



**Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e
Eletroanalíticos**



Coordenador: Prof. Dr. Almir Spinelli

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CFM - CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

QMC - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**ESTUDO DA PASSIVAÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÕES DE FOSFATO ALCALINAS
ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE
VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA**

Aluno: Rodolfo Lucas Bortoluzzi

Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis-SC

Setembro de 2002



03739222



**Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e
Eletroanalíticos**



Coordenador: Prof. Dr. Almir Spinelli

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CFM - CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

QMC - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DA PASSIVAÇÃO DO FERRO EM SOLUÇÕES DE FOSFATO ALCALINAS
ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE
VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA**

Relatório final de atividades da disciplina de estágio curricular obrigatório – QMC - 5510

Rodolfo Lucas Bortoluzzi
Aluno de Graduação

Prof. Dr. Almir Spinelli
Orientador do Estágio

Florianópolis, 6 de setembro de 2002.

*Aos meus maiores mestres
Ismael Pedro Bortoluzzi e
Claudete Lucas Bortoluzzi*

Três classes de pessoas são infelizes:

a que não sabe e não pergunta;

a que sabe e não ensina;

e a que ensina e não faz.

(V.Beda)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no GEPEEA – Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, situado no laboratório nº 310 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sob a orientação do Prof. Dr. Almir Spinelli.

- Ao Corpo Docente do Curso de Química e à UFSC por sua excelência no ensino;
- Ao Prof. Almir Spinelli pela amizade, confiança e orientação;
- À minha família pelo incentivo e compreensão pelo tempo em que estive longe;
- Aos amigos do GEPEEA: Cristiano, Fernando, Ana Karina, Lígia, Ivanise, Alessandro e Prof. Dilson.
- Aos Amigos e colegas: Wallace (Popai), Rafael (Lagoa), Alessandro (Surfista), Rodrigo, Pedro, Daniel, Matias, Fabrício, Alexandre, Adriana, Cláudia, Juliana, Ana Paula, Aline, Graziela e tantos outros que complementaram o meu aprendizado com calor humano e lições de vida de forma inigualável.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	3
Reagentes e Soluções.....	3
Sistema Eletroquímico.....	3
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	4
3.1. Influência da concentração de Na_2HPO_4	4
3.2. Influência do tempo de polarização.....	8
3.3. Influência do potencial de polarização.....	11
3.4. Influência da temperatura da solução.....	13
3.5. Influência do pH da solução.....	15
4. CONCLUSÃO.....	17
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	18

RESUMO

Estudou-se a passivação do ferro em soluções alcalinas de monohidrogenofosfato de sódio (pH 8,9 – 11,0) através de técnicas eletroquímicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED). Foram empregadas como variáveis de estudo a concentração do eletrólito, o tempo e o potencial de polarização, o pH e a temperatura da solução.

Os resultados do estudo potencioestático do fenômeno de passivação mostraram que com o aumento da concentração eletrolítica há uma diminuição da densidade da corrente de corrosão.

A partir dos resultados obtidos, notou-se que o tempo de polarização exerce uma influência acentuada sobre o sistema. Para $t \leq 30$ s o valor do potencial de corrosão (E_{corr}) após 1,0 h de ensaio é semelhante ao de um eletrodo isento de polarização. Quando $t \geq 30$ s há um deslocamento do E_{corr} para valores mais nobres. O potencial de corrosão está associado à natureza da espécie na interface metal-filme e filme-solução. As micrografias eletrônicas de varredura evidenciaram que o filme formado com o eletrodo polarizado em +0,50 V durante 1200 s é mais homogêneo e menos rugoso do que o filme formado espontaneamente na ausência de polarização ou com tempos de polarização muito pequenos ($t < 120$ s). No que diz respeito à espessura do filme verificou-se que é necessário um tempo mínimo de polarização ($t_{\text{polarização}}$) de 100 s para que a superfície do eletrodo seja bloqueada. Ainda de acordo com os nossos experimentos, a espessura do filme não exerce influência sobre o E_{corr} , ao contrário do proposto por alguns autores.

A temperatura do sistema mostrou influência sobre a velocidade de precipitação do filme e, conseqüentemente, em seu nível de organização, tornando filmes precipitados em menores temperaturas mais compactos e por isso com valores mais nobres de potencial de corrosão. O pH do eletrólito demonstrou ter importante influência sobre a composição química do filme passivante, e conseqüentemente nas características passivantes do filme. As microscopias eletrônicas de varredura mostraram que o filme passivante é constituído de material amorfo e as análises via espectroscopia de energia dispersiva mostraram que a constituição do filme varia conforme as condições experimentais durante a sua precipitação.

vr s-c ve: ferro, fosfato, soluções alcalinas, passivação, corrosão.

1. INTRODUÇÃO

A literatura sobre a eletroquímica da interface Fe/fosfato é relativamente extensa¹⁻¹³ uma vez que o conhecimento da cinética de dissolução e de proteção do ferro e do aço tem grande importância devido ao uso largamente disseminado e à importância tecnológica destes materiais. Por isso, a exemplo da interface Fe/NaOH¹⁴⁻¹⁵, os mecanismos de formação e crescimento, bem como a estrutura da camada passivante, continuam sendo de grande interesse teórico e prático¹ e precisam ser continuamente estudados², pois a compreensão detalhada do fenômeno de inibição é essencial para avançar no estado da arte deste tema¹.

O fosfato é classificado como inibidor de corrosão inorgânico anódico em soluções aquosas³ e é amplamente empregado, por exemplo, em reservatórios e sistemas de distribuição de água e de refrigeração⁴. A ação inibidora é muito dependente do pH da solução, pois as espécies PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- podem estar presentes isoladas ou simultaneamente no meio corrosivo. O efeito de cada uma das espécies no comportamento eletroquímico do ferro tem recebido atenções distintas. O número de trabalhos que se dedicam ao estudo do efeito da espécie HPO_4^{2-} é menor do que aqueles que se dedicam ao estudo da espécie H_2PO_4^- . Isto se deve ao fato de que os maiores problemas de dissolução do ferro e do aço ocorrem em soluções ácidas. O pH é uma variável, portanto, que tem grande influência na inibição do processo de corrosão, seguida pela concentração de fosfato⁵. Para soluções de fosfato alcalinas de $8,5 < \text{pH} < 11,0$ há a predominância do ânion monohidrogenofosfato.

No que diz respeito ao comportamento potencioestático do eletrodo de ferro nestas condições pouco foi reportado, sendo as maiores atenções dedicadas ao estudo do filme^{1-2,4,6-11}. A composição da camada passivante anodicamente formada para o conjunto Fe/fosfato, assim como para a interface Fe/NaOH¹⁴⁻¹⁸, são temas complexos e geram controvérsias, pois dependem de muitos fatores como programa de perturbação de potencial empregado, tempo de polarização anódica, natureza e concentração do eletrólito, fenômenos de transporte de massa e temperatura do sistema.

