

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO POR MÉTODOS ELETROQUÍMICOS E MICROSCÓPICOS  
DE FILMES DE FOSFATO FORMADOS SOBRE  
SUPERFÍCIES DE FERRO**

**CRISTIANO GIACOMELLI**

Florianópolis

2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO POR MÉTODOS ELETROQUÍMICOS E MICROSCÓPICOS  
DE FILMES DE FOSFATO FORMADOS SOBRE  
SUPERFÍCIES DE FERRO**

**CRISTIANO GIACOMELLI**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como requisito final para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis  
2004

# ESTUDO POR MÉTODOS ELETROQUÍMICOS E MICROSCÓPICOS DE FILMES DE FOSFATO FORMADOS SOBRE SUPERFÍCIES DE FERRO

**CRISTIANO GIACOMELLI**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Química, área de concentração *Química Analítica*, no Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela comissão formada pelos professores:

## **BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Almir Spinelli  
Departamento de Química  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves  
Departamento de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Norberto Sanches Gonçalves  
Departamento de Química  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. José Roberto Bertolino  
Departamento de Química  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Almir Spinelli  
Orientador  
Departamento de Química  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico, inicialmente, este trabalho a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para o meu avanço no conhecimento. Em especial, esta dissertação é dedicada aos meus pais (Domingos e Rosalina), aos meus irmãos (Filipe e Fernando) e minha namorada (Vanessa) pelo carinho e compreensão irrestritos.

“O verdadeiro valor de um cientista consiste não somente na sua busca pelo que ele vê em seus experimentos, mas também pelo que ele não vê”.

*Claude Bernard (1813-1878)*

## AGRADECIMENTOS

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

Ao Professor Almir Spinelli pela excelente orientação, amizade e confiança.

Aos Professores Reinaldo Simões Gonçalves, Norberto Sanches Gonçalves e José Roberto Bertolino por terem aceitado o convite de participar das discussões e avaliações deste trabalho e pelas contribuições e comentários.

À todos os Professores do Departamento de Química pela grande amizade, relacionamento e ótimas conversas no domínio da Química.

À CAPES (Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de Mestrado concedida durante estes dois anos.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela infra-estrutura proporcionada através dos projetos concedidos aos coordenadores do GEPEEA.

Aos amigos do GEPEEA (Fernando – meu irmão –, Cristine, Anderson, Rodolfo, Ana Karina, Ivanise, Alessandro, Lígia e Marco) pela amizade e companheirismo.

Ao meu irmão Fernando que colaborou intensamente durante o desenvolvimento de inúmeros trabalhos desde a data em que começou suas atividades junto ao grupo.

À minha namorada Vanessa pela atenção, compreensão, paciência, carinho e sugestões dadas durante a elaboração deste trabalho.

Aos colegas (Fabio, Rodrigo, Luciano, Janaína, Andréia, Ana Karina, Lílian, Bianca, Adriana, enfim... todos os meus amigos) que sempre estiveram presentes no meu dia-a-dia proporcionando momentos muito valiosos tanto do ponto de vista científico quanto sócio-cultural.

À minha família pela atenção, compreensão e esforço durante todo o período de estudos nesta universidade, sendo eles os maiores responsáveis para que a realização deste momento, que faz parte dos meus sonhos, se tornasse possível.

À minha tia Deomira que colaborou muito principalmente nos momentos iniciais dos meus estudos em química.

Por fim, à todas estas pessoas e também àquelas que porventura eu não tenha mencionado neste momento, o meu Muito Obrigado.

## SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	viii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I.....	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O COMPORTAMENTO DO FERRO EM SOLUÇÕES CONTENDO FOSFATO.....	5
CAPÍTULO II.....	17
PARTE EXPERIMENTAL.....	17
II.1. Reagentes e Soluções.....	17
II.2. Sistema Eletroquímico.....	17
II.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	19
CAPÍTULO III.....	20
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
PARTE 1: ESTUDO POTENCIODINÂMICO.....	20
III.1. Resultados.....	20
III.1.1. Evidências do processo de redução Fe(II)/Fe.....	21
III.1.2. Influência do limite superior do potencial ( $E_{\lambda,a}$ ).....	23
III.1.3. Influência da concentração de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .....	25
III.1.4. Influência do pH da solução.....	28
III.1.5. Influência da velocidade de variação do potencial ( $v$ ).....	30
III.2. Discussão.....	35
PARTE 2: ESTUDO POTENCIOSTÁTICO.....	43
III.3. Resultados.....	43
III.3.1. Influência da concentração de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .....	43
III.3.2. Influência do tempo de polarização ( $t_{pol}$ ).....	47



III.3.3. Influência do potencial de polarização ( $E_{pol}$ ) .....	49
III.3.4. Influência da temperatura da solução .....	52
III.3.5. Influência do pH da solução .....	54
III.4. Discussão.....	56
CAPÍTULO IV .....	62
CONCLUSÃO.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	64

**Lista de Símbolos e Abreviaturas**

[X]	Concentração da espécie X em mol.L <sup>-1</sup>
CE	Contra Eletrodo
E	Potencial
E <sub>corr</sub>	Potencial de Corrosão
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
E <sub>pol</sub>	Potencial de Polarização
E <sub>p</sub> <sup>x</sup>	Potencial no Pico X
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
E <sub>λ,a</sub>	Potencial de Inversão Anódico
E <sub>λ,c</sub>	Potencial de Inversão Catódico
j	Densidade de Corrente
j <sub>diss</sub>	Densidade de Corrente de Dissolução
j <sub>f</sub>	Densidade de Corrente de Formação do Filme
j <sub>p</sub> <sup>x</sup>	Densidade de Corrente no Pico X
K	Constante de Equilíbrio Termodinâmico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nc	Número de Ciclos Voltamétricos
Q <sub>ox</sub>	Carga transferida num processo de oxidação
Q <sub>red</sub>	Carga transferida num processo de redução
t <sub>pol</sub>	Tempo de Polarização
UV-vis	Ultravioleta e visível
v	Velocidade de Variação do Potencial
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

## Lista de Figuras

- Figura I.1.** Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O considerando como espécies sólidas Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ..... 8
- Figura I.2.** Diagrama de distribuição de espécies em função do pH para uma solução de ácido fosfórico. .... 10
- Figura I.3.** Representação esquemática da composição do filme passivo formado durante polarização potenciodinâmica de um eletrodo de ferro imerso em soluções de pH = 6,8 contendo NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.<sup>23</sup> ..... 14
- Figura II.1.** Potenciostato VoltaLab® PGZ100 utilizado para as medidas eletroquímicas reportadas neste trabalho..... 18
- Figura II.2.** Célula eletroquímica empregada nos estudos potenciodinâmicos e potencioestáticos mostrados nesta dissertação. Adaptada da tese de Spinelli.{Spinelli, 1992 #115} ..... 18
- Figura III.1.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH = 8,9). A figura inserida mostra o programa de potencial/tempo aplicado no eletrodo de trabalho. .... 21
- Figura III.2.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH = 8,9) obtidos com um programa de potencial/tempo que inclui um período de eletro-redução entre ciclos consecutivos, como mostra o quadro inserido..... 22
- Figura III.3.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH = 8,9) evidenciando a influência do limite superior do potencial ( $E_{\lambda,a}$ ) no perfil resultante: A)  $E_{\lambda,a} < E_p^{III}$  e B)  $E_{\lambda,a} \geq E_p^{III}$  ..... 24
- Figura III.4.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH = 8,9) registrados após 5 minutos de polarização anódica em  $E_{\lambda,a} = -0,30 \text{ V}$  ( $E_{\lambda,a} > E_p^{III}$ ) e  $E_{\lambda,c} = -1,35 \text{ V}$ . .... 25

- Figura III.5.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  obtidos em soluções contendo diferentes  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  (pH = 8,9): (A) primeiro e (B) segundo ciclo. .... 27
- Figura III.6.** Influência da  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  na densidade de corrente associada aos picos I e III (primeiro ciclo,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ , pH = 8,9). .... 28
- Figura III.7.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  obtidos em soluções de diferentes pH ( $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ): (A) primeiro e (B) segundo ciclo. .... 29
- Figura III.8.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro registrados empregando-se diferentes  $v$  ( $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 8,9): (A)  $v$  elevadas, (B)  $v$  baixas e (C) destaque para a região próxima à reação de desprendimento de hidrogênio, enfatizando a presença do pico V. .... 31
- Figura III.9.** Micrografias (MEV) da superfície de eletrodos de ferro submetidos a 25 ciclos voltamétricos usando-se diferentes velocidades de variação do potencial ( $v$ ), em  $\text{mV.s}^{-1}$ : (A) 50, (B) 25, (C) 10 e (D) 2. .... 34
- Figura III.10.** Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe/Fosfato válido em soluções de  $8,9 \leq \text{pH} \leq 11,0$  e construído com base nos resultados obtidos neste trabalho. Os algarismos inseridos nesta figura correspondem às reações discutidas nesta seção. As linhas pretas (1 e 8), vermelhas (2 e 7) e azuis (4 e 9) correspondem a reações envolvendo as espécies  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. As linhas verticais pontilhadas indicam os valores de pH estudados neste trabalho. Os valores foram calculados para  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . .... 39
- Figura III.11.** Influência do pH (A) e da  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  (B) no potencial do pico III ( $E_p^{\text{III}}$ ) ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ; (A)  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ; (B) pH = 8,9). .... 41
- Figura III.12.** Variação da densidade de corrente em função do tempo de polarização potencioestática em + 0,50 V (região passiva) de um eletrodo de ferro em soluções de pH = 8,9 contendo diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . .... 44

- Figura III.13.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos a 20 minutos de polarização potencioestática em +0,50 V em soluções de pH = 8,9 contendo diferentes  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  e (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A)..... 45
- Figura III.14.** (A) MEV da superfície de um eletrodo de ferro simplesmente imerso durante 60 minutos em uma solução de pH = 8,9 contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,10 mol.L<sup>-1</sup>. (B) e (C) MEV da superfície de eletrodos submetidos à polarização em +0,50 V durante 20 minutos em soluções de pH = 8,9 contendo (B)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> e (C)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> após a medida do  $E_{\text{corr}}$  durante 60 minutos. Ampliação: 1000x. Detector: BSE. .... 46
- Figura III.15.** Carga total anódica em função do tempo de polarização ( $E_{\text{pol}} = +0,50\text{V}$ ;  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 8,9)..... 47
- Figura III.16.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos à polarização potencioestática em +0,50 V durante períodos distintos em soluções de pH = 8,9 contendo  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> e (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A)..... 48
- Figura III.17.** MEV da superfície de um eletrodo de ferro submetido à polarização em +0,50 V durante 60 s em solução de pH = 8,9 contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> após a medida do  $E_{\text{corr}}$  durante 60 minutos. Ampliação: 1000x. Detector: BSE..... 49
- Figura III.18.** Carga total anódica em função do potencial de polarização ( $t_{\text{pol}} = 20$  minutos;  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 8,9). .... 50
- Figura III.19.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos à polarização potencioestática em diferentes potenciais durante 20 minutos em soluções de pH = 8,9 contendo  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> e (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A). 51

- Figura III.20.** Carga total anódica em função da temperatura da solução ( $E_{pol} = +0,50V$ ;  $t_{pol} = 20$  minutos;  $[Na_2HPO_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $pH = 8,9$ )..... 52
- Figura III.21.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos à polarização potencioestática em  $+0,50$  V durante 20 minutos em soluções termostatizadas em diferentes temperaturas e com  $pH = 8,9$  contendo  $[Na_2HPO_4] 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  e (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A)..... 53
- Figura III.22.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos à polarização potencioestática durante 20 minutos em soluções de diferentes pH contendo  $Na_2HPO_4 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A)..... 55
- Figura III.23.** MEV da superfície de um eletrodo de ferro submetido à polarização em  $+0,50$  V durante 20 minutos em solução de  $pH = 11,0$  contendo  $Na_2HPO_4 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  após a medida do  $E_{corr}$  durante 60 minutos. Ampliação: 1000x. Detector: BSE. .... 56
- Figura III.24.** Relação logarítmica entre a densidade de corrente e o tempo de polarização durante o processo de obtenção de um filme passivo sobre um eletrodo de ferro em soluções de  $pH 8,9$  com diferentes  $[Na_2HPO_4]$ . .... 58

**Lista de Tabelas**

- Tabela 1.** Lista de algumas reações químicas para o sistema Fe/H<sub>2</sub>O e a correspondente dependência de E em relação ao pH.....7
- Tabela 2.** Lista de algumas reações químicas para o sistema Fe/Fosfato e a correspondente dependência de E em relação ao pH.....11
- Tabela 3.** Valores de  $\delta \log(j_p) \cdot \delta \log(v)^{-1}$  para o sistema Fe/Fosfato.....32

## RESUMO

O comportamento de eletrodos de ferro imersos em soluções de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  com pH 8,9 – 11,0 foi estudado por métodos potenciodinâmicos (voltametria cíclica), potencioestáticos e de análise de superfície (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV). As conseqüências da variação da concentração hidrogeniônica e de fosfato, da velocidade de variação do potencial, do limite superior do potencial e de outras perturbações potencial/tempo especialmente elaboradas para este estudo foram detalhadamente examinadas com o objetivo de avançar no conhecimento acerca das reações envolvidas no processo de passivação do ferro, fornecendo mais detalhes sobre as mesmas. A partir dos resultados reportados neste trabalho, os quais foram analisados com base na estabilidade termodinâmica das espécies envolvidas, foi possível demonstrar as principais reações que ocorrem na superfície do eletrodo de ferro. Inicialmente há a formação de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  em ca.  $-0,87$  V/ECS. Na seqüência, estas espécies de Fe(II) são novamente oxidadas para  $\gamma$ -FeOOH em ca.  $-0,36$  V/ECS, sendo que esta última é transformada em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na região passiva. Dependendo do pH da solução (11,0) e da velocidade de variação do potencial (lenta),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresenta-se como uma espécie intermediária notória entre Fe(II) e Fe(III). Os resultados registrados a partir dos experimentos com potencial constante (potencioestáticos) permitiram estabelecer o efeito da temperatura e do pH da solução, do tempo e do potencial de polarização e, da concentração do eletrólito sobre as propriedades eletroquímicas dos filmes passivos resultantes.



## ABSTRACT

The electrochemical behavior of iron electrodes immersed in pH 8.9 – 11.0  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  solutions was studied by potentiodynamic (cyclic voltammetry) and potentiostatic measurements along with scanning electron microscopy (SEM). The influence of proton and phosphate ions content, scan rate, anodic switching potential and other devised potential/time perturbation programs were evaluated in order to get insight into the reactions involved during the passivation process and to provide details about them. The oxidation-reduction peaks were analysed in the light of a thermodynamic approach. It has been possible to show the foremost reactions coming about onto the electrode surface, which comprise, initially, the formation of  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  at ca.  $-0.87$  V/SCE. Afterwards, these ferrous species are further oxidized to  $\gamma\text{-FeOOH}$  at ca.  $-0.36$  V/SCE, the later being transformed into  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the passive region. Depending on the pH value (11.0) and scan rate (slow),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is clearly present as an intermediate oxide structure between ferrous and ferric species before mentioned. The potentiostatic results allowed us to explain the effect of temperature, pH, time and potential of polarization and electrolyte concentration on the electrochemical properties of the resulting passive films.

