

## DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO EM MEIOS DE BAIXA CONDUTIVIDADE: USO DE MICROELETRODOS PARA MINIMIZAR A QUEDA ÔHMICA

Paulo César A. de Oliveira

Centro Paula Souza, Faculdade de Tecnologia de Barueri, Av. Carlos Capriotti, 123, 06401-136 Barueri – SP, Brasil

Rodnei Bertazzoli\*

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, C P 6122, 13083-970 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 26/1/10; aceito em 19/8/10; publicado na web em 30/11/10

DETERMINATION OF THE CORROSION CURRENT DENSITY IN LOW CONDUCTIVITY MEDIA: THE USE OF MICROELECTRODES TO MINIMIZE THE OHMIC DROP. The gravimetric and electrochemical tests are the most common techniques used in determining the corrosion rate. However, the use of electrochemical polarization is limited to electrolytes with sufficient conductivity for which Tafel curves are linear. In this study, we investigated a technique in which working microelectrodes of AISI 1020 steel were used to obtain the Tafel curves in diesel oil. The strategy was to reduce the electrode area and hence the ohmic drop. The diameter of the microelectrode was reduced to a value where the compensation of the Tafel curves became unnecessary. The results showed that for electrodes with diameters below 50  $\mu\text{m}$ , the ohmic drop tends to a minimum and independent of the microelectrode diameter.

Keywords: microelectrodes; corrosion rate; diesel oil.

### INTRODUÇÃO

Os ensaios gravimétricos e eletroquímicos são as técnicas mais comuns utilizadas na determinação da taxa de corrosão quando um material é exposto a um meio agressivo. Os ensaios gravimétricos consistem na avaliação da velocidade de corrosão através da determinação da perda de massa do material em estudo quando este é imerso em um meio corrosivo. Em geral, este tipo de ensaio demanda um período de tempo muito longo e, dependendo da agressividade do meio, pode demorar vários meses.

Já os ensaios eletroquímicos permitem determinar, de forma rápida, a taxa de corrosão por meio da técnica de polarização ou varredura linear de potencial. Estes, consistem em submeter a interface eletrodo/solução a valores crescentes de sobrepotencial para obtenção de curvas de densidade de corrente ( $I$ ) vs. potencial ( $E$ ) em condições de equilíbrio estacionário. As chamadas de curvas de polarização assim obtidas são usadas na determinação da corrente e do potencial de corrosão mediante o uso da equação de Tafel.

Apesar da técnica de polarização ser mais rápida e mais precisa, a sua aplicação está limitada a soluções ou meios eletrolíticos com condutividade suficiente para que a queda ôhmica, ou a diferença entre o potencial aplicado e o registrado, não seja superior a 5%. Valores maiores de queda ôhmica prejudicam a linearidade das curvas de Tafel, impedindo uma extrapolação confiável para a obtenção da corrente de corrosão. De modo geral, a queda ôhmica é representada pelo produto  $I\Sigma R_j$ , onde  $R_j$  denota o conjunto das resistências envolvidas, tais como a resistência do eletrodo, dos contatos elétricos, das junções líquidas e do eletrólito.

Os combustíveis automotores, gasolina, etanol e óleo diesel possuem esta característica comum de baixa condutividade. No entanto, com exceção da gasolina pura, os outros dois combustíveis apresentam corrosividade apreciável, dependendo das impurezas presentes e do

teor de água. Porém, as velocidades de corrosão de diversos materiais metálicos nesses meios só podem ser determinadas quantitativamente por meio de ensaios gravimétricos. Observações qualitativas também podem ser uma forma de avaliação comparativa como, por exemplo, o tempo necessário ao aparecimento de manchas associadas à formação de produtos de corrosão, ou o tempo necessário à fratura em ensaios de corrosão sob tensão.

O Brasil, como pioneiro no uso do etanol como combustível automotor na década de 1970, enfrentou desafios na seleção de materiais resistentes à corrosão em meio alcoólico. Naquela época, os problemas associados à corrosão passaram a ser responsáveis pelo mau funcionamento de carburadores, bombas de combustível, entupimento de dutos, corrosão de tanques, sistemas de exaustão de gases, etc. Em 1983, mais de 300 componentes dos carros a álcool já eram diferentes daqueles que desempenhavam a mesma função nos carros movidos a gasolina.<sup>1</sup> As razões da corrosividade do álcool foram associadas ao teor de água, pH, à acidez medida como ácido acético, à presença de cloreto e sulfato e à presença de íons metálicos.<sup>2-5</sup>