Estudos sobre a composição da camada de passivação do ferro mostram que óxidos e compostos de fosfato são encontrados formando a estrutura ou incorporados ao filme. Tipton et al.¹, empregando espectroscopia Raman, observaram que o filme formado em pH 8,7 apresenta bandas referentes aos compostos Fe_3O_4 , FeOOH (a formação de $\gamma\text{-FeOOH}$ é sugerida por outros autores⁵) e

espécies de fosfato adsorvidas ou incorporadas ao filme. Não observaram, entretanto, a presença de Fe_2O_3 , como previsto pelos diagramas de Pourbaix²⁶. A presença de um óxido magnético foi observada através de medidas de campos magnéticos de baixa intensidade apresentados pelo ferro tratado com fosfato, Kumar e Balasubramaniam²⁰, atribuíram estes campos magnéticos à presença de magnetita (Fe_3O_4) na estrutura do filme passivante; afirmam, além disso, que a conversão de FeOOH em Fe_3O_4 aumenta de forma significativa a eficiência do filme a corrosão. Alguns autores¹ postulam, ainda, que as bandas referentes às espécies de fosfato são devidas a PO_4^{3-} incorporado ao filme e não ao sal $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Entretanto, a formação de fosfatos de ferro foi encontrada em produtos de corrosão por vários autores empregando diferentes técnicas: espectroscopia fotoeletrônica de raios-X e espectroscopia de elétrons Auger^{5,6}. Estudos de difusão de átomos em sólidos sugerem que em soluções diluídas os ânions fosfato adsorvem-se à superfície durante o processo de dissolução ativa do ferro e incorporam-se ao filme passivante. A partir de estudos elipsométricos, observou-se a presença de FeHPO_4 em soluções aproximadamente neutras⁷.

Apesar do grande número de técnicas de análise de superfícies que permitem identificar os produtos da corrosão do ferro, a eletroquímica de metais em processo de oxidação é a ferramenta que mais contribui para a elucidação dos mecanismos de corrosão e de formação de filmes. Não foram encontradas publicações com avaliações detalhadas para o sistema Fe/soluções de fosfato alcalinas. Além disso, alguns resultados obtidos com o auxílio da voltametria cíclica não são completamente reprodutíveis, provavelmente porque variáveis como programa de potencial, concentração do eletrólito e pH da solução não foram mantidos sob o mesmo controle pelos diferentes autores. Atualmente, ainda há dúvidas da influência de cada variável sobre o perfil potencioestático da interface Fe/fosfato.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e Soluções

As seguintes soluções aquosas de Na_2HPO_4 foram usadas: 0,05; 0,10 e 0,50 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Elas foram preparadas a partir de água desionizada e reagentes de grau analítico (Sigma Aldrich). O pH das soluções foi ajustado para os valores estudados (8,9; 10,0 e 11,0) com soluções de NaOH (Merck) ou H_3PO_4 (Reagen). As soluções foram desaeradas através de borbulhamento de nitrogênio durante 8 minutos. Uma atmosfera saturada de nitrogênio foi mantida durante todos os experimentos.

Sistema Eletroquímico

As medidas foram feitas em um potenciostato EG&G PAR modelo 263A controlado por um microcomputador juntamente com o logiciário "Softcorr II Model 252/352" para aquisição e tratamento de dados. A célula eletroquímica utilizada contém cinco aberturas: três delas, utilizadas para os eletrodos e duas para borbulhamento de nitrogênio. O contra eletrodo (CE) foi um bastão de grafite e o eletrodo de referência (ER) foi um eletrodo de calomelano saturado (ECS) conectado à célula através de um capilar de Luggin-Haber. Todos os potenciais mencionados abaixo se referem a este eletrodo. O eletrodo de trabalho (ET) foi um disco de ferro Johnson Matthey (grau 1) com área geométrica de $0,50 \text{ cm}^2$. Antes dos experimentos, a superfície do eletrodo foi polida mecanicamente com lixa e em seguida com alumina $1,0 \mu\text{m}$ e $0,05 \mu\text{m}$. Depois disto, o eletrodo foi limpo em ultrassom, desengordurado com acetona, lavado com água desionizada e seco com jatos de ar quente.

Os experimentos foram realizados após manter durante 5 minutos o potencial fixo em $E_{\lambda,c}$ (-1,15 V) para reduzir os óxidos formados espontaneamente na superfície do metal. A reprodutibilidade dos experimentos nestas condições é atingida com 5 minutos de eletro-redução. Para tempos superiores e potenciais mais negativos que -1,15 V não foram observadas alterações no comportamento.

Sistema Óptico

Foram realizadas medidas empregando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva (EED) em algumas amostras de ferro tratado em diferentes condições experimentais através da utilização de um aparelho Phillips XL-30. O objetivo destas medidas foi avaliar o estado da superfície e a composição do filme formado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Filmes anódicos sobre um eletrodo estacionário de ferro foram crescidos por técnicas potencioestáticas variando-se as condições experimentais concentração, pH e temperatura da solução, potencial e tempo de polarização. Os resultados destas perturbações sobre a formação e o crescimento dos filmes foram analisados através das curvas E_{corr} x tempo, curvas de polarização potenciodinâmicas, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

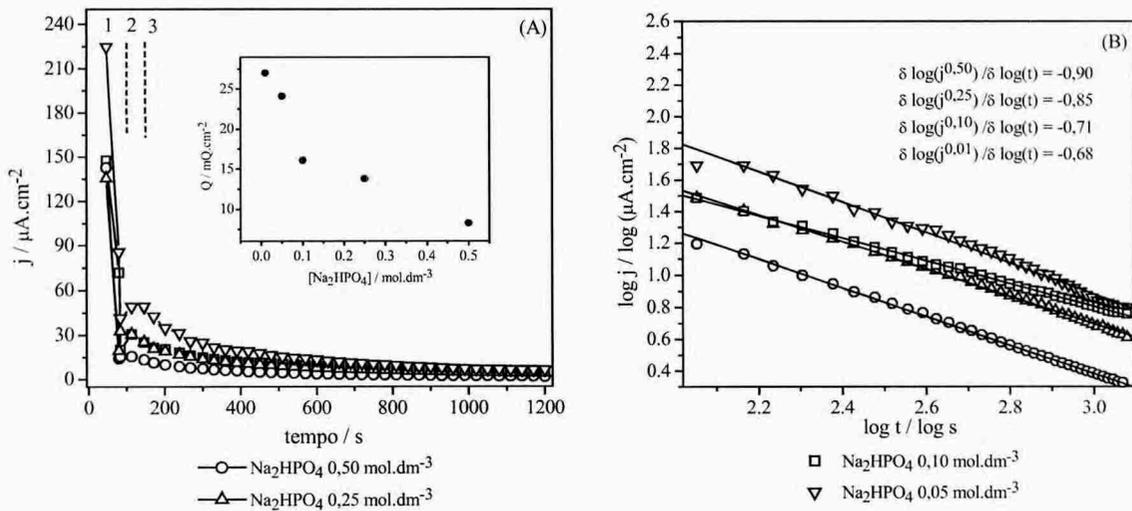
3.1. Influência da concentração de Na_2HPO_4

