

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA NO ESTUDO DE CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS Co – W EM MEIOS CORROSIVOS DIVERSOS

Matheus Cardoso de Miranda¹, Luiz Ferreira da Silva Filho², Gecilio Pereira da Silva³

Resumo: Entre as diversas técnicas eletroquímicas para a avaliação e estudo da corrosão em ligas metálicas, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma das que mais se destacam por sua eficiência. Não sendo somente utilizada para casos de corrosão, a EIE se destaca, principalmente, por ser uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Dessa forma, ao realizar um ensaio de corrosão com a liga metálica Co-W, a fim de monitorar seu comportamento, o presente trabalho propõe realçar as vantagens dessa técnica e torná-la mais conhecida para os mais diversos setores.

Palavras-chaves: Corrosão. Ligas metálicas. Espectroscopia. Liga Co-W.

1. INTRODUÇÃO

Os metais são muito utilizados como matéria prima em processos industriais e, apesar de passar por alguns processos de aperfeiçoamento para uso, muitas vezes não atende os requisitos necessários para aplicação a que se destina. No intuito de suprir esta necessidade surgem as ligas metálicas, que são materiais com características e propriedades oriundas dos elementos constituintes destas. Podem apresentar propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, dentre outras, específica para determinada aplicação graças à união dos elementos, e com isso suprir as necessidades requeridas.

Muitas vezes as ligas metálicas precisam de proteção para os diversos meios onde são aplicadas. Dentre os principais problemas nos metais e ligas tem-se a corrosão, a qual pode ser analisada por diversas técnicas. Entre as várias ligas conhecidas, o sistema cobalto – tungstênio vem sendo citado por vários autores, entre os quais se destacam Calderón et al [7] e Porto [5], como um dos mais promissores a serem aplicados como revestimentos protetores especialmente para os aços. Por isso, este estudo dará ênfase à avaliação da resistência a corrosão de ligas Co-W em diversos meios corrosivos por meio da aplicação da técnica de impedância eletroquímica, pois a mesma pode fornecer uma visão completa e detalhada dos processos corrosivos que podem ocorrer sob diferentes condições. Esta técnica determina as características elétricas da interface eletrodo/solução [1] permitindo uma análise, através de uma perturbação de potencial ou de corrente [2], do sistema de corrosão do material, ou seja, é possível investigar diversos fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio a partir da comparação entre a perturbação inicial com a resposta do eletrodo [3].

Desta forma, a partir da espectroscopia de impedância eletroquímica, hodiernamente uma área pouco explorada, é possível montar um gráfico que relaciona a impedância real (termos resistivos) com a impedância imaginária (termos capacitivos ou indutivos) além de simular um circuito equivalente com semelhanças comportamentais com a liga metálica.

Este estudo tem como finalidade se aprofundar acerca de conceitos relativos à técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e suas aplicações em estudos de casos de corrosão de ligas metálicas, mirando numa maior eficiência na utilização destes materiais.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Corrosão eletroquímica

Conforme ensina Gentil *apud* Porto [5], a corrosão, que é um fenômeno que consiste na deterioração de determinadas matérias, pode ser classificada como sendo de dois tipos: a corrosão química e a corrosão eletroquímica. Sabendo que a corrosão metálica é um processo de oxidação do metal, ou seja, o mesmo perde elétrons para outros elementos presentes no meio, é possível classificar como corrosão química quando esta transferência de elétrons do metal para a espécie oxidante é de forma direta, ou seja, sem condução elétrica. Isto porque as espécies redutoras e oxidantes estão no mesmo ambiente. Já a corrosão eletroquímica é caracterizada pela passagem de corrente elétrica entre os elementos que sofrem redução-oxidação quando estes se encontram a uma determinada distância um do outro, seja em metros ou em angstroms. Partindo desse conhecimento, é possível classificar a região onde ocorre o processo de oxidação como sendo ânodo e a região onde ocorre o processo de redução como sendo o cátodo. É importante não esquecer que, de acordo com a literatura, o processo de corrosão do tipo eletroquímico é o mais acentuado, bem como que a maioria dos processos de corrosão dos metais são oriundos de reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal.

