

CONCLUSÃO

Entende-se que um melhor conhecimento do sistema ainda requiere continua do estudo mas, reunindo toda a informação obtida, podemos considerar que o aspecto global da interface eléctrodo-solução se apresenta como se esquematiza na figura 5.

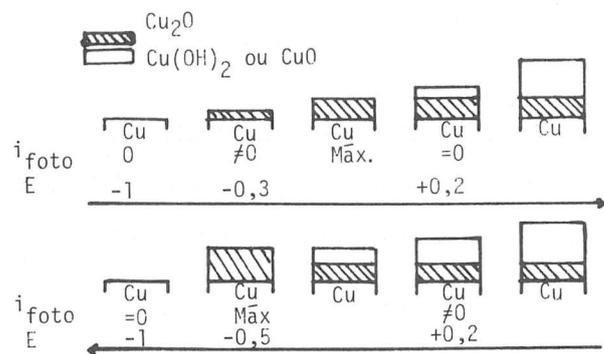


Fig. 5 - Interface eléctrodo-solução.

A questão da redução do filme de Cu(II) quando sobre um filme de Cu<sub>2</sub>O, tipo p - portanto com baixa densidade de electrões - explica-se pela possibilidade de passagem de electrões do cobre, por efeito de túnel, através do semiconductor para o filme de Cu(II).

REFERÊNCIAS

- 1 - W. Paatsh, Journal de Physique, 38, C5-151 (1977).
- 2 - H. M. Strehblow e B. Titze, Electroch. Acta, 25, 839 (1980).
- 3 - B. Pointu, M. Braizaz, P. Pencet e J. Rousseau, J. Electroanal. Chem., 122, 111 (1981).
- 4 - S. Fletcher, R. G. Barradas e J. D. Porter, J. Electrochem. Soc., 125(12), 1960 (1978).
- 5 - M. Yamashita, K. Omura e D. Hirayama, Surface Science, 96, 443 (1980).
- 6 - S.L. Marchiano, C.I. Elsner e A.J. Arvia, J. Applied Electrochem., 10, 365 (1980).
- 7 - S. Ambrose, R.G. Barradas e D.W. Shoesmith, Electroanal. Chem., 47, 47 (1973).
- 8 - B. Miller, J. Electrochem. Soc., 116, 1675 (1969).

APLICAÇÃO DO MÉTODO DA IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA AO ESTUDO DE REACÇÕES DE CORROSÃO ENVOLVENDO INTERMEDIÁRIOS ADSORVIDOS.

Mário G.S. Ferreira, Laboratório de Electroquímica, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

RESUMO

Existem muitos casos onde as respostas de frequência (curvas de impedância) não podem ser predictas pela consideração de um circuito equivalente de Randles. As reacções não são tão simples como as consideradas (oxidação ou redução num único passo) e um tratamento teórico mais elaborado é necessário para interpretar os resultados. Entre estes processos estão aqueles que envolvem intermediários adsorvidos.

Nesta comunicação apresentam-se exemplos de reacções de corrosão onde esses intermediários se encontram presentes, as suas respostas no plano complexo de impedâncias e como a simulação de um circuito equivalente correspondente a esses processos mostra a presença desses mesmos intermediários. Estes reflectem-se no dito circuito equivalente pela presença de uma combinação em paralelo de uma resistência e de um condensador o qual, por sua vez, se encontra em série com a resistência de transferência de carga e a resistência de transferência de massa (impedância de Warburg). Por sua vez, estes elementos estão em paralelo com a capacidade da dupla camada.

## INTRODUÇÃO

Muitas reacções electroquímicas nomeadamente reacções de corrosão ocorrem através de diferentes passos, algum ou alguns dos quais incluem espécies intermediárias adsorvidas.

As medidas de impedância electroquímica permitem, em muitos casos, pôr em evidência a presença dessas espécies bem como obter informação sobre parâmetros cinéticos.

O ponto de partida consiste, normalmente, em admitir um conjunto de reacções electroquímicas e/ou químicas o qual envolve intermediários adsorvidos e verificar a resposta do sistema a uma perturbação eléctrica. Se os diferentes processos que contribuem para a reacção global tiverem tempos de relaxação diferentes e as medidas poderem ser feitas a baixas frequências para os fenómenos lentos poderem ser observados, o método pode ser útil para testar o modelo que se admitiu. Inversamente se a resposta do sistema se afastar daquela correspondente ao circuito equivalente de Randles (1) (válido só para transferência de carga e difusão), isto é um indício de que outros fenómenos estão envolvidos e, entre estes, pode estar a adsorção de espécies.