A figura 1A mostra a variação da densidade de corrente em função do tempo após polarização durante 20 minutos de um eletrodo de ferro em +0,50 V em soluções de pH 8,9 com diferentes concentrações de Na_2HPO_4 . A figura inserida exibe a densidade de carga calculada a partir a integração da área total de cada curva. Na figura 1A pode-se notar que há três regiões distintas durante o decréscimo da densidade de corrente anódica (regiões 1, 2 e 3 – indicadas na figura 1A). Esta observação evidencia três processos de relaxação eletroquímica. A primeira etapa corresponde ao bloqueio imediato da superfície do eletrodo e também é resultado de uma resposta da corrente capacitiva, originada do carregamento de dois capacitores em série: dupla camada elétrica e filme passivo. A explicação para o aumento da corrente na segunda etapa (região 2) foi proposto por Kirchheim²¹ e deve estar relacionado à migração do excesso de vacâncias da interface filme-solução para a interface metal-filme. Finalmente, a região 3 corresponde à um decréscimo lento da corrente como resultado do crescimento do filme. Nesta região o decréscimo ocorrerá até um estado estacionário de corrente. Este estado é atingido quando a velocidade de dissolução é igual à velocidade de formação do filme.

Ao final de 20 minutos de polarização a densidade de corrente é praticamente a mesma para as diferentes concentrações (figura 1A). Contudo, a carga transferida decresce quase de forma linear à medida que a concentração aumenta, como mostra a figura inserida. O aumento da concentração provoca antecipação do processo de passivação e um aumento na eficiência do processo de inibição da dissolução do ferro. Isto é corroborado pelo valor de $\delta \log(j)/\delta \log(t)$ exibido na figura 1B (curvas traçadas excluindo-se os pontos referentes às regiões 1 e 2). Assumindo que a densidade de corrente total é definida pela expressão:

$$j = j_1 + j_{\text{corr}}$$

onde j_1 é a corrente de formação do filme e j_{corr} a corrente de corrosão, Kirchheim²² mostrou, matematicamente, que $\delta \log(j) / \delta \log(t) = -1$ quando $j_{\text{corr}} = 0$. Conclui-se, portanto, que para concentrações maiores a inibição da dissolução do ferro é mais efetiva, tendo em vista que $\delta \log(j) / \delta \log(t)$ está mais próximo de -1 e, conseqüentemente, o valor de j_{corr} próximo de zero.

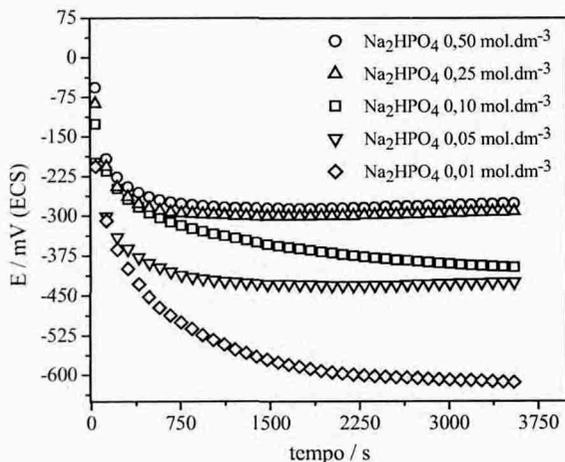


g r . (A) Variação da densidade de corrente em função do tempo para a formação do filme passivo sobre um eletrodo estacionário de ferro imerso em soluções eletrolíticas com concentrações distintas; (B) Relação logarítmica entre a densidade de corrente e o tempo da curva mostrada em A ($E = +0,5V$; $pH 8,9$; $25\text{ }^{\circ}C$).

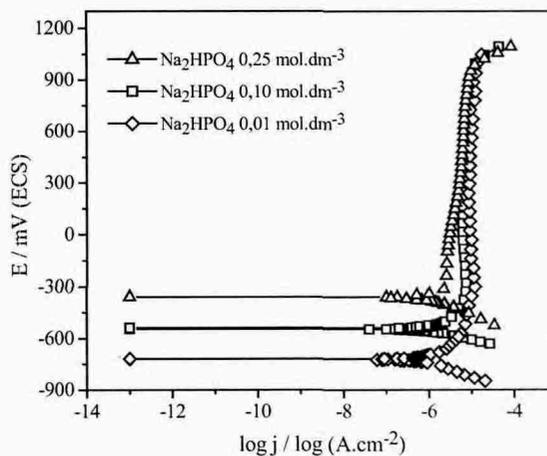
A diminuição da carga total anódica durante a polarização para concentrações maiores (figura 1A – inserida) não implica necessariamente em filmes mais finos devido à densidade da corrente de corrosão (j_{corr}) distinta para cada situação (diferentes valores de $\delta \log(j) / \delta \log(t)$), ou seja, não podemos determinar a espessura do filme com base neste parâmetro, como idealizado por Muller *et al.*²³ para filmes crescidos na presença de sulfato e silicato e proposto por D'Alkaine *et al.*²⁴ para os filmes crescidos nos primeiros instantes da polarização.

A figura 2 mostra a variação do potencial de circuito aberto - E_{corr} em função do tempo para um eletrodo estacionário de ferro após polarização anódica em $+0,50V$ durante 20 minutos. De maneira geral, observa-se que o valor de E_{corr} após 1,0 hora é mais nobre para concentrações maiores do

eletrólito, indicando uma velocidade de dissolução inferior em comparação ao mesmo processo para concentrações eletrolíticas menores. A mudança do potencial só é possível se houverem modificações no parâmetro composição do filme na interface filme-solução²⁵. Desta forma, os diferentes valores de E_{corr} observados na figura 2 correspondem a um reflexo das modificações na composição nesta interface e, conseqüentemente, no potencial. Considerando-se a constante de solubilidade do sal $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ e as concentrações eletrolíticas estudadas, é plausível considerar que: a) a redeposição do referido sal sobre o eletrodo a partir do íon $\text{Fe}(\text{III})$ dissolvido é distinta para cada concentração do eletrólito, o que implica em uma composição filme-solução também distinta e, por conseqüência, diferentes valores de E_{corr} . Embora o potencial dependa somente da composição da interface filme-solução, o filme também deve ser diferente para cada concentração, embora o potencial de polarização tenha sido +0,50V em todos os casos. Esta menção é confirmada com base no mecanismo proposto no estudo potenciodinâmico (dados não mostrados), o qual considera a participação do fosfato ferroso no primeiro estágio de passivação. Uma implicação direta deste mecanismo é que a quantidade de fosfato incorporada no filme será diferente para diferentes concentrações de eletrólito, fato que, evidentemente, contribuirá para o valor final do E_{corr} .



g r 2. Potencial de circuito aberto em função do tempo em diferentes concentrações de Na_2HPO_4 .