Para viabilizar os ensaios de polarização eletroquímica em meio alcoólico, o artifício usado foi a adição de um eletrólito suporte. A escolha recaiu sobre perclorato de sódio ou acetato de sódio.<sup>5-8</sup> O problema associado à adição de um eletrólito suporte reside na alteração da condutividade da solução e da mobilidade iônica, levando a taxas de corrosão que não correspondem aos valores obtidos nos ensaios de perda de massa.<sup>9</sup> Além disso, o perclorato apresenta um efeito potencializador na formação de pites em amostras de ferro por manter um equilíbrio com íons  $\text{Cl}^-$ .<sup>10</sup>

O óleo diesel, por sua vez, apresenta características que dependem do processo de fabricação e da destinação de uso. A corrosividade do óleo diesel é diretamente proporcional aos teores de água, enxofre e sedimentos e, por isso, o teor máximo de água está limitado a 0,05% e o de enxofre a 500 mg/kg para o diesel comum de uso metropolitano.<sup>11</sup> No entanto, a formação de sedimentos pode ter início alguns dias após o processo de produção e depende das condições de trans-

\*e-mail: rbertazzoli@fem.unicamp.br

porte e armazenagem. Esses sedimentos são resultantes de reações de esterificação, de reações ácido/base envolvendo ácidos orgânicos e compostos nitrogenados e da oxidação de alcenos. Esta última é responsável pela formação da goma que entope e corrói os bicos injetores de combustível nos motores ciclo-Diesel.<sup>12</sup> Considerando a ausência de compostos polares e da baixa condutividade iônica do óleo diesel, não há relatos na literatura do uso da técnica eletroquímica para a medida da velocidade de corrosão neste meio.

No entanto, é bem conhecida a capacidade de resposta de microeletrodos em meios de baixa condutividade. No caso de eletrodos em forma de disco, quanto menor o diâmetro, menor a corrente registrada durante a varredura de potencial, e menor a queda ôhmica ( $I\Delta R$ ) resultante. Com a minimização da queda ôhmica, é possível obter extensos trechos lineares das curvas de Tafel, melhorando a confiabilidade na medida da corrente de corrosão.

Além do benefício da redução da queda ôhmica, os microeletrodos também proporcionam altas taxas de difusão onde o coeficiente de transporte de massa aumenta com a redução do diâmetro do eletrodo. Com isso, o regime estacionário é atingido mais rapidamente, permitindo a obtenção de correntes estacionárias em velocidades de varredura de potencial de até  $10 \text{ V s}^{-1}$ .<sup>13,14</sup>

Embora a área de eletroanalítica tenha sido bastante beneficiada pelo uso de microeletrodos, as vantagens que eles proporcionam não têm sido aproveitadas nos estudos de corrosão. A escassa literatura a respeito reflete isso. Em corrosão, os microeletrodos têm sido usados como microrreferência ou sensores de pH em processos de corrosão em frestas e corrosão por pites em aços inoxidáveis e titânio.<sup>15-18</sup> Um dos poucos estudos identificados na literatura, onde os microeletrodos são usados como eletrodos de trabalho foi publicado mais recentemente.<sup>19</sup> Nesse trabalho, as correntes de corrosão por impingimento de uma liga de alumínio foram obtidas em função da velocidade da solução e do ângulo de impingimento.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma técnica que utiliza microeletrodos de trabalho, feitos do material metálico em estudo, em ensaios eletroquímicos para obtenção das curvas de Tafel. A estratégia é minimizar a queda ôhmica por meio da redução do diâmetro do eletrodo até onde a compensação e correção das curvas  $\log I$  vs.  $E$  se torne desnecessária.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Eletrodos e soluções

Para avaliar o papel da área de ensaio na medida da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade, foram construídos eletrodos na forma de discos de aço, a partir de fios trefilados e recozidos de AISI 1020, com diâmetros variando de 1000 a 35  $\mu\text{m}$ ; esses eletrodos foram utilizados para os ensaios de corrosão em óleo diesel tipo "C" (comum), fornecido pela Refinaria do Planalto de Paulínia-SP. O laudo analítico mostrou 0,05% de água e 0,042% de enxofre.

Os fios de aço foram produzidos por trefilação, técnica que consiste em passar o material metálico através de matrizes com orifícios revestidos com carvão de tungstênio com diâmetros de 905 a 36  $\mu\text{m}$ . Após atingir o diâmetro desejado, todos os capilares foram submetidos a um tratamento térmico de recozimento: aquecimento a 200 °C por 10 min e resfriamento lento. Para evitar a decarbonetização e oxidação, todo o processo de recozimento foi realizado com o fio imerso em pó de grafite.

