

## A VOLTAMETRIA CÍCLICA E DE VARRIMENTO LINEAR UNIDIRECIONAL: SUAS POTENCIALIDADES NA CARATERIZAÇÃO DE PROCESSOS DE CORROSÃO

Artigo submetido em Junho de 2014 e aceite em Julho de 2014

I. Fonseca<sup>1\*</sup>, L. Proença<sup>1,2</sup> e S. Capelo<sup>1,3</sup>

### Resumo

O artigo apresenta as técnicas da voltametria cíclica e da voltametria de varrimento linear unidirecional, que são métodos eletroquímicos extremamente úteis e versáteis no estudo do comportamento de um metal ou liga, face a ambientes mais ou menos agressivos. As potencialidades das técnicas são realçadas, assim como as vantagens introduzidas pela instrumentação digital.

Trata-se de um artigo de divulgação, tendo por objetivo ser acessível a engenheiros, técnicos e outros, a trabalhar na área da corrosão. Para exemplificar o tipo de informação que pode ser obtida são apresentados resultados de vários estudos realizados pelos autores.

**Palavras-chave:** Voltametria Cíclica (VC), Voltametria de Varrimento Linear Unidirecional (LSV), Instrumentação Digital

### CYCLIC VOLTAMMETRY AND UNIDIRECTIONAL LINEAR VOLTAMMETRY: POTENTIALITIES IN THE STUDY OF CORROSION PROCESSES

### Abstract

This paper presents the electrochemical techniques, named cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV), powerful and useful techniques for the evaluation of the behavior of metals and metallic alloys, when submitted to aggressive environments. The potentialities of the techniques are presented. The advantages brought by digital instrumentation are also emphasized.

The paper is addressed to engineers, technicians and others, working on the area of corrosion. The type of information that can be obtained is exemplified with data from studies performed by the authors.

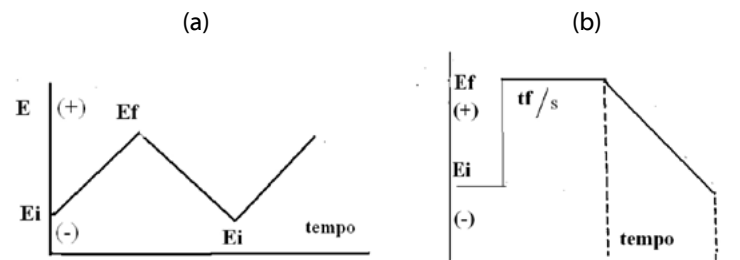
**Keywords:** Cyclic Voltammetry (CV), Linear Sweep Voltammetry (LSV), Digital Instrumentation

### 1. INTRODUÇÃO

A voltametria cíclica é reconhecida, desde a década de 80 do século passado, como um dos métodos eletroquímicos mais populares que pode dar uma visão global dos processos que resultam de reações redox, que possam ocorrer num eléctrodo reativo (metal ou liga), por efeito da polarização eletroquímica, entre dois valores de potenciais,  $E_i$  e  $E_f$ . O varrimento do potencial é realizado a uma velocidade constante ( $v$ ), sendo o potencial ao fim de um tempo  $t$ , dado pela igualdade:

$$E = E_i \pm vt \quad (1)$$

A resposta do sistema é uma curva de intensidade de corrente ( $I$ ) versus potencial aplicado ( $E$ ). Quando o varrimento do potencial é efectuado de um potencial inicial ( $E_i$ ) até um potencial final ( $E_f$ ), regressando ao potencial inicial obtém-se uma curva  $I$  vs.  $E$  designada por voltamograma cíclico (VC). Se o varrimento for efectuado apenas no sentido anódico, isto é, para potenciais mais positivos ( $E = E_i + vt$ ), obtém-se uma curva de polarização anódica. Por sua vez, quando é efectuado apenas no sentido catódico, ou seja, para potenciais mais negativos ( $E = E_f - vt$ ) tem-se, como resultado, uma curva catódica, que pode corresponder à redissolução catódica de um filme, formado naturalmente, ou, resultante de uma polarização a um potencial anódico ( $E_f$ ), durante um tempo,  $t_f$  (Fig.1 b).



**Fig. 1** – Perfil de potencial aplicado em: (a) voltametria cíclica; (b) varrimento catódico após um tempo de polarização ( $t_f$ ) ao potencial anódico ( $E_f$ ).

<sup>(1)</sup> Centro de Ciências Moleculares e Materiais (CCMM), Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal.

<sup>(2)</sup> Centro de Investigação Interdisciplinar Egas Moniz (CiiEM), Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz, Monte de Caparica, 2829-511 Caparica, Portugal, e-mail: [luisfapro@gmail.com](mailto:luisfapro@gmail.com)

<sup>(3)</sup> SDPAO, Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora, Colégio Luís António Verney, Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora, Portugal, e-mail: [scapelo@uevora.pt](mailto:scapelo@uevora.pt)

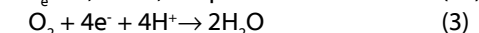
\* A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: [itfonseca@fc.ul.pt](mailto:itfonseca@fc.ul.pt)

Quando o meio é uma solução aquosa as reações de libertação do  $H_2$  e do  $O_2$ , são processos catódicos e anódicos, respetivamente, relevantes nos processos de corrosão. Os potenciais de equilíbrio são função do pH do meio, podendo ser calculados através das equações (2a, 3a, 4a e 5a).

Em meio ácido tem-se:

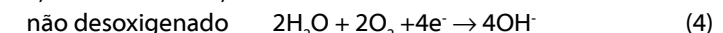


$$E_e = 0,00 - 0,059 \text{ pH} \quad (2a)$$



$$E_e = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (3a)$$

e, em meio básico,



$$E_e = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (4a)$$

desoxigenado



$$E_e = 0,00 - 0,059 \text{ pH} \quad (5a)$$

Os voltamogramas cíclicos podem apresentar um ou vários picos, associados a processos *redox*, descritos por:



em que, O e R representam, respetivamente, as espécies oxidada e reduzida e  $n$  representa o número de eletrões envolvidos no processo *redox*. A velocidade de varrimento do potencial ( $v$ ) é um parâmetro extremamente importante, pois, faz com que a escala de potenciais seja também uma escala de tempos, e, graças ao desenvolvimento da

electrónica é hoje possível, utilizando as velocidades de varrimento da ordem dos  $\text{mV s}^{-1}$  a  $\text{V s}^{-1}$ , estudar processos que ocorrem numa escala de tempo, que pode ir de horas a milissegundos.

Segundo as convenções da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quando o valor de potencial se desloca no sentido dos potenciais mais positivos, obtém-se o ramo anódico da curva, devido a processos de oxidação, quando se desloca no sentido dos potenciais mais negativos (ou menos positivos) obtém-se o ramo catódico, associado a processos de redução.

A Fig. 2 apresenta um voltamograma cíclico (VC) típico de um processo *redox* reversível, envolvendo espécies solúveis e um eletrodo de trabalho inerte.

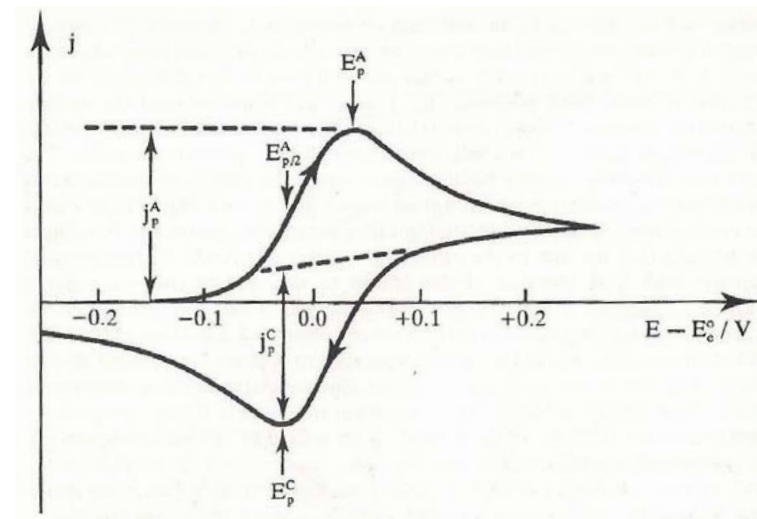


Fig. 2 – VC típico de um processo *redox* reversível envolvendo espécies solúveis. Adaptado de Pletcher [1].