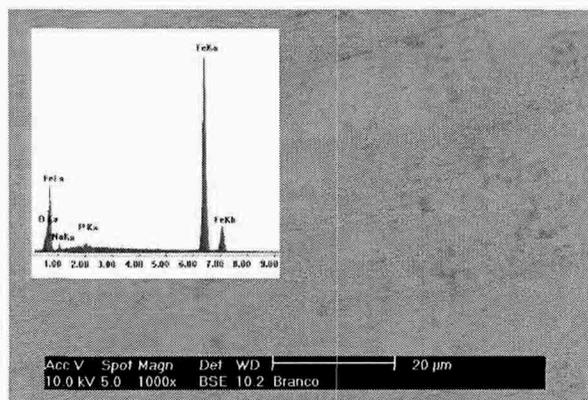


g r 3. Curvas de polarização potenciodinâmica em soluções de diferentes concentrações eletrolíticas.

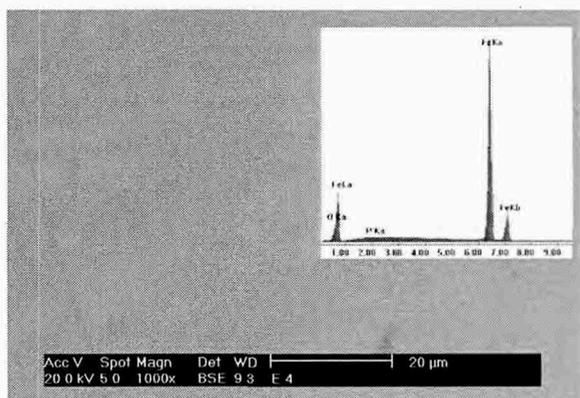
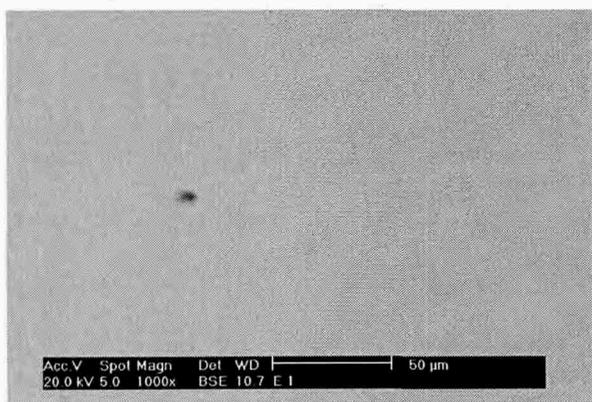
$$(E = +0,50V; t_{\text{polarização}} = 1200s; pH 8,9; 25^\circ C)$$

A figura 3 mostra as curvas de polarização obtidas após a medida do potencial de corrosão

durante 1,0 hora. A polarização foi iniciada em $-250 \text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$ e seguiu até a região de desprendimento de oxigênio com $v = 2 \text{ mV.s}^{-1}$. Pode-se notar que a densidade de corrente na região passiva é menor para concentrações maiores do eletrólito. Esta observação reforça as considerações feitas anteriormente. Em adição, o potencial onde a densidade de corrente é zero – $E(I=0)$ – é menos nobre quanto menor é a concentração.



g r 4. Micrografia Eletrônica de Varredura de um eletrodo de Fe polarizado disposto durante 1,0 hora em uma solução com $\text{pH} = 8,9$ e $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$. A figura inserida mostra um espectro de dispersão de energia para a referida superfície.



g r 5. Micrografia Eletrônica de Varredura de um eletrodo de Fe polarizado durante 20 minutos em $+0,50 \text{ V}$ em uma solução com $\text{pH} = 8,9$ e (A) $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ e (B) $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$. A figura inserida em (B) mostra um espectro de dispersão de energia para a referida superfície.

A figura 4 mostra a micrografia eletrônica de varredura para um eletrodo não polarizado em uma solução com $\text{pH} = 8,9$ e $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,01 \text{ mol/L}$. É possível perceber claramente as marcas do polimento mecânico, além de regiões claras e escuras do filme, indicando sua heterogeneidade. Os espectros de dispersão de energia indicam a presença de oxigênio, fósforo, sódio e ferro. Ou seja, houve formação espontânea de um filme passivante, o qual contém fosfato.

A figura 5 mostra a micrografia eletrônica de varredura para um eletrodo polarizado durante 20 minutos em $+0,50 \text{ V}$ em uma solução com $\text{pH} = 8,9$ com diferentes concentrações do eletrólito. Pode-se notar, nesta figura, que para a maior concentração do eletrólito (figura 5A) a superfície encontra-se mais lisa, sendo que praticamente não se observam as marcas do polimento, o qual é mais marcado nas figuras 4 e 5B. Outrossim, é possível afirmar que a carga maior transferida durante os 20 minutos de polarização para a concentração de $0,01 \text{ mol/L}$ (quadro inserido na figura 2A) não significa que o filme é mais espesso, mas sim que a dissolução é maior.

O espectro de dispersão de energia (quadro inserido na figura 5B) revela a presença significativa de oxigênio (ca. 4%) e de fósforo (ca. 0,15%). Isto confirma que o fosfato é incorporado ao filme formado.

3.2. Influência do tempo de polarização

A figura 6 mostra a carga obtida através da integração da área total das curvas $i \times t$ para tempos de polarização variáveis. A figura inserida corresponde à derivada da carga em relação ao tempo. Observa-se que são necessários aproximadamente 100 segundos para um bloqueio inicial da superfície do eletrodo pelo filme passivo (diminuição assintótica da corrente). Após este período o filme cresce lentamente. A espessura do filme, entretanto, deve aumentar de forma praticamente linear nos primeiros instantes, como proposto por D'Alkaine *et al.*²⁴, e adquirir um patamar constante quanto mais próximo do estado estacionário.

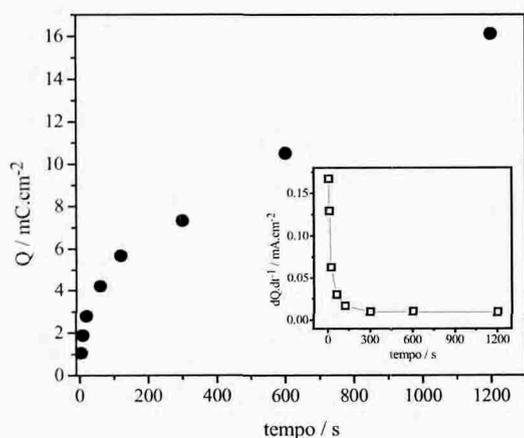
A figura 7 exhibe as curvas E_{corr} x tempo obtidas após diferentes tempos de polarização ($t_{\text{polarização}}$) do eletrodo em $+0,50 \text{ V}$. Posteriormente a este período ($t_{\text{polarização}}$) o circuito foi aberto e mediu-se o valor de E_{corr} . Nota-se que para $t \leq 30 \text{ s}$ o valor de E_{corr} após 1,0 hora é semelhante ao de um eletrodo isento de polarização anódica (0 s). Quando $t \geq 30 \text{ s}$ (notadamente 60 s e 120 s), um deslocamento de E_{corr} para valores mais nobres é observado. Polarizações por períodos maiores apresentam E_{corr} relativamente próximos após uma hora de imersão. Entretanto, a taxa de diminuição

nos primeiros instantes da medida do potencial de circuito aberto é menor quanto maior é o tempo de polarização, como pode nitidamente ser observado na figura 7.

