

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE GRAFITE, TITÂNIO, PRATA E AÇO INOX 304® EM MEIO SALINO.

Talita Rebouças de Araújo Cortez¹, Gecílio Pereira da Silva², Luiz Ferreira da Silva Filho³

Resumo: As células galvânicas são constituintes fundamentais na formação de pilhas e baterias presentes em equipamentos tecnológicos. A demanda por maior eficiência e durabilidade as tornam objeto de estudos e pesquisas, e a perspectiva é de que continuem sendo futuramente. Em virtude disso, o presente trabalho busca estudar o comportamento eletroquímico de eletrodos de grafite, titânio, prata e aço inoxidável AISI 304® em diferentes meios salinos. Para tal propósito, foram montadas células de teste com cada eletrodo, variando o eletrólito, e realizadas análises eletroquímicas utilizando a técnica de polarização linear potenciodinâmica, que possibilita acompanhar seu comportamento atuando tanto como cátodo, quanto como ânodo do sistema. Por fim, com os dados obtidos pôde-se inferir que os pares galvânicos que exibirão os maiores potenciais de célula serão grafite na maior densidade de eletrólito e prata na menor densidade, seguidos de prata na menor densidade e titânio na maior.

Palavras-chave: Eletroquímica; Células Galvânicas; Polarização Linear Potenciodinâmica.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as pilhas e as baterias são algumas das fontes de energia elétrica portáteis mais utilizadas, seja em pequena escala, como em dispositivos eletrônicos, ou em larga escala, como em sistemas de armazenamento de grandes quantidades de energia. Elas possibilitam a autonomia e portabilidade de uma extensa gama de equipamentos de alta tecnologia. Alguns destes dispositivos podem ser recarregados, após o cessamento de transferência de elétrons, a partir de outras fontes de energia, como solar, eólica ou termoelétrica.

As reações espontâneas de oxirredução que ocorrem nos sistemas galvânicos possibilitam a conversão de energia química em elétrica. Pois, a energia armazenada no dispositivo pode ser liberada em forma de corrente elétrica quando estes são conectados em um circuito fechado. A diferença de potencial que se estabelece entre os eletrodos, incita a transferência de elétrons da região anódica para a catódica.

Uma bateria é um conjunto de pilhas ou células conectadas em série ou em paralelo. O que determina a sua eficiência é o comportamento eletroquímico de suas células galvânicas individuais, que pode ser avaliado com base em características como o potencial e a corrente, a formação ou não de filmes de passivação, entre outras. Já a pilha de corrosão, por sua vez, é uma célula galvânica onde dois metais ou ligas diferentes estão em contato eletrônico e em um mesmo eletrólito [1].

A perspectiva é que as células galvânicas seguirão presentes como constituintes fundamentais de equipamentos e novas tecnologias no futuro, e que elas continuarão a ser objeto de pesquisas e estudos. Assim, o interesse no desenvolvimento de células eficientes e duráveis, ou seja, capazes de proporcionar boa autonomia e capacidade de realização de trabalho elétrico, é atualmente um tema de grande relevância e que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores.

Dessa forma, surge a necessidade de avaliar diferentes materiais e meios iônicos para compor respectivamente os eletrodos e eletrólitos de uma célula. No presente trabalho, busca-se avaliar o comportamento eletroquímico de eletrodos de prata, grafite, titânio e aço inoxidável AISI 304® em meios salinos diversos e realizar uma análise comparativa para definir entre os materiais e os meios utilizados, qual a combinação mais adequada para o desenvolvimento futuro de uma bateria.

¹ Acadêmica do Curso Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semiárido - UFRSA, e-mail: talitararaujo@outlook.com;

² Professor Dr. na Universidade Federal Rural do Semiárido - UFRSA, e-mail: gecilio@ufersa.edu.br.

³ Professor Dr. na Universidade Federal Rural do Semiárido - UFRSA, e-mail: luiz.filho@ufersa.edu.br.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Célula Galvânica

A estrutura mais comum utilizada para realização de estudos eletroquímicos é a célula eletroquímica. Sendo composta por pelo menos dois eletrodos de trabalho de materiais condutores em contato com uma solução eletrolítica, o eletrólito. Os eletrodos podem estar em um mesmo recipiente ou separados, desde que estejam conectados por uma ponte salina ou uma membrana porosa que possibilite a movimentação livre dos íons [2] e que, consequentemente, ocorram as semi-reações de oxidação e redução.