Dessa maneira, para que as reações eletroquímicas ocorram, são necessários quatro componentes principais: ânodo, cátodo, eletrólito e o circuito eletrônico. As reações eletroquímicas provenientes das correntes elétricas, que por sua vez, dependem da diferença de potencial (DDP) entre o eletrodo e o eletrólito, ocorrem numa interface conhecida usualmente como dupla camada elétrica como mostra a Figura 1.

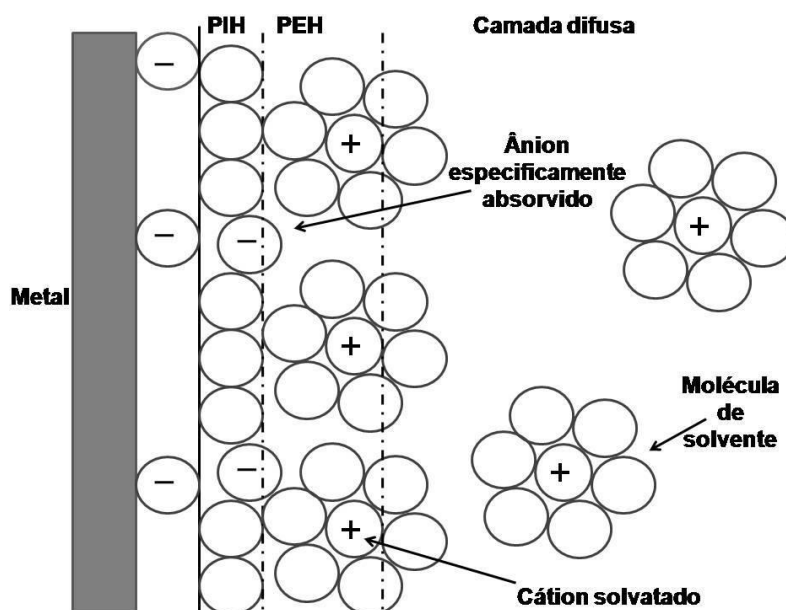


Figura 1. Modelo proposto de dupla camada elétrica (Fonte: PORTO, 2016, p. 21).

Conforme Bard e Faulkner *apud* Porto [5] a dupla camada elétrica é basicamente constituída pelo Plano Interno de Helmholtz (PIH), que é formada pelas moléculas de solvente e pelos ânions absorvidos, e pelo Plano Externo de Helmholtz (PEH), que é formada pelos cátions solvatados, e também pela camada difusa que se caracteriza por ser uma região que se encontra entre o PIH e a solução.

Sabendo disso, para avaliação do fenômeno de corrosão provocado pelas reações eletroquímicas nas ligas metálicas, existem várias técnicas eletroquímicas que podem ser utilizadas, e uma dessas é a espectroscopia de impedância eletroquímica que será abordada no decorrer do projeto.

2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Segundo Oliveira [6], a espectroscopia de impedância eletroquímica, também conhecida como Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), é uma técnica que se baseia na aplicação de pequenas perturbações, ou seja, é aplicada no sistema um potencial de corrente alternada que normalmente varia por

volta de 5 mV à 20 mV num intervalo de frequência de aproximadamente 10mHz à 100kHz, medindo assim, a sua corrente de resposta como uma função da frequência. No entanto, a interpretação dos resultados apenas através dessa aplicação de perturbações pode ser uma tarefa um pouco difícil, por isso, um circuito equivalente que muda de acordo com as condições da liga, deve ser gerado visando amenizar esse problema. É importante lembrar também que nos ensaios de impedância, algumas ligas metálicas tendem a formar um tipo de “campo protetor”, proveniente da oxidação do metal, entre as cargas elétricas e o meio corrosivo. Dessa forma, o campo de interação entre o metal e o revestimento apresenta comportamento resistivo de um capacitor, sendo representada por “C” e apresentando uma resistência elétrica elevada, R [5]. Dessa forma, a impedância (Z) corresponde a:

$$Z(\omega) = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} \quad (1)$$

Onde E_0 representa a amplitude do sinal, ω (2 πf) representa a frequência angular do sistema, o t representa o tempo, I_0 corresponde à resposta do sistema e o ângulo de fase é representado pela letra grega ϕ . Dito isto, a partir da relação de Euler (2):

$$e^{j\phi} = \cos\phi + j\sin\phi \quad (2)$$

É possível obter,

$$Z(\omega) = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t + \phi}} \quad (3)$$