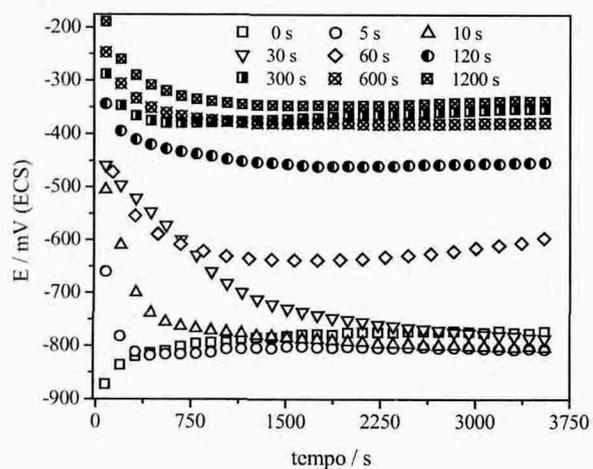
A espessura do filme passivo certamente cresce com o aumento do tempo de aplicação do potencial, como exposto neste relatório anteriormente. Nesta etapa do trabalho, pode-se comprovar que a espessura não exerce influência no potencial de corrosão, visto que polarizações de 300, 600 e 1200 s apresentam praticamente o mesmo E_{corr} , contudo, certamente, espessuras diferentes. Estes resultados confirmam, ainda, que a composição da interface filme-solução é fator determinante para o estabelecimento do potencial do eletrodo em circuito aberto, tendo em vista que um tempo mínimo é necessário para recobrir o eletrodo.

Os defeitos e a compactação do filme devem ser diferentes para todos os tempos de polarização devido aos vários tipos de relaxação impostos ao eletrodo de trabalho em cada experimento. Todavia, estas características não apresentam uma resposta suficientemente distinta em medidas de potencial de circuito aberto.

A figura 8 mostra as curvas de polarização para um eletrodo estacionário de ferro submetido a diferentes tempos de polarização anódica em +0,50 V. Para melhor visualização são apresentadas apenas três curvas. Essencialmente, observa-se uma densidade de corrente menor durante a excursão anódica do potencial quanto maior é o tempo de polarização. Dessa forma, apesar do potencial de corrosão ser o mesmo para tempos de 300, 600 e 1200 s, a densidade de corrente na polarização potenciodinâmica é distinta. Este fato está, certamente, relacionado à espessura, compactação e nível de defeitos no filme. Quanto maior o tempo de polarização, mais espesso, compacto e menos defeituoso deve ser filme, implicando em uma densidade de corrente menor.

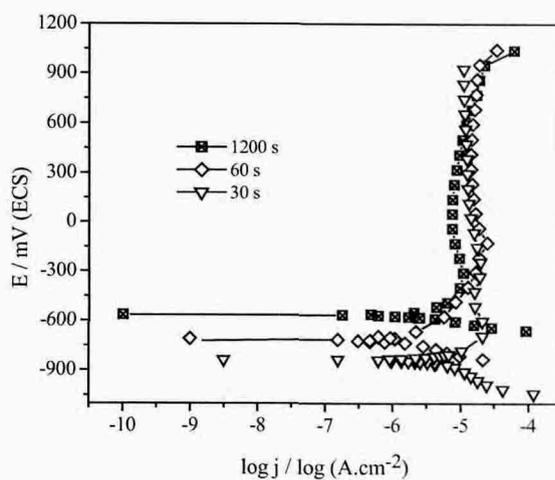


g r 6. Carga total anódica em função do tempo de polarização ($E = +0,5V$; Na_2HPO_4 0,1 mol.dm⁻³, pH 8,9; T 25 °C).



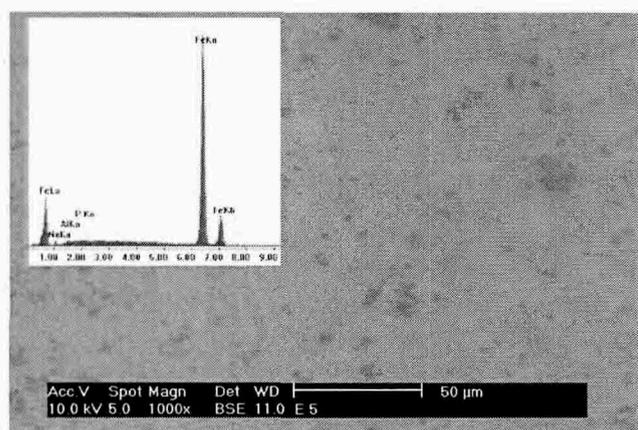
g r 7. Potencial de circuito aberto em função do tempo para um eletrodo de ferro submetido a diferentes períodos de polarização potencioestática.

($E = +0,50V$; $Na_2HPO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; $pH = 8,9$; $T = 25^\circ C$)



g r 8. Curvas de polarização potenciodinâmica para um eletrodo de ferro submetido a diferentes períodos de polarização potencioestática.

A figura 9 mostra a micrografia eletrônica de varredura para um eletrodo polarizado em $+0,50V$ durante apenas 1,0 min. Comparando-se esta micrografia com aquela mostrada na figura 5A (onde o tempo de polarização é 20 min.) verifica-se que para polarizações maiores a superfície encontra-se mais lisa e com filme mais homogêneo, o que confere um grau de passividade maior ao eletrodo de Fe.



g r 9. Microscopia eletrônica de varredura de um eletrodo de Fe polarizado durante 1,0 minuto em $+0,50 V$ em uma solução com $pH = 8,9$ e $[Na_2HPO_4] = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. A figura inserida mostra um espectro de energia dispersiva para a superfície.

No espectro inserido na figura 9, aparecem bandas referentes ao alumínio e ao sódio que não aparecem no espectro mostrado na figura 5B. O alumínio presente na superfície do eletrodo é resultado do polimento mecânico com alumina, a qual pode permanecer na superfície do eletrodo. O sódio é oriundo da solução eletrolítica.