As células eletroquímicas podem ser classificadas em galvânicas, cuja reação é espontânea, ou eletrolíticas, cuja reação é não-espontânea. No presente trabalho, o estudo envolve apenas células galvânicas, que, por sua vez, vão ser compostas por três eletrodos de diferentes materiais, parcialmente imersos em um mesmo eletrólito, conforme representado na Figura 01, onde cada eletrodo possui uma função específica.

O eletrodo de trabalho (ET) é aquele que se deseja estudar. Nele, o potencial é aplicado frente a um eletrodo de referência (ER), de modo que apenas o eletrodo de trabalho seja polarizado. Ou seja, o potencial medido é relativo, não absoluto, e refere-se à diferença entre ambos os potenciais [3]. O eletrodo de referência possui potencial conhecido e deve ser mantido constante durante todo o estudo. O contra eletrodo (CE), ou eletrodo auxiliar, é introduzido para garantir que a corrente produzida no sistema não realize nenhuma interferência no potencial regular do eletrodo de referência. Assim, durante a medição eletroquímica, é estabelecido um potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, enquanto a corrente flui através do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo (ou eletrodo auxiliar) [4].

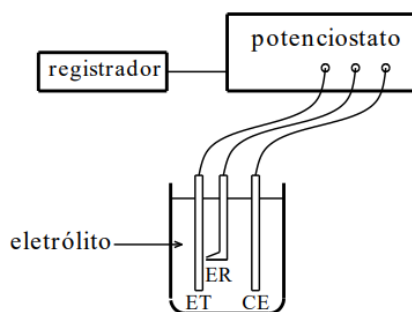


Figura 01. Imagem representativa de uma célula com três eletrodos. (Wolyneec, 2013)

2.2. Reações Eletroquímicas

Quando um metal é mergulhado em uma solução aquosa, inicia-se uma reação onde há formação de íons dentro da solução, enquanto os elétrons permanecem dentro do metal. A permanência dos elétrons torna o metal eletricamente carregado, criando um campo elétrico dentro da solução que atrai os íons, carregados positivamente, mantendo-os próximos da interface metal-solução. Após alguns segundos, a situação entra em estado estacionário, formando uma dupla camada elétrica [3]. O eletrodo, em geral um material metálico, forma a dupla camada elétrica, ou seja, é um sistema formado pelo metal e pela solução eletrolítica que o circunvizinha [1].

Dependendo das propriedades de cada material, quando em contato com a solução iônica, os íons terão a tendência a serem repelidos ou atraídos para a superfície do metal, tornando-a carregada positiva ou negativamente [5]. Dessa forma, ocorrem as reações espontâneas de oxidação e redução no sistema. Sendo no ânodo onde ocorre a oxidação e no cátodo onde ocorre a redução.

Em uma célula galvânica de três eletrodos, a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e auxiliar provoca essas reações. Ao conectar os eletrodos a um condutor externo, fechando o circuito, ocorre um fluxo de elétrons do que possui maior potencial para o de menor potencial [1]. Esse fluxo é a força eletromotriz que produz energia elétrica e, assim, a célula é chamada de pilha eletroquímica. Dessa forma, quanto maior a diferença de potencial, maior o fluxo de elétrons e maior a produção de energia elétrica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Células de Teste

Para realizar a função de eletrodo de referência, foi escolhido o prata-cloreto de prata (Ag/AgCl), devido a sua baixa complexidade de uso, visto que dispensa ponte salina quando o eletrólito possui íons cloreto, e a possibilidade de operar com eletrodos de dimensões reduzidas [3], como é o caso do eletrodo de trabalho de prata utilizado, que consiste em um fio fino e pequeno. O contra eletrodo de platina (Pt), por sua vez, foi utilizado para minimizar erros de resistência da célula no controle do potencial do eletrodo de trabalho.

Os eletrodos de trabalho utilizados foram titânio (Ti), grafite, aço inoxidável AISI 304® e prata (Ag), conforme mostrado respectivamente na Figura 02. Para não prejudicar a transferência de elétrons durante o procedimento experimental, fez-se necessário remover a película de óxido formado na superfície dos eletrodos de titânio e aço inoxidável AISI 304®, devido sua exposição ao ar, utilizando uma lixa para realizar o polimento [6]. Para o grafite, devido as próprias características do material, e para a prata, devido o porte de sua estrutura, essa etapa se tornou dispensável.



