



**Projeto de iniciação didática**

# **REPRODUÇÃO DA EXPERIÊNCIA DA GOTA SALINA**

**Relatório final**

**Bolsista: EVELIN BARBOSA**

*e-mail: barbosa\_evelin@hotmail.com*

**Orientadora: Prof. Maristhela Passoni de Araújo Marin**

**Departamento de Engenharia Química - FEI**

*e-mail: marimari@fei.edu.br*

**Colaborador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco**

**Departamento de Engenharia Mecânica - FEI**

*e-mail: rodrmagn@fei.edu.br*

**Março/2004**

## RESUMO

O presente trabalho procura estudar a natureza eletroquímica da corrosão de ferro em meio aquoso, reproduzindo a experiência da gota salina de Evans, realizada em 1926, uma experiência clássica que ilustra de forma clara as reações eletroquímicas num processo corrosivo. Este estudo foi realizado através da caracterização da forma e superfície aparente das regiões anódica e catódica numa superfície finamente polida de aço baixo-carbono, após adicionar uma gota de mistura entre as soluções 3,5% em massa de NaCl, 3,5% em massa de NaCl aerada, 3,5% em massa de KCl, 1N em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5M em CuSO<sub>4</sub> e o indicador de corrosão ferroxil (mistura de fenolftaleína e ferricianeto de potássio). Através dos experimentos, observou-se que as regiões catódica e anódica se caracterizam em tempos bem definidos para misturas com as soluções de NaCl, NaCl aerada, KCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e que as reações eletroquímicas que ocorrem são facilmente identificadas, o que implica na existência de reprodutibilidade para o experimento com estas soluções. Já para a solução de CuSO<sub>4</sub>, verifica-se que ocorre deposição de cobre, não havendo utilidade, portanto, a presença do indicador ferroxil.

## I. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi caracterizar a forma e superfície aparente das regiões anódica e catódica numa superfície finamente polida de aço baixo-carbono, após adicionar uma gota de misturas entre soluções 3,5% em massa de NaCl, 3,5% em massa de NaCl aerada, 3,5% em massa de KCl, 1N em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5M em CuSO<sub>4</sub> e o indicador de corrosão ferroxil (mistura de fenolftaleína e ferricianeto de potássio). Pretendeu-se ainda, com este projeto, descrever a implementação de nova experiência nas aulas de Química Tecnológica II (QC 622), em que o enfoque é o processo corrosivo de diferentes materiais metálicos em diversos meios corrosivos e a proteção contra corrosão das superfícies metálicas.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem respectivamente em ceder ou receber elétrons, pode-se afirmar que os processos de corrosão são reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. [GENTIL, 1996]

Essa transferência de elétrons pode ocorrer através de um mecanismo químico, chamado corrosão química, ou através de um mecanismo eletroquímico, chamado corrosão eletroquímica. No primeiro caso, a transferência de elétrons se faz diretamente entre as duas espécies químicas envolvidas. O doador e o receptor de elétrons situam-se no mesmo ponto da superfície do metal. São exemplos [GEMELLI,2001]:

- Corrosão por um gás na ausência de camada protetora;
- Corrosão em soluções não-aquosas (alguns solventes orgânicos);
- Corrosão de materiais não-metálicos.

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são transferidos indiretamente, ou seja, são conduzidos através da superfície do sólido (metal ou filme) até um ponto onde são recebidos pelo elemento do meio (oxidante). Nesse caso, o doador e o receptor encontram-se em lugares diferentes. Esse processo faz com que haja a geração de corrente elétrica na interface sólido/meio corrosivo. A região onde ocorre oxidação é chamada de ânodo e aquela em que os elétrons são consumidos denomina-se cátodo. A maioria das reações de corrosão abaixo listadas ocorre por um processo eletroquímico [GEMELLI,2001]:

- Corrosão por soluções aquosas;
- Corrosão por um gás em presença de uma camada de corrosão (filme);
- Corrosão atmosférica;
- Corrosão no solo.

Um conceito importante quando se trata de processos de corrosão é o de potencial de eletrodo, que mostra a tendência de uma reação se passar no eletrodo, isto é, dá a medida da facilidade com que os átomos do eletrodo metálico perdem elétrons ou da facilidade com que os íons recebem elétrons. Evidentemente, a medida de um potencial não pode ser realizada sem um valor de referência ou de um potencial padrão. Pode-se medir o potencial de um eletrodo ligando-o a um voltímetro e tomando um segundo eletrodo como referência. Devido à diferença de potenciais desses eletrodos, haverá um fluxo de elétrons do eletrodo de maior potencial para o outro. Assim, valores relativos de potenciais podem ser determinados experimentalmente usando-se o eletrodo

padrão, ou normal de hidrogênio, que foi escolhido como referência e, arbitrariamente, fixado como tendo potencial zero. [GENTIL, 1996]

O potencial de eletrodo padrão de um elemento é, então, a diferença de potencial expressa em Volt entre o elemento e uma solução 1M de seus íons em relação ao eletrodo normal de hidrogênio. A tabela II mostra alguns dos potenciais de eletrodos padrão.