3.3. *Influência do potencial de polarização*

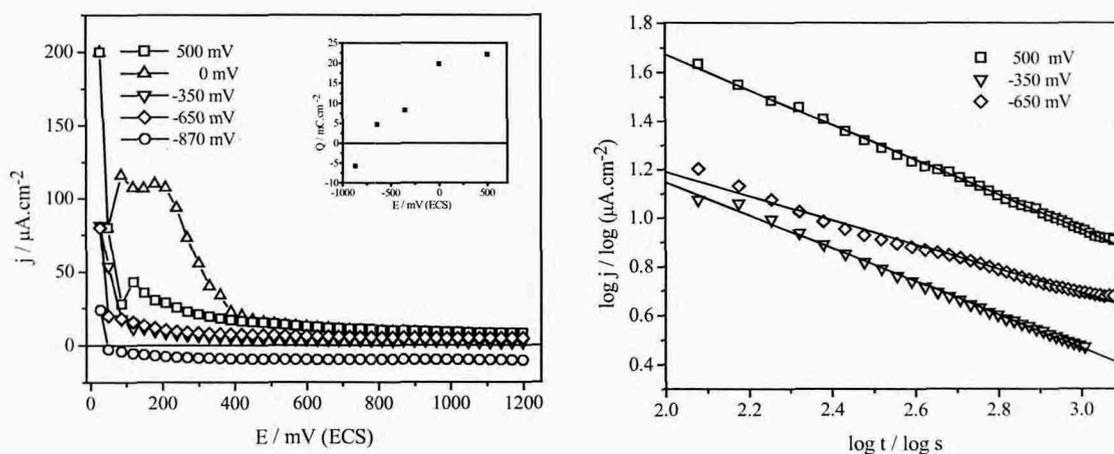
Nesta etapa do trabalho os filmes anódicos sobre um eletrodo de ferro foram crescidos potenciostaticamente em potenciais estrategicamente selecionados. O intuito foi verificar a performance de inibição da dissolução do eletrodo por películas compostas de diferentes produtos, formados em diferentes condições. A figura 10A mostra a variação da densidade de corrente em função do tempo após polarização de um eletrodo em diversos potenciais durante 20 minutos. Observa-se que vários processos cinéticos de formação da camada protetora ocorrem em cada situação, apresentando perfis de decréscimo da densidade de corrente distintos. No caso de $E = 0,00$ V estudos complementares estão sendo realizados no intuito de confirmar o perfil apresentado na figura 10A. Para $E = -0,87$ V a corrente, inicialmente anódica, passa a ser catódica após os primeiros instantes. É importante salientar que, neste caso, está-se aplicando um potencial muito próximo ao potencial onde a corrente intercepta o valor zero durante os experimentos com a técnica de voltametria cíclica (dados não mostrados). Acreditamos, portanto, que a formação do filme exerce um ligeiro efeito catalítico na reação de desprendimento de hidrogênio, diminuindo da sobre-tensão da mesma.

A figura 10B mostra as curvas $\log j \times \log t$ obtidas a partir dos dados extraídos da figura 10A. As curvas para $E = 0,00$ V e $E -0,87$ V são omitidas, pois estão sendo novamente estudadas a fim de legitimar o perfil apresentado. Constata-se que para potenciais mais positivos ($-0,35$ e $0,5$ V), onde se tem a formação de espécies férricas, a inclinação das curvas é semelhante ($-0,68$ para $E = -0,35$ V e $-0,71$ para $E = +0,50$ V), sugerindo que em ambos casos a corrente de corrosão é semelhante²². Dessa forma, conclui-se que a espessura da película protetora é maior quanto maior é o potencial. Kirchhein²², citando outros autores, ressaltou que a carga total (Q) transferida durante a formação do filme varia linearmente com o potencial aplicado. Assim, se j_{corr} é praticamente a mesma, a relação linear entre Q e E deve implicar, obrigatoriamente, em uma relação também linear entre a espessura do filme e o potencial.

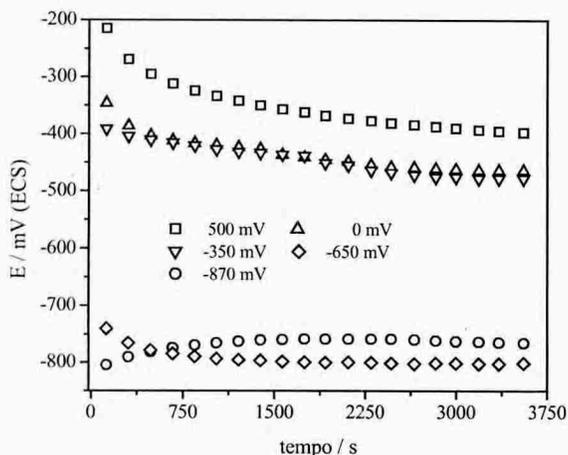
A figura 11 mostra as curvas $E_{\text{corr}} \times$ tempo para filmes anódicos crescidos em diferentes

potenciais em uma solução de pH 8,9 na presença de Na_2HPO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Ao final de 1,0 hora, duas regiões de E_{corr} distintas são notadas; uma mais nobre, que corresponde aos filmes formados em potenciais mais elevados ($-0,35$, $0,00$ e $+0,50\text{V}$) e outra em potenciais mais negativos para filmes formados em $-0,87$ e $-0,65\text{V}$. Estes dois patamares certamente estão associados à natureza das espécies formadas na interface metal-filme. No primeiro caso (potenciais mais elevados) há a ocorrência de espécies férricas, ao passo que no segundo há a ocorrência de espécies ferrosas. De fato, os valores de E_{corr} em ambos os casos coincidem, grosseiramente, com o potencial termodinâmico das respectivas espécies. Como apontado anteriormente, a espessura do filme cresce com o aumento do potencial. Porém este certamente não é o motivo pelo qual se observa a diferença.

A figura 12 exibe as curvas de polarização potenciodinâmica para os mesmos filmes estudados na figura 11. Essencialmente, constata-se que filmes formados em potenciais mais nobres apresentam menor densidade de corrente. Isso é conseqüência das distintas condições passivas atingidas durante a polarização potencioestática no que se refere à natureza, espessura, compactação e nível de defeitos do filme formado, como exposto nos parágrafos anteriores.

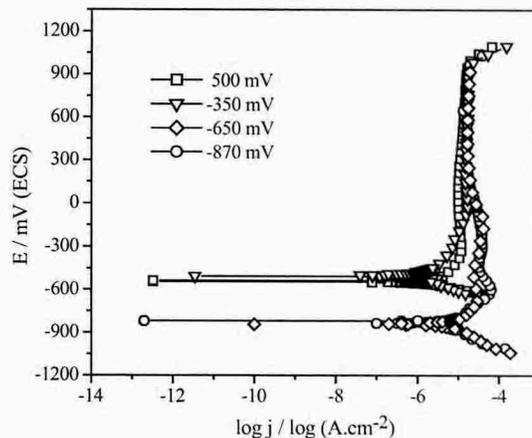


g r 0. (A) Variação da densidade de corrente em função do tempo para a formação do filme passivo sobre um eletrodo estacionário de ferro submetido a diferentes potenciais de polarização; (B) Relação logarítmica entre a densidade de corrente e tempo da curva mostrada em A (Na_2HPO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; pH 8,9; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).



g r 1. Potencial de circuito aberto em função do tempo para eletrodos polarizados em diferentes potenciais.

($t_{polarização} = 1200s$; Na_2HPO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; pH 8,9; $25 \text{ }^\circ C$)



g r 2. Curvas de polarização em potenciodinâmica para eletrodos polarizados em diferentes potenciais.