São identificados na Fig. 2 os seguintes parâmetros: densidades de corrente associadas aos picos anódico ( $j_p^A$ ) e catódico ( $j_p^C$ ), bem como os potenciais de pico ( $E_p^A$  e  $E_p^C$ ) e ainda, o potencial ( $E_{p/2}^A$ ) correspondente a metade do valor da densidade de corrente do pico anódico. O VC é típico de um processo reversível, porque satisfaz as seguintes condições: a diferença entre os potenciais do pico anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) é dada por  $\Delta E_p = (60/n)$  mV, as densidades de corrente de pico são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ( $j_p \propto v^{1/2}$ ), o quociente entre a densidade de corrente dos picos anódico e catódico é unitário ( $j_p^A/j_p^C = 1$ ) e o potencial dos picos ( $E_p$ ) é independente da velocidade de varrimento do potencial. Verificada a reversibilidade, a equação (7) permite o cálculo do valor do potencial *redox* padrão do par O/R ( $E_e^0$ ). A consulta de uma tabela de potenciais *redox* padrão [2] permite em geral, identificar as espécies O e R.

$$E_e^0(O/R) = \frac{(E_p^A - E_p^C)}{2} \quad (7)$$

## 2. VOLTAMETRIA CÍCLICA

### 2.1 Voltamogramas cíclicos de interfaces envolvendo processos *redox* simples

Voltamogramas cíclicos típicos de processos *redox* envolvendo espécies resultantes da corrosão do material de eletrodo, durante uma polarização anódica ( $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ ), e que são reduzidas quase reversivelmente, durante o percurso catódico, são apresentados na Fig. 3, no intervalo de velocidades de varrimento de 0,050 a 0,300  $\text{V s}^{-1}$ .

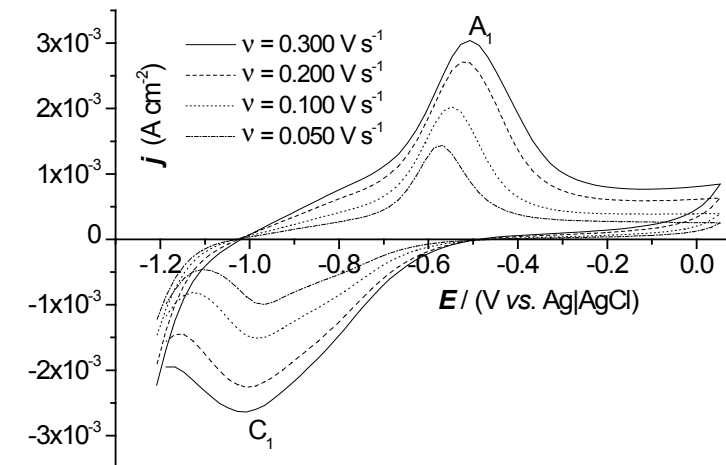


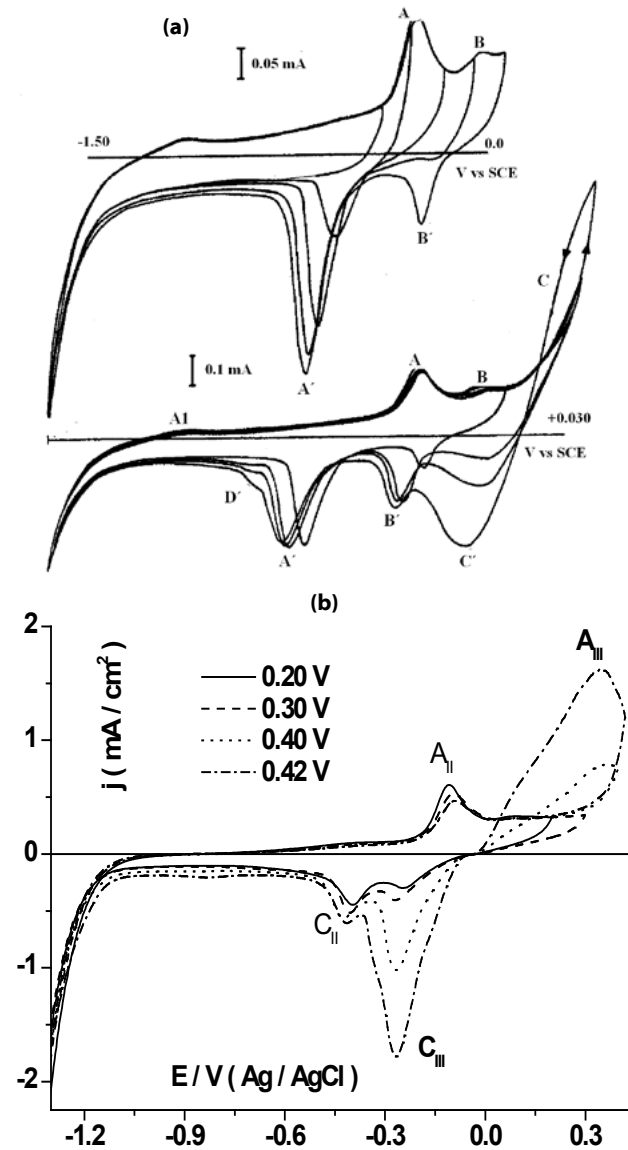
Fig. 3 – VCs de aço imerso em solução saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ , à temperatura ambiente ( $\text{pH} = 12$ ).  $v = 0,050; 0,100; 0,200$  e  $0,300 \text{ V s}^{-1}$ . Adaptado de Henriques [3].

Os VCs da Fig. 3 revelam a formação de um pico anódico  $A_1$ , a potenciais situados entre -0,6 e -0,5 V, seguido de uma região de passivação, entre -0,2 e 0,0 V. Durante o percurso catódico observa-se o pico  $C_1$ , na região entre -0,9 e -1,0 V, pico de redução associado ao de oxidação  $A_1$ . O processo é um processo irreversível, já que  $\Delta E_p \gg (60/n)$  mV, no entanto a análise das correntes de pico, em função da velocidade de varrimento do potencial ( $v$ ) permite confirmar que se trata da formação de um filme poroso, que obedece ao modelo teórico desenvolvido por Devilliers *et al.* [4].

• Quando é utilizada uma larga gama de velocidades de varrimento a VC permite testar a validade de modelos teóricos.

### 2.2 Voltamogramas cíclicos de interfaces envolvendo processos complexos

Aumentando sucessivamente o potencial  $E_t$  no sentido anódico, o voltamograma cíclico (*vide* Fig. 4) permite a identificação dos vários processos *redox* possíveis de ocorrer na gama de potenciais testada.



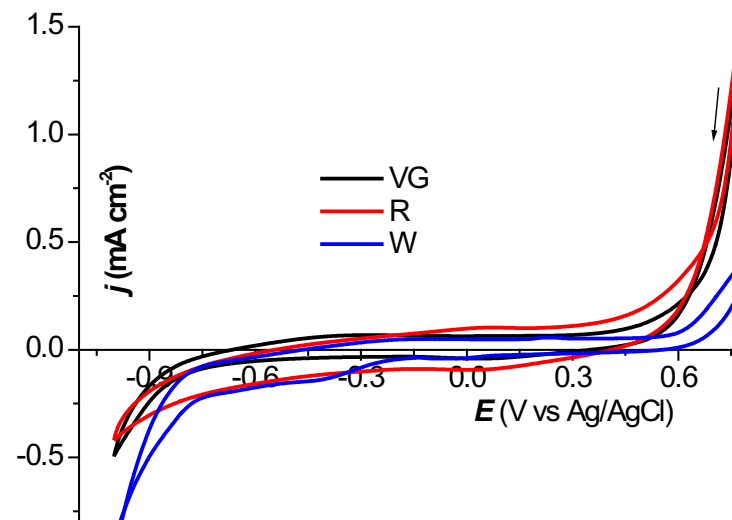
**Fig. 4** – VCs para diferentes valores de  $E_f$ : (a) cobre | solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Resultados de Sá [5]; (b) bronze | água do mar sintética (3 %) desoxigenada.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Adaptado de Santos [6].

Os VCs da Fig. 4 mostram como é possível efetuar a associação dos picos anódicos e catódicos (picos conjugados) através da programação de rampas de potencial, em que o potencial final vai sendo progressivamente acrescido de um valor conveniente. À medida que se avança, no sentido dos potenciais mais positivos, vai sendo fornecida energia ao sistema para passar a estádios de oxidação sucessivamente superiores.