## INTRODUÇÃO

A corrosão de metais e ligas consome anualmente cerca de 3 % a 5 % do Produto Interno Bruto (PIB) de todas as Nações do mundo.<sup>1</sup> Isto significa que no Brasil se gasta entre US\$ 13,5 e 22,5 bilhões\* a cada ano para substituir peças e equipamentos danificados. Nos Estados Unidos, este valor situa-se em torno de US\$ 100 bilhões/ano.<sup>2</sup>

Considerando-se a evolução do homem desde suas versões mais primitivas, pode-se dizer que os processos de corrosão começaram a ter maior relevância e serem mais facilmente perceptíveis ao observador quando as atividades metalúrgicas extrativas se iniciaram, com a manufatura de metais e ligas a partir de minérios. Disto decorre uma definição para o termo corrosão: a corrosão pode ser considerada o caminho inverso da metalurgia extrativa.<sup>1,2</sup> As transformações de minérios (óxidos, oxi-idróxidos e sais) em metais puros e ligas envolvem mudanças acentuadas de potencial químico que, posteriormente, determinam a tendência dos produtos obtidos em voltar ao seu estado inicial. Em princípio, nada pode ser feito para alterar os parâmetros termodinâmicos envolvidos nos processos de corrosão. Contudo, pode-se modificar profundamente a cinética e/ou o mecanismo das reações envolvidas.

A deterioração de estruturas metálicas pela ação do meio ambiente (corrosão) envolve obrigatoriamente no mínimo duas reações de transferência de carga que ocorrem simultaneamente na interface metal/solução, sendo uma delas de oxidação (em geral do metal) e outra de redução (por exemplo, de prótons e água). Assim se a velocidade de uma destas reações (ou de ambas) for diminuída por ação externa, conseqüentemente estar-se-á provocando um decréscimo da corrosão. Inúmeras estratégias têm sido empregadas com este intuito, como descrito detalhadamente na

---

\* O PIB Brasileiro foi estimado em US\$ 452 bilhões em 2002 (fonte: Site Oficial da República Federativa do Brasil – [www.brasil.gov.br](http://www.brasil.gov.br) – acessado em 10 de Outubro de 2003)

literatura especializada. Neste momento, entretanto, restringimo-nos ao estudo de uma das principais táticas utilizadas com sucesso em muitos setores de atividade, a qual consiste no crescimento de filmes passivos (*i.e.*, termodinamicamente estáveis em condições consideradas agressivas) sobre os substratos de interesse. Supostamente, estes filmes passivos e mais estáveis promovem o isolamento do metal da solução eletrolítica com conseqüente inibição da corrosão. Na verdade, boa parte dos metais utilizados na indústria tem uma camada de óxidos espontaneamente formada sobre sua superfície que atua reduzindo a tendência à corrosão do substrato. Por exemplo, o titânio é comumente (dependendo das condições às quais é exposto) recoberto com um filme de espessura nanométrica de  $\text{TiO}_2$  (óxido de titânio) que confere um caráter bastante nobre ao metal. Entretanto sua utilização é limitada por fatores econômicos.<sup>1</sup>

O ferro e suas ligas oferecem propriedades mecânicas variadas dependendo da composição e da história térmica e/ou mecânica. Por outro lado, a versatilidade econômica e prática destes materiais ferrosos é fortemente contra-posta pela baixa resistência à corrosão em ambientes relativamente pouco agressivos, fazendo-se indispensável, por conseguinte, a aplicação de camadas protetoras passivantes.<sup>3</sup> Com ênfase para esta finalidade, o uso de espécies derivadas dos múltiplos equilíbrios protolíticos do ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) é largamente disseminado. Por exemplo, a etapa de pintura de peças metálicas na indústria automobilística é normalmente precedida de um processo deposição de um filme de fosfato, o qual tem por finalidade aumentar a adesão da tinta ao substrato e aumentar a resistência à corrosão. Em geral, a obtenção destas camadas de fosfato (fosfatização) envolve, inicialmente, reações de oxidação induzidas (corrosão acelerada) no substrato através de um agente oxidante, gerando cátions divalentes (principalmente) e trivalentes de ferro, os quais rapidamente participam de reações de precipitação com as espécies derivadas do ácido fosfórico devido ao baixíssimo produto de solubilidade dos sais formados.<sup>4</sup> Os filmes de sais de fosfato e ferro resultantes promovem melhor resistência à corrosão e, principalmente, boa adesão, proporcionando posterior aplicação de outros tipos de revestimentos como, por exemplo, revestimentos poliméricos gerados eletroquimicamente.<sup>5</sup> Em adição, o uso

de filmes de fosfatos evita que falhas pontuais em revestimentos gerem pequenas regiões de dissolução anódica ativa.

A compreensão da interface ferro/soluções de fosfato desperta, portanto, grande interesse tanto do ponto de vista tecnológico quanto fundamental, sendo que da sua compreensão dependem as novas estratégias para o combate à corrosão, assim como o avanço do conhecimento e do estado-da-arte do tema. De fato, o sistema ferro/soluções de fosfato tem sido detalhadamente estudado ao longo dos anos através de inúmeras metodologias. Mais recentemente, os avanços da microeletrônica têm proporcionado a construção das chamadas técnicas hífenadas, dentre as quais destacam-se principalmente a espectroscopia e a microscopia *in situ* acopladas a células eletroquímicas, permitindo, por exemplo, a observação da superfície em escala atômica. Não obstante, a eletroquímica de metais em solução visando a avaliação da influência de parâmetros tais como concentração, pH, temperatura, faixa de potencial, velocidade de variação de potencial, tratamento superficial, tempo e potencial de polarização, dentre outros, ainda pode ser considerada uma das técnicas mais adequadas e poderosas para se estudar estes sistemas.

Surpreendentemente não foram encontrados na literatura estudos detalhados acerca do comportamento do ferro em soluções alcalinas de fosfato, sendo que grande parte das investigações foi conduzida em soluções ácidas, onde os processos de corrosão são mais graves. Esta observação foi que motivou a realização deste trabalho, o qual teve como objetivo, portanto, o estudo da interface ferro/soluções alcalinas de fosfato por métodos eletroquímicos.

Esta dissertação está dividida em três capítulos principais, além desta seção introdutória, conclusão e referências bibliográficas. No capítulo I far-se-á uma revisão detalhada da literatura sobre o comportamento do ferro em soluções de fosfato, com ênfase para as informações que puderam ser extraídas através do uso de diversas técnicas. Em seguida, o capítulo II descreverá os procedimentos experimentais adotados para o desenvolvimento deste trabalho. O capítulo III reunirá os resultados provenientes deste estudo, bem como a discussão dos mesmos. Este capítulo

---

compreenderá duas partes principais que dizem respeito aos estudos potenciodinâmicos e aos estudos potencioestáticos.

## CAPÍTULO I

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O COMPORTAMENTO DO FERRO EM SOLUÇÕES CONTENDO FOSFATO

Diz-se que a primeira discussão sobre a passivação do ferro fora feita por Michael Faraday em 1836.<sup>6</sup> Naquela ocasião foi proposto que o ferro era recoberto por uma fina camada de óxidos insolúveis. Atualmente, verifica-se que esta afirmação permanece completamente válida. Entretanto, diversas contribuições de cientistas de praticamente todo o mundo continuam sendo publicadas reportando diferentes maneiras de investigação e aprofundamentos nas interpretações sobre a natureza da passividade do ferro. As estratégias para abordar este tema são muito distintas, porém na maioria das vezes os autores baseiam-se em evidências eletroquímicas, as quais têm sido analisadas sob dois enfoques principais que levam em consideração aspectos termodinâmicos e cinéticos, representados pelo potencial (E) e pela corrente (i), respectivamente, em um experimento eletroquímico. Tendo em vista que este estudo foi dedicado à compreensão das reações que ocorrem na superfície de um eletrodo de ferro e à influência da natureza dos reagentes e produtos envolvidos nas mesmas, a presente revisão bibliográfica foi direcionada sobretudo para os aspectos termodinâmicos associados aos processos de oxidação-redução.

A associação entre termodinâmica e corrosão é naturalmente clara, pois o potencial de oxidação (E) de uma determinada reação eletroquímica está diretamente relacionado à variação da Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ).<sup>1,7</sup> Ambos, E e  $\Delta G$ , portanto, dependem das constantes de equilíbrio termodinâmico (K) entre as espécies envolvidas, o que possibilita estimar o valor de E, se  $\Delta G$  for conhecido

através da medida de  $K$ . Para um eletrodo de ferro imerso em soluções aquosas, praticamente todas as reações associadas às espécies de ferro dependem de alguma forma do pH da solução, o que é refletido nos valores de  $K$ ,  $\Delta G$  e  $E$ , por conseqüência. Desta maneira, é possível estabelecer funções  $E = f(\text{pH})$  para qualquer equilíbrio desejado, sendo que quando estas funções são representadas na forma de gráfico tem-se os chamados diagramas potencial-pH ou Diagramas de Pourbaix. Estes diagramas podem ser construídos tendo como base as reações desejadas. Por exemplo, Pourbaix e col. reportaram tais diagramas para o ferro em soluções aquosas considerando apenas  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como as prováveis espécies contendo íons  $\text{Fe}(\text{III})$ .<sup>8</sup> Ao longo dos anos, esta abordagem não foi suficiente para explicar as observações experimentais que sugeriam a presença das formas  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  e  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  na camada passivante, fazendo com que Misawa estudasse a termodinâmica relacionada ao sistema  $\text{Fe-H}_2\text{O}$  mais detalhadamente.<sup>7</sup> Este trabalho de Misawa foi uma das principais ferramentas para a discussão dos resultados obtidos neste estudo.

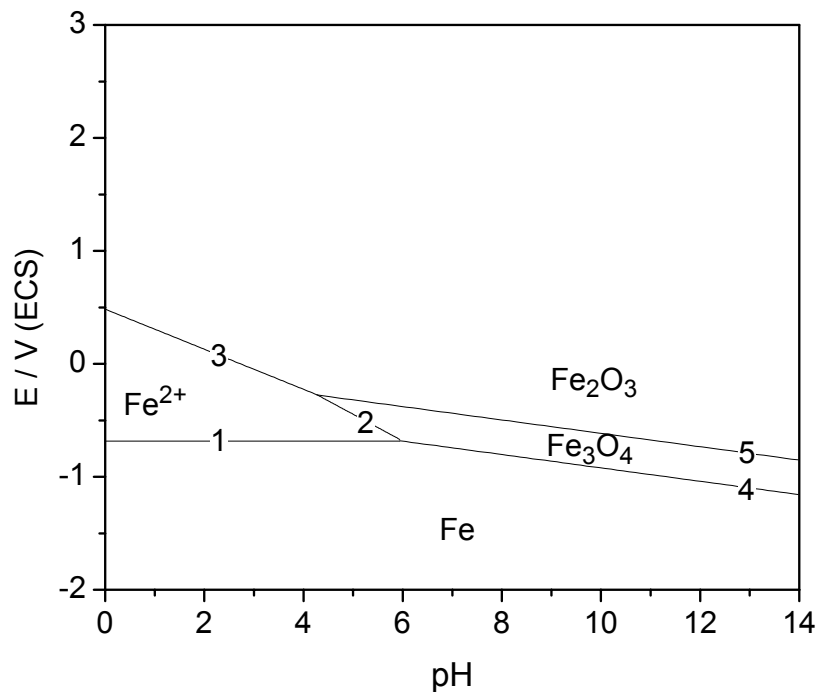
Ao submergir um eletrodo de ferro em água, mais de trinta reações podem ocorrer,<sup>9</sup> fato que, de certa forma, reflete a complexidade do assunto. A relevância de cada uma das reações é governada pelas condições experimentais como pH, concentração, temperatura, etc. A Tabela 1 lista algumas reações químicas e fórmulas de equilíbrio, considerando a provável formação das espécies  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(\alpha,\gamma)$ - $\text{FeOOH}$ .<sup>7</sup> Com base nas informações sumarizadas na Tabela 1, podem-se representar as funções  $E = f(\text{pH})$  graficamente, como mostrado na Figura I.1, a qual foi construída supondo-se a presença de  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como as únicas espécies sólidas e as equações empregadas correspondem às indicadas na tabela.

**Tabela 1.** Lista de algumas reações químicas para o sistema Fe/H<sub>2</sub>O e a correspondente dependência de E em relação ao pH.\*

Reação	Fórmula de equilíbrio (E / V(ECS))
1 Fe = Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Fe + H <sub>2</sub> O = FeOH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> Fe + 2H <sub>2</sub> O = Fe(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> Fe + 3H <sub>2</sub> O = Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> Fe + 4H <sub>2</sub> O = Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = - 0,684 + 0,0295 log [Fe <sup>2+</sup> ]
2 3Fe <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O = Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = +0,736 - 0,2364 pH - 0,0886 log [Fe <sup>2+</sup> ]
3 2Fe <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> Fe <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O = α-FeOOH + 3H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> Fe <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O = γ-FeOOH + 3H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> Fe(OH) <sub>2</sub> = α-FeOOH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> Fe(OH) <sub>2</sub> = γ-FeOOH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> = α-FeOOH + H <sub>2</sub> O + e <sup>-</sup> Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> = γ-FeOOH + H <sub>2</sub> O + e <sup>-</sup> Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> = α-FeOOH + H <sub>2</sub> O + e <sup>-</sup> Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> = γ-FeOOH + H <sub>2</sub> O + e <sup>-</sup>	E = +0,484 - 0,1773 pH - 0,0591 log [Fe <sup>2+</sup> ]
4 3Fe + 4H <sub>2</sub> O = Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> 3Fe <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O = Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> 3FeOH <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O = Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 5H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> 3Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> = Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 5H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> 3Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> = Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>	E = - 0,329 - 0,0592 pH
5 2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O = 3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O = 3α-FeOOH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O = 3γ-FeOOH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> 3Fe(OH) <sub>2</sub> = Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sup>+</sup> = 3Fe <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O + e <sup>-</sup>	E = - 0,023 - 0,0592 pH

\* Listas mais completas das reações associadas ao sistema Fe/H<sub>2</sub>O podem ser consultadas, por exemplo, nas referências 7 e 9.