Figura 02. Eletrodos de trabalho. (Autoria Própria)

Fez-se necessário calcular as densidades de cada solução salina, em graus Baumé. A técnica utilizada foi a picnometria, por ser um método prático e preciso na obtenção da densidade ou massa específica de um líquido. Um picnômetro de Gay-Lussac de 50mL foi pesado vazio em uma balança analítica, a uma temperatura ambiente de 23°C. Em seguida, o equipamento foi limpo e completado com água deionizada, para novamente passar pela pesagem. Com isso foi possível calcular o volume do picnômetro a essa temperatura.

Após isso, foram realizadas as medições do peso do picnômetro quando completado com cada meio salino, tornando possível encontrar suas densidades, em g/mL [7]. De posse desses dados, as densidades foram convertidas para graus Baumé. Desse modo, foram utilizadas como eletrólitos soluções salinas com as seguintes densidades:

- Eletrólito 1: 1,22 °Bé;
- Eletrólito 2: 13,63 °Bé;
- Eletrólito 3: 21,10 °Bé;
- Eletrólito 4: 25,97 °Bé.

3.3. Potenciostato/Galvanostato

O PGSTAT204 da MetrohmAutolab® é um equipamento versátil habilitado para realizar múltiplas opções de análises eletroquímicas por ser equipado com um galvanostato/potenciostato [8], que possibilita controlar e determinar variações tanto de potencial elétrico quanto de corrente na célula eletroquímica. Assim, é capaz de mensurar o comportamento do meio eletrolítico em relação ao eletrodo de trabalho. O software de análise do instrumento é o NOVA 2.1.5. [9], sendo uma poderosa ferramenta de aquisição de dados. O equipamento é conectado à célula de teste presente em uma gaiola de Faraday, conforme mostrado na Figura 03. Com a célula completa, foram realizados testes de polarização linear potênciodinâmica (PLP) para analisar o comportamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho utilizados em diferentes meios salinos.



Figura 03. PGSTAT204 e gaiola contendo a célula de teste. (Autoria Própria)

3.5. Técnica Eletroquímica: Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP)

As técnicas eletroquímicas são uma série de métodos analíticos que utilizam a eletricidade para estudar e caracterizar as propriedades de substâncias químicas. Elas se baseiam em compelir uma reação química a acontecer e envolvem a medição de corrente elétrica, potencial elétrico ou carga elétrica desse sistema [3].

Para o estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de interesse, foi aplicado o módulo de PLP, um tipo de técnica eletroquímica que objetiva obter curvas de polarização para caracterizar a cinética das reações utilizando o método de extrapolação das retas de Tafel. Com essa técnica, é possível obter informações dos mecanismos e taxas de corrosão, da passividade dos depósitos e quão suscetível ele é ao pitting em ambientes específicos [10].

Seu funcionamento é dado através da aplicação de uma varredura linear de tensão (ou potencial) em um eletrodo de uma célula eletroquímica. Esta será submetida a variações de potencial ou densidade da corrente, concedendo respostas em corrente, tornando possível avaliar o comportamento do material nas circunstâncias de análise [3]. Durante a varredura linear do potencial, a corrente elétrica na célula é medida continuamente. A varredura é realizada de forma que o eletrodo atue inicialmente como cátodo e, em seguida, como ânodo. Dessa forma é possível analisar seu comportamento de forma mais ampla.

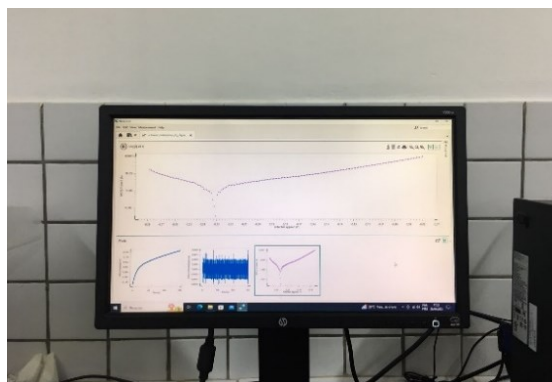


Figura 04. Resultado de uma PLP. (Autoria própria)

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente, os eletrodos de trabalho foram preparados para a polarização. O titânio e o aço inoxidável 304® tiveram suas superfícies lixadas para remover a película de óxido e, em seguida, todos os quatro passaram pelo processo de desengraxe com hidróxido de sódio a 10% (NaOH) durante 2 minutos, para remover qualquer contaminante ou gordura.