Tabela I: Trecho da Potenciais de Eletrodos Padrão [GENTIL, 1996, p.19]

Potencial de Oxidação $E^0(V)$	Reação do Eletrodo	Potencial de Redução $E^0(V)$
<i>Solução Aquosa Ácida</i>		
+2,925	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,925
+2,870	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2,870
+2,714	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,714
+2,370	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,370
+1,660	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,660
+1,630	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,630
+1,180	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,180
+0,740	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,740
+0,440	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,440
+0,410	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,410
+0,403	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403
+0,277	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277
+0,250	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,250
+0,126	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
0,000	$2 H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,000
-0,337	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,337
-0,521	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	+0,521
-0,799	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,799
-1,980	$Ag_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ag$	+1,980

Na prática não é sempre possível ter-se as concentrações iônicas das espécies presentes iguais a 1M ou atividade unitária. Assim sendo, tem-se valores de potenciais diferentes dos apresentados na tabela de potenciais padrão. Para determinação desses novos potenciais, emprega-se a equação desenvolvida por Nernst:

$$E = E^0 - \frac{R T}{n F} \ln \frac{a_{\text{Est. red}}}{a_{\text{Est. oxid}}} \quad \text{ou} \quad E = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{a_{\text{Est. oxid}}}{a_{\text{Est. red}}}$$

Sendo:

- E: potencial observado;
- $E^0$ : potencial padrão;
- R: constante dos gases perfeitos;
- T: temperatura, em graus Kelvin;
- n: número de elétrons envolvidos;
- F: constante de Faraday;
- $a_{\text{Est. Red.}}$  : atividade do estado reduzido do eletrodo
- $a_{\text{Est. Oxid.}}$ : atividade do estado oxidado do eletrodo

Para fins práticos, usam-se os valores

- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $T = 298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$  é a temperatura mais utilizada para medidas eletroquímicas)
- $F = 96500 \text{ coulombs}$

e transforma-se o logaritmo neperiano em logaritmo decimal, introduzindo-se o fator 2,303. Assim, escreve-se a equação de Nernst da seguinte forma:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{\text{Est. red}}}{a_{\text{Est. oxid}}} \quad \text{ou} \quad E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{\text{Est. oxid}}}{a_{\text{Est. red}}}$$

Sabe-se que a quantidade máxima de energia que se pode obter de uma reação química, sob forma de energia elétrica, é igual à variação da energia livre da reação. Termodinamicamente se prova que o potencial de oxidação (E) de um eletrodo, funcionando reversivelmente, está relacionado com a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) do sistema da seguinte forma:

$$E^0 < 0 \rightarrow \Delta G^0 > 0 : \text{reação não-espontânea}$$



$E^0 > 0 \rightarrow \Delta G^0 < 0$  : reação espontânea

Deve-se levar em consideração, porém, que um valor negativo de  $\Delta G$  mede somente a espontaneidade de uma reação e não a velocidade dessa reação. Assim, um valor de  $\Delta G$  muito negativo pode ou não ser acompanhado de uma velocidade elevada de reação, podendo esta ser rápida ou lenta dependendo de vários fatores. Entretanto, pode-se, com certeza, afirmar que a reação não se passa nas condições estipuladas se o valor de  $\Delta G$  for positivo.

A corrosão eletroquímica pode ocorrer sempre que existir heterogeneidade no sistema “material metálico-meio corrosivo”, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas [**GENTIL,1996**].

A aeração diferencial, um dos casos mais comuns de heterogeneidade existente, origina-se onde, devido à geometria do sistema ou outros fatores, mais oxigênio difunde para algumas partes em relação às outras. Sob estas circunstâncias, a concentração do oxigênio será maior em uma parte do sistema do que na outra, e pode levar à corrosão localizada. Regiões do metal em contato com solução contendo uma maior concentração de oxigênio geralmente tornam-se o cátodo, e as regiões em contato com uma concentração mais baixa (ou zero) de oxigênio geralmente tornam-se o ânodo da célula de corrosão. Pourbaix, por outro lado, mostrou que o princípio da aeração diferencial é aplicável apenas a certos valores de pH. Quando o pH em ambas as zonas, aeradas e não aeradas, é menor que 8, a velocidade de corrosão em ambas as zonas aumenta, enquanto que, se o pH for entre 8 e 10, as regiões em contato com a solução contendo uma maior concentração de oxigênio tornam-se passivas e atuam como um cátodo.

**[RAMANATHAN]**

As experiências clássicas realizadas por Evans com gotas de cloreto de sódio (ou de potássio) e de sulfato de sódio (ou de potássio) sobre chapas horizontais de aço ou

zinco são, sem dúvida, os exemplos mais simples que mostram a corrosão por aeração diferencial quando ocorre passivação do metal nas regiões deste em contato com a solução aerada.

Uma das experiências realizadas por **Evans** que teve seus resultados publicados em um artigo de **1926**, é aquela onde sobre uma chapa de aço, previamente limpa, é colocada uma solução de cloreto de sódio contendo o indicador ferroxil (mistura de fenolftaleína e ferricianeto de potássio).

No início ocorre a corrosão generalizada do ferro em contato com a gota, uma vez que a concentração de oxigênio é uniforme. Observa-se, assim, pequenas áreas róseas onde ocorre a reação catódica com produção de íons hidroxila, alcalinizando o meio nestes locais. A cor rósea da fenolftaleína ocorre em  $\text{pH}=8$ , acusando a alcalinização, sendo esta suficiente para passivar o aço. Observa-se, ainda, outras pequenas áreas de coloração azul, indicativa da presença de íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ). A cor azul, azul da Prússia, é devida à formação de ferricianeto ferroso. **[PANOSSIAN,1993]**

Segundo **EVANS** [1926], 2 a 4 minutos após colocar uma gota de uma mistura entre o indicador ferroxil e uma solução de cloreto de sódio, surge uma região central azul envolvida por uma região rosa na periferia. Isso indica que a porção periférica, onde o oxigênio tem mais acesso, é catódica, enquanto o centro é anódico, onde o ferro está passando para a solução.

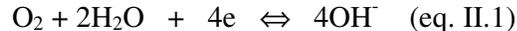
Em soluções aproximadamente neutras, a reação de redução do gás oxigênio a ânions hidroxila é termodinamicamente e cineticamente favorável. Metais menos reativos, como o ferro, são estáveis em soluções aproximadamente neutras e sem oxigênio. Em soluções ácidas, os íons desse metal são termodinamicamente estáveis, enquanto em soluções neutras (ou aproximadamente neutras), os óxidos do metal são estáveis. **[RAMANATHAN]**

A reação de redução do oxigênio também ocorre em etapas, uma das quais torna-se determinante da velocidade:

- a) Transferência de oxigênio através da interface solução/ atmosfera.
- b) Transferência de oxigênio através da solução por convecção ou por difusão para regiões na solução próximas à superfície metálica.
- c) Transporte de oxigênio para a interface solução/ metal.
- d) Transferência de carga na superfície do eletrodo.