Para contato elétrico cada fio foi soldado a um arame de cobre. Posteriormente, o conjunto fio de aço/arame de cobre foi embutido em uma pipeta de Pasteur e fixado com resina epóxi. A resina foi introduzida a vácuo para dentro da pipeta de forma a deixar completamente fechadas ambas extremidades.

Para realização dos ensaios cada eletrodo foi lixado com lixa de grana 2000 e polido com suspensão de alumina de 1, 0,3 e 0,04  $\mu\text{m}$ . Os resíduos de alumina foram removidos por ultrassom.

Considerando as baixas correntes a serem registradas, a célula eletroquímica continha apenas dois eletrodos, sendo o eletrodo de referência utilizado em curto circuito com o terminal do contraeletrodo no potenciostato. O eletrodo de semirreferência foi o Ag/AgI.

Para a confecção deste eletrodo, foi usada uma placa de prata (2,5 x 4 cm). Para a deposição do filme de iodeto de prata, usou-se uma solução de iodeto de potássio 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 4,0) com a aplicação de um potencial de 0,08 V vs. ECS por 15 min. Após a formação do filme de AgI, o eletrodo foi imerso em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> durante 1 h. Em seguida, foi deixado imerso em água destilada por um período de 3 dias, sendo a água renovada duas vezes por dia. A reversibilidade do eletrodo Ag/AgI foi testada em uma célula de dois compartimentos, separados por uma placa porosa. Um dos compartimentos foi preenchido com solução de KI 0,1 mol L<sup>-1</sup>, onde foi imerso o eletrodo de Ag/AgI. No outro compartimento foi colocado o eletrodo de calomelano em KCl saturado e uma solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Na varredura cíclica de potencial, de -0,5 a 0,5 V a 50 mV s<sup>-1</sup>, o eletrodo de Ag/AgI foi conectado ora como eletrodo de trabalho, ora como contraeletrodo. Para a faixa de potencial selecionada, o eletrodo exibiu reversibilidade com histerese imperceptível.

Para os ensaios, o microeletrodo de trabalho foi posicionado perpendicularmente ao eletrodo de Ag/AgI, e mantido a uma distância de 0,5 mm. Sobre a placa de Ag/AgI foi pipetado 1 mL de óleo diesel de forma a envolver a ponta do microeletrodo de aço AISI 1020. Este arranjo experimental foi colocado no interior de uma gaiola de Faraday.

As curvas de polarização foram obtidas através da varredura de potencial realizada com o auxílio do potenciostato da Echo Chimie - Autolab, modelo PGSTAT 30, equipado com módulo ECD para medida de baixas correntes, que possibilitou registrar correntes da ordem de picoampères.

Antes de cada experimento, deixou-se o sistema em repouso por um período de 15 min, com o objetivo de estabilizar o potencial de circuito aberto. As curvas de polarização iniciaram-se em -4 V e finalizaram em 6 V, a 1 mV s<sup>-1</sup>. Embora os microeletrodos se caracterizem por estabelecer o regime estacionário rapidamente, mesmo em velocidades de varredura de algumas dezenas de V s<sup>-1</sup>, a velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup> foi escolhida pela pouca informação sobre a natureza das reações anódicas e catódicas envolvidas e sobre os tempos de difusão dos produtos das reações.

### Método de compensação da queda ôhmica

Em meios de baixa condutividade, o efeito da queda ôhmica gera curvas de polarização com ausência de trechos lineares bem definidos, o que dificulta ou mesmo impossibilita a aplicação direta do método de extrapolação da reta de Tafel para a determinação da corrente de corrosão. As técnicas de compensação da queda ôhmica baseiam-se na correção do potencial aplicado, subtraindo-lhe a quantidade  $R\Delta I$ , que é a fração de potencial correspondente à fração de corrente não considerada por causa da resistência.

A compensação da queda ôhmica pode ser feita de forma experimental introduzindo o termo  $R\Delta I$  na equação de Wagner-Traud, de modo a ajustar esta equação aos valores correspondentes às curvas de polarização.<sup>20</sup> Os potenciostatos também possuem o recurso para compensar a queda ôhmica mediante o conhecimento prévio da resistência do meio eletrolítico. No entanto, após a compensação, o equipamento continua o processo de correção da fração não compensada por meios eletrônicos de interrupção de corrente. Neste processo, corre-se o risco de fazer a correção de trechos da curva  $\log I$  vs.  $E$

onde o desvio da linearidade se deve à polarização por concentração.