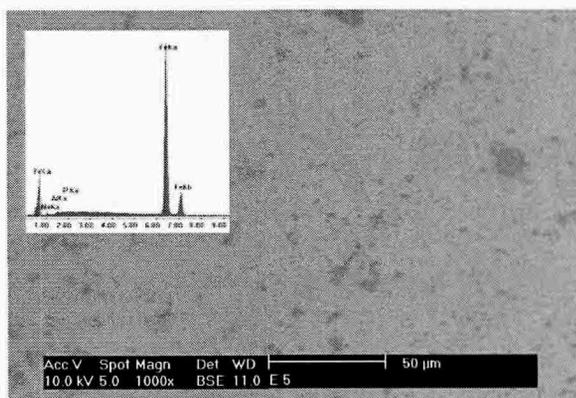
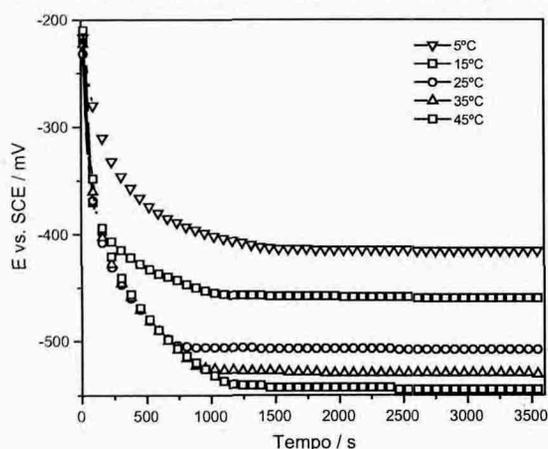
3.4. Influência da temperatura da solução

O crescimento do filme passivante envolve um processo de migração das várias espécies químicas envolvidas no processo através dos poros do filme. A variação da taxa de corrosão com a composição da solução pode ser correlacionada com a solubilidade das espécies férricas, onde o gradiente de concentração é causado pelo movimento de espécies através do filme. Sabe-se que para manter-se o gradiente de difusão das espécies solúveis através dos poros quando existe um equilíbrio entre a solução e a parede porosa do filme, é necessário que todas as reações químicas que ocorrem neste equilíbrio tenham velocidades constantes; então a explicação para a mudança do potencial de corrosão para as diferentes temperaturas estudadas deve depender intrinsecamente do tamanho dos poros do filme formado e da velocidade do processo dissolução-precipitação.

A figura 13A mostra a variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para eletrodos de Fe submetidos à polarização em soluções de diferentes temperaturas. Em todos os casos, o potencial inicialmente decresce, atingindo em seguida um valor estacionário. Observa-se que para

valores crescentes de temperaturas temos menores valores para o potencial de corrosão; uma diferença de aproximadamente 140 mV é observada entre os valores de E_{corr} da menor temperatura (5 °C) em relação a maior temperatura (45 °C), o que demonstra que os filmes formados em menores temperaturas devem apresentar um recobrimento da superfície mais eficiente, seja pela diminuição da porosidade do filme, seja pela precipitação de espécies que apresentam uma maior resistividade intrínseca. Atribuíse os valores mais nobres de E_{corr} dos filmes formados a menores temperaturas a uma combinação destes dois fatores, pois a solubilidade das espécies férricas envolvidas no sistema decresce com a diminuição da temperatura, o que resulta em uma maior concentração de espécies férricas no retículo cristalino do filme e, conseqüentemente, em uma menor porosidade.

A figura 13B mostra uma micrografia de um eletrodo submetido à polarização em uma solução de temperatura 5 °C. Observa-se (comparando esta figura com a figura 5A) que as marcas do polimento estão um pouco mais salientes. Contudo, a passividade do metal é maior em temperatura baixa. Isto sugere que neste caso a passivação é adiantada em relação àquela que ocorre com $T = 25$ °C e, por isso, a dissolução é menor, tendo como conseqüência poucas modificações na morfologia do filme.



g r 3. (A) Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo em diferentes temperaturas e (B) Microscopia eletrônica de varredura da superfície de um eletrodo polarizado em uma solução com temperatura de 5 °C. ($E = +0,50V$; $t_{\text{polarização}} = 1200s$; Na_2HPO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; pH 8,9).

3.5. Influência do pH da solução

Na figura 14A estão representadas as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo para diferentes valores de pH. Observa-se que o potencial de corrosão é deslocado para valores menos nobres com o aumento da concentração hidrogeniônica. Através de ensaios potenciodinâmicos sobre os filmes crescidos potenciostaticamente, pôde-se comprovar a variação da composição do filme. Este fenômeno pode ser explicado através do diagrama de Pourbaix²⁶ para o ferro: na região de pH 8,9 a 11 o principal produto de corrosão do ferro é o hidróxido de ferro (II), que é rapidamente precipitado sobre o eletrodo devido a sua baixa constante de solubilidade, e então transformado em γ -FeOOH, de acordo com a reação:

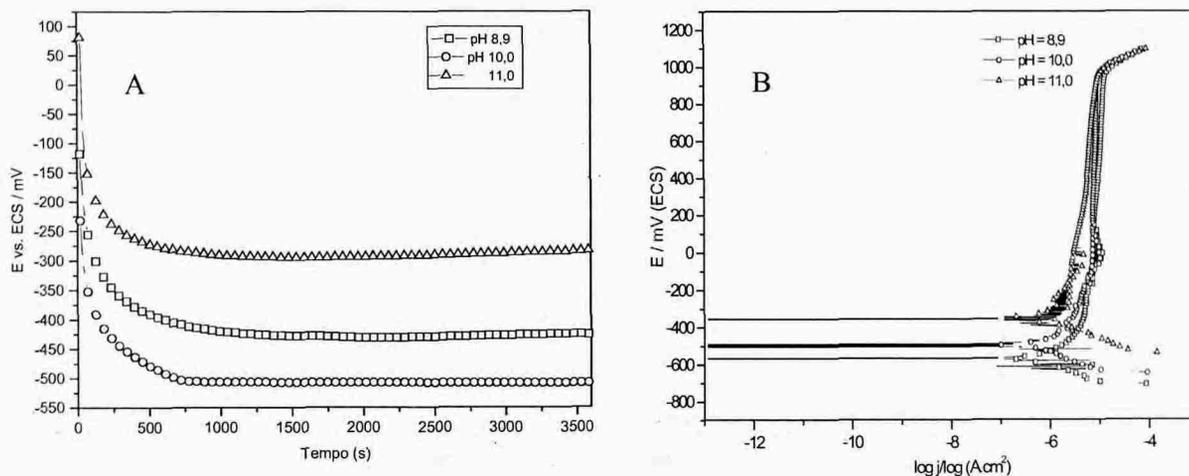


Figura 14: A) Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo em diferentes valores de pH; B) Curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes valores de pH. ($E = +0,50\text{V}$; $t_{\text{polarização}} = 1200\text{s}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$).