Geralmente, a etapa (d) é determinante da velocidade quando o suprimento de oxigênio para a superfície metálica é rápido, de outro modo a difusão do oxigênio é determinante da velocidade. [RAMANATHAN]

Segundo **WEST** (1970, p. 58-62) pode ocorrer a reação de redução do gás oxigênio a ânions hidroxila segundo a reação:

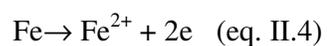


Apesar de **ANTROPOV** (1972, p.442-51) tratar deste fenômeno através da reação anódica, ou seja, como a oxidação dos ânions hidroxila a gás oxigênio pode-se assumir como válidas as reações inversas (redução do gás oxigênio a ânions hidroxila). Assumindo como válida, para soluções alcalinas, a equação II.1 já descrita, o autor destaca inúmeros mecanismos possíveis, uma vez que a presença de quatro elétrons nesta reação possibilitam a formulação de diversas etapas diferentes. Tais mecanismos estão descritos na Tabela II.

Tabela II: possíveis mecanismos para a evolução de oxigênio em soluções alcalinas, modificada para reação catódica (ANTROPOV, 1972, p.447)

Mecanismo	Etapas
I	$O_2 \Leftrightarrow 2 O$ $2 O + 2e \Leftrightarrow 2 O^-$ $2 O^- + 2H_2O \Leftrightarrow 2 OH + 2 OH^-$ $2OH + 2e \Leftrightarrow 2 OH^-$
II	$2 MO_x + O_2 \Leftrightarrow 2 MO_{x+1}$ $2 MO_{x+1} + 2e \Leftrightarrow 2 O^- + MO_x$ $2 O^- + 2H_2O \Leftrightarrow 2 OH + 2 OH^-$ $2OH + 2e \Leftrightarrow 2 OH^-$
III	$2M + O_2 \Leftrightarrow 2 MO$ $2 MO + 2 M + 2 H_2O \Leftrightarrow 4 MOH$ $4 MOH + 4e \Leftrightarrow 4 OH^- + 4M$
IV	$O_2 + 2e \Leftrightarrow O_2^{2-}$ $O_2^{2-} + 2 H_2O \Leftrightarrow 2 H_2O_2^-$ $2 H_2O_2^- \Leftrightarrow 2 OH + 2 OH^-$ $2 OH + 2e \Leftrightarrow 2 OH^-$

No centro da gota, ânodo, onde a concentração de oxigênio se torna desprezível devido ao consumo do oxigênio inicialmente dissolvido na gota, ocorre a corrosão do ferro, indicada pela coloração azul no centro da região coberta pela gota, e expressa pela seguinte equação:



Uma outra consequência das duas reações eletroquímicas básicas é a precipitação do produto marrom. Trata-se de um produto final do processo corrosivo, mais conhecido como ferrugem [WOLYNEC,1994]. Segundo EVANS [1926] pouco depois da formação das regiões anódica, de coloração azul (localizada no centro da gota) e catódica de coloração rosa (localizada na periferia da gota), se desenvolve entre essas regiões, um anel praticamente incolor, que indica que o cloreto férrico (o produto anódico) e o hidróxido de sódio (o produto catódico) estão interagindo para formar hidróxido de ferro e fazendo com que sais solúveis de ferro na verdade desapareçam da zona intermediária. Além disso, EVANS [1926] também diz que algumas vezes o hidróxido ferroso ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) pode ser observado como um anel branco de precipitado, que, após alguns minutos, começa a se tornar marrom através da oxidação a hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). A ferrugem tem uma composição complexa, porém basicamente é constituído por compostos da forma  $\text{FeOOH}$  (óxido de ferro hidratado) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita). A formação de  $\text{FeOOH}$  ocorre por uma reação não eletroquímica do tipo [WOLYNEC,1994]:



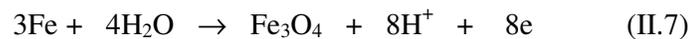
enquanto a magnetita seria formada a partir do primeiro por uma reação eletroquímica catódica do tipo:



Conforme indicado pela equação (II.5) a ferrugem é resultante da reação entre os íons ferrosos formados na área anódica e a hidroxila formada na área catódica, razão porque a sua precipitação ocorre entre as duas áreas da gota depositada em consequência do encontro dos dois íons [WOLYNEC,1994]. Segundo EVANS [1926], as interações entre os ânions hidroxila e os íons ferrosos fazem com que a cor azul central comece a desaparecer (caracterizando o que o autor chama “*blue fading*”) e

finalmente (aproximadamente meia hora após o início do experimento) a cor azul desaparece, aparentemente pela adsorção dos sais de ferro no hidróxido precipitado.

Finalmente, ocorre mais uma reação em consequência das duas reações eletroquímicas básicas. Na região periférica, devido à elevação do pH provocado pela produção dos íons hidroxila, criam-se condições favoráveis à formação de uma película de óxido na superfície do metal de acordo com a reação:



Esta película, que é aderente ao metal e é extremamente fina (da ordem de 2 a 3nm), é conhecida como película passiva, enquanto a reação (II.7) é designada como reação de passivação. Na região em que se forma a película passiva o metal praticamente não é corroído devido às propriedades protetoras dessa película. No entanto, ela não evita a passagem dos elétrons, necessários para a ocorrência da reação (II.1), pois trata-se de um óxido semiconductor. [WOLYNEC ,1994]

## **III. MATERIAIS E METODOS**

### **III.1.MATERIAIS**

O material metálico a ser utilizado nos ensaios foi retirado de chapas de aço baixo-carbono ABNT 1020. Como meio oxidante foram usadas soluções aquosas 3,5% em massa de NaCl (com e sem aeração), 3,5% em massa de KCl, 1N de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5M de CuSO<sub>4</sub> e os indicadores de corrosão foram a solução aquosa 1% em massa de ferricianeto de potássio e a solução alcóolica 1% em massa de fenolftaleína.