Neste trabalho, optou-se pelo método proposto por Shub e Resnik<sup>21</sup> que, além de permitir o cálculo da resistência e viabilizar a compensação da queda ôhmica, permite também avaliar se a curva de polarização é afetada por outros fatores, como a polarização por concentração.

O método consiste em extrapolar a porção linear da curva  $\log I$  vs.  $E$  a partir do ponto onde é observado o desvio da linearidade, conforme a Figura 1. A partir desse ponto os valores extrapolados de potencial ( $E_i^*$ ) são representados pela linha tracejada. A relação entre  $I$  e  $E_i$  é representada da seguinte maneira:

$$E_i = a + b \log I + I \sum R \quad (1)$$

onde  $E_i$  é o potencial (anódico ou catódico) medido experimentalmente e os demais símbolos têm o significado usual. No trecho de Tafel,  $E_i = E_i^*$ , uma vez que  $I \sum R$  é desprezível. Na região onde há o desvio da linearidade, a diferença pode ser determinada para qualquer valor de corrente nessa região como:

$$\Delta E_i = E_i - E_i^* = I \sum R \quad (2)$$

$E_i$ ,  $I$  e  $b$  são obtidos experimentalmente, enquanto  $E_i^*$  é determinado gráfica ou matematicamente. Se a linearidade da curva de polarização na região de altos valores de corrente é influenciada apenas por erros ôhmicos, obtém-se um gráfico linear ( $\Delta E_i$  x  $I$ ), que, normalmente, passa pela origem e tem inclinação igual a  $\sum R$ .

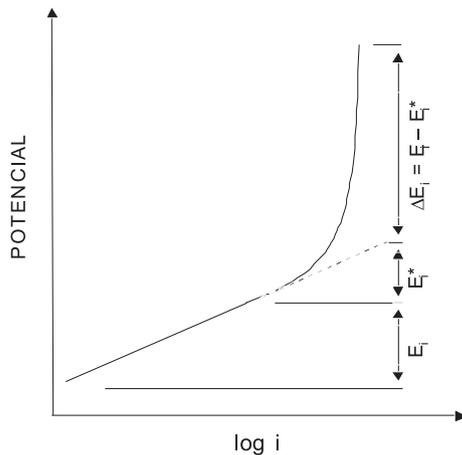


Figura 1. Curva  $E$  vs.  $\log i$  mostrando o desvio da linearidade causado pela queda ôhmica

## RESULTADOS

As curvas de polarização obtidas estão apresentadas na Figura 2. Para cada microeletrodo foram feitas cinco medidas. Cada curva apresentada representa a média dos valores obtidos para cada um. As correntes medidas variaram de  $10^{-13}$  a  $10^{-10}$  A. Apesar dos cuidados no processo de trefilação, recozimento e polimento da seção transversal do fio de aço, as superfícies dos microeletrodos podem conter regiões com defeitos, porosidades ou exposição de planos com diferentes orientações cristalográficas, causando diferenças locais de atividade ou de área ativa. Para eliminar esse efeito, os valores de densidade de corrente foram normalizados por meio da divisão pelas respectivas cargas catódicas e anódicas. Por essa razão, os valores de densidade de corrente da Figura 2 são apresentados em unidades de  $A \text{ cm}^{-2} \text{ C}^{-1}$ .

O método de correção de valores de resistência adotado permite avaliar se a natureza da curva de polarização em estudo é afetada

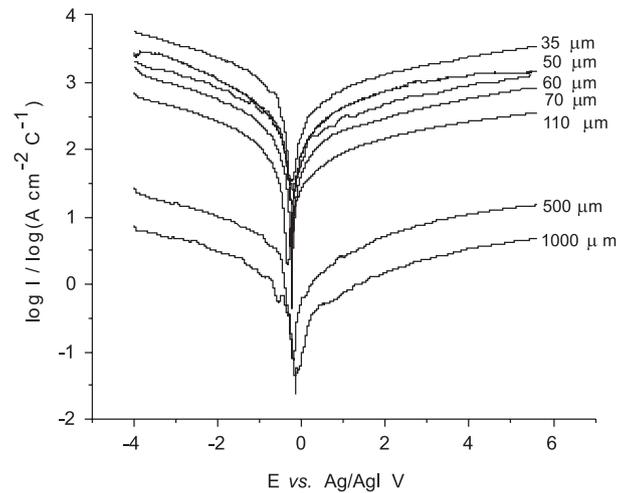


Figura 2. Curvas voltamétricas obtidas para microeletrodos de aço AISI 1020 em óleo diesel, em célula de dois eletrodos. Contra eletrodo e eletrodo de referência de  $Ag/AgI$