Dessa forma, é possível expressar a impedância (Z) através de um número complexo, logo temos:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (4)$$

A partir do inverso multiplicativo dos números complexos, onde j é um número complexo, obtemos que $Z'(\omega)$, que corresponde à $R/(1 + \omega^2 C^2 R^2)$, representa a parte conhecida como impedância real, enquanto o $Z''(\omega)$, que corresponde $\omega C R^2/(1 + \omega^2 C^2 R^2)$, representa a parte conhecida como impedância imaginária [5].

Segundo Wolynec [4] a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica se caracteriza por ser bastante viável pois apresenta algumas vantagens que outras técnicas eletroquímicas não possuem, tais como a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade. A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida. Apesar de ser uma técnica muito vantajosa, a EIE apresenta uma desvantagem, só é capaz de determinar a resistência de polarização, enquanto os declives de Tafel teriam que ser encontrados através da realização de outro método eletroquímico.

2.3. Mecanismo de funcionamento potenciostato/galvanostato

Segundo Wolynec [4], o processo de espectroscopia de impedância eletroquímica é realizado através de aparelhos eletrônicos que são chamados de potenciostato/galvanostato. O princípio básico de funcionamento é mostrado na figura 2 e explicado logo abaixo.

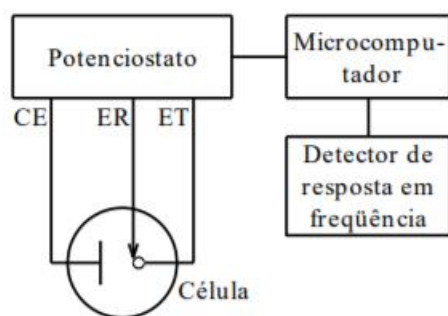


Figura 2. Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos. (Fonte: WOLYNEC, 2003, p. 114)

A partir da figura 2, temos que após a devida verificação do potencial de corrosão, visando o equilíbrio entre os elementos ao permitir o registo da diferença de voltagem entre eles, uma corrente alternada com uma determinada frequência é aplicada ao eletrodo de trabalho (ET) pelo potenciostato, corrente esta que é programada a partir do microcomputador. Após isso a resposta dada pelo eletrodo vai ser recebida pelo detector de resposta em frequência e será mandada até o microcomputador para que haja o devido processamento. Onde CE representa o contra eletrodo e ER representa o eletrodo de referência.

É importante lembrar ainda que a aplicação da corrente alternada para consequente análise da espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser feita tanto pelo modo potenciostático quanto pelo galvanostático. A diferença entre eles é que no primeiro o microcomputador manda um potencial alternado pra célula eletroquímica e o eletrodo de trabalho responde com corrente alternada, enquanto no segundo o microcomputador manda corrente pra célula eletroquímica e ela responde com potencial alternado.

2.4. Resistências do sistema

A camada de passivação, que é caracterizada por ser uma espécie de barreira protetora entre o metal e o meio no qual este se encontra inserido e que tem como objetivo proteger o metal contra o fenômeno de corrosão além de ser originada, principalmente, por meio da oxidação do metal devido à perda de reatividade química de certas ligas e metais sob condições ambientais específicas [5] é apenas um dos tipos de resistências que podem ser contempladas no sistema redox. Dessa forma, quando abordamos o tema “impedância total”, que nada mais é que todos os fatores que apresentam resistência contra a passagem de corrente elétrica, é preciso citar a resistência (capacitiva) da dupla camada que pode apresentar comportamento semelhante a um condensador, a resistência de polarização (R_p) e a resistência do eletrólito (R_s) como mostra a figura 3:

