

Estudo da Corrosão do Ferro em Meio Ácido Clorídrico, na Presença e na Ausência de Ião Férrico

A.M.A Queiroz da Silva e J.I.F. Paiva Martins

Laboratório de Catálise e Materiais
Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Rua dos Bragas 4099 Porto Codex

Abstract

Anodic iron dissolution in aerated acidic chloride media (constant ionic strength of 4.0M) has been investigated by Linear Sweep Voltammetry (sweep rate = 2mV/s), at 25°C, with and without ferric ion. The effect of each of the active ionic species has been studied over a wide range of concentrations: for the hydrogen ion concentrations of 0.1-4.0M with $[Cl^-]=4.0M$ and $[Fe^{3+}]=0$; for the chloride ion concentrations of 0.1-4.0M with $[H^+]=1.0M$ and $[Fe^{3+}]=0$; and for the ferric ion concentrations of 0.025-0.5M with $[H^+]=1.0M$ and $[Cl^-]=2.5M$.

Iron dissolution is accelerated by both H^+ and Cl^- , in the concentration range studied. Ferric ion inhibits the dissolution of iron between 0.025-0.1M and accelerates the process between 0.1-0.5M.

Introdução

A maior parte dos estudos cinéticos de solubilização do ferro em meios ácidos clorídricos[1-7] foram realizados na ausência de oxigénio. Neste trabalho estudou-se a influência dos iões H^+ , Cl^- e Fe^{3+} na corrosão de um ferro em meio arejado, utilizando a técnica LSV ("Linear Sweep Voltammetry"). Os dados experimentais obtidos, corrente/potencial, permitem determinar as densidades de corrente de corrosão, assim como as ordens da reacção anódica relativamente aos referidos iões.

Procedimento Experimental

Os eléctrodos de ferro, planos, com cerca de 1.1cm^2 foram montados numa resina Epofix. A sua composição química é a seguinte: 98.1% Fe, 0.191% C, 0.893% Mn, 0.033% P, 0.061% S, 0.224% Si, 0.251% Cu, 0.103% Cr, 0.122% Ni, 0.023% Mo, 0.013% Sn, 0.005% V. A superfície exposta foi polida com lixas de SiC de granulometria compreendida entre 150 e 4000 mesh seguida de um acabamento com pano de diamante de granulometria de 6 e $1\mu\text{m}$.

A célula electroquímica utilizada foi a de tipo de três electrodos: eléctrodo auxiliar- Platina, eléctrodo de referência- Calomelanos e eléctrodo de trabalho- Ferro.

As soluções a força iónica constante (4.0M) preparadas a partir de reagentes p.a. (HCl, NaCl, NaClO₄, HClO₄ e FeCl₃.6H₂O), foram as seguintes:

- (i) $[\text{Cl}^-]=4.0\text{M}$ e $[\text{H}^+]$ variável entre 0.1 e 4.0M (estudo da influência do ião H^+)
- (ii) $[\text{H}^+]=1.0\text{M}$ e $[\text{Cl}^-]$ variável entre 0.1 e 4.0M (estudo da influência do ião Cl^-)
- (iii) $[\text{H}^+]=1.0\text{M}$, $[\text{Cl}^-]=2.5\text{M}$ e $[\text{Fe}^{3+}]$ variável entre 0.025 e 0.5M (estudo da influência do ião Fe^{3+}).

tendo-se usado o perclorato de sódio para manter a força iónica constante .

Resultados e Conclusões

Na figura 1 estão representadas as curvas de polarização para a dissolução anódica do ferro em função da concentração de ião hidrogénio ($0.1 \leq [\text{H}^+] \leq 4.0\text{M}$).

A partir dos dados experimentais, corrente/potencial, determinou-se a densidade de corrente de corrosão utilizando a equação de Tafel. A densidade de corrente de corrosão do ferro aumenta com a concentração de H^+ entre 0.1 e 4.0M (figura 2). A correlação entre a densidade de corrente anódica e a concentração hidrogeniónica, figura 3, evidência para a dissolução do ferro uma ordem de reacção relativamente ao H^+ de 0.3 a 0.4.

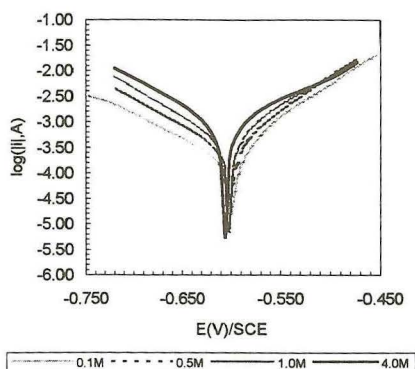


Figura 1- Curvas de polarização para a dissolução anódica do ferro em função da concentração de H^+ . $[Cl^-]=4.0M$, $I=4.0M$.

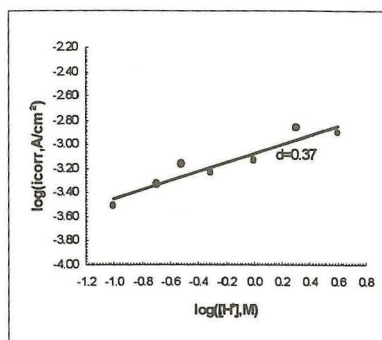


Figura 2- Variação da densidade de corrente de corrosão do ferro com a $[H^+]$. $[Cl^-]=4.0M$, $I=4.0M$.