## TÉCNICA EXPERIMENTAL

Neste trabalho utilizou-se uma amostra de aço inoxidável austenítico 18-8 parcialmente imersa em solução de cloreto de sódio a 3%.

As medidas de impedância foram feitas utilizando um analisador de resposta de frequência "Solartron 1172" e respectiva aparelhagem adicional - unidade de transferência de dados para uma impressora onde os resultados apareciam impressos ao mesmo tempo que eram armazenados em fita perfurada. Subsequentemente, estes resultados eram analisados com um minicomputador "Digital Equipment Corporation PDP 11/10" e apresenta-

dos sob a forma de diferentes correlações. Estas podem ser entre pares de quaisquer das seguintes variáveis: frequência, parte real da impedância, parte imaginária da impedância, ângulo de fase, parte imaginária da admitância, parte real da admitância, etc.

O potencial a que a amostra era polarizada antes das experiências de impedância era conseguido através de um potenciostato "Chemical Electronics I.C. 20/05".

O procedimento experimental foi o seguinte:

- a) Depois da preparação de superfícies das amostras estas eram deixadas num dissegador durante uma noite e no dia seguinte imersas na solução que tinha sido desarejada durante a noite.
- b) As espécies ficavam durante 1/2 hora em imersão antes de qualquer medida.
- c) A amostra era polarizada ao potencial a que se queria trabalhar.
- d) O analisador de resposta de frequência era ligado à célula através do potenciostato, Fig.1, e as medidas de impedância eram iniciadas. A amplitude da onda sinusoidal aplicada era (10 mV r.m.s.) e a frequência varrida de uma maneira logarítmica entre 9999 Hz e cerca de 10 MHz com 7 medidas por cada década de frequência.

## RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO

Os resultados de impedância correspondentes aos potenciais de +40 mV e +50 mV estão representados nas Figs. 2 e 3. A estes potenciais admite-se que o processo de iniciação da corrosão por picadas começou. Isto porque há uma mudança significativa na forma da curva de impedâncias e também porque a curva de polarização do mesmo aço nas mesmas condições experimentais indica um começo do processo (aumento brusco da corrente em redor destes potenciais) (2).

A interpretação das curvas de impedância aos potenciais indicados

não é fácil e houve necessidade de fazer a sua simulação para compreensão dos resultados. Inicialmente tentou-se a simulação usando o circuito equivalente de Randles, com os valores retirados dos dados experimentais para a resistência de transferência de carga, capacidade da dupla camada e ângulo de depressão. Tal revelou que era impossível a obtenção de uma curva idêntica à experimental, especialmente no que dizia respeito a baixas frequências.

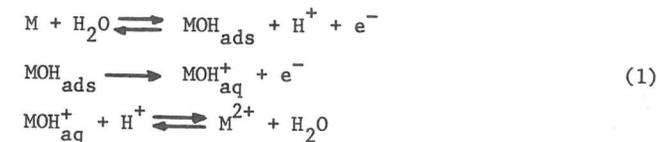
Pensou-se, então, que uma vez que a iniciação da corrosão por picadas é normalmente associada com dois processos competitivos (dissolução e reparação do filme) (3-5), a curva de impedâncias devia reflectir este facto. Além disso, se estes processos ocorressem via um intermediário adsorvido, dois conjuntos condensador e resistência em paralelo podiam estar presentes (3,6-9). O circuito de Randles foi então modificado, passando a considerar-se o circuito equivalente da Fig.4. Este é constituído pelas duas combinações em paralelo de uma resistência e de um condensador  $R_1-C_1$  e  $R_2-C_2$ , que por sua vez se encontram em série com a resistência da transferência de carga das reacções  $R_{tc}$  e a resistência de transferência de massa ou difusão  $W$ . Todos estes elementos estão em paralelo com a capacidade da dupla camada  $C_d$  e o conjunto em série com a resistência da solução  $R_\Omega$ .

Seleccionando valores adequados para os novos pares R-C obteve-se uma curva simulada que condizia com a curva experimental. Conclui-se, então, que as reacções competitivas deviam na verdade ocorrer e segundo um mecanismo que envolvia para cada uma delas um intermediário adsorvido.