Os eletrodos foram lavados com água destilada e, em seguida, passaram pelo processo de decapagem com ácido clorídrico a 10% (HCl) também durante 2 minutos, para remover óxidos e quaisquer resquícios de corrosão que pudessem vir a atrapalhar os resultados. Essa etapa do procedimento foi realizada para todos os eletrodos a cada mudança de meio salino antes da polarização.

Logo após, cada eletrodo de trabalho foi montado na célula, um por vez, junto ao eletrodo de referência Ag/AgCl e o contra eletrodo Pt. Nessa etapa foi necessário um cuidado especial para que o eletrodo de trabalho estivesse em uma proximidade razoável dos outros dois para que não houvessem possíveis interferências no resultado.

Os eletrólitos avaliados foram soluções salinas aquosas com distintas concentrações de sais determinadas pelas densidades em graus Baumé: 1,22°Bé, 13,63°Bé, 21,10°Bé e 25,97°Bé.

Após a montagem, cada célula de teste foi levada para dentro de uma gaiola de Faraday para realização dos experimentos. Esse equipamento é necessário para que seja criada uma blindagem eletrostática, impossibilitando que influências elétricas externas possam interferir nos resultados da polarização [11].

Com isso, o potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT204, da MetrohmAutolab®, foi conectado aos eletrodos através de cabos conectores, e realizados experimentos no módulo de polarização linear potenciostática (PLP) através do software NOVA 2.1.5.

As análises de PLP ocorreram com uma velocidade de varredura de 1,0 mV/s na qual cobria um intervalo de 300mV abaixo e 300mV acima do potencial de circuito aberto (potencial de corrosão). Assim, foram obtidas as curvas de polarização conforme mostrado abaixo nas Figuras 05 a 12.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da aplicação da técnica de PLP nas células estudadas, foi possível obter curvas de polarização típicas, conforme mostradas nas Figuras 05 a 12, cujos dados das mesmas estão expostos na Tabela 01. As Figuras 05 a

08 comparam o comportamento dos eletrodos de grafite, prata, titânio e aço inoxidável AISI 304® em cada concentração de eletrólito.

A varredura se inicia com o eletrodo atuando como cátodo e depois como ânodo. É possível observar que os comportamentos das curvas foram obtidos conforme o esperado, com exceção da prata no eletrólito 01, como mostrado na Figura 05. Nessa situação, a curva levemente horizontal enquanto eletrodo atuando como ânodo indica o início da formação de filme de passivação, o que levou a um aumento brusco de corrente em uma curta variação de potencial aplicado.

Também percebe-se que o titânio aparece primeiro em todos os eletrólitos, por possuir menor potencial de corrosão, indicando ser um metal com caráter menos nobre. Por outro lado, visto que o grafite é um material inerte, ele aparece por último, com maior potencial de corrosão, indicando seu caráter mais nobre.

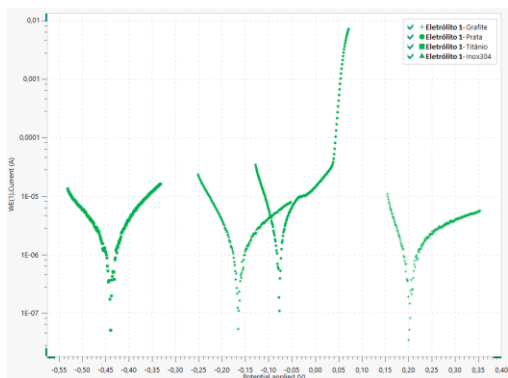


Figura 05. Comparação entre eletrodos de trabalho no eletrólito 1. (Autoria Própria)