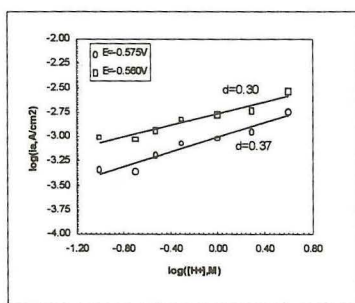


Figura 3- Determinação da ordem da reacção anódica relativamente ao ião hidrogénio em soluções de cloreto 4.0M.

$$z_{H^+} = \left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log [H^+]} \right)_{E, [Cl^-]}$$

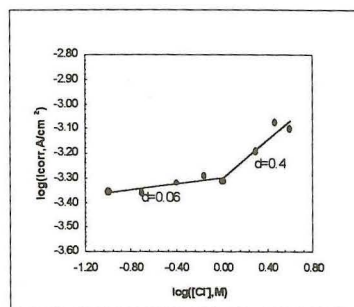


Figura 4- Variação da densidade de corrente de corrosão do ferro com a concentração de ião cloreto

Em soluções 1.0M em ião H^+ a densidade de corrente de corrosão do ferro mantém-se praticamente constante para um aumento da concentração de ião cloreto entre 0.1 e 1.0M; no entanto para a gama de concentrações entre 1.0 e 4.0M há um aumento da densidade de corrente de corrosão, como se pode verificar na figura 4. A ordem da reacção anódica relativamente ao cloreto está representada na figura 5: para

um potencial de -0,475V é igual a 0.03, ou seja, a corrosão do ferro é praticamente independente da concentração de íão cloreto; para um potencial de -0.525V a ordem da reacção é próxima de 0.5, o que significa que neste caso o cloreto acelera a dissolução do ferro.

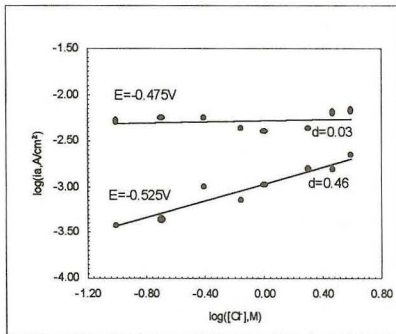


Figura 5- Determinação da ordem da reacção anódica relativamente ao íão cloreto em soluções de íão H⁺ 1.0M.

$$z_{Cl^-} = \left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log [Cl^-]} \right)_{E, [H^+]}$$

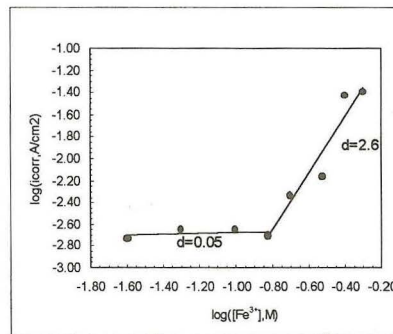


Figura 6- .Variação da densidade de corrente de corrosão do ferro com a concentração de íão férrico. [H⁺]=1.0M, [Cl⁻]=2.5M.

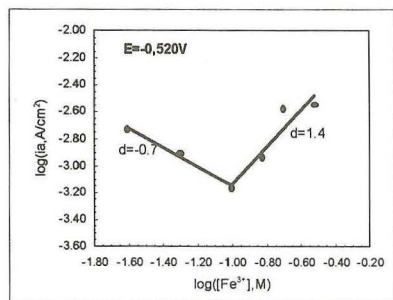


Figura 7- Determinação da ordem da reacção anódica relativamente ao íão férrico em soluções 2.5M em Cl⁻ e 1.0M em H⁺.

$$z_{Fe^{3+}} = \left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log [Fe^{3+}]} \right)_{E, [H^+], [Cl^-]}$$

Em soluções 1.0M em H⁺ e 2.5M em Cl⁻ a densidade de corrente de corrosão do ferro não varia significativamente com o aumento da concentração de íão férrico entre 0.025 e 0.15M, como se verifica na figura 6; no entanto, para a gama de concentrações entre 0.15 e 0.5M observa-se um aumento com a concentração de Fe³⁺. Na figura 7 representa-se a determinação da ordem da reacção anódica relativamente ao íão férrico: para concentrações de Fe³⁺ entre 0.025 e 0.1M a ordem da reacção é -0.7 sendo

igual a 1.4 para concentrações entre 0.1 e 0.5M. As ordens da reacção relativamente ao ião férrico revelam dois comportamentos diferentes deste ião: inibe a reacção de dissolução para concentrações entre 0.025 e 0.1M e acelera a reacção para concentrações entre 0.1 e 0.5M.

Referências

- [1]- Eugene J. Kelly, J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 1111.
- [2]- S. Asakura and Ken Nobe, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 19
- [3]- E.McCafferty and Norman Hackerman, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 999.
- [4]- Robert J. Chin and Ken Nobe, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 1457.
- [5]- N.A. Darwish, F. Hilbert, W.J. Lorenz and H. Rosswag, Electrochimica Acta, 18 (1973) 18.
- [6]- H.C.Kuo and Ken Nobe, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 853.
- [7]- Douglas R. MacFarlane, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 2240.

Agradecimentos

A.M.A. Queiroz da Silva agradece a Bolsa de Doutoramento que lhe foi concedida pela JNICT.