**Figura I.1.** Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O considerando como espécies sólidas Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

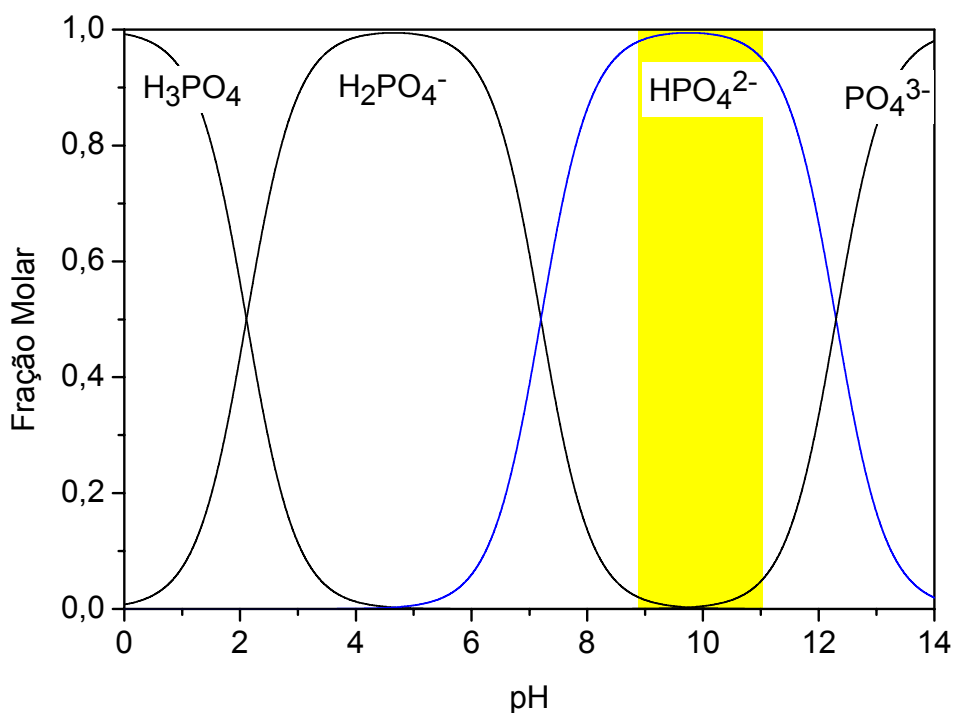
A interpretação deste tipo de diagrama é muito simples. Por exemplo, se um eletrodo está imerso em uma solução aquosa de pH = 8,0 e estiver polarizado em  $E < -0,8$  V, a interface eletrodo solução pode ser denominada, de maneira simplificada, Fe/H<sub>2</sub>O, enquanto que para  $-0,8 \text{ V} \leq E \leq -0,5 \text{ V}$  seria Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O e para  $E > -0,5 \text{ V}$  ter-se-ia uma interface do tipo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Adicionalmente, se o potencial deste mesmo eletrodo for variado sistematicamente a uma determinada velocidade de -1,0 V até +1,0 V, observar-se-iam dois picos de oxidação referentes às reações 4 e 5 (Tabela 1), nesta ordem. Evidentemente, o diagrama ilustrado na Figura I.1 é muito simplificado e não explica muitos resultados experimentais reais. De qualquer forma, uma boa estratégia para estudar sistemas como este consiste em analisar os resultados eletroquímicos obtidos em uma determinada condição, correlacioná-los com diagramas de Pourbaix que representem o sistema sob investigação e, em uma

etapa posterior, confirmar o envolvimento dos reagentes e produtos que estão sendo propostos com base em técnicas, por exemplo, espectroscópicas. Esta rotina tem sido adotada por inúmeros grupos de pesquisa.

A adição de eletrólitos que potencialmente participam dos equilíbrios químicos relacionados às espécies de ferro provoca, indiscutivelmente, alterações profundas na natureza das espécies presentes na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, nos diagramas potencial-pH. Este é o caso das espécies derivadas dos múltiplos equilíbrios químicos relacionados ao ácido fosfórico. Discutir-se-á, nos próximos parágrafos, o comportamento do ferro em soluções de fosfato (neste trabalho denominado sistema Fe/Fosfato). Para um aprofundamento no que diz respeito ao sistema ferro/solução aquosa contendo eletrólitos que não participam diretamente de reações químicas que ocorrem na superfície do eletrodo, sugere-se a consulta de, por exemplo, uma série de trabalhos publicados pelo grupo de estudos em corrosão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e trabalhos citados nestes artigos,<sup>10-20</sup> além da tese de doutoramento de Spinelli.<sup>9</sup>

A adição de fosfato a uma solução aquosa na qual uma amostra de ferro encontra-se imersa provoca, em geral, um decréscimo na velocidade da reação anódica (i.e., decréscimo da velocidade de corrosão através da diminuição da cinética de uma das reações envolvidas) de um sistema em corrosão, o que faculta sua classificação como um inibidor do tipo anódico e inorgânico.<sup>21</sup> Entretanto, a ação inibidora é muito dependente do pH da solução, pois as espécies  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  podem estar presentes isoladas ou simultaneamente no meio corrosivo. A Figura I.2 mostra um diagrama de distribuição de espécies em função do pH para o ácido fosfórico, com destaque para a faixa de pH estudada neste trabalho. O efeito de cada uma destas espécies no comportamento eletroquímico do ferro tem recebido atenções distintas. Enquanto que grande parte dos estudos compreende a investigação do efeito das espécies  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\text{pH} \leq 8,5$ ) sobre o comportamento do ferro,<sup>22-31</sup> aqueles relacionados à influência da espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $8,5 < \text{pH} < 11,0$ ) são relativamente raros,<sup>21,30,32,33</sup> dada a relevância do assunto. Os resultados obtidos empregando-se soluções com diferentes valores pH, entretanto, não podem ser analisados separadamente, uma vez que na interface metal/solução

existem múltiplos equilíbrios químicos que podem, sob certas circunstâncias, serem extremamente distintos do que aqueles que ocorrem no seio da solução.



**Figura I.2.** Diagrama de distribuição de espécies em função do pH para uma solução de ácido fosfórico.

Assumindo-se as reações mostradas na Tabela 1 como sendo aquelas que ocorrem na interface Fe/ $H_2O$ , existem, adicionalmente, todas as reações relacionadas ao sistema Fe/Fosfato, as quais encontram-se parcialmente sumarizadas na Tabela 2. Portanto, ao submeter um eletrodo de ferro a um programa de perturbação eletroquímica em uma solução aquosa de ácido fosfórico, ter-se-á uma série de reações de transferência de elétrons, complexação e precipitação ocorrendo, simultaneamente e competitivamente, na interface metal/solução. Para um dado pH, concentração e potencial, algumas delas certamente são favorecidas, enquanto outras provavelmente não ocorrem. Claramente, isto gera um reflexo tanto no perfil eletroquímico quanto na composição do filme formado na superfície do eletrodo.

**Tabela 2.** Lista de algumas reações químicas para o sistema Fe/Fosfato e a correspondente dependência de E em relação ao pH.

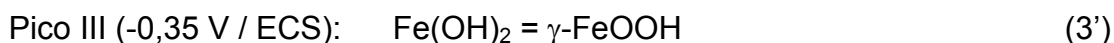
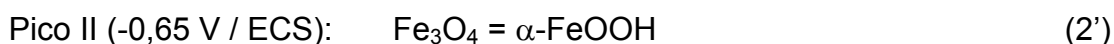
Reação	Fórmula de equilíbrio (E / V(ECS))
$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{e}^-$	
$\text{Fe} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{FeHPO}_4 + 2\text{e}^-$	
$3\text{Fe} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$E = -0,802 - 0,0197 \text{ pH} - 0,0197 \log [\text{HPO}_4^{2-}]$
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{HPO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E = 1,094 - 0,178 \text{ pH} + 0,0296 \log [\text{HPO}_4^{2-}]$
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\gamma\text{-FeOOH} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E = 0,909 - 0,138\text{pH} + 0,0395 \log [\text{HPO}_4^{2-}]$

Neste sentido, em soluções cujo pH situou-se na área indicada na Figura I.2, a maior parte dos estudos envolvendo o sistema Fe/Fosfato deveram-se ao estudo do filme propriamente dito<sup>22,24,25,28,33-36</sup> e uma quantidade significativamente inferior de informações<sup>23,29</sup> está disponível sobre o mecanismo de formação e crescimento do filme. Evidentemente, um estudo eletroquímico detalhado – que não demanda equipamentos dispendiosos – e sua correlação com resultados de outras técnicas (espectroscopias Raman, infravermelho, UV-vis reflectância, elipsometria, etc) sobre a composição da camada passivante se faz naturalmente plausível.

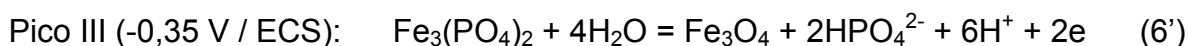
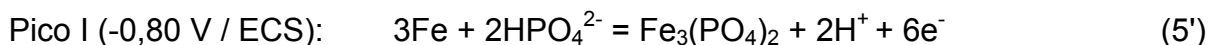
Discorrer-se-á, na seqüência, sobre os resultados mais relevantes comunicados ao longo dos anos sobre o sistema Fe/Fosfato, principalmente em  $\text{pH} > 6,0$ , situação na qual a fração molar da espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  aumenta significativamente com a diminuição da concentração hidrogeniônica (Figura I.2).

Em 1991, Kozlowski e Flis comunicaram os resultados de um estudo realizado por elipsometria sobre o efeito de ânions fosfato no processo de crescimento de filmes anódicos sobre eletrodos de ferro em soluções de borato.<sup>29</sup> Tal trabalho constituiu-se, essencialmente, de duas partes. Inicialmente, Kozlowski e Flis procuraram correlacionar os valores experimentais dos potenciais de pico de

oxidação do ferro com os valores esperados com base em informações termodinâmicas, como já discutido anteriormente. Em soluções de borato com pH = 8,5 (na ausência de sais de fosfato), foram observados quatro picos de oxidação para o ferro, os quais foram atribuídos às seguintes reações:



Os produtos oriundos das reações 1' – 4' produziram um filme anódico passivante, cujas constantes ópticas medidas por elipsometria confirmaram a presença de FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e também Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O. Com a adição de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, contudo, o perfil voltamétrico registrado foi acentuadamente distinto, apresentando, neste caso, somente dois processos claros de transferência de carga, ao invés de quatro. O filme gerado a partir das reações químicas associadas a estas duas etapas de oxidação exibiu constantes ópticas relacionadas à presença de fosfatos, além dos produtos já mencionados. Assim, os autores propuseram as seguintes reações de oxidação, em adição às reações 1' – 4', de modo a justificar a incorporação do fosfato:



Embora Kozlowski e Flis não terem evidenciado modificações na composição do filme em função da [Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] (aqui e ao longo de todo o texto, os colchetes indicam concentração em mol L<sup>-1</sup>), ficou demonstrado que para [Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] = 0,01 as densidades de corrente associadas aos picos de oxidação são menores do que às registradas em soluções de borato. Porém, para [Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] = 0,1 a dissolução foi mais intensa. Isto indicaria, segundo os autores, que baixas

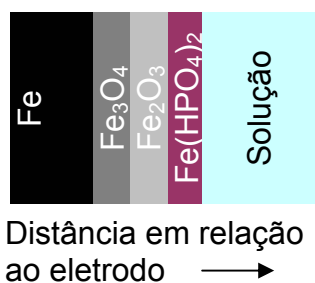
concentrações de fosfato aceleram o processo de passivação, enquanto que teores mais elevados o retardam.

Posteriormente, em 1994, Flis e Sikora<sup>37</sup> publicaram um estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica de uma liga de Fe-P em soluções de carbonato/bicarbonato contendo  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  0,5 ou 2,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Naquele trabalho, os autores concluíram que o filme passivo era constituído de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$  e  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ . A adição de pequenas quantidades de fósforo ou carbono ao ferro aumentou a tendência à corrosão da liga resultante. Além disso, o efeito da adição de altos teores de sais de fosfato promoveu, em todos os casos, um incremento na dissolução ativa do eletrodo, confirmando os resultados anteriores.<sup>29</sup>

Benzakour e Derja,<sup>22,23</sup> por sua vez, estudaram a passivação do ferro em soluções de pH = 6,8 contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  por voltametria cíclica<sup>22</sup> e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).<sup>23</sup> Com estas duas contribuições, os autores mostraram que em soluções de pH = 6,8 contendo  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  um eletrodo de ferro, quando submetido a uma variação triangular de potencial a partir de um valor onde as reações catódicas são favorecidas, exhibe até três picos de oxidação. O primeiro processo de transferência de carga pôde ser observado em torno de -0,70 V / ECS e, de acordo com os autores, corresponde à oxidação do substrato metálico, originando íons Fe(II). A formação destes cátions na interface eletrodo/solução provoca, subseqüentemente, uma reação de precipitação com o envolvimento dos ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , passivando o eletrodo por meio da deposição do produto da reação de precipitação na superfície do eletrodo. Isto significa que o mecanismo de passivação do ferro nestas condições é do tipo dissolução-precipitação, ao contrário da maioria das propostas que consideram a formação direta de uma camada passivante.

Através de medidas de EIS, Benzakour e Derja propuseram que o filme passivo formado sobre um eletrodo de ferro em solução de pH 6,8 contendo  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  é um semicondutor do tipo *n* altamente dopado.<sup>23</sup> A composição do referido filme, que fora proposta com base nos espectros de XPS obtidos *ex situ*, é ilustrada na Figura I.3. Os autores sugerem que não existem espécies derivadas do ácido fosfórico incorporadas às camadas internas do filme passivante, mas sim que o sal

$\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$  recobre externamente o eletrodo. De certa forma, esta afirmação não concorda com as interpretações de Flis<sup>29,37</sup> para pH 8,5.



**Figura I.3.** Representação esquemática da composição do filme passivo formado durante polarização potenciodinâmica de um eletrodo de ferro imerso em soluções de pH = 6,8 contendo  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .<sup>23</sup>

É interessante ressaltar, porém, que os estudos sobre a composição da camada passiva realizados por Benzakour e Derja<sup>23</sup> consistiram em medidas *ex situ*. A remoção dos eletrodos da solução pode, em certos casos, causar modificações acentuadas com relação à estrutura e composição das camadas superficiais. É imperativo considerar, por exemplo, a possibilidade de reações de desidratação das espécies.<sup>38</sup>

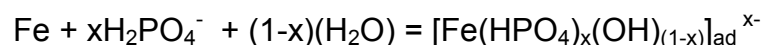
Recentemente, Borrás e col.<sup>24</sup> publicaram um estudo *in situ* feito por espectroscopia na região do infravermelho e UV-visível de reflectância sobre a composição dos filmes anódicos crescidos sobre um eletrodo de ferro em soluções de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  com pH = 7,0. O pH desta solução é apenas 0,2 décimos superior àquele investigado por Benzakour e Derja (pH = 6,8).<sup>22,23</sup> Em ambos os casos, entretanto, as espécies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  estão presentes em quantidades significativas (ver Figura I.2).