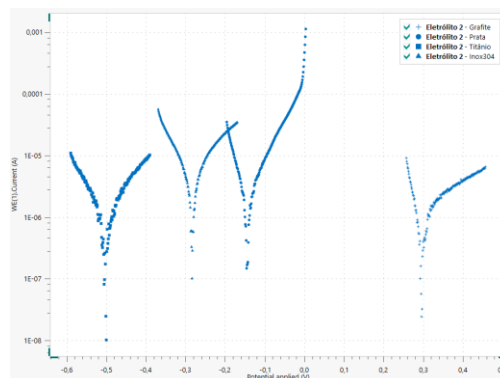


Figura 06. Comparação entre eletrodos de trabalho no eletrólito 2. (Autoria Própria)

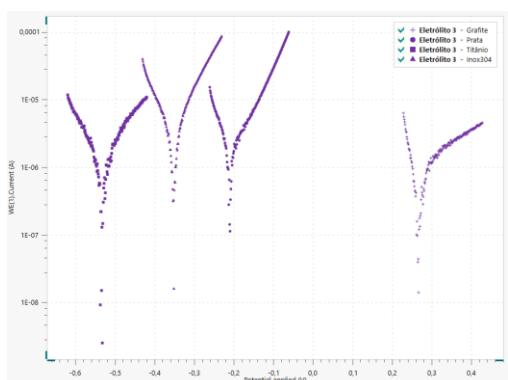


Figura 07. Comparação entre eletrodos de trabalho no eletrólito 3. (Autoria Própria)

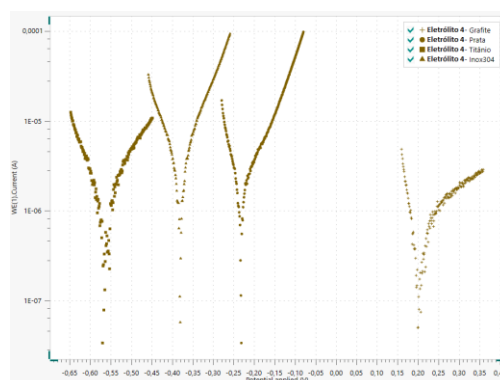


Figura 08. Comparação entre eletrodos de trabalho no eletrólito 4. (Autoria Própria)

As Figuras 09 a 12, por sua vez, comparam o comportamento de um mesmo eletrodo nas quatro densidades de eletrólito. Os eletrodos apresentaram curvas bastante semelhantes de um eletrólito para o outro, com variação quase apenas nos valores.

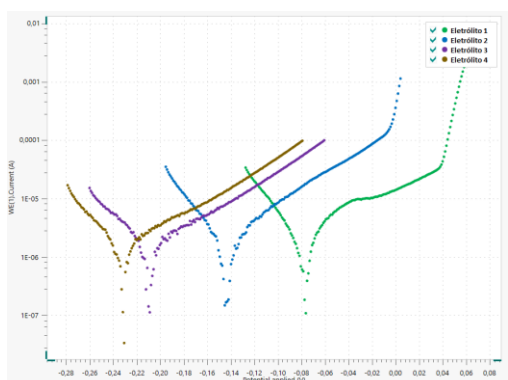


Figura 09. Comportamento da prata em cada eletrólito. (Autoria Própria)

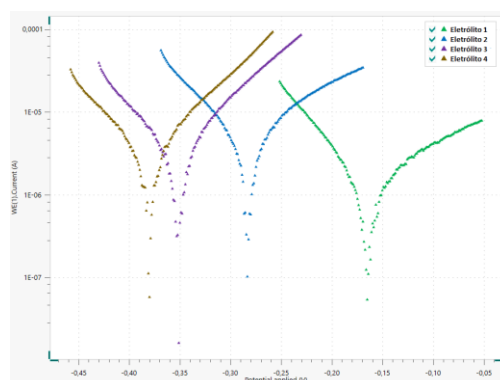


Figura 11. Comportamento do aço inoxidável AISI 304® em cada eletrólito. (Autoria Própria)

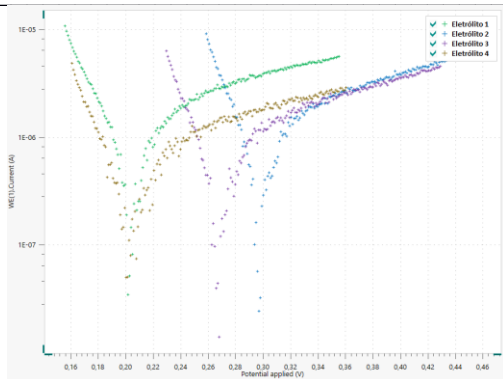


Figura 10. Comportamento do grafite em cada eletrólito. (Autoria Própria)