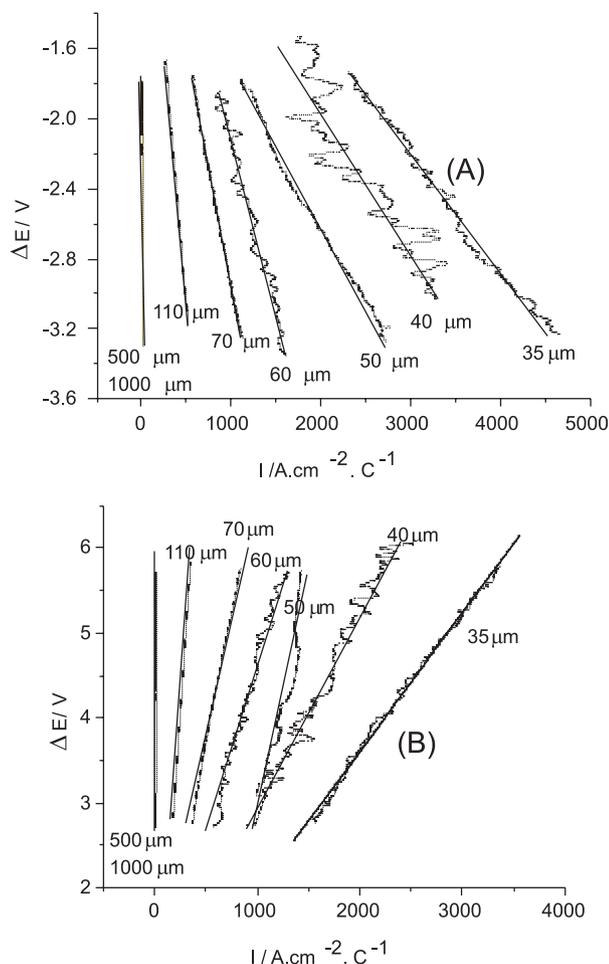
por algum outro fator que não a queda ôhmica em altos sobrepotenciais. Isso pode ser feito pela análise das curvas  $\Delta E$  vs.  $I$ , que deve apresentar um comportamento linear em toda a sua extensão caso a linearidade seja afeta apenas pela falta de condutividade do eletrólito. Para isso, o valor  $\Delta E$  foi encontrado pela relação  $\Delta E_i = E_i - E_i^*$ , sendo  $E_i$  o valor do potencial aplicado, e  $E_i^*$  calculado pelo método da extrapolação das curvas de Tafel em cada curva de polarização. Os gráficos obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 2 (normalizadas pela carga voltamétrica) estão apresentados na Figura 3. Foi escolhido o trecho catódico, compreendido entre  $-3,5$  e  $-2,0$  V, e anódico, entre  $2,5$  e  $5,0$  V.

A Figura 3 apresenta o gráfico de  $\Delta E$  vs.  $I$  onde o coeficiente angular das porções lineares representa a somatória das resistências responsáveis pela queda ôhmica. Como se pode observar na Figura 3, os coeficientes angulares diminuem com o diâmetro do eletrodo, devido ao aumento da resistência. À medida que o diâmetro do eletrodo diminui, aumenta resistência do fio de aço e do volume da solução contida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Nos experimentos realizados, a distância entre os eletrodos foi mantida constante; sendo assim, a forma geométrica do condutor iônico imaginário variou apenas no diâmetro. Nesse caso a resistência da solução varia com o raio do microeletrodo de acordo com a relação:<sup>14</sup>

$$R = \left( \frac{\rho}{4\pi} \right) \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3)$$

onde  $\rho$  é a resistividade específica da solução,  $r_1$  o raio do microeletrodo e  $r_2$ , a distância entre os dois eletrodos. A equação mostra que, com a diminuição do raio do microeletrodo, a resistência da solução aumenta. De fato, as resistências obtidas pelo coeficiente angular no gráfico de  $\Delta E$  vs.  $I$  variam de  $7$  a  $70 \Omega$ , sendo esta última a resistência aproximada quando se usa o eletrodo de  $35 \mu\text{m}$ . Porém, na Figura 3, as correntes estão expressas como densidades de corrente normalizadas pela carga voltamétrica. Para efeito de discussão dos resultados, essa resistência resultante será chamada de resistência de área ( $R_A$ ).