Os resultados da investigação por espectroeletróquímica (UV-visível e IR) *in situ* indicaram que, de acordo com as interpretações de Borrás e col.,<sup>24</sup> na ausência de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  as espécies formadas na superfície do eletrodo de ferro em soluções de borato com pH = 7,0 coincidem com aquelas sugeridas por Kozłowski e Flis em pH 8,5 ( $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>29</sup> A adição de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  à solução promoveu alterações drásticas nas espécies presentes sobre a superfície do ferro,

evidenciando-se, no último caso, a presença de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{FePO}_4$  no filme passivo. O sal de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  seria formado em um valor de potencial mais negativo do que aquele associado à formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , e existiria em potenciais inferiores a +0,4 V / ECS, enquanto que acima deste valor os cátions  $\text{Fe}(\text{II})$  seriam oxidados, originando o sal  $\text{FePO}_4$ . Os autores não propuseram, entretanto, reações químicas subseqüentes relacionadas à transformação destes sais de fosfato em óxidos ou oxi-hidróxidos de ferro, como se esperaria segundo as informações mostradas na Tabela 2.

Melendres e col.,<sup>33</sup> por sua vez, estudaram o filme anódico crescido sobre um eletrodo de ferro imerso em soluções de diferentes pH contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Os autores concluíram que em pH = 6,4 e 8,5 o filme compreende uma mistura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeOOH}$ . Embora os espectros Raman tenham exibido bandas referentes a espécies  $\text{PO}_4^{3-}$ , os autores acreditam que tais bandas referem-se simplesmente à incorporação de  $\text{PO}_4^{3-}$  ao filme passivo, e não aos possíveis sais de fosfato, como  $\text{FePO}_4$ .

De maneira geral, acredita-se que o efeito inibidor dos fosfatos sobre a corrosão do ferro esteja relacionado à formação inicial do sal fosfato ferroso, o qual determinaria, na seqüência, as propriedades do conjunto metal/filme/solução. Porém, o efeito pode ser contrário (aumento da dissolução do metal) em concentrações elevadas (por exemplo, concentração analítica superior a  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ). De fato, Kurosaki e Seo mostraram em 2003<sup>39</sup> um trabalho acerca do comportamento frente à corrosão de filmes finos de ferro em soluções de fosfato através de medidas feitas usando uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. A partir de tal estudo, os autores propuseram um mecanismo de dissolução que leva em consideração a formação de um complexo intermediário adsorvido e solúvel, como representado pela equação abaixo:



Estes são, portanto, os resumos dos trabalhos relacionados ao sistema Fe/Fosfato. Nota-se, através da comparação entre os resultados obtidos nestes



trabalhos, que há diversos pontos que geram controvérsias, assim como para outros sistemas semelhantes como Fe/NaOH.<sup>9,40</sup> Neste sentido, é necessário ressaltar que grande partes dos estudos compreenderam uma exploração, às vezes superficial, do comportamento eletroquímico do ferro, seguido de uma análise de superfície através de técnicas supostamente poderosas. Nós acreditamos, entretanto, que o estudo eletroquímico detalhado apresentado nas próximas seções é uma estratégia que produz resultados, embora clássicos, claros sobre as principais características do sistema Fe/Fosfato em meio básico. Não faz parte do intuito deste trabalho resolver as discrepâncias encontradas na literatura, mas sim proporcionar maiores informações sobre o tema, a fim de contribuir para o avanço no conhecimento acerca do assunto.

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### II.1. Reagentes e Soluções

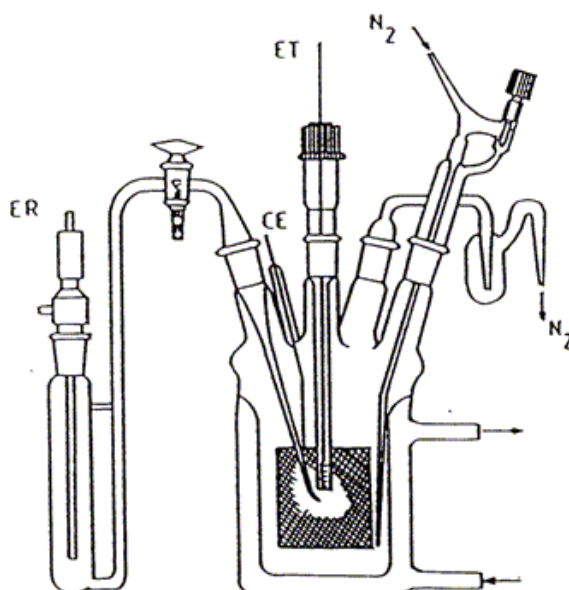
As seguintes soluções aquosas de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  foram usadas: 0,05; 0,10 e 0,50  $\text{mol.L}^{-1}$ . Estas soluções foram preparadas a partir de água desionizada e reagentes de grau analítico (Sigma Aldrich). O pH das soluções foi ajustado para os valores estudados (8,9; 10,0 e 11,0) com soluções estoque de NaOH (Merck) ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Reagen). Antes de qualquer medida, as soluções foram desaeradas através de borbulhamento de nitrogênio durante 8 minutos. Este parâmetro foi otimizado a partir de um estudo exploratório da influência do tempo de borbulhamento sobre o perfil voltamétrico resultante. Para intervalos de tempo superiores a 5 minutos registraram-se voltamogramas cíclicos idênticos. Uma atmosfera saturada de nitrogênio foi mantida sobre as soluções durante todos os experimentos.

#### II.2. Sistema Eletroquímico

As medidas foram feitas em um potenciostato VoltaLab® PGZ 100 da Radiometer-Copenhagen (Figura II.1) controlado por um microcomputador juntamente com o logiciário VoltaMaster 4.0 para aquisição e tratamento de dados. A célula eletroquímica utilizada neste estudo é mostrada na Figura II.2. A mesma contém cinco aberturas: três delas são utilizadas para os eletrodos e duas para borbulhamento de nitrogênio.



**Figura II.1.** Potenciostato VoltaLab® PGZ100 utilizado para as medidas eletroquímicas reportadas neste trabalho.



**Figura II.2.** Célula eletroquímica empregada nos estudos potenciodinâmicos e potenciostáticos mostrados nesta dissertação. Adaptada da tese de Spinelli.<sup>9</sup>

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 neste trabalho se referem ao ECS. O eletrodo de trabalho (ET) foi um disco de ferro Johnson Matthey (grau 1 – 99,99% – sem fósforo) com área geométrica de aproximadamente 0,50 cm<sup>2</sup>. 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  $\mu\text{m}$ . Subseqüentemente, o eletrodo foi limpo em ultra-som, desengordurado com acetona, lavado com água desionizada e secado com jato de ar quente.

Todos os experimentos, tanto potenciodinâmicos quanto potencioestáticos, foram realizados após manter o potencial fixo em  $E_{\lambda,c}$  (-1,15 V) para reduzir o quanto possível os óxidos formados espontaneamente na superfície do metal. A reprodutibilidade dos experimentos nestas condições foi atingida com 5 minutos de eletro-redução, de acordo com a investigação da influência deste parâmetro.

### **II.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias eletrônicas de varredura foram registradas por meio de um microscópio Philips XL 30, disponível no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT) desta universidade.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

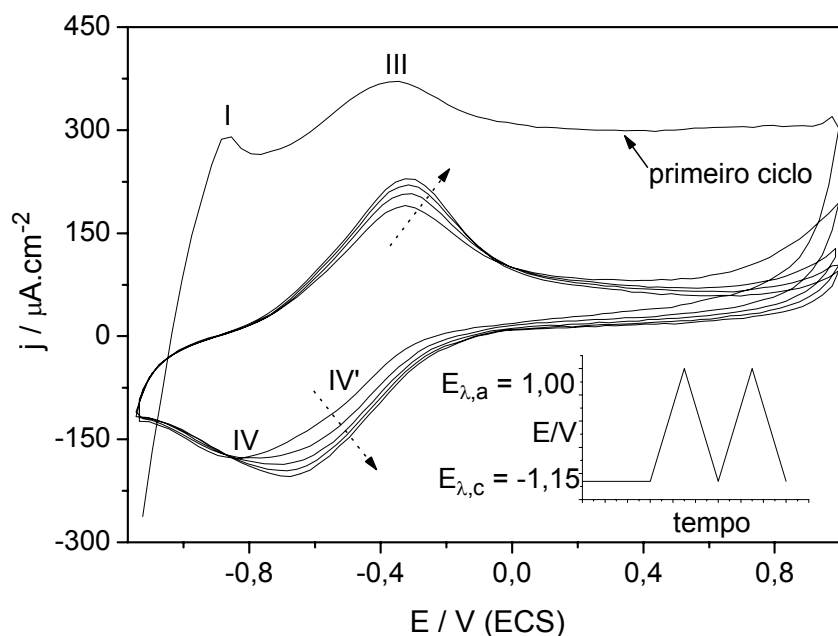
#### PARTE 1: ESTUDO POTENCIODINÂMICO

##### III.1. Resultados

A figura III.1 mostra os voltamogramas cíclicos típicos para um eletrodo estacionário de ferro em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 8,9$  para velocidade de variação de potencial ( $\nu$ ) de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  e faixa de potencial  $E_{\lambda,c} = -1,15 \text{ V}$  e  $E_{\lambda,a} = +1,00 \text{ V}$ . A perturbação potencial/tempo é mostrada na figura inserida. Este voltamogramas foram registrados após manter o potencial fixo em  $E_{\lambda,c} = -1,15 \text{ V}$  durante 5 minutos para reduzir os óxidos formados espontaneamente na superfície do metal antes da obtenção dos voltamogramas. A reprodutibilidade dos experimentos nestas condições é alcançada com 5 minutos de eletro-redução.

Na Figura III.1, durante o primeiro ciclo, dois picos de oxidação são observados:  $-0,87 \text{ V}$  ( $E_p^{\text{I}}$ ) e  $-0,36 \text{ V}$  ( $E_p^{\text{III}}$ ). Um pico intermediário a estes ( $E_p^{\text{II}}$ ) pode ser observado somente para velocidades de variação do potencial lentas, como será mostrado na seqüência. No sentido inverso de variação do potencial dois picos catódicos são observados em  $-0,51 \text{ V}$  ( $E_p^{\text{IV}'}$ ) e  $-0,84 \text{ V}$  ( $E_p^{\text{IV}}$ ), respectivamente. Nos voltamogramas seguintes ( $nc > 1$ , onde  $nc$  é o número de ciclos) apenas os picos III e IV são observados. O pico I é observado somente no primeiro ciclo voltamétrico e o pico IV' é observado somente para  $nc = 1$  e  $nc = 2$ . As correntes associadas aos picos potenciodinâmicos III e IV aumentam com o número de ciclos, ao mesmo tempo em que os respectivos potenciais de pico deslocam-se para valores mais positivos. A quantificação das cargas envolvidas nos processos de oxidação ( $Q_{\text{ox}}$ ) e redução ( $Q_{\text{red}}$ ) para estes picos não foi possível devido à baixa definição dos picos potenciodinâmicos de corrente. Entretanto, acredita-se que a razão  $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$

provavelmente tende à unidade com o aumento do número de ciclos, como anteriormente reportado por Guzmán<sup>40</sup> e Spinelli<sup>9</sup> para a interface Fe/NaOH. A condição estacionária é atingida para  $nc > 40$ .



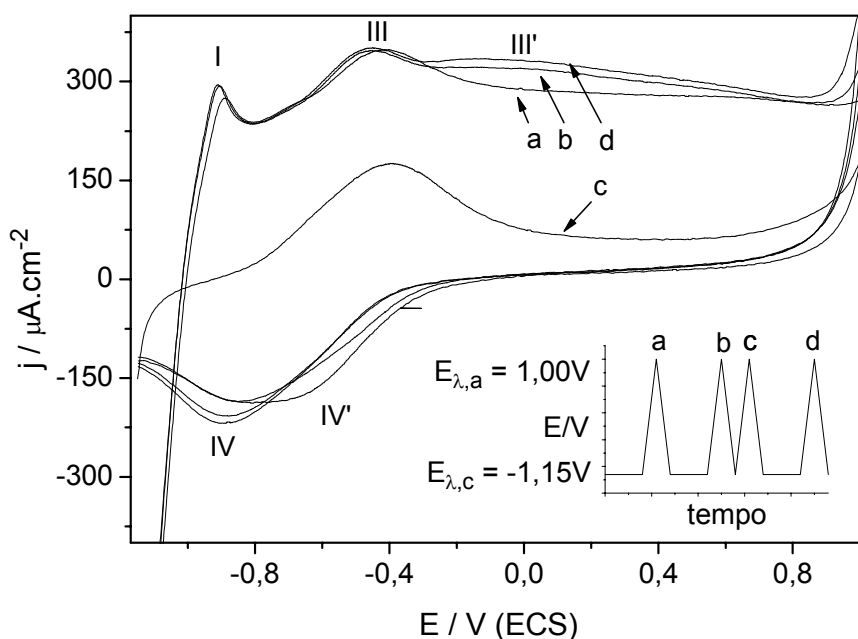
**Figura III.1.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,9$ ). A figura inserida mostra o programa de potencial/tempo aplicado no eletrodo de trabalho.

### III.1.1. Evidências do processo de redução Fe(II)/Fe

Na Figura III.1 mostrou-se que o perfil voltamétrico associado ao primeiro ciclo é significativamente distinto daqueles obtidos nos ciclos subseqüentes. Para  $nc = 1$  pode-se observar claramente o pico I, enquanto que para  $nc > 1$  este processo não pode ser visualmente constatado com base na Figura III.1. De forma geral, é plausível associar os picos I e III às reações de oxidação envolvendo os pares Fe/Fe(II) e Fe(II)/Fe(III), respectivamente, enquanto que o pico IV compreende a reação de redução Fe(III)/Fe(II). Evidentemente, portanto, o ciclo oxidação-redução do ferro permanece incompleto na Figura III.1, pois as espécies Fe(II) não foram reduzidas.

De fato, em soluções de pH = 8,0 – 12,0, tal pico complementar de redução não tem sido observado, pois estaria sobreposto à reação de desprendimento de hidrogênio.<sup>19,41</sup> Entretanto, se um programa adequado de perturbação potencial/tempo for aplicado ao eletrodo de trabalho, é possível visualizar a redução Fe(II)/Fe.

A Figura III.2 exibe os voltamogramas cíclicos registrados em condições idênticas às aquelas empregadas na Figura III.1, porém com um programa potencial/tempo modificado, como mostrado na figura inserida.



**Figura III.2.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH = 8,9) obtidos com um programa de potencial/tempo que inclui um período de eletro-redução entre ciclos consecutivos, como mostra o quadro inserido.