### **III.2.MÉTODOS**

#### **III.2.1.Preparação da chapas**

As chapas de aço baixo carbono usadas no ensaio foram laminadas a frio, para se obter homogeneidade microestrutural. Para garantir material sempre semelhante em termos estruturais, facilitando a interpretação de resultados, foi realizada a medição da dureza em durômetro Vickers com 1 kgf de carga, efetuando-se quinze medições por amostra.

As amostras, na forma de chapas de 10x10x7 mm, tiveram suas superfícies lixadas e foram embutidas em baquelite, revelando seção paralela à superfície das chapas até condição superficial dada por polimento com pasta de diamante de 1µm de granulometria. O polimento foi imprescindível para evitar estagnação de solução em descontinuidades superficiais e facilitar a observação da áreas anódicas e catódicas.



### III.2.2.Preparo das soluções

#### 2.2.1.Solução 3,5% em massa de NaCl

A solução 3,5% em massa de NaCl foi preparada pesando-se 35g de NaCl em um balão volumétrico de capacidade 1 litro e avolumando-se com água destilada até a capacidade do recipiente.

#### 2.2.2.Solução aerada 3,5% em massa de NaCl

A solução aerada 3,5% em massa de NaCl foi preparada borbulhando-se oxigênio em uma solução 3,5%NaCl por cerca de 2 minutos.

#### 2.2.3. Solução 3,5% em massa de KCl

A solução 3,5% em massa de KCl foi preparada pesando-se 17,5g de KCl em um béquer de capacidade de 1 litro e completando-se com água destilada até 500g de solução.

#### 2.2.4. Solução 1N de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A solução 1N de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi preparada pesando-se em um balão volumétrico de capacidade de 1L cerca de 160g de sulfato de sódio hidratado em água e avolumando-se com água destilada até a capacidade do recipiente.

#### 2.2.5. Solução 0,5M de CuSO<sub>4</sub>

A solução 0,5M de CuSO<sub>4</sub> foi preparada pesando-se em um balão volumétrico de capacidade de 1L cerca de 125g de sulfato de cobre hidratado em água e avolumando-se com água destilada até a capacidade do recipiente.



#### 2.2.6. Solução 1% em massa de ferricianeto de potássio

A solução 1% em massa de ferricianeto de potássio foi preparada pesando-se 1g de ferricianeto de potássio em um balão volumétrico de capacidade 100 mL e avolumando-se com água destilada até a capacidade do recipiente.

#### 2.2.7. Solução alcoólica 1% em massa de fenolftaleína

A solução alcoólica 1% em massa de fenolftaleína foi preparada pesando-se 1g de fenolftaleína em um balão volumétrico de capacidade 100 mL. No balão volumétrico foram adicionados 80 mL de álcool etílico e completou-se o volume restante com água destilada.

#### III.2.3. Reprodução da experiência da gota salina

Nesta experiência [EVANS, 1926] uma gota de solução 3,5% em massa de NaCl contendo o indicador ferroxil é vertida sobre a superfície finamente lixada de uma chapa de aço. Cada 100mL solução de NaCl contém 0,5 mL de solução alcóolica a 1% em fenolftaleína e 3 mL de solução a 1% de ferricianeto de potássio. Além do experimento com solução 3,5% em massa de NaCl, foram realizados experimentos com a solução 3,5% em massa de NaCl aerada com oxigênio por 2 minutos e com as soluções 3,5% em massa de KCl, 1N de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5M de CuSO<sub>4</sub>, preparando-se as misturas com o indicador ferroxil nas mesmas proporções descritas anteriormente.

#### **IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

Através da realização de testes preliminares, encontrou-se  $20\mu\text{L}$  como o melhor volume de gota para a reprodução da experiência, e a partir deste volume foi dada continuidade ao trabalho, sendo, portanto, os resultados aqui apresentados referentes ao volume mencionado acima e a uma temperatura de  $22\pm 2^\circ\text{C}$ .

Quando da colocação de uma gota da mistura entre a solução de NaCl 3,5% em massa e o indicador ferroxil sobre a superfície do metal previamente lixada e polida, percebe-se, quase instantaneamente, uma distribuição primária com áreas de coloração rosa e azul distribuídas ao acaso sobre a superfície, sendo esta distribuição mais aparente passados dois minutos do início do experimento, como mostra a figura 1.

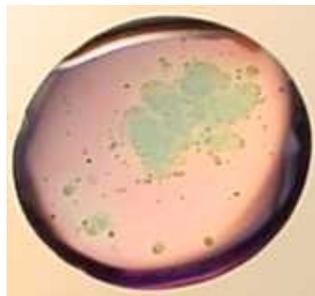


Figura 1: Distribuição aleatória das regiões anódica e catódica sobre a superfície metálica, com regiões de coloração azul (anódicas) e rosa (catódicas) distribuídas ao acaso, imediatamente após a colocação da gota de NaCl 3,5% em massa sobre o metal.

Passados mais dois minutos (quatro minutos após o início de experimento), pode-se perceber a distinção de duas regiões (figura 2), sendo a azul localizada no centro da gota (região anódica) e a rosa na periferia da gota (região catódica). Porém, oito minutos após o início do experimento, verifica-se que começa a surgir uma outra região situada entre as áreas rosa e azul que, algumas vezes, inicialmente, possui um aspecto meio esbranquiçado, tornando-se marrom logo em seguida. Esta nova região é chamada ferrugem e torna-se bastante aparente onze minutos contando a partir do início do experimento, como mostra a figura 3.