$R_A$  diminui com o diâmetro na mesma proporção que  $R$  aumenta. Devido à escala usada na Figura 3, as retas relativas aos eletrodos de  $550$  e de  $1000 \mu\text{m}$  estão superpostas. Porém, o coeficiente angular das retas, assim como a resistência de área, diminui com o diâmetro dos microeletrodos. As retas da Figura 3 permitiram a obtenção dos valores de  $R_A$  (Equação 2), tanto catódicos como anódicos, que estão relacionados na Tabela 1.



**Figura 3.** Gráfico mostrando os valores de desvio da linearidade ( $\Delta E$ ) em função da densidade de corrente ( $I$ ) usando os dados da Figura 2. A) Curvas catódicas. B) Curvas anódicas

**Tabela 1.** Valores de resistência de área ( $R_A$ ) obtidos por meio dos coeficientes angulares do gráfico da Figura 3

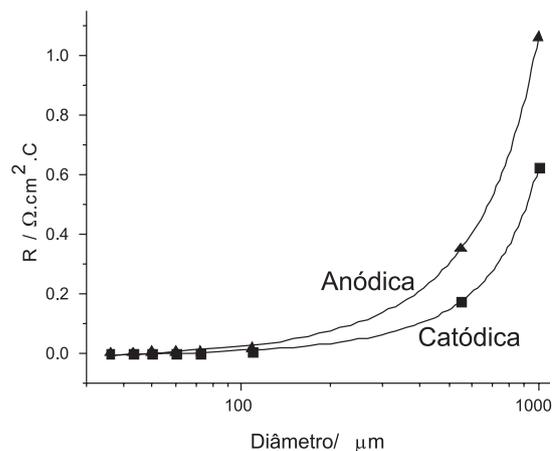
Diâmetro do eletrodo/ $\mu\text{m}$	$R_A$ catódicas/ $\Omega \text{ cm}^2 \text{ C}$	$R_A$ anódicas/ $\Omega \text{ cm}^2 \text{ C}$
35	0,00062	0,0017
40	0,00053	0,0023
50	0,00090	0,0048
60	0,0020	0,0075
70	0,0040	0,0143
110	0,0114	0,0320
550	0,1757	0,3426
1000	0,6221	1,0613

Assim, os valores de  $R_A$  foram usados para a identificação de uma função  $R_A = f(d)$ , onde  $d$  é o diâmetro do eletrodo. A Figura 4 mostra as curvas de  $R_A$  em função do diâmetro dos microeletrodos. A relação entre estas duas variáveis segue uma função exponencial bem definida onde:

$$R_A = R_{A0} \exp(kd) \quad (4)$$

onde  $k$  é uma constante experimental e  $R_A$  tende a  $R_{A0}$  à medida que  $d$  se aproxima de zero. A Equação 4 permanece válida para valores

de resistência ao invés da resistência de área e mostra que a área ideal de ensaio seria aquela que se aproxima, tanto quanto seja fisicamente possível, de zero. No entanto, observando os valores da Tabela 1 e as curvas da Figura 4, é possível verificar que as diferenças entre as resistências de área ficam cada vez menores para menores diâmetros, mostrando uma tendência à estabilização, ou seja, com  $R_A$  tendendo a  $R_{A0}$ . Para diâmetros menores que  $50 \mu\text{m}$ , os valores de resistência de área já não causam mais mudanças significativas no valor da queda ôhmica, como se verá na Figura 5, bem como na linearidade e na inclinação das curvas de Tafel.