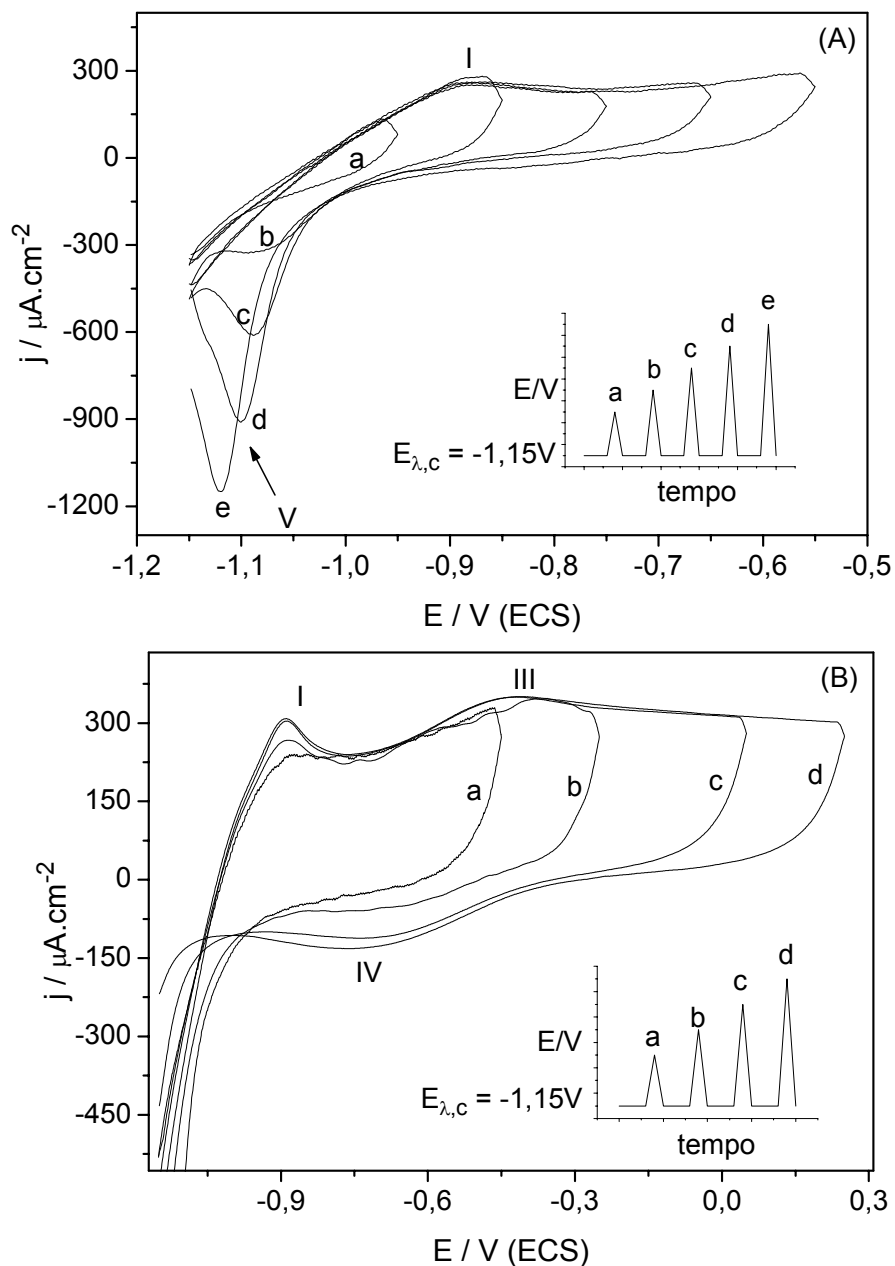
Na Figura III.2, o ciclo **a** coincide com o primeiro ciclo mostrado anteriormente na Figura III.1. Após o registro deste voltamograma, porém, o eletrodo de ferro foi polarizado em  $E_{\lambda,c}$  durante 5 minutos e o ciclo subsequente **b** re-adquiriu, essencialmente, as características do ciclo **a**. Já o ciclo **c**, obtido na ausência de polarização, não exibiu o pico I. Mas, se após **c** o eletrodo é novamente submetido à

polarização, o ciclo **d** re-adquire o perfil de **b**. Isto sugere que houve, durante o período em que um potencial fixo equivalente a  $E_{\lambda,c}$  foi aplicado ao eletrodo, a redução Fe(II)/Fe, e, desse modo, possibilitando a nova oxidação Fe/Fe(II) no pico I.

### III.1.2. Influência do limite superior do potencial ( $E_{\lambda,a}$ )

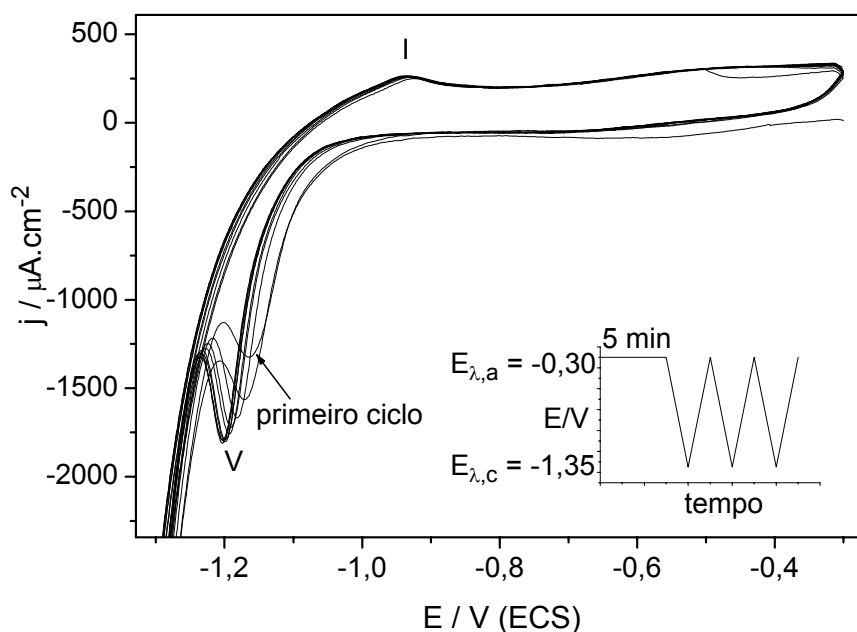
A Figura III.3 mostra os voltamogramas cíclicos de um eletrodo estacionário de ferro em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8,9$  e  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  obtidos após polarização catódica durante 5 minutos em  $E_{\lambda,c} = -1,15 \text{ V}$  antes de cada ciclo e  $E_{\lambda,a}$  crescente, como mostra a figura inserida. Na Figura III.3A, a excursão anódica prosseguiu até potenciais um pouco mais positivos que  $E_p^I$ , enquanto que na Figura III.3B a variação de potencial estendeu-se até potenciais mais positivos que  $E_p^{III}$ . Esta separação fez-se necessária para tornar possível a visualização dos efeitos provocados pela variação de  $E_{\lambda,a}$ , pois, tendo em vista a elevada densidade de corrente catódica do pico V, escalas de sensibilidade de corrente muito diferentes tiveram que ser empregadas. A Figura III.3A mostra claramente a inter-relação entre os picos I e V. O pico de redução V somente aparece quando  $E_{\lambda,a} > E_p^I$ .  $E_p^V$  desloca-se para valores mais negativos com o aumento de  $E_{\lambda,a}$  e, em paralelo, a densidade de corrente aumenta drasticamente. O pico V não é observado quando  $E_{\lambda,a} > E_p^{III}$  para uma excursão entre  $E_{\lambda,c} = -1,15 \text{ V}$  e  $E_{\lambda,a} = +1,00 \text{ V}$ . A Figura III.3B ilustra de forma mais clara a descrição acima. Nesta figura pode-se observar também a inter-relação entre os picos III e IV. O pico IV somente é observado quando  $E_{\lambda,a} > E_p^{III}$ . Nestas condições o pico de redução V não é observado. O mesmo comportamento voltamétrico foi observado quando o programa de potencial mostrado na figura inserida foi substituído por polimento mecânico do eletrodo de trabalho entre os ciclos potenciodinâmicos.





**Figura III.3.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,9$ ) evidenciando a influência do limite superior do potencial ( $E_{\lambda,a}$ ) no perfil resultante: A)  $E_{\lambda,a} < E_p^{\text{III}}$  e B)  $E_{\lambda,a} \geq E_p^{\text{III}}$ .

A Figura III.4 mostra os voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro em  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8,9$ ,  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  registrados após 5 minutos de polarização anódica em  $E_{\lambda,a} = -0,30 \text{ V}$  ( $E_{\lambda,a} > E_p^{\text{III}}$ ) e  $E_{\lambda,c} = -1,35 \text{ V}$ , como mostrado no quadro inserido. Nesta figura é interessante destacar que o pico V é nitidamente visualizado empregando-se este programa de potencial/tempo. Os picos III e IV, que normalmente estão presentes nesta faixa de potencial, não são exibidos na Figura III.4 devido à escala de corrente utilizada para enfatizar o pico V.



**Figura III.4.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,9$ ) registrados após 5 minutos de polarização anódica em  $E_{\lambda,a} = -0,30 \text{ V}$  ( $E_{\lambda,a} > E_p^{\text{III}}$ ) e  $E_{\lambda,c} = -1,35 \text{ V}$ .

### III.1.3. Influência da concentração de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Os fenômenos de oxidação-redução que têm lugar na superfície do eletrodo de ferro dependem da concentração do eletrólito<sup>9</sup> e do pH da solução<sup>29</sup>. Fixando-se o pH e variando-se a concentração de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  é possível estabelecer a influência da espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  durante a formação do filme passivante. O recíproco (concentração

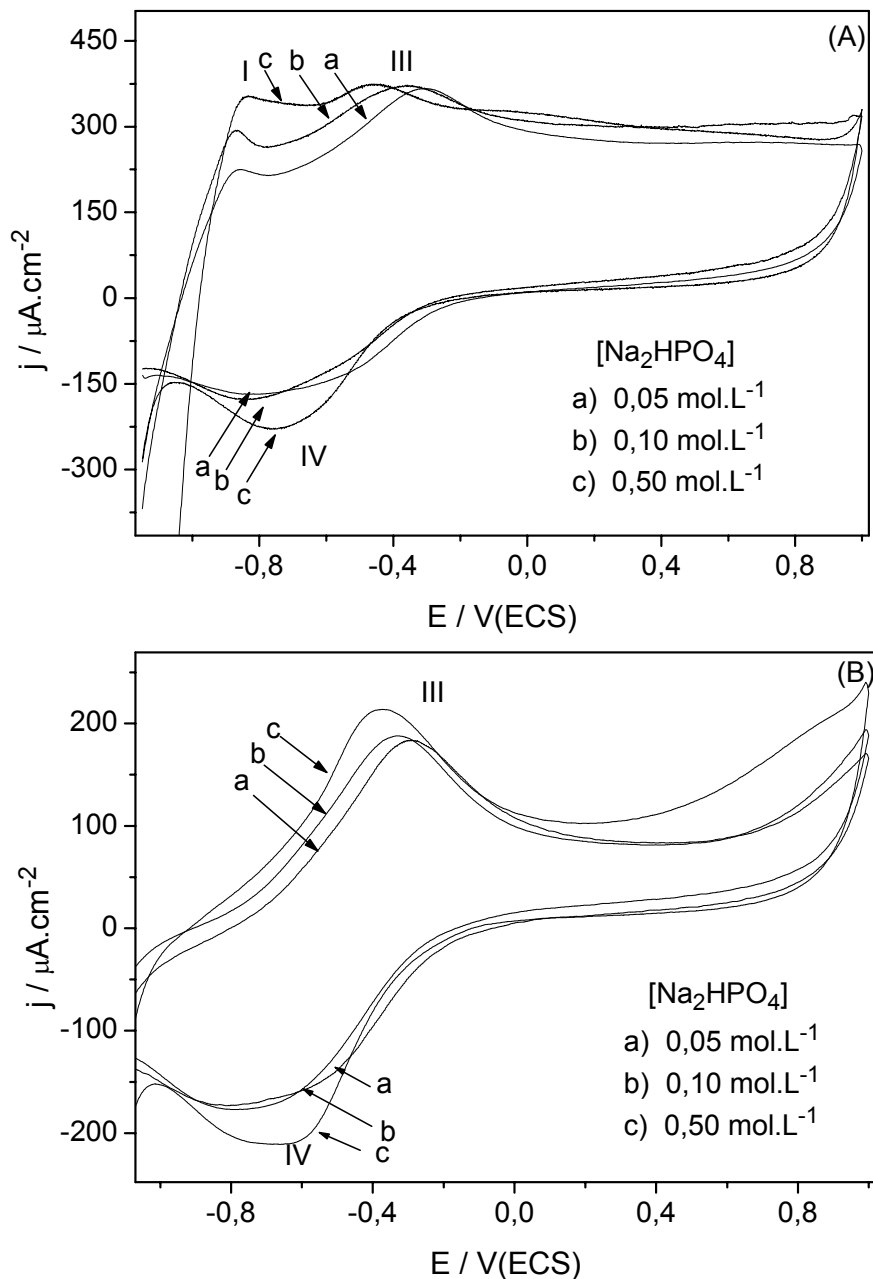
de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  constante e variação do pH) permite avaliar a contribuição das espécies  $\text{OH}^-$  e/ou  $\text{H}^+$  no processo de passivação.

A Figura III.5 exibe os voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro imerso em soluções contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,05 (a), 0,10 (b) e 0,50 (c)  $\text{mol.L}^{-1}$  em pH 8,9,  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  e faixa de potencial  $E_{\lambda,c} = -1,15 \text{ V}$  e  $E_{\lambda,a} = 1,00 \text{ V}$  para o primeiro (Figura III.5A) e o segundo ciclos (Figura III.5B). De maneira geral, observa-se que para o primeiro ciclo voltamétrico (Figura III.5A) há um aumento das densidades de corrente (principalmente no pico I) conforme a concentração de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  aumenta. Em paralelo, ocorre também um deslocamento dos potenciais de oxidação para valores mais negativos (principalmente para o pico III) e dos potenciais de redução para valores mais positivos, indicando que os processos de oxidação e de formação do filme, bem como os de redução são antecipados.

