Iron determination in osteoblast-like cell culture médium by adsorptive cathodic stripping voltammetry with a mercury microelectrode. *Electroanalysis*. v. 9, n. 10, p. 791 – 795, jun., 1997.
- NEWMAN, R. C. ZHENG, W. Y., PROCTER, R. P. M. Stress – corrosion cracking of C-Mn steels in methanol ammonia environments.2. Electrochemical and fractographic studies. *Corrosion Science* v. 33, n. 7, p. 1033 – 1051, jul., 1992.
- PARK JO et al. Scanning microsensors for measurement of local pH distributions at the microscale. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 143, n. 8, p. L174 – L176, aug., 1996.
- PEREIRA, M. C., PEREIRA, M. L. SOUSA, J. P. Adsorptive stripping voltammetric measurements of chromium accumulation in mice organs using mercury film microelectrodes. *Electroanalysis*. v. 9, n. 12, p. 941 – 944, aug., 1997.

- PEREIRA, M. C., PEREIRA, M. L. SOUSA, J. P. Adsorptive stripping measurements of iron accumulation in mice kidney using microelectrodes and histological features. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. v. 12, n. 1, p. 50 – 55, mar., 1998.
- PEREIRA, M. C., PEREIRA, M. L. SOUSA, J. P. Evaluation of nickel toxicity on liver, spleen and kidney of mice after administration of high-dose metal ion. *Journal of Biomedical Materials Research*. v. 40, n. 1, p. 40 – 47, apr., 1998.
- PEREIRA, M. C., PEREIRA, M. L. SOUSA, J. P. Individual study of chromium in the stainless steel implants degradation: na experimental study in mice. *Biometals*. v. 12, n. 3, p. 275 – 280, sep., 1999.
- PINTA, N. C. R. Produção de diesel – esquema de refino. In: PETROBRÁS – REPLAN. *Curso básico de combustíveis*. [s.l.], 1995, p. 20-35.
- PLETCHER, D. et al. Microelectrodes studies of the lithium/propylene carbonate system – part I. Electrode reactions at potentials positive to lithium deposition. *Electrochimica Acta*. v. 39, n. 10, p. 1369 – 1376, July, 1994.
- PLETCHER, D. Why microelectrodes? In: MONTENEGRO et. Al. *Microelectrodes: theory and applications*. Dordrech: Kluwer Academic Publishers, 1991. p. 5.
- SCHARIFKER, B. J. Ensembles of microelectrodes. In: MONTENEGRO et. al. *Microelectrodes: theory and applications*. Dordrech: Kluwer Academic Publishers, 1991. p. 429.
- SCHMITT, G. et al. Passivation and corrosion of microelectrode arrays. *Electrochimica Acta*. v. 44, p. 3865 – 3883, 1999.
- SCHULZE, J. W., KUDELKA, S. Investigation of passivity. *Electrochemical Society Interface*. v. 6, n. 2, p. 29 – 31, june, 1997.
- SHUB, D. M. REZNIK, M. F. Method for the evaluation of the ohmic errors and the correction of polarization curves of metal oxide anodes. *Elektrokhimiya*, v. 21, n.6, p. 795 – 800, jun. 1985.
- SHUB, D. M., REZNIK, M. F. A method for estimating ohmic errors and correcting the polarization curves of metal oxid anodes: applications examples. *Elektrokhimiya*, v. 21, n. 7, p. 878 – 882, jul. 1985.
- SILVA, S. M. et al. Electrochemical determination of nitrites in natural waters with ultramicroelectrodes. *Electroanalysis*. V. 8, n. 11, p. 1055 – 1059, 1996.
- SILVA, S.M. et al. Ultramicroeletrodos – parte II: Construção e aplicações. *Química Nova*, São Paulo, v. 21, n. 1. p. 78- 85. jan., 1998.
- SOLDANI, G. et al. Towards the development of an integrated neural connector: technologies to fabricate nerve guidance channels and silicon dice. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. v. 5, n. 2, p. 166 – 168, june, 1995.
- SRIDHAR, N., DUNN, D. S. Effect of applied potential on changes in solution chemistry inside crevices on type 304L stainless steel and alloy 825. *Corrosion (Houston)*. v. 50, n. 11, p. 857 – 872, nov. 1994.

- STOR, A. S. M. Qualidade de diesel. . In: PETROBRÁS – REPLAN. *Curso básico de combustíveis*. [s.l.], 1995, p. 42- 53.
- SUTER, T. , BÖHNI, H. Microelectrodes for studies of localized corrosion processes. *Electrochimica Acta*. V. 43, n. 19 – 20, p. 2843 – 2849, 1998.
- TINH, N. ,LIN, C. Microelectrodes techniques for measuring chloride in coating blisters and corrosion potential at the coating/ metal interface. *Polymeric Materials Science and Engineerings, Proceedings of the ACS Division Polymeric Materials Science and Engineering*.v. 61, p. 728 – 732, 1989.
- TOTH, K. et al. Novel application of potentiometric microelectrodes – scanning potentiometric microscopy. *Electroanalysis*. v. 7, n. 9, p. 801 – 810, sep. 1995.
- VERA, E. , STIPPICH, F., WOLF, G. K. Electrochemical evaluation of hard IBAD coatings using a scanning electrochemical microelectrode. *Surface and Coating Technology*. V. 103 – 104, p. 66 – 73, 1998.
- VERA, E. , WOLF, G. K. Optimisation of TiN-IBAD coatings for wear reduction and corrosion protection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B, n.148, p. 917 – 924, 1999.
- VIVANCO, M. J. F. *Influência da área de ensaio na medida da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 97 p. Tese (Doutorado).
- WANG, J. et al. Microelectrode ensembles based on overlayng ultrathin porous polyacrylonitrile on dense carbon films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 425, p. 179 – 182, 1997.
- WIGHTMAN, R. M. Microvoltammetric electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 53, n. 9, p. 1125 – 1134. aug. 1981.
- WIKIEL, K. , OSTERYOUNG, J. Pulse voltammetric techniques applied to the anodization of copper microelectrodes. *Electrochimica Acta*. v. 38, n. 15, p. 2291 – 2296, oct. 1993.
- WILLIAMS, D. E. Microelectrodes in the study of localised corrosion. In: MONTENEGRO et. al. *Microelectrodes: theory and applications*.Dordrech: Kluwer Academic Publishers, 1991. p. 445.
- XU K., DEXTER, S. C., LUTHER, G. W. Voltammetric microelectrodes for biocorrosion studies. *Corrosion*. v. 54, n. 10, p. 814 – 823, oct. 1998.
- YAO, L. A. et al. Microelectrodes monitoring the crevice corrosion of titanium. *Corrosion (Houston)*, v. 47, n. 6, p. 420 – 423, jun. 1991.