**Figura 4.** Dependência entre a resistência de área ( $R_A$ ) e o diâmetro do microeletrodo

As resistências de área foram, então, transformadas em valores de resistência, dividindo-as pela respectiva área do microeletrodo e pela carga voltamétrica. Uma vez calculadas as resistências, foi possível calcular a queda ôhmica em função do potencial aplicado e dos diâmetros dos microeletrodos. Os valores de queda ôhmica foram usados na compensação das curvas da Figura 2. A Figura 5 mostra os valores da queda ôhmica, calculados para cada valor de corrente (catódico e anódico) registrado durante a varredura de potencial, para todos os microeletrodos. Nesta figura, todos os valores de queda ôhmica aumentam com o potencial, seja na varredura catódica ou anódica, mas diminuem com o diâmetro do eletrodo. Os valores da queda ôhmica para os menores diâmetros estão superpostos e, por isso, a escala vertical foi expandida, como se observa no detalhe da Figura 5. De  $-4$  a  $6 \text{ V}$  a queda ôhmica situa-se em torno de  $10^{-6} \text{ V}$  para os menores diâmetros,  $10^{-5} \text{ V}$  para o eletrodo de  $550 \mu\text{m}$  e  $10^{-4} \text{ V}$  para o eletrodo de  $1000 \mu\text{m}$ . Esses resultados evidenciam a vantagem do uso de microeletrodos em meio de baixa condutividade, onde menores áreas de ensaio implicam em menores correntes registradas e menores valores de queda ôhmica.

Para evidenciar melhor esse fato, a Figura 6 mostra os valores de queda ôhmica em função do diâmetro do eletrodo, no potencial de  $-1,0 \text{ V}$  para a curva catódica e de  $+1,0 \text{ V}$  para a curva anódica. Durante a varredura catódica, o valor da queda ôhmica praticamente se estabiliza em valores abaixo de  $1 \times 10^{-7} \text{ V}$  para diâmetros de eletrodos abaixo de  $50 \mu\text{m}$ . Na varredura anódica, a estabilização da queda ôhmica se dá pouco acima de  $1 \times 10^{-7} \text{ V}$  para eletrodos menores que  $40 \mu\text{m}$ . A queda ôhmica na porção anódica da curva é maior que na catódica e só se estabiliza em diâmetros menores de eletrodo. O valor maior de resistência nesse trecho pode ser devido a algum processo de oxidação no óleo diesel, cujos produtos encontrem dificuldade em se difundir, polarizando a interface eletrodo/óleo diesel por concentração. Apesar de a Figura 6 mostrar valores de queda ôhmica para apenas um valor de potencial, o comportamento é semelhante para toda a faixa de potencial investigada.

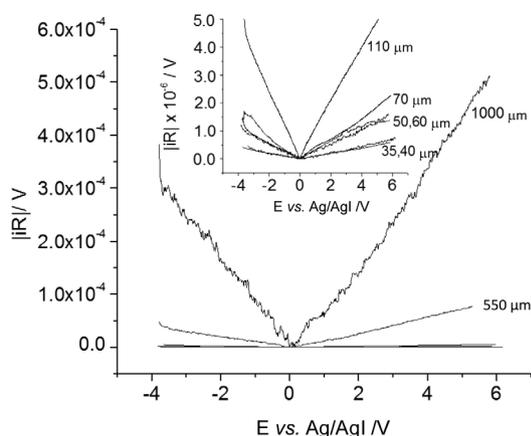


Figura 5. Valores de queda ôhmica em função do potencial aplicado e do diâmetro do eletrodo

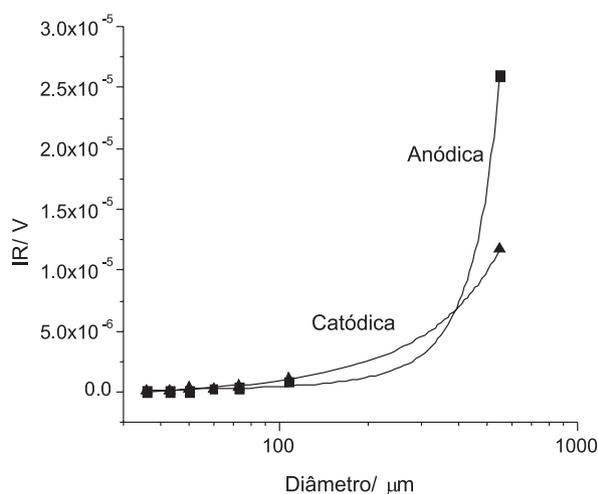


Figura 6. Valores de queda ôhmica em função do diâmetro do eletrodo, no potencial de (A)  $-1,0$  V e (B)  $+1,0$  V

Até o momento, a hipótese de redução da queda ôhmica pelo uso de eletrodos com diâmetros cada vez menores está se confirmando e indicando que, à medida que o diâmetro do eletrodo é reduzido, a necessidade de compensação da queda ôhmica pode ser desnecessária. De posse dos valores de queda ôhmica em função do potencial aplicado e do diâmetro do eletrodo, foi feita a compensação das curvas da Figura 2. A Tabela 2 mostra os valores das densidades de corrente de corrosão obtidas com e sem a compensação da queda ôhmica.