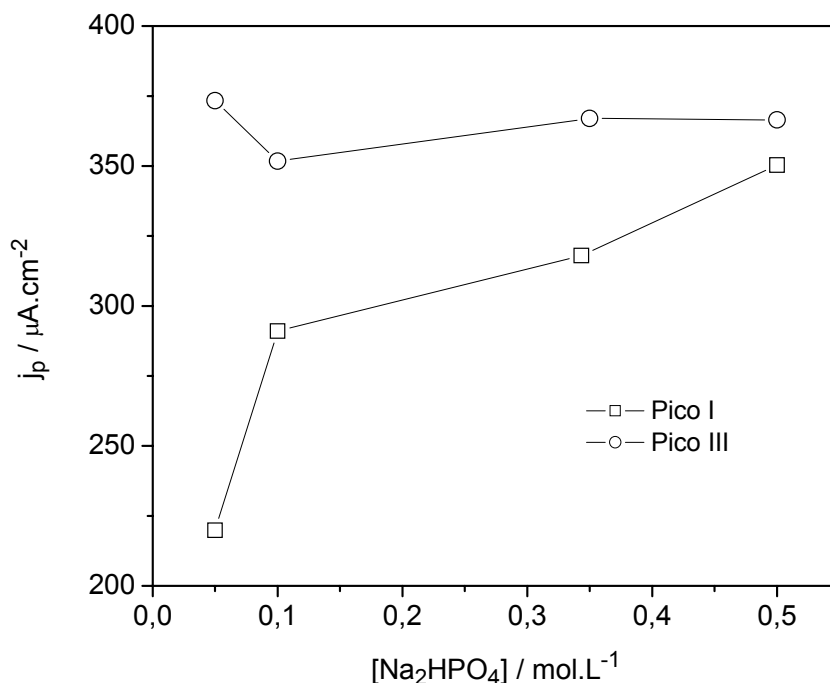
A Figura III.6 mostra a variação da densidade de corrente dos picos I e III em função da  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ . Nesta figura, pode-se notar que  $j_p^I$  aumenta, como já mencionado no parágrafo anterior, em função da concentração. O acréscimo é mais significativo quando a  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  muda de 0,05  $\text{mol.L}^{-1}$  para 0,10  $\text{mol.L}^{-1}$ . Para  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] > 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , a variação de  $j_p^I$  é menos acentuada. Com relação ao pico III, constata-se um decréscimo da densidade de corrente entre 0,05  $\text{mol.L}^{-1}$  e 0,10  $\text{mol.L}^{-1}$ , ao passo que acima deste valor  $j_p^{III}$  varia suavemente. Resultados similares foram reportados por Kozlowski e Flis<sup>29</sup> na presença de tampão borato. Neste caso, o emprego do tampão permitiu que as medidas fossem realizadas em soluções de força iônica aproximadamente constante. Os voltamogramas exibidos na Figura III.5, entretanto, foram registrados em soluções com força iônica variável (0,15  $\text{mol.L}^{-1}$  - 1,50  $\text{mol.L}^{-1}$ ). Desta maneira, os resultados mostrados nas Figuras III.5 e III.6 podem ser devidos não somente à variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , mas também à variação da força iônica da solução.

Os efeitos da  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  no que tange os valores dos potenciais de pico são mais marcantes nas regiões dos picos III e IV, ocorrendo deslocamentos de potenciais de -151 e de +169 mV, respectivamente, para uma variação na  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  de 0,05  $\text{mol.L}^{-1}$  para 0,50  $\text{mol.L}^{-1}$ . O potencial do pico I, por sua vez, é deslocado somente 17 mV no sentido negativo.

As modificações no perfil dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de ferro em função da concentração de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  sugerem que o eletrólito participa do processo de formação e/ou crescimento do filme, ou seja, está envolvido no mecanismo reacional.



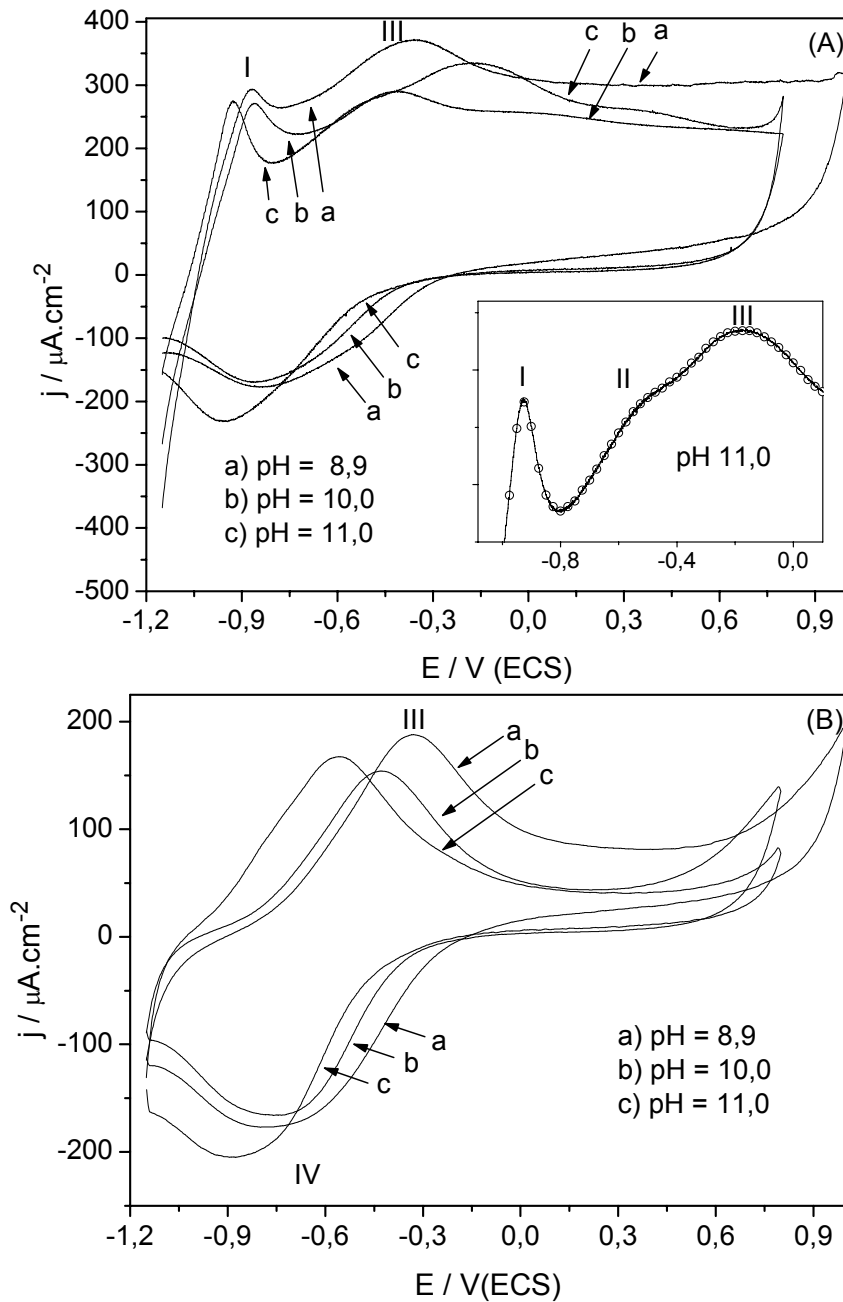
**Figura III.5.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  obtidos em soluções contendo diferentes  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  (pH = 8,9): (A) primeiro e (B) segundo ciclo.



**Figura III.6.** Influência da [Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] na densidade de corrente associada aos picos I e III (primeiro ciclo,  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ , pH = 8,9).

#### III.1.4. Influência do pH da solução

A Figura III.7 mostra os voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro imerso em soluções de diferentes pH ([Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>,  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) para o primeiro (Figura III.7A) e o segundo ciclos (Figura III.7B). O quadro inserido (Figura III.7A) exhibe peculiaridades do voltamograma adquirido em soluções de pH = 11,0. No primeiro ciclo voltamétrico (Figura III.7.A),  $E_p^I$  praticamente não varia quando o pH é elevado de 8,9 para 10,0, mas desloca-se 69 mV no sentido negativo quando o pH é mudado para 11,0.  $j_p^I$  permanece quase constante.  $E_p^{III}$  também praticamente não varia quando o pH é elevado de 8,9 para 10,0. De modo inverso a  $E_p^I$ ,  $E_p^{III}$  desloca-se para valores mais positivos



**Figura III.7.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro para  $\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  obtidos em soluções de diferentes pH ( $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ): (A) primeiro e (B) segundo ciclo.

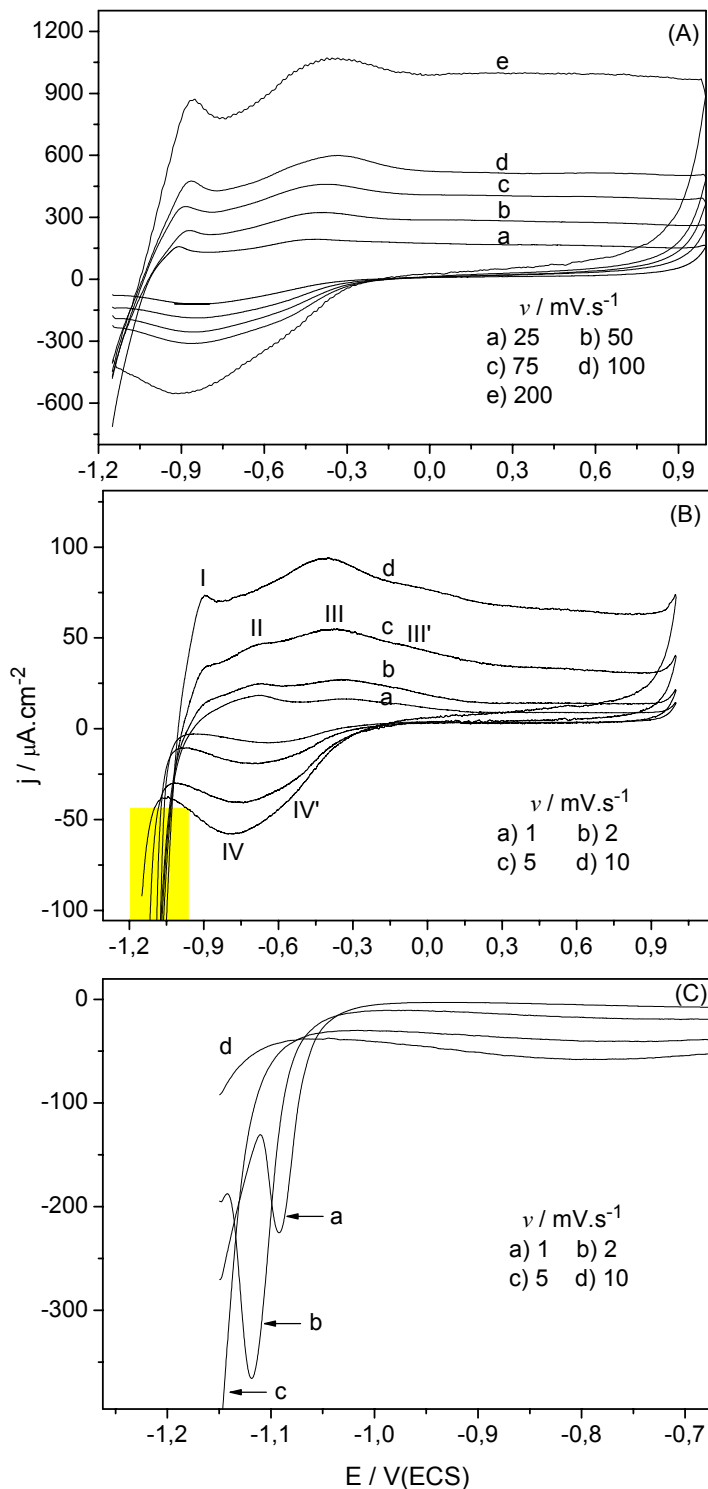
quando o pH é mudado para 11,0.  $j_p^{III}$  varia de maneira aleatória com o aumento de pH de 8,9 para 11,0. Entretanto, perto da região do pico III, um novo ombro precedente (pico II) aparece quando o pH é aumentado de 10,0 para 11,0 (quadro inserido na Figura III.7A). Este fato está relacionado à crescente relevância dos íons  $OH^-$  nas reações que ocorrem na interface eletrodo/solução. Resultados semelhantes foram registrados também para soluções de pH = 8,9, mas somente em baixas velocidades de variação de potencial. No que concerne o segundo ciclo (Figura III.7B), os picos III e IV deslocaram-se para valores mais negativos.

### *III.1.5. Influência da velocidade de variação do potencial ( $\nu$ )*

Durante o estudo do crescimento de filmes passivos através de métodos potenciodinâmicos, é plausível examinar o efeito  $\nu$  sobre o perfil voltamétrico resultante para obter informações mais detalhadas acerca da cinética dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo.

A Figura III.8 mostra os voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro em solução de  $Na_2HPO_4$  0,10 mol.L<sup>-1</sup>, pH 8,9 para diferentes valores de  $\nu$ . Nesta figura, pode-se perceber que o aumento de  $\nu$  provoca um aumento da densidade de corrente, às vezes com deslocamentos inclusive na posição dos picos potenciodinâmicos.

A aplicação dos critérios voltamétricos envolvendo estudos com alteração da velocidade variação do potencial permite determinar se um processo é controlado por adsorção ( $\delta \log(j_p) \cdot \delta \log(\nu)^{-1} = 1$ ) ou por difusão ( $\delta \log(j_p) \cdot \delta \log(\nu)^{-1} = 0,5$ ).<sup>42</sup> Os valores de  $\delta \log(j_p) \cdot \delta \log(\nu)^{-1}$  são mostrados na Tabela 3 para todos os picos e ciclos do sistema estudado em função do pH da solução. As curvas apresentaram boa linearidade, com coeficiente de correlação linear superior a 0,96 em todos os casos. Para o pico I, os valores estão localizados entre 0,67 e 0,87, indicando, em primeira aproximação, que as reações de transferência de carga são controladas por uma combinação entre difusão e adsorção.<sup>9</sup> As mesmas características são observadas para os demais picos voltamétricos, exceto o pico



**Figura III.8.** Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de ferro registrados empregando-se diferentes  $v$  ( $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8,9$ ): (A)  $v$  elevadas, (B)  $v$  baixas e (C) destaque para a região próxima à reação de desprendimento de hidrogênio, enfatizando a presença do pico V.



**Tabela 3.** Valores de  $\delta \log(j_p) \cdot \delta \log(\nu)^{-1}$  para o sistema Fe/Fosfato.

		$\delta \log(j_p) \cdot \delta \log(\nu)^{-1}$				
		[Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ] / mol.L <sup>-1</sup>				
pico	ciclo	0,05	0,10	0,50	0,10	0,10
		pH = 8,9	pH = 8,9	pH = 8,9	pH = 10,0	pH = 11,1
I	1	0,74	0,86	0,81	0,67	0,87
	2	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-
II	1	-	0,56*	0,52*	-	-
	2	-	0,53*	0,41*	-	-
	5	-	0,48*	0,48*	-	-
III	1	0,84	0,80	0,75	0,84	0,86
	2	0,62	0,64	0,62	0,70	0,74
	5	0,64	0,68	0,65	0,74	0,78
IV'	1	0,62	0,68	0,62	0,86	-
	2	-	-	0,64	-	-
	5	-	-	0,65	-	-
IV	1	0,70	0,74	0,68	0,89	0,95
	2	0,68	0,73	0,78	0,90	0,92
	5	0,71	0,75	-	-	0,90
V	1	-	0,62*	0,73*	-	-
	2	-	0,46*	0,74*	-	-
	5	-	-	0,73*	-	-

\* Parâmetros obtidos para  $\nu = 1, 2, 5$  e  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

II (veja Figura III.8B) que apresenta um controle puramente difusional da reação de transferência de carga.