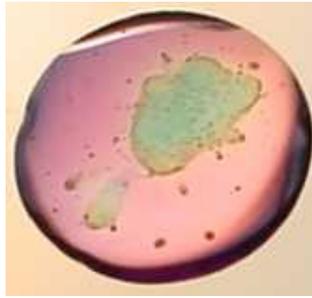


Figura 2: Distinção das regiões anódica e catódica sobre a superfície metálica, sendo a região anódica a de coloração azul (localizada no centro da gota) e a região catódica a de coloração rosa (localizada na periferia da gota), que ocorre dois minutos após o início do experimento realizado com a solução 3,5% em massa de NaCl.



Figura 3: Formação das três regiões: anódica no centro, catódica na periferia da gota e da ferrugem entre elas, sendo a ferrugem produto da interação entre os ânions hidroxila gerados na região catódica e os íons ferrosos provenientes da região anódica. A formação da ferrugem começa a ocorrer oito minutos após o início do experimento, porém torna-se mais aparente somente três minutos mais tarde, utilizando-se uma gota de solução 3,5% em massa de NaCl.

A partir desta nova configuração adquirida pelo sistema, tem-se um aumento progressivo da região marrom (figuras 4 e 5) tanto em direção ao centro da amostra quanto em direção à periferia, sendo, porém, mais efetivo em direção ao centro da amostra, que é onde se localiza a região anódica.

Devido ao aumento da ferrugem, a região anódica vai diminuindo, até que passados trinta minutos do início do experimento o azul da região anódica desaparece caracterizando o que se chama de “*blue fading*” (figura 6).



Figura 4: Aumento progressivo da região marrom (ferrugem), tanto em direção ao centro da gota como em direção à periferia, sendo, porém, mais efetiva em direção ao centro da gota, mostrado dezoito minutos após o início do experimento com solução 3,5% em massa de NaCl.

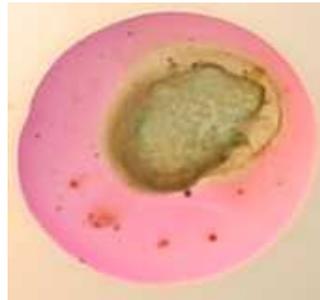


Figura 5: Diminuição da coloração azul central, demonstrando o avanço da região marrom em direção ao centro, que ocorre devido ao consumo dos íons ferrosos presentes na região anódica pela formação da ferrugem, aqui demonstrado vinte e cinco minutos após o início do experimento com uma solução 3,5% em massa de NaCl.



Figura 6: Desaparecimento total da região azul, caracterizando o que *Evans* [1926] costumava chamar “*blue fading*”, que ocorre trinta minutos após o início do experimento com solução 3,5% em massa de NaCl.

Ao realizar o experimento com a solução 3,5% em massa de NaCl previamente aerada com oxigênio, observa-se que um minuto após a colocação da gota sobre a superfície há o aparecimento de regiões de coloração azul (anódicas), de forma aleatória e em pequena quantidade e de uma grande região rosa (catódica) como mostra a figura 7.



Figura 7: Distribuição aleatória das regiões anódica e catódica sobre a superfície metálica, com regiões de coloração azul (anódicas) e rosa (catódicas) distribuídas ao acaso, após um minuto da colocação da gota de uma solução aerada 3,5% em massa de NaCl sobre o metal.

Passados mais dois minutos (três minutos após o início do experimento), percebe-se que há uma região azul mais central e de maior proporção com relação às outras regiões azuis dispersas na periferia da gota, podendo-se dizer que neste momento ocorre a distinção das regiões catódica, de coloração rosa e localizada na periferia da gota, e anódica, de coloração azul localizada ao centro da gota (figura 8).

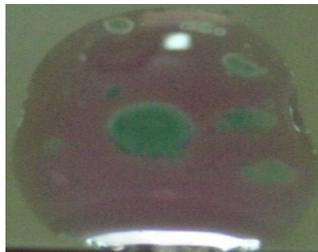


Figura 8: Distinção das regiões anódica e catódica sobre a superfície metálica, sendo a região anódica a de coloração azul (localizada no centro da gota) e a região catódica a de coloração rosa (localizada na periferia da gota), que ocorre três minutos após o início do experimento com solução aerada 3,5% em massa de NaCl.

Após seis minutos do início do experimento, observa-se que começa a se formar uma região esbranquiçada entre a região rosa e a região azul (figura 9), que aos poucos vai avançando, tanto em direção ao centro quanto em direção à periferia da gota, sendo, porém, mais efetiva em direção à periferia (figura 10).

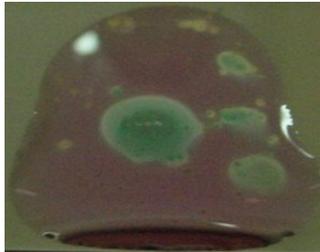


Figura 9: Aparecimento de uma terceira região que inicialmente apresenta uma coloração esbranquiçada, localizada entre as regiões anódica (azul) e catódica (rosa), após seis minutos do início do experimento com solução aerada 3,5% em massa de NaCl.



Figura 10: Avanço da região de coloração esbranquiçada tanto em direção ao centro da gota quanto em direção à periferia, aqui mostrada oito minutos após o início do experimento com solução aerada 3,5% em massa de NaCl.

Em seguida (com doze minutos de experimento) verifica-se que a região esbranquiçada começa a ficar com uma coloração bege (figura 11), a qual passa a se intensificar cada vez mais (tornando-se cada vez mais marrom), assim como o avanço desta região em direção à periferia da gota (figura 12).



Figura 11: Mudança da coloração da região esbranquiçada para um tom bege (marrom), enquanto há um avanço desta região em direção à periferia da gota, doze minutos após o início do experimento com solução aerada 3,5% em massa de NaCl.

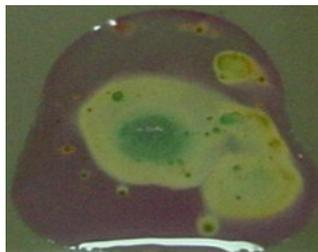


Figura 12: Intensificação da coloração bege (marrom) da terceira região, formada entre as regiões anódica e catódica, aqui mostrada vinte minutos após o início do experimento com solução aerada 3,5% em massa de NaCl.