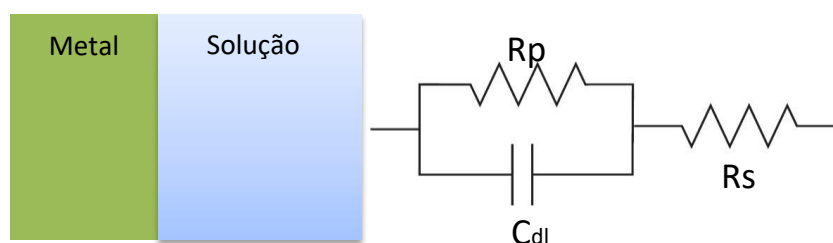


Figura 3. Exemplo da interação metal solução equiparado a um circuito equivalente (OLIVEIRA, 2012, p. 19)

2.5. Gráfico Nyquist/Bode

Embora haja diversas representações gráficas usadas para expressar os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, como por exemplo a representação linear e a representação monologarítmica, aquelas que notavelmente são mais utilizadas são a de Nyquist e a de Bode. O diagrama de Nyquist, também conhecido como representação gráfica de *Argand* ou *Cole-Cole* é aquele

que relaciona a impedância real com a impedância imaginária e consiste em uma série de pontos, onde cada um representa uma grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência em particular, haja vista que, nesse diagrama se trabalha com vários intervalos de frequências [3] Nesse diagrama o eixo das abscissas indica a parte real, que é representada pelos termos resistivos, enquanto o eixo das ordenadas indica a parte imaginária, que é representada pelos termos capacitivos e indutivos. Na figura 4 abaixo, têm-se a representação de um típico diagrama de Nyquist e de seu circuito equivalente:

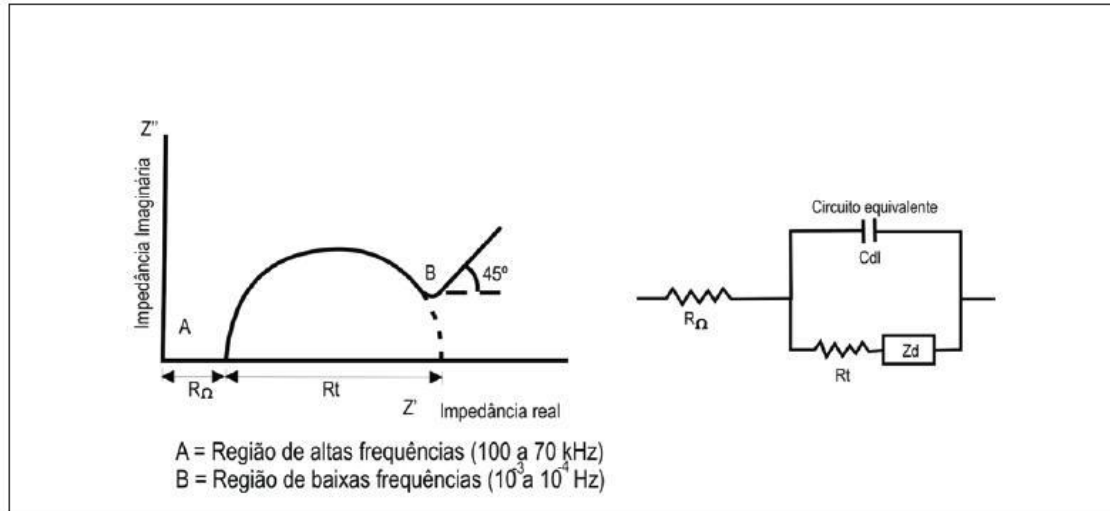


Figura 4. Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional (FREIRE, 2005, p. 71)

A partir da figura 4, têm-se que R_t é a resistência de polarização e depende do diâmetro da circunferência, ou seja, quanto maior for o diâmetro, maior será a resistência e conseqüentemente menor será a taxa de corrosão [3]. É importante lembrar ainda que, através da equação 5 abaixo, é possível encontrar C_{dl} do sistema.

$$\omega_{max} = 1/C_{dl}R_p \quad (5)$$

Já o diagrama de Bode é aquele em que o eixo das ordenadas é representado por duas grandezas, o logaritmo da impedância ($\log |Z|$) que é dado em ohms e o ângulo de fase (ϕ) que é dado em graus. Já no eixo das abscissas encontra-se o logaritmo da frequência ($\log f$) (frequência ou velocidade angular: $\omega = 2\pi \cdot f$) que é dado em Hertz. Logo, em posse desse conhecimento, é possível determinar pelo diagrama de Bode as variáveis R_Ω e R_p , assim como uma possível determinação da capacitância da dupla camada (C_{dl}), como mostra a figura 5 [3].