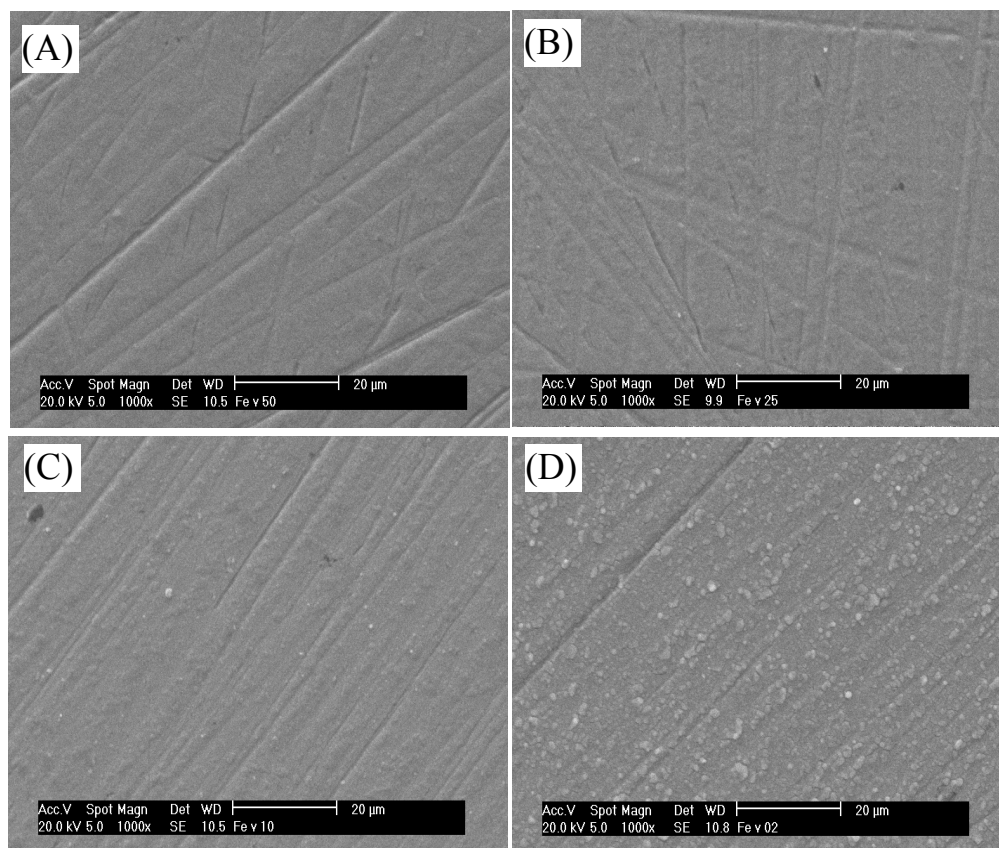
Os gráficos  $E_p = f(\log \nu)$ , por sua vez, permitem classificar a reação quanto à sua reversibilidade. Observou-se uma dependência de  $E_p$  em relação à  $\nu$  (dados não mostrados), entretanto não há boa linearidade nas curvas  $E_p = f(\log \nu)$ . Mesmo

assim, as reações não podem ser classificadas como reações eletroquímicas reversíveis.

O pico II, que não foi anteriormente apresentado ou discutido, é observado nos voltamogramas obtidos com velocidades de variação de potencial lentas (1, 2, 5 e 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (Figura III.8B), assim como o pico V (ênfatisado na Figura III.8C). À medida que o pico II desaparece ( $\nu > 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), o pico I torna-se mais bem definido. Um destaque importante na Figura III.8.B é o pico III', imediatamente após o pico III. Tal pico III' também é observado para os sistemas  $\text{Fe}/\text{OH}^{-9,40}$  e  $\text{Fe}/\text{OH}^{-}/\text{SiO}_2^{17}$  e será discutido a seguir.

A Figura III.8C mostra a região próxima ao desprendimento de hidrogênio apenas para a variação de potencial no sentido negativo para os voltamogramas apresentados na Figura III.8B. Na Figura III.8C, percebe-se o deslocamento de  $E_p^V$  para valores mais negativos com o aumento de  $\nu$ , tal que para  $\nu > 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  este pico não é observado para uma excursão do potencial entre  $E_{\lambda,c} = -1,15\text{V}$  e  $E_{\lambda,a} = +1,00\text{V}$ .

Os resultados mostrados até o momento evidenciaram, nitidamente, a influência da  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ , do pH da solução e da  $\nu$ . Com o intuito de obter maiores informações sobre o efeito destas variáveis sobre o comportamento do sistema Fe/Fosfato, procurou-se obter imagens da superfície dos eletrodos de ferro através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados das análises por MEV mostraram mudanças de morfologia apenas para eletrodos submetidos aos ensaios potenciodinâmicos realizados em diferentes  $\nu$ , ao passo que não foi possível perceber qualquer modificação em função da  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  e do pH da solução. A Figura III.9 mostra as micrografias da superfície de eletrodos de ferro após terem sido submetidos à 25 ciclos voltamétricos empregando-se diferentes  $\nu$ .



**Figura III.9.** Micrografias (MEV) da superfície de eletrodos de ferro submetidos a 25 ciclos voltamétricos usando-se diferentes velocidades de variação do potencial ( $\nu$ ), em  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ : (A) 50, (B) 25, (C) 10 e (D) 2.

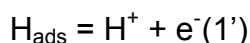
Para todas as imagens mostradas na Figura III.9 observa-se as marcas do polimento mecânico aplicado ao eletrodo antes dos experimentos. A presença de tais marcas indica, preliminarmente, que não houve dissolução significativa do ferro. Adicionalmente, esta observação comprova que o filme passivo é fino. Nas Figuras III.9A – D, conforme  $\nu$  diminui de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  é possível notar o aparecimento de pontos claros, principalmente para  $\nu = 2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figura III.9D). A análise química pontual por Espectroscopia de Energia Dispersiva mostrou que estas regiões claras são ricas em fósforo (2,9 % at. – % at. = % atômica–) e oxigênio (17,0 % at.) em comparação com o restante da superfície (P: 2,5 % at.; O: 13,4 % at.).

## III.2. Discussão

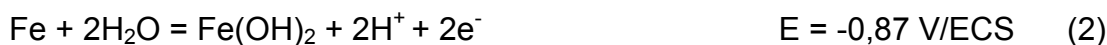
O sistema Fe/Fosfato, a exemplo de outros sistemas semelhantes que compreendem a oxidação de metais não-nobres, é bastante complexo e os mecanismos de óxido-redução e de formação do filme são de difícil interpretação, apesar do comportamento potenciodinâmico aparentemente simples. Para uma discussão mais completa, far-se-á, inicialmente, uma avaliação dos processos que ocorrem em cada pico potenciodinâmico, e, em seguida, será feita uma análise da influência das variáveis estudadas neste trabalho: concentração, pH, velocidade de variação do potencial e potenciais de inversão catódico e anódico.

O diagrama de Pourbaix do sistema Fe/Fosfato,<sup>8</sup> como já anteriormente exposto no Capítulo I, fornece dados referentes à estabilidade termodinâmica das espécies possíveis de serem formadas em função do pH da solução. Juntamente com o estudo termodinâmico para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O realizado por Misawa,<sup>7</sup> é plausível estudar cada pico potenciodinâmico considerando-se a estabilidade termodinâmica das espécies formadas na região de potencial de cada pico voltamétrico. Nos próximos parágrafos será feita uma análise baseada nestes estudos e uma correlação com as evidências eletroquímicas observadas neste trabalho. Também, as informações já publicadas sobre a composição química das diferentes camadas de sais, óxidos e/ou oxi-hidróxidos identificadas por diferentes métodos de análise de superfície constituirão uma ferramenta útil para estabelecer a validade das proposições que serão elaboradas neste capítulo.

Primeiro, considerando-se que o registro das curvas voltamétricas foi precedido de um período de 5 minutos de polarização em -1,15 V, é plausível considerar a oxidação no pico I do hidrogênio adsorvido (reação 1') juntamente com a oxidação do substrato metálico.



Com base na estabilidade termodinâmica dos reagentes e produtos, as reações que podem ocorrer nos potenciais de domínio dos picos I e II ( $E_p^I = -0,87$  V e  $E_p^{II} = -0,67$  V) são (os valores dos potenciais mencionados na seqüência foram calculados para soluções de pH 8,9 contendo Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,10 mol.L<sup>-1</sup>):



A reação 1 deve ser a principal reação que ocorre neste estágio do processo de passivação do ferro, havendo, portanto, a formação predominante de sais de fosfato. De fato, ânions fosfato foram identificados sobre a superfície de eletrodos de ferro por espectroscopia Raman,<sup>33</sup> UV-vis de refletância,<sup>24</sup> infravermelho,<sup>24</sup> foto-eletrônica de raios-X<sup>23</sup> e também sugerida por outros autores.<sup>29,34,36</sup> A deposição de sais de fosfato é favorecida pela sua baixa solubilidade. O produto de solubilidade para o sal  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  é  $10^{-36}$ <sup>43</sup>, e é muito inferior ao produto de solubilidade da espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $10^{-17}$ ).<sup>44</sup> Em adição à deposição destes sais, os ânions fosfato podem adsorver-se à superfície do eletrodo. Thomas<sup>45</sup> postulou que a adsorção de fosfato aumenta com o acréscimo da concentração do sal em solução. No pico I observou-se que o processo é controlado por um mecanismo que envolve adsorção e difusão, como é mostrado na Tabela 3, caracterizado por  $\delta \log(j_p^I) \cdot \delta \log(\nu) \approx 0,8$  (0,5 = difusão; 1 = adsorção).<sup>42</sup> Entretanto, acredita-se que a adsorção nesta fase deva-se, principalmente, ao hidrogênio.

Na região do pico I, além da reação 1, é necessário levar em consideração a formação da espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (reação 2) para justificar o aparecimento do pico II. O referido pico ( $E_p^{II} = -0,67 \text{ V}$ ) tem sido observado nos voltamogramas cíclicos registrados em baixas  $\nu$  (por exemplo  $\nu = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ou em soluções de  $\text{pH} = 11,0$  para  $\nu \leq 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Em adição, para baixas  $\nu$  o pico I praticamente desaparece. A interpretação para este comportamento do sistema Fe/Fosfato é a seguinte: para  $\nu = 1, 2$  e  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no pico I ocorre a deposição de ambos  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sobre a superfície do eletrodo de ferro. Isto implica que a formação da espécie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a partir da oxidação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  através da reação 4 ocorreria no pico II. Para  $\nu \geq 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a deposição da espécie  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  (reação 1) é favorecida no pico I, fato que é justificado em termos do seu baixíssimo produto de solubilidade. A reação que origina  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  como produto (reação 2), por sua vez, requer, evidentemente, uma

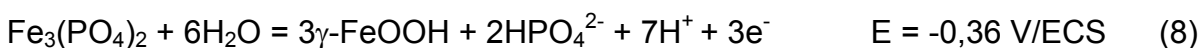
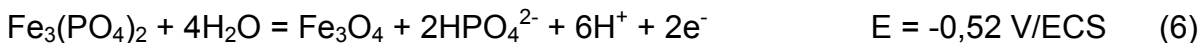
quantidade relativamente superior de Fe(II) – o que é mais facilmente alcançado quando o potencial é lentamente variado – em comparação a reação que leva à formação de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ . Assim sendo, ocorre, em um primeiro momento, a formação de uma camada de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , e, em seguida, há a formação do hidróxido  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , o qual é posteriormente oxidado para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no pico II. De fato, segundo alguns autores<sup>9,29,40</sup>, a formação da camada de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  é seguida, provavelmente, por uma transformação simultânea em um óxido tridimensional mais estável ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Em princípio, seria necessário considerar a formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  também por meio da reação 3. Porém, os resultados obtidos neste trabalho não permitem a ocorrência desta reação, como será mostrado na seqüência.

A redução das espécies contendo Fe(II) ocorre na região do pico V, juntamente com a formação de hidrogênio adsorvido. Este pico não é observado para um excursão entre  $E_{\lambda,c} = -1,15 \text{ V}$  e  $E_{\lambda,a} = +1,00 \text{ V}$  para  $\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Entretanto, se imediatamente antes de traçar o segundo ciclo o potencial for mantido em  $E_{\lambda,c}$  durante alguns minutos, um voltamograma muito parecido ao primeiro ciclo é obtido (Figura III.2). Há, portanto, uma etapa complementar de redução do filme na região de potencial próxima ao potencial de polarização catódica, i.e., há redução Fe(II)/Fe. Um comportamento semelhante foi observado por Amaral e Muller<sup>41</sup> para o sistema Fe- $\text{H}_2\text{O}$  na faixa de pH 11,0 - 13,0 contendo diferentes quantidades de  $\text{SiO}_2$ . A variação sistemática de  $E_{\lambda,a}$  (Figura III.3) colocou em evidência o pico V. Entretanto, conforme  $E_{\lambda,a}$  é aumentado, o pico V desloca-se progressivamente para valores mais negativos, o que caracteriza um estado de não-equilíbrio dos reagentes envolvidos na reação de eletro-redução,<sup>40</sup> isto é, dos compostos que são formados após o pico I durante a variação anódica do potencial. Isto ocorre, provavelmente, porque a superfície do eletrodo sofre transformações químicas durante as perturbações potenciodinâmicas impostas ao eletrodo. No que diz respeito à posição do pico V ( $E_p^V$ ), é noticiado que ela é dependente da quantidade de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  na superfície do eletrodo,<sup>40</sup> o que também vem apoiar as hipóteses levantadas anteriormente em relação à precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ . Deste modo, para  $\nu < 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , a quantidade de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  produzida é maior e, portanto, o pico V pode ser observado entre  $E_{\lambda,c} = -1,15 \text{ V}$  e  $E_{\lambda,a} = +1,00 \text{ V}$  (Figura III.8C). Para velocidades superiores, este

pico é deslocado na direção negativa, estando sobreposto à região de desprendimento de hidrogênio.