- A voltametria cíclica permite, no caso de metais com vários estados de oxidação, identificar as espécies formadas ao longo do ciclo de polarização, desde que as espécies sejam estáveis na escala de tempos utilizada.

### 2.3 Voltamogramas cíclicos de interfaces com domínios de estabilidade extensos

A Fig. 5 apresenta voltamogramas cíclicos de três ligas utilizadas em reabilitação oral: Wironit (W) e Remanium (R), ligas de Co-Cr-Mo e V-Gnathos®Plus (VG), liga de Au-Pt.



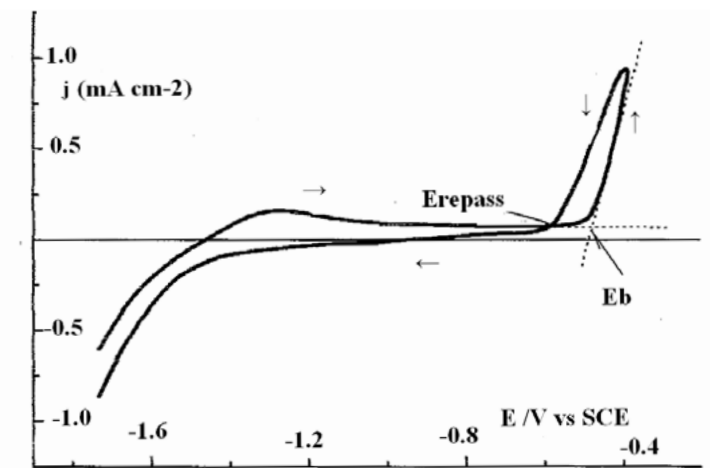
**Fig. 5** – VCs das ligas: Wironit (W), Remanium (R) e V-Gnathos®Plus (VG), imersas em solução aquosa de saliva artificial não desoxigenada.  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,1$ . Adaptado de Solá Rumbo [7].

Os voltamogramas cíclicos, quando sobrepostos para os três materiais de eletrodo, permitem comparar a sua reatividade em ambientes idênticos. Os VCs revelam que os três materiais, Wironit, Remanium e V-Gnathos®Plus são muito pouco reativos, num largo intervalo de polarização ( $-0,6$  a  $+0,5 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ ) e, que só a partir de  $E > +0,5 \text{ V}$  a corrente sobe exponencialmente atingindo, para o mesmo potencial, por exemplo para  $E = +0,7 \text{ V}$ , valores mais elevados para as ligas Wironit e Remanium comparativamente à liga V-Gnathos®Plus. Efetivamente esta última é uma liga nobre, enquanto as outras duas são não nobres.

- A voltametria cíclica permite concluir sobre a reatividade de diferentes metais e ligas metálicas face ao mesmo meio.

### 2.4 Voltamogramas cíclicos de interfaces em meios indutores de corrosão localizada: obtenção dos valores dos potenciais de rotura da passivação e da repassivação

No voltamograma da Fig. 6 o cruzamento de correntes anódicas é indicativo da ocorrência de corrosão localizada (picadas ou outras formas de corrosão localizada) durante o percurso anódico, seguido de repassivação durante o percurso catódico.



**Fig. 6** – VC da liga Al 2024-T3, em solução aquosa contendo iões cloreto, polarizada entre  $-1,7$  e  $-0,4 \text{ V vs. SCE}$ . Fonseca et al. [9].

Na figura 6 mostra-se também como determinar o potencial de rotura da passivação ( $E_b$ ) e de repassivação ( $E_{repass}$ ), seguindo o procedimento descrito por MacDonald *et al.* [8]. Estes parâmetros são muito importantes na comparação e caracterização do comportamento de metais e ligas quando submetidos a ambientes agressivos.

### 3. VOLTAMETRIA DE VARRIMENTO UNIDIRECIONAL

#### 3.1 Curvas de polarização anódica

A Fig. 7 apresenta uma curva de polarização anódica típica de um metal ou liga susceptível de sofrer corrosão ativa, seguida de passivação e transpassivação, regiões que são identificadas na Figura.

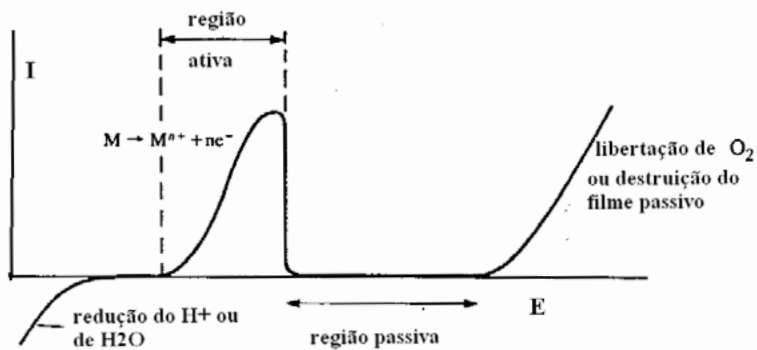


Fig. 7 – Curva de polarização anódica típica de um metal ou liga, que sofre corrosão ativa, seguida de passivação e de transpassivação.

De acordo com a Fig. 7 quando é atingido um determinado valor de potencial,  $E_{(I=0)}$ , começa a registar-se corrente anódica, isto é, o metal M inicia a sua oxidação, dando origem à corrosão ativa; depois a corrente sobe quase exponencialmente, até atingir um valor máximo,  $E_{max}$ , caindo bruscamente para um valor de intensidade de corrente quase nulo, tendo então início a região passiva, a um potencial designado por  $E_{pass}$ . Esta região de passivação pode ser mais ou menos extensa, e, termina quando o filme mais ou menos espesso, for destruído por dissolução transpassiva, se esta ocorrer antes da libertação do  $O_2$ .

Os filmes resultam da formação de compostos insolúveis, óxidos/hidróxidos ou sais (reação de iões metálicos com os iões  $OH^-$  ou com outros aniões presentes no meio aquoso). Quando no limite anódico, após a região de passivação a corrente sobe abruptamente, podemos ter dúvidas se o fenómeno associado à subida da corrente é devido à dissolução do filme (oxidação eletroquímica) ou à evolução de  $O_2$ . Os exemplos de voltametria cíclica apresentados mostram como a técnica pode ajudar a esclarecer essa dúvida. Quando ocorre dissolução transpassiva do filme surgem necessariamente picos catódicos associados à formação de espécies oxidadas resultantes da dissolução transpassiva, podendo ainda definir-se um potencial designado por potencial de rotura da passivação,  $E_{rup}$  ou  $E_b$ .

#### 3.1.1 Curvas de polarização anódica de metais e ligas em solução aquosa

A Fig. 8 apresenta duas curvas resultantes de polarizações no sentido anódico. Uma curva correspondente à liga dentária Pontor (Fig. 8a) e outra (Fig. 8b) correspondente ao cobre.

A curva da Fig. 8a, registada entre -0,5 e +0,7 V, revela que a liga dentária designada por Pontor quando imersa em solução de saliva artificial, inicia o processo de corrosão a cerca de -0,05 V. A liga apresenta uma região sem picos, entre 0,0 e +0,5 V, e a região de transpassivação a cerca de +0,6 V vs. Ag | AgCl. Por sua vez a curva da Fig. 8b, para o sistema cobre | água do mar sintética a 4 % apresenta um pico de oxidação, ao qual que se segue um patamar bem definido, e a cerca de +0,12 V vs. SCE ocorre a transpassivação.

A Fig. 9 apresenta duas curvas de polarização anódica que revelam de um modo inequívoco a agressividade induzida pelos iões cloreto.