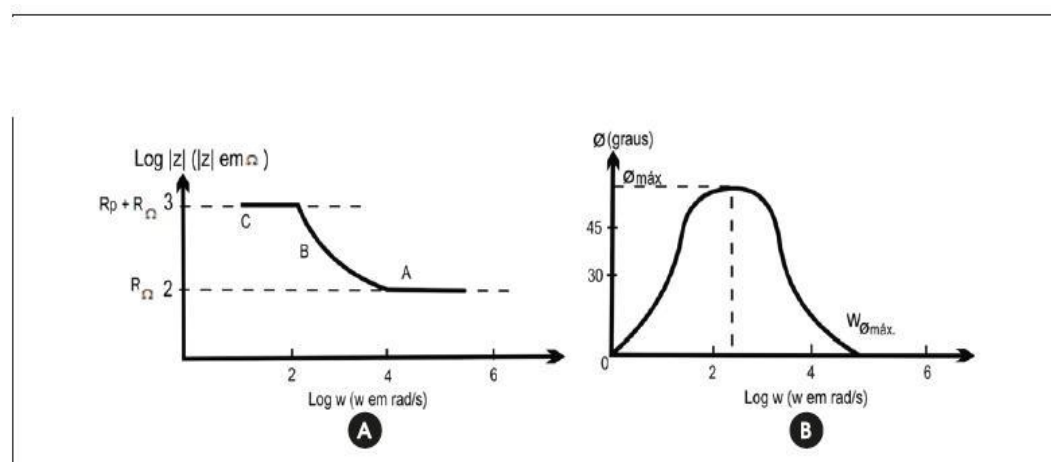


Figura 5 – Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular (FREIRE, 2005, p. 74).

3. METODOLOGIA

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados no Laboratório de Química Aplicada à Engenharia da Universidade Federal Rural do Semiárido em dois meios diferentes: meio ácido HCl 0,1M, meio básico NaOH 0,1M, onde se utilizou uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: prata cloreto de prata (Ag/AgCl), a platina e a liga Co-W representando respectivamente o eletrodo de referência, o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho. Os experimentos de impedância foram conduzidos em potencial de circuito aberto, em que o intervalo de frequência variava de 10kHz à 0,004 Hz e com uma amplitude de exatamente 0,01V. As análises para avaliar o comportamento da liga metálica Co-W foram feitas através de um potenciostato/galvanostato de marca Autolab PG STATE 30. Para coleta e interpretação dos dados obtidos foi utilizado um computador com software NOVA 1.11, para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A partir da EIE foi possível obter os valores da resistência de polarização, a resistência do eletrólito.



Figura 6. Potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30 (Fonte: Autoria Própria, 2018)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de investigar a resistência à corrosão em meio de NaOH 0,1 mol/L e HCl 0,1 mol/L, a liga metálica Co-W foi submetida a ensaios de impedância eletroquímica a partir das menores densidades de corrente de corrosão, que foram obtidas através das curvas de polarização. As Figuras 7, 8, 11 e 12 apresentam os diagramas de Nyquist e de Bode, respectivamente, que se complementam entre si, haja vista que o diagrama de Bode permite em muitos casos uma análise mais clara de parâmetros referentes ao número de processos de transferência de carga e da estabilidade da superfície analisada que o diagrama de Nyquist, e seus respectivos circuitos equivalentes, representados nas figuras 9 e 10.

Os Diagramas de Nyquist demonstram que tanto no meio básico (NaOH) quanto no meio ácido (HCl) há a tendência a formação de dois arcos capacitivos, onde o primeiro refere-se ao processo de transferência de carga na dupla camada elétrica, pois geralmente o mesmo está relacionado com a corrosão da liga metálica e o segundo, que é formado após se atingir o potencial de corrosão, corresponde a formação do filme protetor resistente à corrosão, que em ambos os casos não se completaram nas regiões de frequências avaliadas.