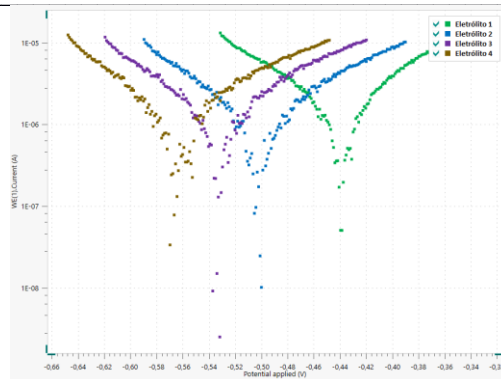


Figura 12. Comportamento do titânio em cada eletrólito. (Autoria Própria)

Os dados obtidos em todas as células de teste estão apresentados na Tabela 01. O potencial de corrosão observado ($E_{corr,Obs}$) é a medida da energia necessária para que ocorra a oxidação do metal ou a reação eletroquímica entre o metal e o meio corrosivo, expressa em unidades de voltagem (V). A densidade de corrente (j_{corr}) é a quantidade de corrente que passa pelo eletrodo por área exposta. Já a corrente de corrosão total que passa pelo eletrodo é dada pelo i_{corr} em unidade de amperagem (A). A taxa de corrosão (CR) representa o quanto, em milímetros, o eletrodo corrói em um ano dentro do eletrólito determinado. E, por último, a resistência a polarização (RP) é a capacidade do material de resistir à polarização eletroquímica, ou seja, à variação do potencial elétrico em sua superfície devido à passagem de uma corrente elétrica, o que gera a corrosão.

Tabela 01. Dados das curvas de polarização dos eletrodos de trabalho. (Autoria própria)

ELETROLITO 01	$E_{corr,Obs}$ (V)	j_{corr} (A/m ²)	i_{corr} (A)	CR (mm/ano)	RP (Ω)
Prata	-0,075756	1,14E-06	1,14E-06	0,013218	4424,8
Titânio	-0,43877	1,15E-07	1,15E-07	0,001338	12329
Inox	-0,16429	4,83E-07	4,83E-07	0,0056079	12204
Grafite	0,20322	5,75E-08	5,75E-08	0,00066783	17253
ELETROLITO 02	$E_{corr,Obs}$ (V)	j_{corr} (A/m ²)	i_{corr} (A)	CR (mm/ano)	RP (Ω)
Prata	-0,14337	8,16E-07	8,16E-07	0,0094858	5994,1
Titânio	-0,50458	1,55E-07	1,55E-07	0,0017981	17327
Inox	-0,28163	2,14E-06	2,14E-06	0,024813	4109,7
Grafite	0,29589	4,09E-08	4,09E-08	0,00047524	20349
ELETROLITO 03	$E_{corr,Obs}$ (V)	j_{corr} (A/m ²)	i_{corr} (A)	CR (mm/ano)	RP (Ω)
Prata	-0,20921	2,00E-07	2,00E-07	0,0023268	8051,5
Titânio	-0,53164	3,07E-07	3,07E-07	0,0035687	11705
Inox	-0,35076	8,50E-07	8,50E-07	0,0098731	5099,3
Grafite	0,26836	1,24E-07	1,24E-07	0,0014408	24358
ELETROLITO 04	$E_{corr,Obs}$ (V)	j_{corr} (A/m ²)	i_{corr} (A)	CR (mm/ano)	RP (Ω)
Prata	-0,2305	3,53E-07	3,53E-07	0,0041001	3819,8
Titânio	-0,56392	4,74E-07	4,74E-07	0,0055084	5368,9
Inox	-0,37962	2,00E-07	2,00E-07	0,0023262	6446,4
Grafite	0,20103	5,45E-08	5,45E-08	0,00063346	37535

Espera-se que com o aumento da densidade salina do eletrólito, o potencial de corrosão também aumente gradativamente o que, de fato, ocorreu com os metais. No entanto, o grafite, que é um não metal, não apresentou o mesmo comportamento. Houve um aumento e depois uma diminuição do potencial de corrosão. Essa mudança pode ter ocorrido em detrimento de vários fatores, como a própria estrutura cristalina do material, suas interações intermoleculares e intramoleculares, entre outros.