Após vinte e cinco minutos do início do experimento observa-se uma diminuição significativa na intensidade da coloração azul correspondente à região anódica e também na extensão da região catódica (figura 13).

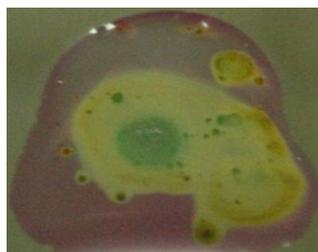


Figura 13: Expansão da região marrom, com considerável diminuição tanto da extensão da região rosa (catódica), como da intensidade da coloração azul da região anódica, vinte e cinco minutos após o início do experimento com solução aerada 3,5% em massa de NaCl.

Devido ao aumento da região marrom, a região anódica vai diminuindo, até que passados trinta minutos do início do experimento o azul da região anódica desaparece caracterizando o que se chama de “*blue fading*” (figura 14).

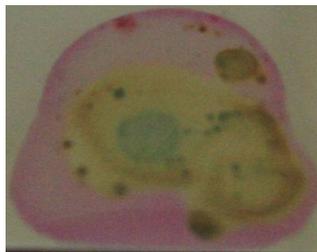


Figura 14: Extinção da coloração azul da região anódica, caracterizando o que *Evans* [1926] costumava chamar “*blue fading*”, que ocorre trinta minutos após o início do experimento com solução aerada 3,5% em massa de NaCl.

Quando da realização do experimento com a solução 3,5% em massa de KCl, observa-se que instantaneamente após colocação a gota sobre a superfície metálica há o aparecimento de áreas de coloração rosa (regiões catódicas) e áreas de coloração azul (regiões anódicas) distribuídas ao acaso e de forma aleatória como mostra a figura 15.



Figura 15: Distribuição aleatória das regiões anódica e catódica sobre a superfície metálica, com regiões de coloração azul (anódicas) e rosa (catódicas) distribuídas ao acaso, após um minuto da colocação de uma gota de solução 3,5% em massa de KCl sobre o metal.

Passado mais meio minuto (um minuto e meio após o início do experimento), percebe-se que há uma região azul mais central e de maior proporção com relação às

outras regiões azuis dispersas na periferia da gota, podendo-se dizer que neste momento ocorre a distinção das regiões catódica, de coloração rosa e localizada na periferia da gota, e anódica, de coloração azul localizada ao centro da gota. Em seguida, após três minutos de experimento, percebe-se que começa a se formar uma região de coloração esbranquiçada entre as áreas anódica e catódica (figura 16).



Figura 16 : Distinção das regiões anódica e catódica sobre a superfície metálica, sendo a região anódica a de coloração azul (localizada no centro da gota) e a região catódica a de coloração rosa (localizada na periferia da gota), após um minuto e meio do início do experimento com uma solução 3,5% em massa de KCl, sendo seguida pelo aparecimento de uma região esbranquiçada entre as áreas anódica e catódica, aqui mostrado cerca de três minutos após o início do experimento.

Após o início da formação da região esbranquiçada, descrito anteriormente, essa acaba por se expandir tanto em direção à periferia da gota como em direção à região central (sendo, porém, mais efetiva em direção à periferia da gota) e aos poucos vai mudando sua coloração para uma tonalidade mais bege, indicando a formação da ferrugem, enquanto há uma diminuição significativa da coloração azul central (característica da área anódica), como mostra a figura 17.



Figura 17: Avanço da região de coloração esbranquiçada tanto em direção ao centro da gota quanto em direção à periferia da gota com uma mudança progressiva dessa coloração para uma tonalidade mais bege (ou marrom) enquanto há uma diminuição significativa da coloração azul central, aqui mostrada seis minutos após o início do experimento com uma solução 3,5% em massa de KCl.

Oito minutos após o início do experimento verifica-se que há a extinção completa da coloração azul caracterizando o “*blue fading*” (figura 18), fazendo com que o centro da gota passe a apresentar uma coloração bege (ou marrom). Há ainda uma pequena expansão da região central que termina aos doze minutos de experimento (figura19).

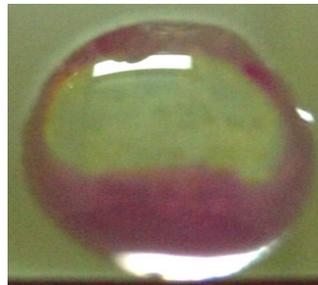


Figura 18: Extinção completa da região azul caracterizando o “*blue fading*”, passando o centro da gota a apresentar uma coloração marrom, após oito minutos do início do experimento com uma solução 3,5% em massa de KCl.



Figura 19 : Aumento da região central, agora de coloração marrom, que termina aos doze minutos de experimento com uma solução 3,5% em massa de KCl.

Realizando-se o mesmo experimento, mas agora com uma solução 1 N em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puderam ser observadas muitas diferenças com relação aos três experimentos apresentados anteriormente. Um minuto após o início do experimento, há indícios de regiões anódicas (caracterizadas pela coloração azul) dispersas sobre a superfície metálica, enquanto observa-se que somente a borda da gota começa a apresentar uma coloração rósea (característica da região catódica) quase imperceptível como mostra a figura 20.



Figura 20: Início do aparecimento da coloração rósea nas bordas da gota (característica da região catódica), com indícios do aparecimento de regiões anódicas dispersas pela superfície da gota, aqui mostrado um minuto após o início do experimento com uma solução 1 N em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Passados mais dois minutos, observa-se que as diversas regiões de coloração azul, dispersas pela superfície da gota começam a apresentar uma coloração esbranquiçada, enquanto a coloração rósea, característica da região catódica começa a se intensificar (figura 21).