Como se observa na Tabela 2, o erro na determinação das densidades de corrente de corrosão diminui com o diâmetro dos microeletrodos. Isso significa que o uso de microeletrodos, tão pequenos quanto seja possível obtê-los, dispensa a necessidade de se fazer a compensação da queda ôhmica. Nesta investigação, a queda ôhmica se estabilizou para diâmetros menores que  $50 \mu\text{m}$ . A densidade de corrente de corrosão, então, pode ser considerada como aquela obtida com diâmetros abaixo deste valor.

## CONCLUSÕES

O uso de microeletrodos é uma estratégia eficiente para viabilizar o ensaio eletroquímico de varredura linear de potencial em meios de baixa condutividade. Em microáreas de ensaio, as correntes medidas

Tabela 2. Densidades de corrente de corrosão determinadas pela curva original e pela curva compensada em função do diâmetro do microeletrodo

Diâmetro do microeletrodo/ $\mu\text{m}$	$I_c$ pela curva original/ $\text{A}/\text{cm}^2$	$I_c$ pela curva compensada/ $\text{A}/\text{cm}^2$	Erro na determinação de $I_c$ pela curva original/%
35	$6,87 \times 10^{-5}$	$6,48 \times 10^{-5}$	5,7
40	$6,18 \times 10^{-5}$	$5,98 \times 10^{-5}$	3,2
50	$4,55 \times 10^{-5}$	$4,19 \times 10^{-5}$	7,9
60	$3,98 \times 10^{-5}$	$3,18 \times 10^{-5}$	20,0
70	$3,95 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-6}$	30,9
110	$2,74 \times 10^{-6}$	$5,05 \times 10^{-7}$	81,6
550	$3,47 \times 10^{-7}$	$4,07 \times 10^{-8}$	88,3
1000	$5,11 \times 10^{-8}$	$8,09 \times 10^{-9}$	84,2

são da ordem de pA e nA, fazendo com que a queda ôhmica diminua com o diâmetro do eletrodo, até tornar-se desprezível. É possível atingir um valor de diâmetro de eletrodo onde a densidade de corrente de corrosão obtida a partir das curvas de Tafel original e das curvas compensadas não difira por um valor maior que os erros experimentais e da linearização dos pontos das curvas  $I$  vs.  $E$ .

## REFERÊNCIAS

- Wolyne, S.; *Anais do 10º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1983.
- Tanaka, D. K.; Wolyne, S.; Fairbanks, S.; Pinto, F. B. P.; *Anais do 8º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1981.
- Taylor, D. B.; Synovec, R. E.; *Talanta* **1993**, *40*, 495.
- Pereira, R. C. C.; Pasa, V. M. D.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 426.
- Oliveira, M.; Sathler, L.; Miranda, L.; *Anais do 7º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1980.
- D'Alkaine, C. V.; Rúvolo-Filho, A.; Bulhões, L. O. S.; *Anais do 7º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1980.
- Castro, C. M. A.; Araújo, O.; Adam, A. M. M.; *Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1982.
- Englert, G.; Muller, I. L.; *Anais do 8º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1981.
- Athayde, M. G.; Sathler, L.; Mattos, O. R.; *Anais do 12º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1985.
- Freiman, K.; Kolotyrykin, K.; *Corros. Sci.* **1965**, *5*, 199.
- Resolução ANP Nº 42, de 16/12/2009.
- Lyyranen, J.; Jokiniemi, J.; Kauppinen, E. I.; Silvonen, A.; *Fuel Proces. Technol.* **2005**, *86*, 329.
- Correia, A. N.; Mascaró, L. H.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 475.
- Montenegro, M. I. Em *Microelectrodes: theory and applications*; Montenegro, M. I.; Queirós, M. A.; Daschbach, J. L., eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrech, 1991, p. 429.
- Wolf, R. C.; Weil, K. G.; Shaw, B. A.; *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, B82.
- Lin, C. J.; Luo, J. L.; Zhuo, X. D.; Tian, Z. W.; *Corrosion* **1998**, *54*, 265.
- Yao, L. A.; Gan, F. X.; Zhao, Y. X.; Yao, C. L.; Bear, J. L.; *Corrosion* **1991**, *47*, 420.
- Lister, E. L.; Pinhero, P. J.; *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2601.
- Xu, L. Y.; Cheng, Y. F.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2330.
- Panossian, Z.; *Corros. Sci.* **1985**, *25*, 25.
- Shub, D. M.; Reznik, M. F.; *Elektrokhimiya* **1985**, *21*, 795.