Os dados apresentados na Tabela 01 demonstram que os metais Ag, Ti e aço inoxidável AISI 304® exibem potenciais de corrosão mais positivos, demonstrando caráter mais nobre, em eletrólitos menos densos, ou seja, em soluções menos concentradas de sais, como é esperado, visto que o aumento de íons na solução tende a aumentar a corrosão.

A análise comparativa entre as curvas PLP demonstra, de um modo geral, que a prata exibe o caráter mais nobre entre os metais. Em relação ao grafite, observou-se uma maior estabilidade do potencial com a densidade do eletrólito e caráter de nobreza superior ao dos metais, como era esperado por tratar-se de um eletrodo considerado inerte, cujas ligações são covalentes.

Os dados de resistência à polarização (RP) obtidos para os metais são bastante coerentes com os dados dos potenciais de corrosão. No caso do grafite observa-se valores de mesma ordem de grandeza, embora com uma tendência de aumento, conforme o aumento da densidade de eletrólito.

A análise geral dos dados das Figuras 05 a 08 demonstra que, comparativamente, entre os metais, a prata apresentou a menor variação de resistência à polarização com a densidade do eletrólito. O titânio por sua vez apresentou a maior variação sendo o menos estável. Isso pode ser explicado a partir dos diversos estados de oxidação que o titânio apresenta como metal de transição, provocando a instabilidade observada.

A partir da análise geral destes dados pode-se inferir que os pares galvânicos que exibirão os maiores potenciais de célula serão grafite na maior densidade de eletrólito e prata na menor densidade, seguidos de prata na menor densidade e titânio na maior.

6. CONCLUSÕES

Os dados obtidos demonstram a possibilidade de formação de diversas células galvânicas por acoplamento, inclusive células de concentração.

Verificou-se que os metais, de um modo geral, exibiram potenciais distintos variando-se a densidade/concentração de sal no eletrólito. Adicionalmente, esses potenciais tendem a tornarem-se menos nobres com o aumento da concentração, como era esperado.

Dentre os metais, a prata mostrou-se bastante estável, pois apresentou a menor variação de resistência à polarização, sendo considerado como um material bastante apropriado para compor células com eletrólito salino neste estudo. Neste aspecto, o grafite também exibiu boas características de estabilidade.

Este estudo inicial foi considerado bastante promissor, pois cumpriu com o objetivo inicial, permitindo selecionar as condições mais favoráveis para a construção de células galvânicas que serão estudadas e desenvolvidas posteriormente em pesquisas futuras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., 1996. 345 p.

[2] ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.

[3] WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013. 176p.

[4] De Rooij, Dr M.R. "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications." *Anti - Corrosion Methods and Materials* 50.5 (2003): 388. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/acmm.2003.12850eae.001>. Acesso em 13 de abril de 2023.

[5] JOHN O'MARA BOCKRIS; AMULYA K N REDDY; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern Electrochemistry. Vol. 1: Ionics**. 2nd edition. New York: Kluwer Academic, 1998. 770p.

[6] JOHN O'M. BOCKRIS; SHAHAD U.M. KHAN. **Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach**. New York: Springer Science & Business Media, 2013.

[7] LEYBOLD®. **Determining the density of liquids using the pycnometer in accordance with Gay-Lussac**. [s.l: s.n.].

[8] AUTOLAB, Metrohm. **Instruments For Electrochemical Research**. Disponível em: <https://www.metrohm.com/content/dam/metrohm/shared/documents/brochures/8000/80005314EN.pdf>. Acesso em 26 de abril de 2023.

[9] AUTOLAB, Metrohm. **Nova 2.1.5 User Manual**. Holanda: Metrohm, Jan/2021, 1228 P.

[10] De Oliveira Rolim, D. M. **Aplicação Da Técnica Polarização Potenciodinâmica Linear Em Análises De Corrosão De Revestimentos De Cromo Duro Em Meio Aquoso Contendo Cloreto**. Mossoró: Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2021.

[11] MÁXIMO, A.; ALVARENGA, B. **Física: volume único**/Antônio Máximo, Beatriz Alvarenga - São Paulo: Scipione, 1997.