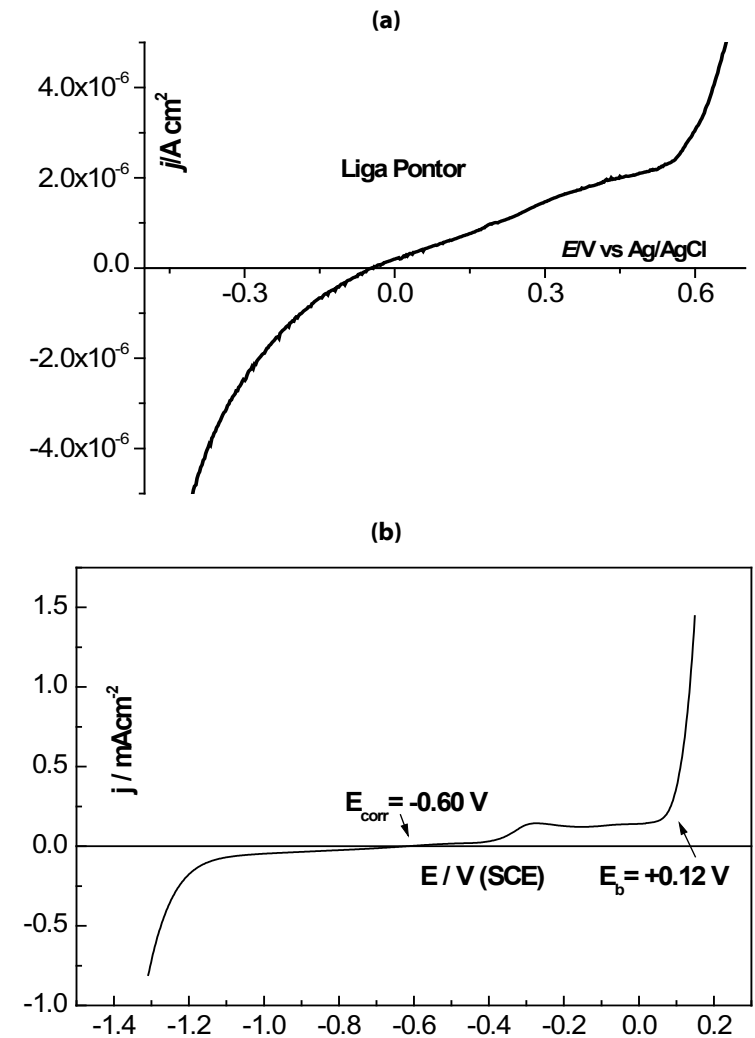
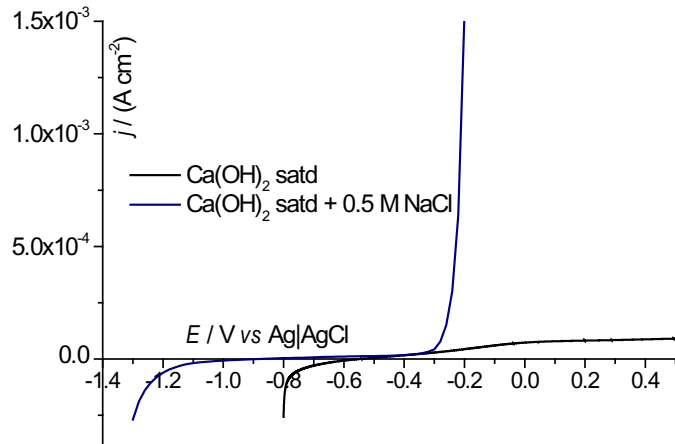


Fig. 8 – Curvas de polarização anódica dos sistemas: liga Pontor | saliva artificial.  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$  [7]; (b) cobre | água do mar sintética a 4%.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  [10].



**Fig. 9** – Curvas de polarização anódica do aço imerso em solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  saturada na ausência e na presença de  $\text{NaCl}$  0,5 M,  $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ . Resultados de Henriques [3].

Na Fig. 9, a curva correspondente à ausência de cloretos mostra uma região de passivação do aço muito extensa (-1,0 a +0,5 V), região que é drasticamente reduzida devido à presença do íão cloreto, observando-se uma subida exponencial da corrente a aproximadamente -0,3 V.

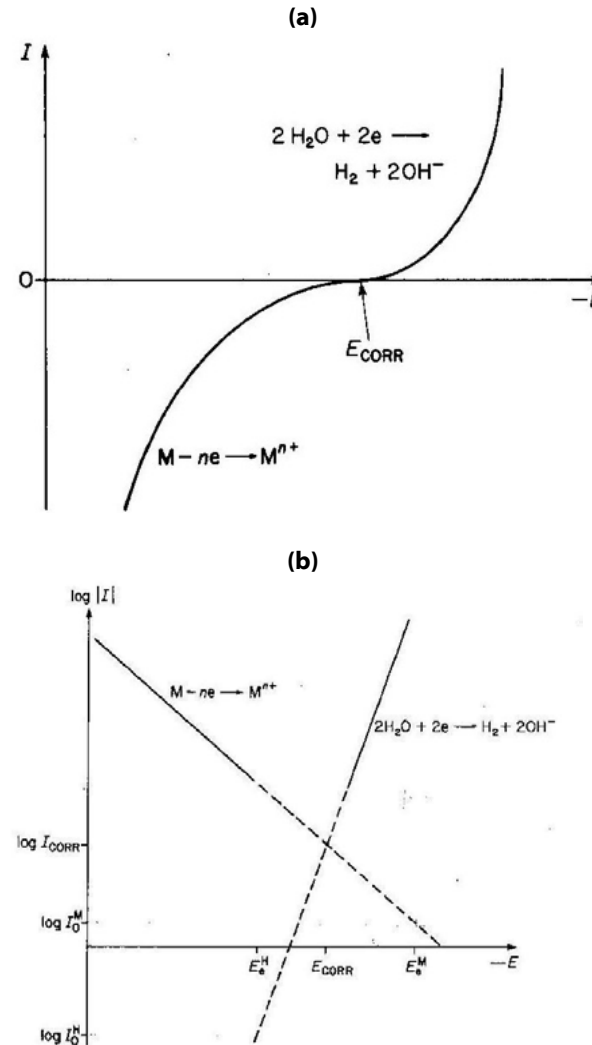
### 3.1.2. Curvas de polarização anódica: obtenção de parâmetros característicos da corrosão

O traçado de um voltamograma cíclico a uma velocidade intermédia, como por exemplo, 100 ou 50  $\text{mV s}^{-1}$ , permite-nos, de um modo aproximado, num curto espaço de tempo, obter a resposta de uma interface metal | eletrólito e, determinar valores de parâmetros, como por exemplo, o potencial a que a corrente é nula,  $E'_{\text{corr}}$ , que é um valor muito próximo do potencial de corrosão do sistema, sendo em seguida possível efetuar, por exemplo, uma polarização de cerca de  $\pm 200 \text{ mV}$ , em torno de  $E'_{\text{corr}}$ , a uma velocidade baixa, e.g. 1  $\text{mV s}^{-1}$ , de modo a obter a curva de polarização anódica de estado quasi-estacionário, para posterior análise de Tafel.

### Análise de Tafel das curvas de polarização

Na Fig. 10a apresenta-se uma curva de polarização típica de uma interface que sofre corrosão ativa, sendo que, os dois ramos da curva,

o anódico e o catódico, apresentam uma variação de corrente com o potencial do tipo exponencial, ou seja, nesta região da curva tem-se um processo controlado apenas pela transferência eletrónica.



**Fig. 10** – (a) Curva de polarização típica de processos de corrosão em solução desoxigenada controlados por transferência eletrónica; (b) Representação logarítmica para análise de Tafel. Adaptado de Pletcher [11].

Aplicando à representação da Fig. 10b as formas limite da equação de Butler-Volmer [1, 11-14] podem obter-se os parâmetros característicos do processo de corrosão ativa, nomeadamente: o potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , a densidade de corrente de corrosão,  $j_{\text{corr}}$ , e os coeficientes de Tafel dos processos anódico e catódico, respetivamente  $b_a$  e  $b_c$ .