Os Diagramas de Bode, em concordância com os de Nyquist também demonstram a ocorrência de dois processos de transferência de carga, contudo, é nítida a baixa estabilidade do segundo arco capacitivo, dessa forma neste trabalho foi admitido que houve a corrosão das ligas em ambos os meios e formação de filmes (produtos de corrosão) não protetores. Embora que, o obtido em meio básico (NaOH 0,1 mol/L) possui uma maior estabilidade do que aquele apresentado em meio ácido (HCl 0,1mol/L).

Por fim, a partir da análise dos diagramas e dos respectivos circuitos elétricos, pode-se afirmar através dos valores de resistência de polarização (R_p), obtidos através do diâmetro das circunferências dos arcos capacitivos, que a liga metálica Co-W apresenta uma maior resistência à corrosão em meio básico NaOH 0,1 mol/L, onde o valor de R_p foi 26,2 ohms, do que no meio ácido, onde R_p foi 18,4 ohms. O que era de se esperar, pois segundo a literatura [7] a polarização anódica do cobalto gera um filme de CoO na região de dissolução ativa mediante uma lenta transformação do CoO num filme passivo de Co₃O₄.

5.1. Diagrama de Nyquist

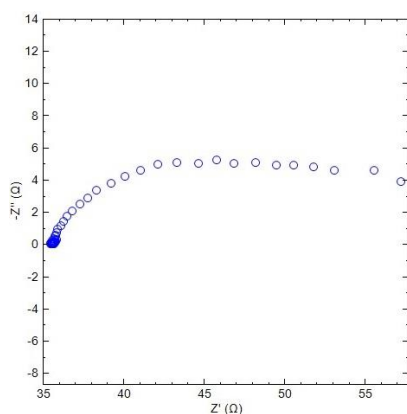


Figura 7. Diagrama de Nyquist em meio ácido (HCl) (Fonte: Autoria Própria)

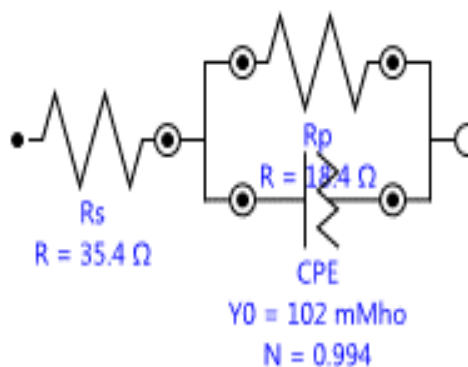


Figura 9. Circuito equivalente do ensaio da liga de Co-W em meio ácido (HCl, 0,1M). $R_p=18,351$ (Fonte: Autoria Própria)

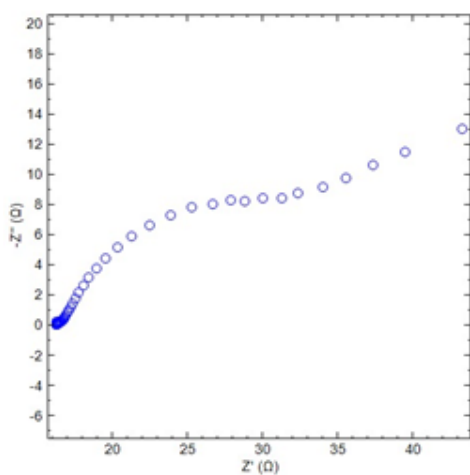


Figura 8. Diagrama de Nyquist em meio básico (NaOH) (Fonte: Autoria Própria)

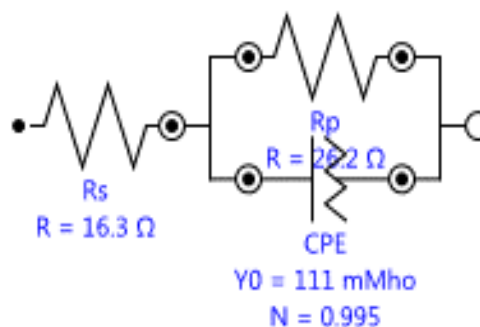


Figura 10. Circuito equivalente do ensaio da liga de Co-W em meio básico (NaOH, 0,1M) $R_p=26,179$ (Fonte: Autoria Própria)