Figura 21: Intensificação da coloração rósea na borda da gota, enquanto as regiões azuis se tornam esbranquiçadas, três minutos após o início do experimento com uma solução 1 N em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Em seguida (cerca de seis minutos após o início do experimento) percebe-se que as regiões esbranquiçadas começam a se agrupar (figura 22), até que cerca de dezesseis minutos após iniciado o experimento tem-se a distinção de uma região esbranquiçada ao centro da gota, enquanto a periferia apresenta uma coloração rósea (figura 23).



Figura 22: Início do agrupamento das áreas esbranquiçadas a fim de formar uma região central, permanecendo a periferia com uma coloração rósea, seis minutos após o início do experimento com uma solução 1 N em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Figura 23: Distinção de duas regiões, sendo uma de coloração esbranquiçada localizada ao centro da gota e a outra de coloração rósea localizada na periferia, dezesseis minutos após o início do experimento com uma solução 1 N em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Após essa nova configuração adquirida pelo sistema, percebe-se que há uma expansão da região central em direção à periferia (figura 24) que cessa aos trinta minutos de experimento (figura 25).

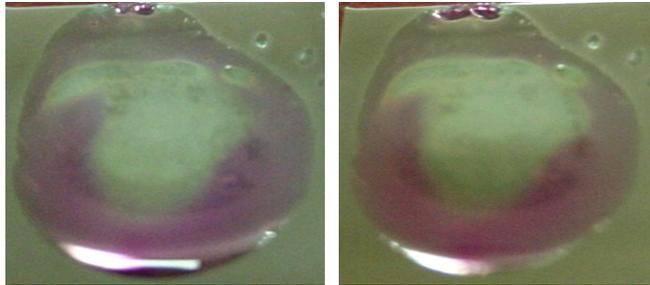


Figura 24: Expansão da região central em direção à periferia da gota, à esquerda mostrada aos vinte minutos de experimento e à direita aos vinte e cinco minutos com uma solução 1 N em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Figura 25: Término do experimento, quando a região central pára de expandir em direção à periferia, aos trinta minutos de experimento com uma solução 1 N em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ao realizarmos o experimento com uma solução 0,5M em  $\text{CuSO}_4$ , verifica-se que instantaneamente após colocada uma gota da mistura sobre a superfície metálica há a deposição de cobre, não havendo a formação de áreas anódicas e catódicas (figura 26). Ao enxugarmos o líquido da gota percebe-se que houve a formação de uma película de cobre, como mostra a figura 27.



Figura 26: Deposição de cobre sobre a superfície metálica instantaneamente após a colocação de uma gota contendo  $\text{CuSO}_4$ , não havendo, portanto a formação de áreas anódicas e catódicas.



Figura 27: Essa figura mostra o detalhe de como fica a superfície metálica quando enxugamos o líquido da gota contendo uma solução 0,5 M de  $\text{CuSO}_4$ .

## V.DISSCUSSÃO DOS RESULTADOS

Primeiramente, pode-se atribuir o caráter aleatório do surgimento de áreas anódicas e catódicas (quase instantaneamente após ser colocada uma gota da mistura sobre o metal) ao fato de que a distribuição do oxigênio no interior da gota é inicialmente uniforme ao longo de toda a gota (figuras 1, 7, 15 e 20). Essa uniformidade na distribuição do oxigênio se deve, ainda, à dissolução de oxigênio na solução, proveniente da atmosfera (diz-se que esta é uma solução “naturalmente aerada”, apesar de um dos experimentos utilizar solução aerada – Figuras 7 a 14.

Quando todo o oxigênio presente na gota é consumido, mais oxigênio tem, de alguma forma, que passar para a solução. O que acontece, na realidade, é a transferência do oxigênio por difusão através da interface solução/ atmosfera, seguida de sua convecção ou difusão até regiões mais próximas da superfície metálica, até que este oxigênio atinja a interface solução/ metal. Neste ponto é onde ocorre a transferência de carga entre o eletrodo e o oxigênio, que é o ponto de partida para a redução do oxigênio a ânions hidroxila. Tal mecanismo de redução do oxigênio a ânions hidroxila está descrito na equação II.1 e nas equações da Tabela I. O processo descrito anteriormente acontece na região periférica da gota, que é chamada região catódica, justamente onde o oxigênio tem mais acesso pela maior proximidade entre o metal e a atmosfera, facilitando a transferência de carga.

Quando da formação dos ânions hidroxila, estes se encarregam de promover a alcalinidade do meio evidenciada pela coloração rosa adquirida pela fenolftaleína (figuras 2, 8, 16 e 21) .Já na região central da gota, onde a presença de oxigênio se torna desprezível devido ao consumo prévio desse gás (inicialmente quando se formam áreas anódicas e catódicas aleatoriamente) e também à dificuldade de transferência de

oxigênio para esta região, tem-se a região anódica da gota. É nessa região que há a corrosão do ferro, com a liberação de íons de ferro evidenciados pela coloração azul do ferricianeto de potássio (figuras 2, 8, 16 e 21).

A região de contato entre as áreas anódica e catódica é ponto de partida para o aparecimento da terceira região, de coloração marrom e composição bastante complexa, a qual se denomina ferrugem. A ferrugem é produto da interação entre os íons de ferro formados na região anódica e as hidroxilas da região catódica, por isso sua formação ocorre entre essas duas regiões (figuras 3, 9 e 17). Este produto da corrosão é extremamente importante, pois, devido à grande produção de ânions hidroxila na região periférica e da interação destas com os íons ferrosos, forma-se uma película de óxido sobre o metal, chamada película passiva. Essa película é capaz de proteger o metal na região onde se forma, mas não impede que o restante do material continue a corroer, pois os elétrons continuam a ser conduzidos no metal.

É de grande importância ressaltar também o que leva à ferrugem aumentar progressivamente e de forma mais efetiva em direção à região anódica (figuras 4, 5, 10, 11, 12, 13 e 17). Uma das explicações mais plausíveis é a de que a formação de ânions hidroxila (provenientes da redução do oxigênio) é bastante rápida na periferia da gota, sendo que a formação dos íons ferrosos é mais lenta, fazendo com que seja mais fácil extinguir os íons ferrosos e, promovendo um avanço da ferrugem em direção ao centro da gota. O “*blue fading*” (figuras 6, 14 e 18) descrito por *Evans* ocorreria justamente devido ao mecanismo descrito anteriormente.