Na região de corrosão ativa a cinética do processo eletroquímico ( $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}$ ), sob controlo cinético, pode ser descrita pelas equações:

$$\log j_a = \log j_{o,a} + \frac{\alpha_a n F}{2,3 RT} \eta_a \quad (8a)$$

e,

$$\log j_c = \log j_o + \frac{\alpha_c n F}{2,3 RT} \eta_c \quad (8b)$$

Sendo  $\eta_a$  e  $\eta_c$  os sobrepotenciais anódico e catódico, definidos pelas igualdades:

$$\eta_a = E - E_{e,a} \quad (9a)$$

e,

$$\eta_c = E - E_{e,c} \quad (9b)$$

em que,  $E_{e,a}$  e  $E_{e,c}$  representam os potenciais de equilíbrio das reações anódica e catódica respetivamente,  $j_o$  representa a densidade de corrente de troca, e,  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$  os coeficientes de transferência de carga dos processos anódico e catódico, respetivamente. Os declives das retas de Tafel,  $b_a$  e  $b_c$  são definidos pelas igualdades:

$$b_a = \frac{2,3 RT}{\alpha_a n F} \quad \text{e} \quad b_c = \frac{2,3 RT}{\alpha_c n F} \quad (10)$$

Os valores típicos dos coeficientes de Tafel situam-se entre 30 e 120  $\text{mV dec}^{-1}$ , contudo no caso da cinética do processo ser controlada por difusão,  $b_a$  ou  $b_c$  tendem para  $\infty$  [11-13]. Para  $E = E_{\text{corr}}$ , verifica-se a igualdade (11), que define a densidade de corrente de corrosão,  $j_{\text{corr}}$ :

$$j_{o,a} = |j_{o,c}| = j_{\text{corr}} \quad (11)$$

Os ramos anódico e catódico da curva de polarização, como a apresentada na Fig. 10a, podem ser analisados, usando a representação logarítmica  $\log j$  vs.  $E$ , e a densidade de corrente de corrosão,  $j_{\text{corr}}$ , obtida por extrapolação das secções lineares das retas de Tafel, para o potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$  (vide Fig.10b). Os valores dos coeficientes de Tafel  $b_a$  e  $b_c$  são obtidos a partir da inclinação das retas de Tafel. A linearidade deve ser observada para valores de  $|\eta| > (2 \ln 10 RT) / (nF)$ , o que implica, para  $T = 298 \text{ K}$ ,  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $|\eta| > 0,120/n \text{ (V)}$ . Note-se que os valores obtidos serão tão mais corretos quanto maior for a extensão da linearidade, e melhor o ajuste dos pontos à linearidade ( $\chi^2 > 0,999$ ).

Os fundamentos da técnica podem ser encontrados em vários livros de texto [1,11-14] e o cálculo dos erros inerentes às limitações da mesma, podem ser obtidos na clássica publicação de Mansfeld [15].

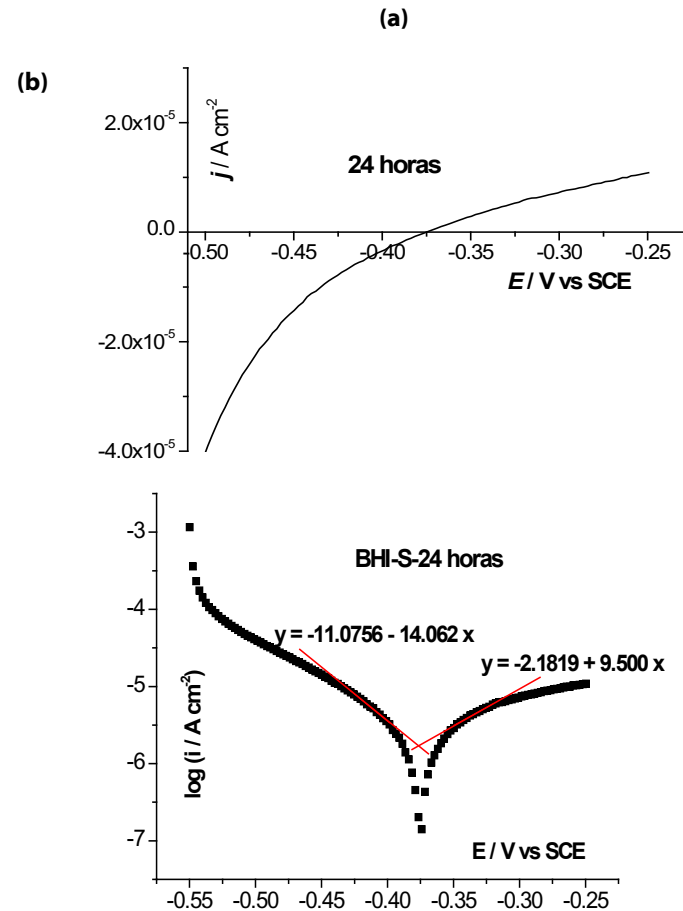
Na Fig. 11a apresenta-se uma curva de polarização típica da liga Wiron®88 (uma liga de Ni-Cr-Mo) após um período de imersão de 24 horas, numa solução aquosa de um meio de crescimento das *Streptococcus*, designado por BHI-S. Na Fig 11b é apresentada a análise de Tafel da curva de polarização registada a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

As equações que descrevem as retas de Tafel para um coeficiente de correlação de 0.999 estão inseridas na Fig. 11b. Por comparação das equações obtidas com as equações (8a) e (8b) obtêm-se os parâmetros de Tafel  $b_a$  e  $b_c$  e da intersecção das duas retas obtêm-se os valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $j_{\text{corr}}$  (ver Tabela 1).

**Tabela 1** – Parâmetros resultantes da análise de Tafel da curva de polarização anódica da liga Wiron®88, imersa durante 24 horas, a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ , em solução aquosa de BHI-S.

Parâmetros	$E_{\text{corr}}$ (V vs. SCE)	$j_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_a$	$b_c$
			(mV dec <sup>-1</sup> )	
Wiron®88	-0,408	0,75	53	-61

O método da análise de Tafel é um bom método quando temos corrosão ativa do metal sem que ocorra passivação, o que se verifica, em geral, com metais ou ligas não nobres mesmo à temperatura ambiente, em soluções ácidas ou pelo menos ligeiramente ácidas.



**Fig. 11** – (a) Curva de polarização da liga Wiron®88, após 24 horas de imersão em solução aquosa (meio designado por BHI-S).  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ , (b)  $\log j$  vs.  $E$ . Adaptado de Proença *et al.* [16].

### A resistência de polarização linear, $R_p$

A técnica da resistência de polarização linear (LPR) assume que a interface metal|eletrólito se comporta como uma resistência pura, pelo que deverá haver uma região linear na curva de polarização, em redor de  $E'_{\text{corr}}$  sendo possível calcular a resistência de polarização,  $R_p$ ,

diretamente da inclinação da linha recta  $I$  vs.  $E$ . Contudo se a região linear não existir, ou for muito pouco extensa ( $< E_{\text{corr}} \pm 20 \text{ mV}$ ), então, segundo Stern e Geary [17],  $R_p$  pode ser obtida através da tangente à curva de polarização, no ponto  $E = E'_{\text{corr}}$  ou seja:

$$R_p = \left( \frac{\partial E}{\partial I} \right)_{E = E'_{\text{corr}}} \quad (12)$$

O método pressupõe, segundo as normas ASTM 659-97 (2014) [18], o registo de uma curva de polarização linear, a uma velocidade muito baixa ( $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ ), num intervalo de potencial de  $\pm 20 \text{ mV}$ , em torno de  $E'_{\text{corr}}$  ( $I=0$ ), devendo  $E_i$  ser igual a ( $E'_{\text{corr}} - 20$ ) mV.

Detalhes e outros aspetos relevantes da técnica de resistência de polarização podem ser obtidos através da leitura e análise da publicação clássica de Mansfeld [15].

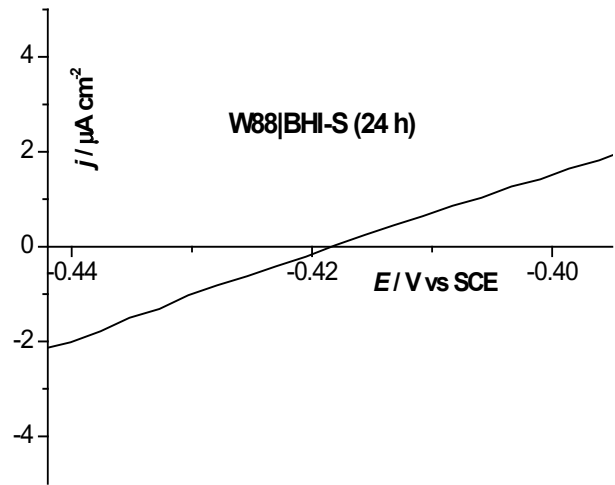
O método da tangente permite obter valores precisos de  $R_p$ , sendo um método muito simples de análise imediata e altamente sensível para testes laboratoriais e também para aplicações industriais, sobretudo desde que no mercado passaram a estar disponíveis células de 2 e 3 elétrodos, desenhadas segundo normas bem estabelecidas [19] e, sistemas geradores de ondas/potenciostato, que permitem aplicar um varrimento de potencial, a uma velocidade constante e muito baixa, assegurando reprodutibilidade das curvas traçadas num curto intervalo de potencial em redor de  $E'_{\text{corr}}$ .