5.2. Diagrama de Bode

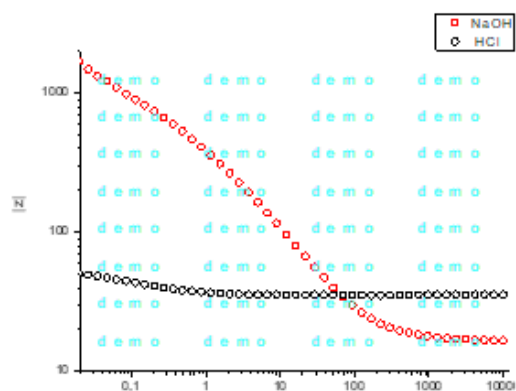


Figura 11. Gráfico de Bode $|Z| \times \log f$ (fonte: Autoria própria)

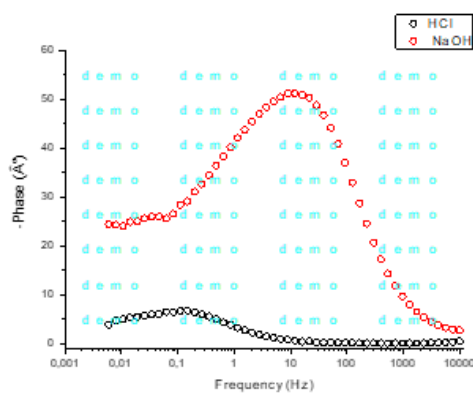


Figura 12. Gráfico de Bode $\Phi \times \log f$ (fonte: autoria própria)

5. CONCLUSÃO

A partir da análise dos dados foi possível verificar que a resistência da liga contra corrosão no meio básico é maior que no meio ácido a partir da aplicação de sinais muito pequenos, tanto de frequência como de amplitude no sistema, que não perturbam as propriedades do eletrodo e evitam a destruição de sua superfície. O estudo do processo de corrosão em meios de baixa condutividade foi eficaz, sendo um dos pontos mais positivos dessa técnica e, a resistência de polarização e a resistência do eletrólito foram determinadas através dos diagramas de Bode e Nyquist e por seus circuitos equivalentes. Ou seja, apesar de ser uma técnica pouco explorada, as vantagens relacionadas à espectroscopia de impedância eletroquímica quando a mesma é aplicada ao estudo de casos de corrosão foram comprovadas através desse estudo.

6. REFERÊNCIAS

- [1] CARVALHO, L. A. de; ANDRADE, A. R. de; BUENO, P. R. **Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis.** Química Nova, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 796-804, jul./ago. 2006. Disponível em: < http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol29No4_796_28-RV05188.pdf >. Acesso em: 10 jun. 2018.
- [2] DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. **Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores.** Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 970-979, nov./dez. 2004. Disponível em: < http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol27No6_970_22-DV03229.pdf >. Acesso em: 10 jun. 2018.
- [3] RIBEIRO, D.V.; SOUZA, C.A.C.; ABRANTES, J.C.C. **Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado.** Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, São Paulo, v.8, n.4, p. 539-546, jul./ago. 2015. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1983-41952015000400529&script=sci_arttext&tlng=pt >. Acesso em: 12 jun. 2018.
- [4] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: EDUSP, 2003.
- [5] PORTO, M. B. **Otimização do processo de eletrodeposição e caracterização físico-química das ligas metálicas de Fe-W, Ni-W e Co-W.** 2016. 89 p. dissertação (mestrado em engenharia química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2016.
- [6] OLIVEIRA, A. R. B. de. **Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga Al90Si10.** 2012. 54 p. dissertação (mestrado em química) – Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal, 2012.
- [7] CALDERÓN, J. A; et al. **Caracterização da oxidação do cobalto em meio levemente alcalino mediante espectroscopia raman.** 6º COTEC/22º CONBRASCORR. Salvador - BA, 2002.
- [8] FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras do concreto.** 2005. 192 p. dissertação (mestrado em engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Área de Concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2005.