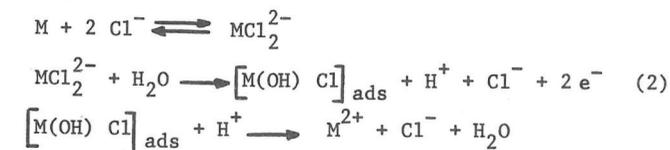
Baseados neste facto, em considerações de outros autores acerca do mecanismo de iniciação da corrosão por picadas (10-18) e em outras evidências experimentais encontradas com a análise das superfícies (1) foi possível considerar que esses intermediários adsorvidos deveriam ser do tipo  $MOH_{ads}$  e  $M(OH)Cl_{ads}$ , sendo este último portanto formado com cloreto.

Foi assim, então possível, escrever vários conjuntos de reacções prováveis para os mecanismos da dissolução e passivação, em que aqueles intermediários participavam:

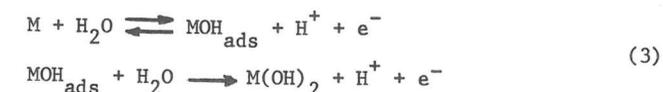
Dissolução



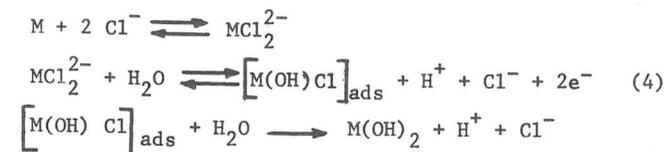
ou



(Re) Passivação



ou



O conjunto de reacções (1) ocorrerá preferencialmente em meios que não contêm cloretos, enquanto que o conjunto de reacções (2) ocorrerá a uma maior velocidade na presença de cloretos, i.e. o  $Cl^-$  actuará como um catalizador da reacção de dissolução.

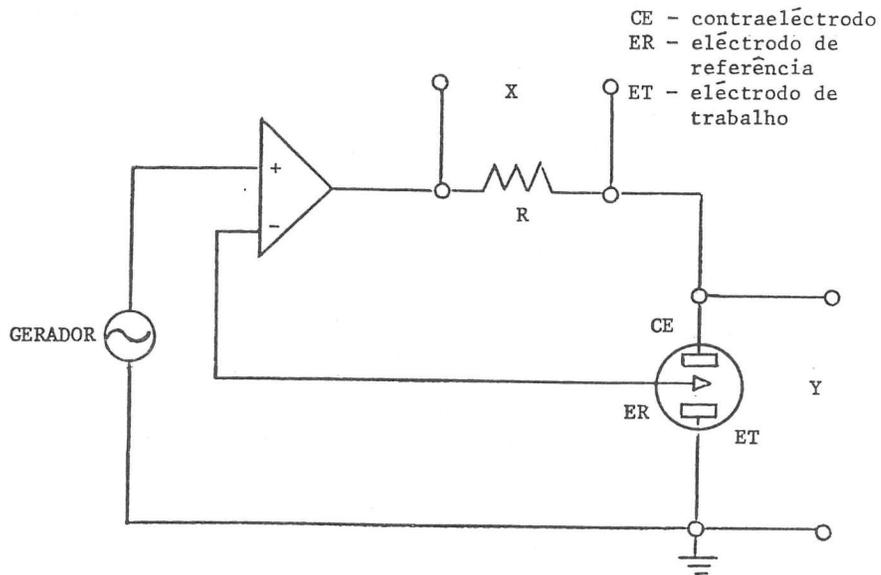


Fig.1 - Circuito utilizado para as medidas de impedância com o analisador de resposta de frequência