A técnica foi largamente usada, mesmo antes do aparecimento de equipamento mais sofisticado, admitindo a linearidade da resposta  $I$  vs.  $E$ , em torno do potencial em circuito aberto,  $E_{\text{ocp}}$ , o qual pode ser determinado usando simplesmente um voltímetro e um elétrodo de referência. O procedimento era, contudo, mais moroso.

$R_p$  pode ainda ser determinado pelo método da impedância eletroquímica, contudo, segundo Brett [13], o método da voltametria de pequena amplitude é mais rápido e exige equipamento e análise menos sofisticados.

### 3.1.3. Curvas de polarizações lineares de pequena amplitude: obtenção de $R_p$

Na Fig. 12 é apresentada uma curva de polarização registada a  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$  para a liga Wiron®88, após 24 de imersão no meio BHI-S, a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo utilizado um intervalo de polarização de cerca de  $\pm 20 \text{ mV}$  em torno de  $E'_{\text{corr}}$ .



**Fig. 12** – Curva de polarização anódica para pequenas amplitudes de potencial de polarização, para liga Wiron®88, em solução aquosa (meio BHI-S), a 37 °C.  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ . Adaptado de Proença *et al.* [16].

Os valores de  $R_p$  e  $E'_{\text{corr}}$  obtidos com base na análise da reta da Fig.12 (inverso do declive da reta) constam da Tabela 2.

**Tabela 2** – Valores de  $R_p$  e  $E'_{\text{corr}}$  resultantes da análise da reta da Fig.12, ajuste linear ( $c^2 > 0,999$ ).

Interface	$E'_{\text{corr}}$	$R_p$
Wiron®88 BHI-S	(V vs. SCE) $-0,413 \pm 0,027$	(kΩ cm²) $10,2 \pm 2,03$

### Relação entre $j_{\text{corr}}$ e $R_p$

A densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) pode ser obtida ou pela análise de Tafel da curva de polarização, ou através da equação de Stern-Geary, usando o valor de  $R_p$  determinado pela técnica da resistência de polarização, e a igualdade:

$$j_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (13)$$

$R_p$  pode ser expresso em ( $\Omega \text{ cm}^2$ ), resultando  $j$  em ( $\text{A cm}^{-2}$ ). Segundo a literatura [13, 15] o valor de  $B$  varia entre 6,5-52,11 mV. Então, quando os coeficientes de Tafel não tenham sido determinados, se forem usados os dois valores limite de  $B$ , pode obter-se o intervalo de valores no qual a densidade de corrente de corrosão se situa, e o erro máximo que podemos ter, usando esta aproximação, é de apenas de um fator de 2. Por sua vez, como o parâmetro  $B$  da equação de Stern-Geary se relaciona com os coeficientes de Tafel pela igualdade:

$$B = \frac{b_a b_c}{2,3 (b_a + b_c)} \quad (14)$$

O parâmetro pode ser calculado para cada sistema, usando os valores resultantes da análise de Tafel da curva de polarização anódica registada como resposta do sistema a uma polarização potenciodinâmica.

### Relação entre os parâmetros $j_{\text{corr}}$ e $V_{\text{corr}}$

Na realidade, e, considerando a corrosão uniforme, a grandeza com significado em termos práticos, é a velocidade média de corrosão,  $V_{\text{corr}}$  (perda de massa, por unidade de área e de tempo). Obtida a densidade de corrente de corrosão,  $j_{\text{corr}}$ , a relação que permite obter  $V_{\text{corr}}$  é a seguinte:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{At} = \left( \frac{j_{\text{corr}} M}{nF} \right) \quad (15)$$

Se  $\Delta m$ , a perda de massa, for expresso em (mg),  $A$  a área em ( $\text{cm}^2$ ),  $t$  o tempo de exposição em (s),  $M$  a massa molar em ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $F$  a constante de Faraday em ( $\text{C mol}^{-1}$ ) e  $j_{\text{corr}}$  em ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) obtém-se,  $V_{\text{corr}}$  em ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Conhecida a densidade do metal ou da liga,  $\rho$ , e admitindo corrosão uniforme, a velocidade média de corrosão pode ser calculada em ( $\mu\text{m ano}^{-1}$ ), utilizando a igualdade:

$$V_p = (\mu\text{m ano}^{-1}) = \frac{87600 \Delta m}{\rho At} \quad (16)$$

Sendo que,  $\Delta m$  representa a perda de massa (mg),  $\rho$  a densidade do metal ou liga ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $A$  a área exposta ( $\text{cm}^2$ ) e  $t$  o tempo (h). De acordo com a literatura [14] valores de  $V_p < 25 \mu\text{m ano}^{-1}$ , significam que a resistência do metal ou liga à corrosão é excelente. No outro extremo, temos valores, entre 500-1000  $\mu\text{m ano}^{-1}$ , que correspondem

a resistências muito fracas, ou seja, materiais que se corroem com grande facilidade.

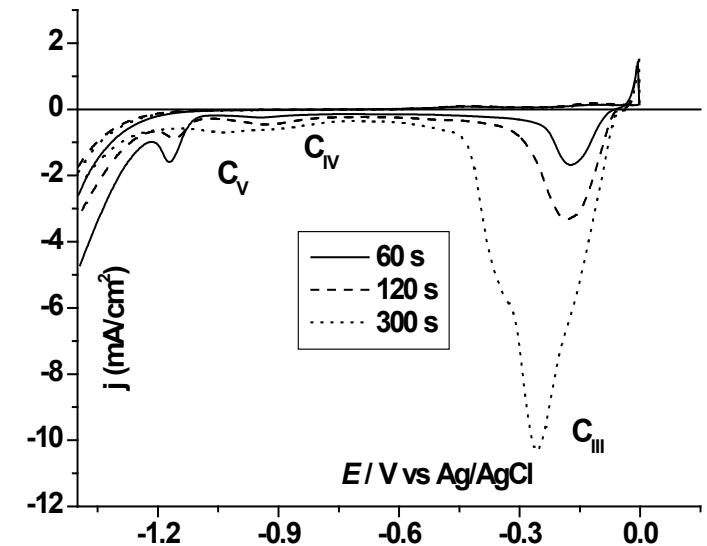
### 3.2 Voltametria de varrimento linear catódica

Curvas de varrimento linear e unidirecional do potencial, a uma velocidade constante, podem ser anódicas ou catódicas, conforme o varrimento do potencial é feito no sentido anódico (potenciais mais positivos), ou no sentido catódico (potenciais mais negativos).

#### 3.2.1 Polarização no sentido catódico: curvas de redissolução catódica

Quando se aplica ao sistema, durante um determinado tempo, uma polarização a um potencial constante, situado na região de passivação, pode durante o varrimento linear no sentido catódico, observar-se a ocorrência de picos associados à redução das espécies formadas durante a polarização anódica, temos, assim, a chamada voltametria de redissolução catódica.

A Fig. 13 mostra três curvas catódicas correspondentes à redução do filme formado na sequência da polarização ao potencial anódico de 0,00 V vs. Ag | AgCl, com diferentes tempos de polarização (60, 120 e 300 s).

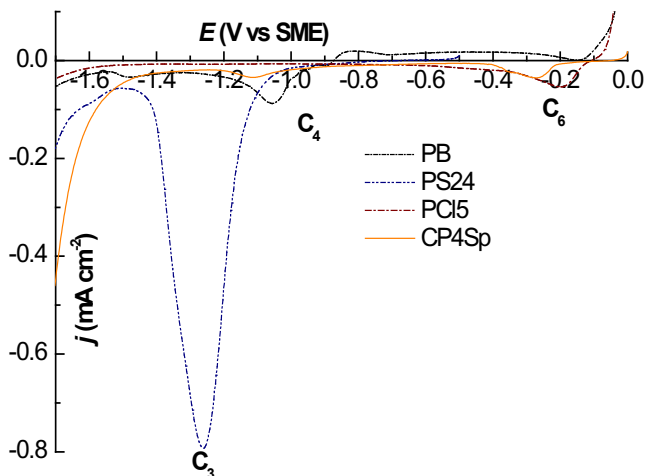


**Fig. 13** – Curvas de redução eletroquímica (LSVs) do sistema bronze | água do mar sintética desoxigenada.  $E_f = 0,0 \text{ V vs. Ag | AgCl}$ . Tempos de polarização: 60, 120 e 300 s.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . Resultados de Santos [6].