As discussões realizadas até aqui servem, portanto, para explicar os mecanismos de corrosão em quase todos os experimentos mostrados no item anterior. Na realidade, somente o experimento realizado com a solução de  $\text{CuSO}_4$  não se encaixa nessas explicações.

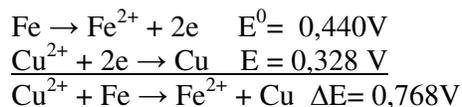
Para explicar o fenômeno da deposição do cobre ocorrido quando se utiliza a solução de  $\text{CuSO}_4$  será empregado o conceito de potencial de eletrodo. Recorrendo à tabela II apresentada no item III deste relatório, observa-se que os potenciais de redução do cobre e do ferro são, respectivamente,  $E^0=0,337\text{V}$  e  $E^0= -0,440\text{V}$ . Como a concentração da solução de  $\text{CuSO}_4$  utilizada era de  $0,5\text{M}$  há a necessidade de se corrigir o valor do potencial de redução do cobre, o qual será feito através da Equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{\text{Est. red}}}{a_{\text{Est. oxid}}}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{1}{0,5}$$

$$E=0,337 - 0,089 = 0,328 \text{ V}$$

Sabe-se que o ferro oxida por ter maior potencial de oxidação (ou menor potencial de redução) do que o cobre e, portanto, o cobre reduz :



Como o  $\Delta E$  dessa reação é positivo, isso implica em um  $\Delta G$  negativo e, portanto, a reação é espontânea e por isso há a deposição de cobre sobre a superfície metálica.

Um ponto interessante a ser discutido é o das diferenças cinéticas entre os experimentos realizados com diferentes soluções. A princípio se torna bastante evidente as diferenças entre os experimentos realizados as soluções  $3,5\%$  em massa de  $\text{NaCl}$  e  $3,5\%$  em massa de  $\text{NaCl}$  aerada, sendo inicialmente mais lenta a formação das regiões anódica e catódica, e posteriormente da ferrugem, no experimento realizado com a solução  $3,5\%$  em  $\text{NaCl}$  aerada. Essas diferenças, mostradas na tabela III, podem ser explicadas pelo fato de na solução que foi previamente aerada havia mais oxigênio

dissolvido do que naquela que não sofreu aeração, levando-se, portanto, um tempo maior para que se iniciasse a difusão de oxigênio na solução aerada, retardando-se o processo de aeração diferencial. No entanto, o “*blue fading*”, tanto para a solução aerada como para a não aerada ocorre trinta minutos após o início do experimento.

Outra comparação que merece destaque é a entre os experimentos realizados com a soluções 3,5% em massa de NaCl e 3,5% em massa de KCl, onde observa-se que a formação e distinção das regiões ocorre de forma mais acelerada no experimento realizado com a solução 3,5% em massa de KCl, como mostra a tabela III.

*Tabela III: Comparação entre as diferentes soluções e os tempos de formação das regiões (sempre em relação ao início do experimento).*

	Solução de NaCl 3,5%	Solução de NaCl 3,5%(aerada)	Solução de KCl 3,5% em massa
Aparecimento de áreas aleatórias	imediate	1 minuto	imediate
Distinção das regiões anódica e catódica	2 minutos	3 minutos	1 minuto e meio
Aparecimento da Ferrugem	8 minutos	12 minutos	6 minutos
“ <i>Blue Fading</i> ”	30 minutos	30 minutos	12 minutos

Já o experimento realizado com a solução 1N em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresenta características muito peculiares, como a não formação de uma região azul central e sim de uma região central esbranquiçada, o que acaba por dificultar a comparação deste com os outros experimentos.

## VI. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a experiência da gota salina de Evans apresenta reprodutibilidade, ou seja, a caracterização das regiões anódica e catódica acontecem em tempos bem definidos e são facilmente identificáveis através das colorações assumidas pelos indicadores de corrosão utilizados (ferricianeto de potássio e fenolftaleína), quando realizadas com as soluções 3,5% em NaCl, 3,5% em NaCl aerada, 3,5% em KCl e 1 N em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, podendo, portanto, este experimento ser implementado nas aulas da disciplina QC622 para exemplificar um caso de corrosão eletroquímica por aeração diferencial. Entretanto, a utilização da solução de CuSO<sub>4</sub> não é indicada para a realização deste experimento por haver a deposição de cobre sobre a superfície metálica, inibindo a ação do indicador ferroxil.

Conclui-se também que, apesar de simples, este experimento é extremamente válido para se demonstrar a corrosão eletroquímica por aeração diferencial, por serem muito claras as reações ocorridas e também os motivos e explicações que levam a estes resultados, validando o uso deste experimento na disciplina QC622 para o estudo de corrosão eletroquímica por aeração diferencial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- EVANS, U.R. *The Metal Industry*, London, 1926. P.481,482,507,508.
- GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização*. LTC – Livros Técnicos e Científicos – Editora, 2001. 183p.
- GENTIL, V. *Corrosão*. LTC – Livros Técnicos e Científicos – Editora, 3ª edição, 1996, 345p. P.39,66.
- PANOSSIAN, Z. *Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, vol. 1, 1 edição, 1993. P.147.
- MAGNABOSCO, R. *Estudo do Comportamento do Aço AISI M2 em NaOH Utilizando Técnicas de Polarização Poteciodinâmica e Potencioestática*. São Paulo, 1996, 133p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
- RAMANATHAN, L.V. *Corrosão e Seu Controle*. Hemus Editora, 339p. P.65,77,78.
- WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em corrosão (notas de aula da disciplina PMT781)*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EP-USP, 1994.