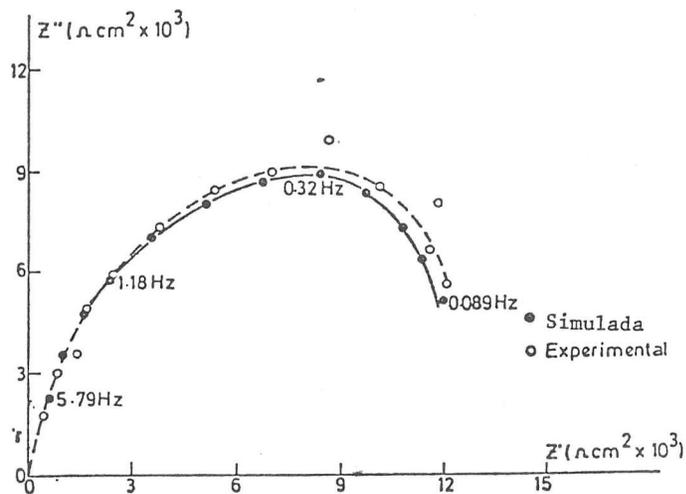


Fig.2 - Curva de impedâncias dos dados experimentais e simulados para E = +40 mV

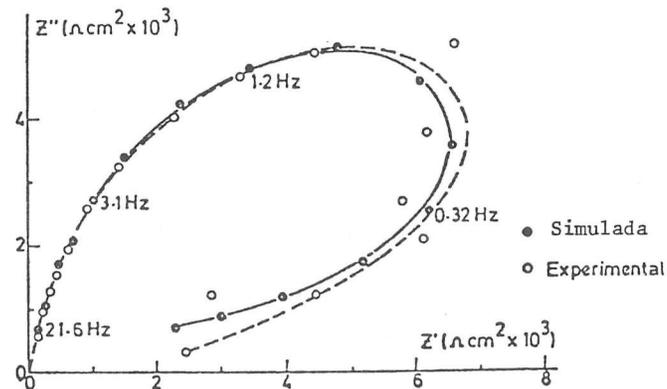


Fig.3 - Curva de impedâncias dos dados experimentais e simulados para E = +50 mV

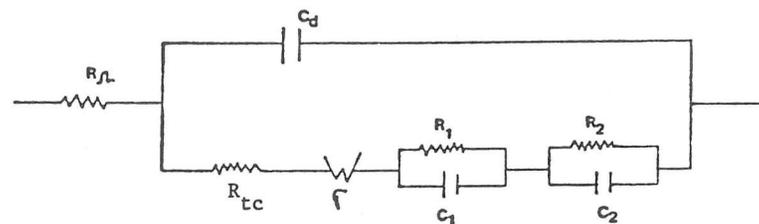


Fig.4 - Circuito equivalente proposto para duas reac es electroquímicas envolvendo dois intermediários adsorvidos

### CONCLUSÕES

Com base nos resultados de impedância obtidos admitiu-se para o processo em causa (início da corrosão por picadas) um modelo em que ocorriam duas reacções competitivas (uma de dissolução metálica e outra de repassivação ou reparação do filme), cada uma delas através de um intermediário adsorvido. O uso de simulação dos dados experimentais permitiu confirmar este modelo.

Considerou-se que as estruturas adsorvidas eram do tipo M(OH) e M(OH)Cl e propuseram-se diferentes esquemas reaccionais para o mecanismo em causa.

### Agradecimentos

O autor agradece ao Dr. J.L. Dawson do UMIST, Manchester, a colaboração prestada durante a realização do trabalho, bem como ao Instituto Nacional de Investigação Científica pela ajuda financeira.

### BIBLIOGRAFIA

1. Sluyters-Rebeach, M. e Sluyters, J.M.; Electroanalytical Chemistry, Vol.4, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
2. Ferreira, M.G.S., Ph.D. Thesis, Manchester, 1981.
3. Okamoto, G.; Corros. Sci., 13 (1973), 471.
4. Videm, K.; Kjeller Report KR-149, Institut for Atomenergi, Kjeller, Norway, 1974.
5. Sato, N.; Electrochim. Acta, 19 (1971), 1683.
6. Gerischer, H.; Z. Physik Chem., 201 (1952), 55.
7. Gerischer, H.; Z. Physik Chem., 198 (1951), 286.
8. Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E. e Penciner, J.; Interfacial Electrochemistry, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Massachusetts, 1975.

10. Kolotyrkin, Ya. M.; J. Electrochem. Soc., 108 (1961), 209.
11. Uhlig, H.H., Seminar on Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys, Nace, Houston, 1976.
12. Hoar, T.P. e Jacob, W.R., Nature, 216 (1967), 1299.
13. Hoar, T.P., Mears, D.C. e Rothwell, G.P., Corros. Sci., 5 (1965), 279.
14. Hoar, T.P.; J. Electrochem. Soc., 117, 1 (1970), 17c.
15. Vetter, K.J.; Ber. Bunsenges Phys. Chem., 69 (1965), 589.
16. Vetter, K.J.; Ber. Bunsenges Phys. Chem., 69 (1965), 683.
17. Szklarska-Smialowska, Z.; Br. Corros. J., 10 (1975), 11.
18. Heusler, K.E. e Fischer, L.; Werkstoffe Korros., 27 (1976), 551.