As curvas catódicas (LSVs) permitem detetar o número de picos e calcular a sua carga, em função do tempo de polarização anódica. Conclui-se da análise da Fig. 13 que para uma polarização ao potencial de 0,0 V, o perfil catódico apresenta picos de redução de intensidade assinalável, o que indicia que numa gama de potencial entre -0,6 e 0,0 V, para os tempos de polarização indicados se formam espécies que são reduzidas no varrimento inverso. O pico catódico bem definido ( $C_{III}$ ), a cerca de -0,17 V, para um tempo de polarização de 60 s, desloca-se para potenciais mais negativos, possivelmente devido ao aumento da espessura do filme formado, em função dos diferentes tempos de polarização, e, cresce em intensidade com o tempo de polarização, consequência dum aumento da quantidade de espécies formadas. Este pico pode ser atribuído quer à redução de compostos de cobre (II), (previamente formados à superfície do eléctrodo) a cobre metálico. Por sua vez, o pico  $C_V$  a -1,17 V e o pico  $C_{IV}$  a cerca de -0,9 V vs. Ag | AgCl, estão provavelmente relacionados ou com a redução eletroquímica do  $SnO_2/Sn(OH)_4$  a Sn metálico e do  $Cu^+$  a Cu metálico, respetivamente.

Na Fig. 14 são apresentadas curvas catódicas (LSVs) obtidas para eléctrodos de prata, produzidos a partir de amostras de prata não exposta e exposta a atmosferas de referência (sulfureto de hidrogénio e cloretos) e em atmosfera natural (interior da Sé do Porto).

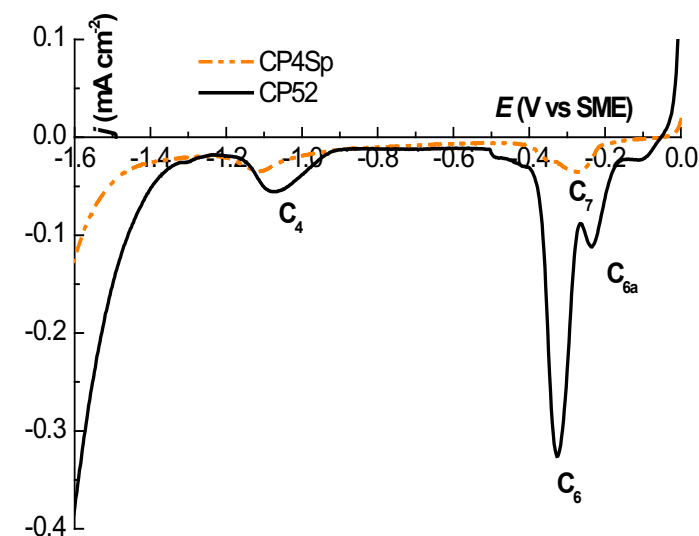
As curvas de varrimento catódico, registadas entre 0,0 e -1,6 V vs. SME, de amostras designadas como PB (prata polida), PS24 (prata com um filme de sulfureto de prata, obtido durante uma exposição de 24 h, em atmosfera de  $H_2S$ ), PCI5 (amostra de prata coberta com um filme de cloreto de prata, obtido em 5 horas de exposição, numa atmosfera de HCl) e a amostra CP4Sp (amostra de prata exposta durante 4 semanas na Capela da Sé do Porto), revelam um pequeno pico, designado por  $C_6$ , na zona de redução do cloreto de prata, e um outro muito maior na zona atribuída à redução do sulfureto de prata, pico  $C_3$ , bem definido e visível no espectro da amostra PS24.



**Fig. 14** – LSVs de amostra de prata polida não exposta (PB); amostras de prata com filmes de cloreto de prata (PCI5), filme de sulfureto de prata (PS24) e amostra de prata exposta na Capela da Sé do Porto, durante 4 semanas (CP4Sp). Adaptado de Homem [20] e Capelo *et al.* [21].

- *Amostras metálicas expostas durante determinado períodos de tempo numa atmosfera contendo gases agressivos podem ser analisadas por voltametria de redissolução catódica, podendo mesmo considerar-se essas amostras como sensores da atmosfera envolvente.*

Amostras com diferentes tempos de exposição deverão originar picos catódicos com diferentes intensidades e naturalmente diferentes cargas (*vide* Fig.15).



**Fig. 15** – LSVs de amostras de prata após exposição na Capela da Sé do Porto, durante 4 e 52 semanas. Adaptado de [20, 21].

Os LSVs revelam ao fim de 52 semanas de exposição da prata na Capela, um aumento muito significativo da intensidade do pico  $C_6$  atribuído à redução do cloreto de prata. Usando o valor das cargas de cada pico, identificado no LSV de cada amostra, através da lei de Faraday tem-se:

$$\Delta m = (MA/nF) Q \quad (17)$$

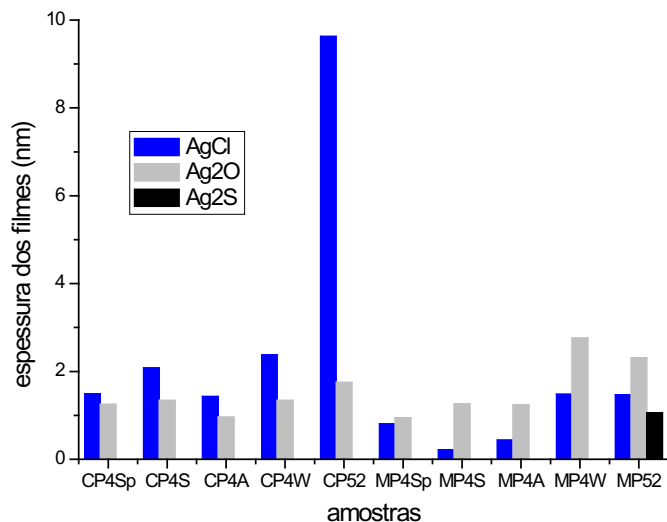
$\Delta m$  representa o ganho de massa (mg),  $A$  a área ( $cm^2$ ),  $M$  a massa molar do composto formado ( $g \text{ mol}^{-1}$ ),  $n$  o número de eletrões envolvidos no processo *redox*,  $F$  a constante de Faraday ( $C \text{ mol}^{-1}$ ) e  $Q$  a carga correspondente a cada pico catódico ( $mC \text{ cm}^2$ ). Admitindo corrosão uniforme, a espessura do filme, pode ser estimada usando a fórmula:

$$l = \frac{\Delta m}{A\rho} \quad (18)$$

$\rho$  representa a densidade do metal ou liga ( $g \text{ cm}^{-3}$ ),  $\Delta m$  o ganho de massa (g),  $A$  a área ( $cm^2$ ) e  $l$  a espessura do filme (cm). Utilizando os valores:  $\rho (\text{AgCl}) = 5,56 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\rho (\text{Ag}_2\text{O}) = 7,14 \text{ g cm}^{-3}$  e  $\rho (\text{Ag}_2\text{S}) = 7,23 \text{ g cm}^{-3}$ ,



admitindo os filmes não porosos e não hidratados, cobrindo toda a área geométrica da amostra, é possível calcular a espessura do filme de cada espécie associada ao correspondente pico catódico. Na Fig. 16 estão representadas as espessuras dos filmes de cada composto, obtidas com base nas cargas dos picos catódicos correspondentes a cada um dos compostos identificados como constituintes do filme formado sobre a superfície de amostras de prata expostas na Capela e no Museu da Sé do Porto, durante 4 e 52 semanas.