A velocidade desta reação e da precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ são dependentes do pH, sendo que quanto maior o pH maior a velocidade de precipitação do sal e maior a velocidade de formação de γ -FeOOH, fazendo assim com que o filme formado seja mais espesso, o que lhe confere uma maior

proteção à corrosão. Além disso, segundo Kumar e Balasubramaniam²⁰, os oxi-hidróxidos de ferro são convertidos em magnetita durante o processo de envelhecimento do filme passivante, o aumento da concentração destes oxi-hidróxidos de ferro causa de forma indireta um aumento na concentração de magnetita no filme e, conseqüentemente, confere ao filme um arranjo mais compacto, o que aumenta a efetividade da camada passivante. O deslocamento da densidade de corrente para valores menos negativos com o aumento do pH da solução, conforme podemos observar na figura 14B, reforça a afirmação de que o aumento do pH da solução provoca um aumento na concentração de magnetita contida pelo filme.

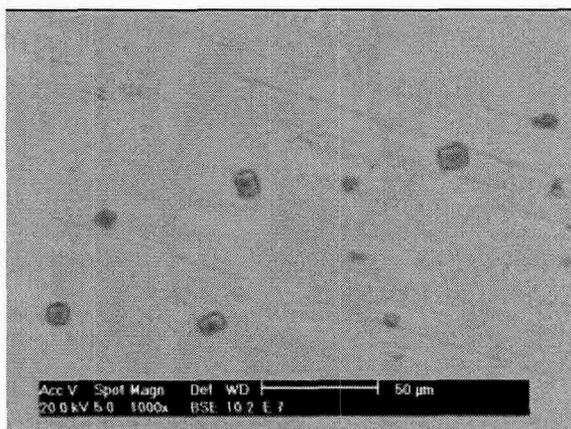


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de um eletrodo de ferro polarizado em uma solução em pH 11 a 25°C. ($E=+0,50V$ $t_{polarização} = 1200s$; Na_2HPO_4 $0,1 mol.dm^{-3}$; 25 °C).

Observa-se na figura 15 a presença de pequenos cristais isolados de empacotamento do tipo cúbico, que é também o empacotamento típico da magnetita, abonando mais uma vez a teoria do aumento da concentração de magnetita no filme em valores elevados de pH. Observa-se que os mesmos cristais não aparecem nas micrografias mostradas nas figuras anteriores. A precipitação da magnetita está correlacionada com a saturação da solução com óxidos de ferro (o filme passivante) nas condições em que foi depositado o filme ($t_{polarização} = 1200s$; Na_2HPO_4 $0,1 mol.dm^{-3}$; pH 11; 25 °C).

4. CONCLUSÃO

Este estudo permitiu avaliar as influências das variáveis do sistema (pH, concentração do eletrólito, velocidade de variação do potencial, temperatura e tempo de aplicação do potencial) sobre a formação da camada passivante.

Concluiu-se que cada uma destas variáveis influencia de forma significativa na efetividade da passivação promovida pelo filme, o que se deve a fatores como, por exemplo, o aumento/diminuição da porosidade do filme e aos tipos de óxidos constituintes destes filmes de passivação.

O estudo do crescimento do filme passivo através de polarização potencioestática mostrou que a concentração eletrolítica exerce um efeito pronunciado na diminuição da densidade da corrente de corrosão. O efeito da espessura foi investigado variando-se o tempo de polarização. Nesta etapa verificou-se que é necessário um tempo mínimo de polarização para que a superfície do eletrodo seja bloqueada. Após este período os efeitos de filmes mais espessos são observados somente em medidas de polarização potenciodinâmicas. O potencial de corrosão depende do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho e está diretamente associado à natureza da espécie formada na interface metal-filme e filme-solução. A temperatura da solução influi diretamente nas constantes de solubilidade dos óxidos componentes do filme, o que torna crítica a escolha da temperatura adequada da solução eletrolítica durante a deposição anódica do filme. Concluiu-se também, que o pH da solução esta intrinsecamente relacionado com a constituição do filme passivante, sendo a concentração da magnetita maior em valores maiores de pH.

Com base em trabalhos realizados anteriormente no GEEPEA²⁷, pode-se afirmar que o mecanismo de formação da camada passivante está relacionado com a formação de espécies ferrosas, como FeOOH (α = goetita, γ = lepidocrocita) ou Fe₂O₃ (α = hematita, γ = magnhemita) sobre Fe₃O₄ (magnetita), através da oxidação deste ou de Fe(OH)₂. A formação destas espécies é precedida pela precipitação de Fe₃(PO₄)₂ nos estágios iniciais de dissolução do ferro, acarretando uma proteção mais efetiva da superfície metálica quando comparada aos sistemas sem fosfato.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Melendres, C. A.; Camillone III, N. e Tipton, T. *Electrochim. Acta* **1989**, 34(2), 281.
2. Benzakour, J. e Derja, A. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 437, 119.
3. Simard, S.; Ménard, H. e Brossard, L. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 593
4. Kilinççeker, G.; Yazici, B. e Erbil, M. *Turk J Chem* **1999**, 23, 41.
5. Kozłowski, W. e Flis, J. *Corros. Sci.* **1991**, 32, 861.
6. Koudelka, M.; Sanchez, J. e Augustynski, J. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 1186.
7. Szklarska-Smialowska, Z. e Staehle, W. *J. Electrochem. Soc.* **1974**, 121, 1393.
8. Borrás, C. A.; Romagnoli, R. e Lezna R. O. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1717.
9. Benzakour, J. e Derja, A., *Electrochim. Acta* **1993**, 38(17), 2547.
10. Rammelt, U. e Reinhard, G., *Electrochim. Acta* **1995**, 40(4), 505.
11. Flis, J. *Corros. Sci.* **1985**, 25(3), 317.
12. Zucchi, F. e Trabanelli, G. *Corros. Sci.* **1971**, 11, 141.
13. Armstrong, R. D.; Bell, M.F. e Holmes, J. P. *Corros. Sci.* **1979**, 19, 297.
14. Schrebler Guzmán, R. S.; Vilche, J. R. e Arvía, A. J. *Electrochim. Acta* **1979**, 24, 395.
15. Spinelli, A. Thesis, Université de Poitiers , 1997.
16. Amaral, S. T. e Müller, I. *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10(3), 214.
17. Martini, E. M. A. e Müller, I. *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10(6), 505, 1999.
18. Amaral, S. T.; Martini, E. M. A. e Müller, I. L. *Corros. Sci.* **2001**, 43, 853.
19. Flis, J. e Sikora, E. *Electrochim. Acta* **1994**, 39(8-9), 1145.
20. Kumar, A. V. R.; Balasubramaniam R. *Corros. Sci.* 1998, 40 (7), 1169.
21. Kirchheim, R. *Corros. Sci.* **1989**, 29, 183.
22. Kirchheim, R. *Electrochim. Acta* **1987**, 32(11), 1619.
23. Amaral, S. T. e Muller, I. L. *Corros. Sci.* **1999**, 41, 747
24. D'Alkaine, C. V.; Souza, L. M. M. e Nart, F. C. *Corros. Sci.* **1993**, 34, 129.
25. Handbook of Chemistry and Physics, 64th edition, 1983-1984 (Ed. P.C. Weast) CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1983.

26. Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 504, Pergamon Press, London, **1996**.
27. Giacomelli C.; Spinelli A. Análise da formação e crescimento de filmes anódicos sobre eletrodos metálicos estudo de filmes de fosfato. **2002**, p.26.