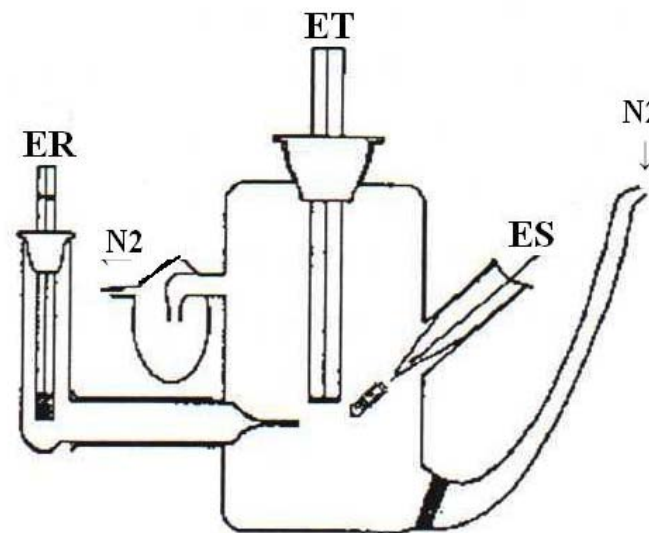
**Fig. 16** – Espessuras dos filmes de AgCl, Ag<sub>2</sub>O e Ag<sub>2</sub>S formados em amostras de prata expostas na Capela e no Museu da Sé do Porto, durante 4 e 52 semanas com exposições iniciadas na Primavera (S<sub>p</sub>), no Verão (S), no Outono (A) e Inverno (W). Adaptado de [21].

• As curvas de redissolução catódica representam um método muito simples e eficiente de identificar e quantificar compostos depositados em amostras expostas, permitindo mesmo estimar a espessura dos filmes formados.

## 4. EQUIPAMENTO

### 4.1 Células eletroquímicas

Os estudos de voltametria cíclica e de varrimentos lineares unidirecionais devem ser realizados em células de três elétrodos. Existem vários modelos comerciais de células, mas também podem ser utilizadas células concebidas e fabricadas para os sistemas a estudar em cada laboratório. Na Fig. 17 é apresentado o esquema de uma das células concebida e fabricada para os estudos realizados no nosso laboratório.



**Fig. 17** – Esquemas de uma célula utilizadas em estudos de voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional (ER: elétrodo de referência; ES: elétrodo secundário ou contra-elétrodo; ET: elétrodo de trabalho).

### 4.2 Equipamento analógico

O potenciostato, uma peça de equipamento fundamental em voltametria, é desenhado para garantir a aplicação e a medida do potencial aplicado ao elétrodo de trabalho, (o material em análise), em relação a um elétrodo de referência. A corrente que passa no circuito do elétrodo de referência deve ser zero, embora na prática não seja exatamente zero, porque entre a ponta do capilar de Luggin da célula eletroquímica e a superfície do elétrodo existe uma resistência  $R_u$  não

compensada que origina uma queda óhmica,  $IR_u$ , em que  $I$  representa a intensidade da corrente que passa através da célula e  $R_u$  a resistência não compensada.

Uma montagem analógica para a realização de estudos de voltametria cíclica implica um gerador de ondas de potencial (triangulares ou outras) ligado a um potenciostato que controla o potencial aplicado, em cada instante, entre o elétrodo de trabalho (ET) e o elétrodo de referência (ER). Ligado ao potenciostato, além dos 3 elétrodos da célula, tem-se também um conversor de corrente /tensão, que converte a corrente, que passa entre o elétrodo de trabalho e o contra elétrodo, em potencial para que no registor y/x seja registada a curva  $I$  vs.  $E$ .

A análise das curvas, quando registadas numa folha de papel de um registor y/x, implica um trabalho árduo e moroso, mesmo quando digitalizadas. Estas e muitas outras dificuldades foram ultrapassadas com o desenvolvimento de equipamento digital e sua disponibilidade no mercado.

### 4.3 Instrumentação digital

Nas últimas décadas, graças ao desenvolvimento de computadores pessoais, componentes electrónicos, arquitetura de comunicação de dados, software, etc., foram concebidos sistemas de base digital para programação e aquisição de dados. A instrumentação digital permite a programação e controlo da voltametria, automatização de procedimentos, aquisição de dados em tempo real, e análise direta dos dados obtidos com possibilidade de tratamento numérico *a posteriori*.

## 5. CONCLUSÕES

• As potencialidades das técnicas de Voltametria Cíclica (VC) e da Voltametria de Varrimento Linear Unidirecional (LSV), na obtenção de informação sobre o comportamento de metais e ligas em ambientes mais ou menos agressivos, foram demonstradas com exemplos selecionados dos muitos estudos realizados no grupo de Corrosão e Sensores Eletroquímicos, do Centro de Ciências Moleculares e Materiais (CCMM) da Universidade de Lisboa, coordenado por Inês Fonseca.

- Muitos outros exemplos poderiam ser apresentados, contudo crê-se que estes são bons exemplos das potencialidades das técnicas apresentadas no presente artigo. Em paralelo, e em particular em estudos de investigação fundamental, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), além de acrescentar outro tipo de informação pode também confirmar os valores de  $R_p$  obtidos pelo método da resistência de polarização linear (LPR).
- As técnicas de análise de superfícies, como a microscopia ótica e eletrónica, entre outras, em muitos casos são extremamente úteis como técnicas complementares na identificação das formas de corrosão e composição química dos filmes associadas ao processo.
- As grandes vantagens conseguidas com o desenvolvimento da instrumentação digital e sua utilização na aplicação das técnicas apresentadas no presente artigo são realçadas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) o apoio financeiro concedido ao Centro de Ciências Moleculares e Materiais (CCMM) (projeto PEst-OE/QUI/UI0536/2014) e a todos os ex-alunos e colaboradores que utilizaram as técnicas referenciadas, em trabalhos de investigação conducente às suas teses de doutoramento e mestrado e estágios de licenciatura, cujos exemplares podem ser consultados na Biblioteca da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

#### REFERÊNCIAS

- [1] D. Pletcher (A First Course in Electrode Processes), The Electrochemical Consultancy, Hants, UK (1991).
- [2] Standard Potentials in Aqueous Solutions, A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan eds., Marcel Dekker INC., USA (1985).
- [3] T. C. S. E. Henriques (Corrosão do aço em solução de  $\text{Ca(OH)}_2$  saturada: Estudo Eletroquímico), Relatório do Projeto Tecnológico I da Licenciatura em Química Tecnológica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal (2008).
- [4] D. Devilliers, F. Lantelme and M. Chemla, *Electrochim. Acta*, 31, 1235 (1986).
- [5] A. I. Correia de Sá (Processos Anódicos no Sistema Cobre/Sulfato), Dissertação de Mestrado em Química Física, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal (1992).
- [6] L. M. M. Santos (Comportamento eletroquímico do bronze em água do mar sintética), Dissertação de Mestrado em Eletroquímica Aplicada, na especialidade de Corrosão e Proteção de Materiais, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal (2005).
- [7] C. Solá Rumbo (Resistência à corrosão de ligas metálicas: Estudo eletroquímico), Relatório de Estágio da Licenciatura em Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal (2010).
- [8] L. F. Lin, C. Y. Chao and D. D. MacDonald, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1194 (1981).
- [9] I. T. E. Fonseca, N. Lima, J. Rodrigues, M. I. Pereira, J. C. S. Fernandes e M. G. S. Ferreira, *Electrochem. Commun.*, 4, 353 (2002).
- [10] J. A. Rodrigues (Estudos potencioestáticos sobre os processos de passivação e transpassivação do cobre em água do mar), Relatório do Estágio da Licenciatura em Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal (2002).
- [11] D. Pletcher (Industrial Electrochemistry), Chapman and Hall Ltd., Cambridge, UK (1982).
- [12] Southampton Electrochemistry Group (Instrumental Methods in Electrochemistry), John Wiley & Sons, UK (1985).
- [13] C. M. A. Brett & A. M. O. Brett (Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações), Almedina, Coimbra, Portugal (1996).
- [14] D. A. Jones (Principles and Prevention of Corrosion), 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, N. J. 074587 (1996).
- [15] F. Mansfeld (Advances in Corrosion Science and Technology), G. M. Fontana and R. W. Staehle eds., Plenum Press, N. Y., 163 (1976).
- [16] L. Proença, H. Barroso, N. Figueiredo, A. R. Lino, S. Capelo and I. T. E. Fonseca, *J. Mater. Sci- Mater. M.*, 26, 29 (2015).
- [17] M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 56 (1957).
- [18] ASTM G59-97(2014) (Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements), ASTM International, Philadelphia (2009).
- [19] M. Stern and E. D. Weisert, *Proc ASTM*, 32, 1280 (1959).
- [20] P. C. M. D. Homem (Corrosão atmosférica da prata: monitorização e perspectivas de conservação e prevenção), Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Museologia, Universidade do Porto, Porto, Portugal (2013).
- [21] S. Capelo, P. M. Homem, J. Cavalheiro and I. T. E. Fonseca, *J. Solid State Electr.*, 17, 223 (2013).