Na região de potencial do pico III ( $E_p^{III} = -0,36$  V) ocorre a formação de oxi-hidróxidos de Fe(III) gerados a partir de reações de oxidação das espécies contendo Fe(II). Embora  $E_p^{III}$  esteja centrado em  $-0,36$  V, o domínio do pico III estende-se por uma ampla faixa de potencial ( $-0,50$  V até  $-0,13$  V, Figura III.1). Nesta região os seguintes compostos podem ser formados<sup>8,29</sup> (os valores dos potenciais mencionados na seqüência foram calculados para soluções de pH 8,9 contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10$  mol.L<sup>-1</sup>):

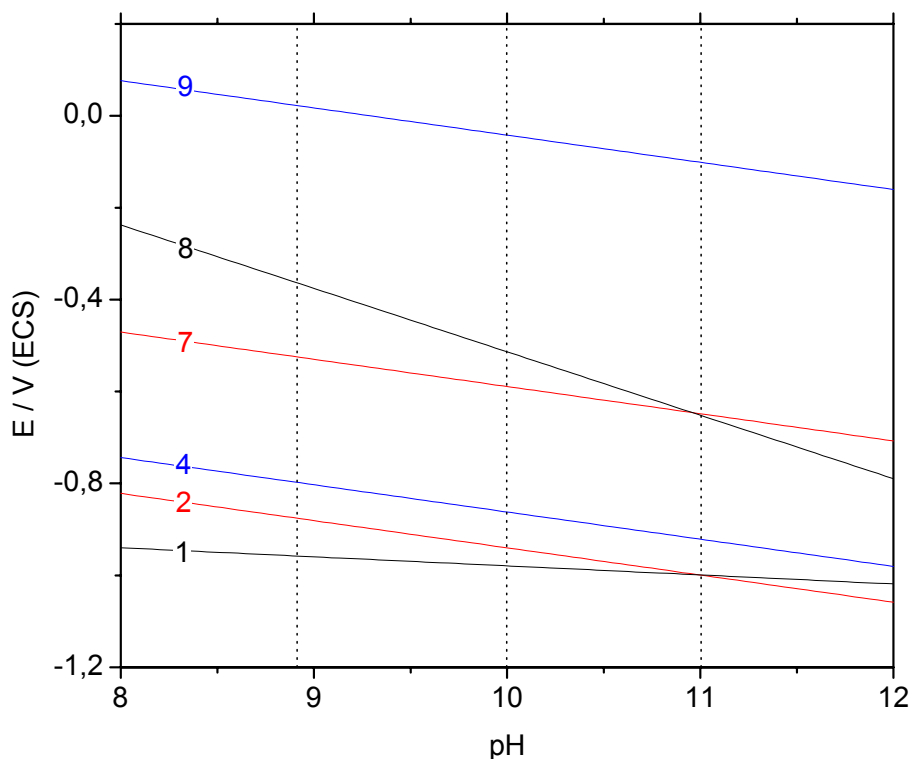


Embora todas estas reações eletroquímicas sejam termodinamicamente possíveis, com certeza algumas não ocorrem, como veremos a seguir. Desta forma o conjunto de reações apresentadas acima pode ser racionalizado como segue.

Inicialmente, pode-se verificar nitidamente que a reação 5, que tem como produto a espécie  $\alpha\text{-FeOOH}$ , apresentada um valor de potencial que não está dentro da faixa relativa ao pico III, de maneira que não deve estar envolvida no mecanismo reacional. Outrossim, o oxi-hidróxido  $\alpha\text{-FeOOH}$  não é estável nas soluções nas quais o sistema Fe/Fosfato foi estudado.

As reações 6 e 7 apresentam o mesmo valor de potencial, o que significa que elas ocorrem simultaneamente. Entretanto, estas duas reações ocorreriam com relevâncias distintas dependendo das condições experimentais. Enquanto a oxidação da espécie  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  tem lugar em qualquer condição experimental, a oxidação do hidróxido  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  apresenta maior importância quando são usadas velocidades de variação de potencial ( $v$ ) lentas ou soluções de pH = 11,0, e estaria relacionada à quantidade de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  presente na superfície do eletrodo. Porém, a ocorrência da reação 6 é inconsistente com os resultados encontrados, pois implicaria numa

reação posterior, a oxidação do óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (reação 9) em potenciais superiores ao pico III. Desta maneira, a reação que melhor representa os resultados obtidos neste trabalho é a reação 8, originando a espécie  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Outrossim, o oxi-hidróxido  $\gamma\text{-FeOOH}$  é estável nas condições experimentais deste estudo.<sup>8</sup>



**Figura III.10.** Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe/Fosfato válido em soluções de  $8,9 \leq \text{pH} \leq 11,0$  e construído com base nos resultados obtidos neste trabalho. Os algarismos inseridos nesta figura correspondem às reações discutidas nesta seção. As linhas pretas (1 e 8), vermelhas (2 e 7) e azuis (4 e 9) correspondem a reações envolvendo as espécies  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. As linhas verticais pontilhadas indicam os valores de pH estudados neste trabalho. Os valores foram calculados para  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Em resumo, os resultados permitem propor que em potenciais próximos ao pico III há a formação de  $\gamma\text{-FeOOH}$  a partir das espécies  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (em baixas  $\nu$  ou  $\text{pH} = 11,0$ ) e  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  por meio das reações 7 e 8, respectivamente.



Com base nas discussões e propostas apresentadas até este momento, pode-se construir um diagrama de Pourbaix para o sistema Fe/Fosfato em soluções de  $8,9 \leq \text{pH} \leq 11,0$ , o qual é ilustrado na Figura III.10.

Na Figura III.10, o detalhe fundamental e que confirma praticamente todas as considerações feitas anteriormente neste capítulo é o fato de que as funções associadas às reações 1 e 2 adquirem o mesmo valor para  $\text{pH} = 11,0$ . Por este motivo, portanto, é que para os voltamogramas registrados em  $\text{pH} = 11,0$  (Figura III.7A – quadro inserido) se observa o pico II (reação 4). Para que a reação 4 aconteça é imprescindível que ela seja precedida pela reação 2.

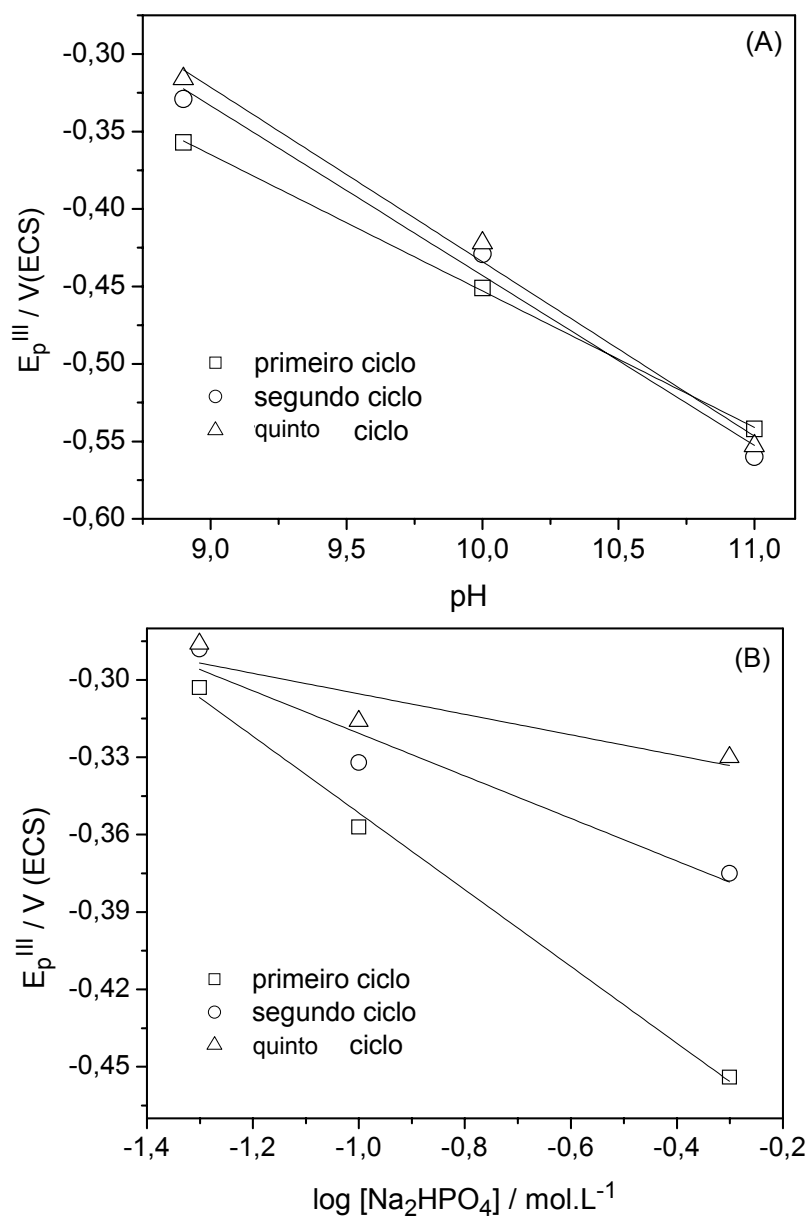
A dependência entre potencial, pH e concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$  para as reações 6, 8 e 9 é demonstrada pelas equações abaixo:<sup>7,29</sup>

$$E = 1,094 - 0,178\text{pH} + 0,0296 \log [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (6')$$

$$E = 0,909 - 0,138\text{pH} + 0,0395 \log [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (8')$$

$$E = 0,553 - 0,0592\text{pH} \quad (9')$$

Na Figura III.10, as retas são calculadas. Entretanto, espera-se que se mantendo a concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$  constante, um gráfico  $E \times \text{pH}$  seja linear para as equações 6', 8' e 9' também em condições experimentais. A Figura III.11A mostra a variação de  $E_p^{\text{III}}$  em função do pH para o primeiro, o segundo e o quinto ciclos voltamétricos de um eletrodo estacionário de ferro imerso numa solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Na faixa de pH estudada, a concentração salina permanece praticamente constante. Nestas condições, os valores de  $\delta E_p^{\text{III}} \cdot \delta \text{pH}^{-1}$  são progressivamente mais negativos com o aumento do número de ciclos, passando de  $-88 \text{ mV.pH}^{-1}$  para o primeiro ciclo para  $-113 \text{ mV.pH}^{-1}$  para o quinto ciclo. Embora estes coeficientes angulares não coincidam exatamente com aqueles previstos pelas equações acima, eles sugerem, mais uma vez, que a reação 8 é aquela que ocorre preferencialmente no pico III. Adicionalmente, o fato de que o valor determinado para  $\delta E_p^{\text{III}} \cdot \delta \text{pH}^{-1}$  não seja equivalente aos valores esperados pelas equações 6', 8' ou 9' confirma a hipótese de que mais do que uma reação acontece nas vizinhanças do pico III.



**Figura III.11.** Influência do pH (A) e da  $[Na_2HPO_4]$  (B) no potencial do pico III ( $E_p^{III}$ ) ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ; (A)  $[Na_2HPO_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ; (B)  $\text{pH} = 8,9$ ).

Uma análise semelhante pode ser feita com base no perfil da função  $E_p^{III} = f([\text{Na}_2\text{HPO}_4])$  (Figura III.11B), a qual apresenta um comportamento linear e comprova a participação de espécies contendo fosfato no mecanismo de oxidação do ferro em solução alcalinas de  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ .

Guzmán<sup>40</sup> e Spinelli<sup>9</sup> sugeriram que para  $E \gg E_p^{III}$  ocorre o envelhecimento do filme, provavelmente segundo a reação:



Sendo assim,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  deve ser o principal produto responsável pela proteção do ferro. Porém, as espécies  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  podem ser encontradas na superfície do eletrodo em qualquer ciclo, até mesmo quando um estado estacionário é atingido. A quantidade relativa de cada espécie na superfície do eletrodo depende da eficiência de cada reação e de sua reversibilidade.

## PARTE 2: ESTUDO POTENCIOSTÁTICO

Nesta etapa do trabalho, estudou-se o crescimento potenciostático de filmes anódicos sobre um eletrodo estacionário de ferro em diferentes condições experimentais (concentração de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , tempo e potencial de polarização, pH e temperatura da solução). Após a obtenção dos filmes, mediu-se, durante 60 minutos, o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e, na seqüência, registraram-se as curvas de polarização ou obtiveram-se as imagens da superfície por MEV.

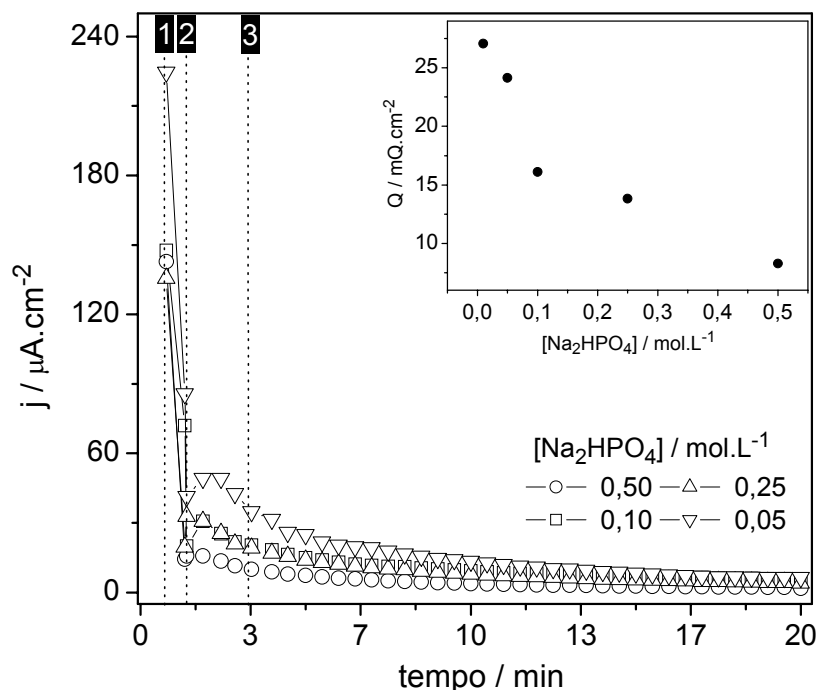
### III.3. Resultados

A apresentação desta seção será dividida em subseções que dizem respeito ao estudo da influência das variáveis citadas acima sobre as propriedades eletroquímicas dos filmes passivos resultantes.

#### *III.3.1. Influência da concentração de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$*

A Figura III.12 mostra a variação da densidade de corrente ( $j$ ) em função do tempo de polarização potenciostática durante 20 minutos em + 0,50 V para um eletrodo de ferro em soluções de pH = 8,9 com diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Este potencial (+0,50 V) situa-se na região passiva do ferro no sistema em estudo, e por isso foi escolhido para este trabalho. O quadro inserido exibe a densidade de carga ( $Q$ ) calculada a partir a integração da área total sob cada curva. Na Figura III.12, pode-se notar que há três etapas distintas durante o decréscimo da densidade de corrente anódica (etapas 1, 2 e 3 – discutidas no item III.4), como está indicado. Na etapa 3, que se inicia depois de aproximadamente 3 minutos, a densidade corrente decresce lentamente em função do tempo, sendo que após 20 minutos de polarização,  $j$  é praticamente a mesma para todas as  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ .

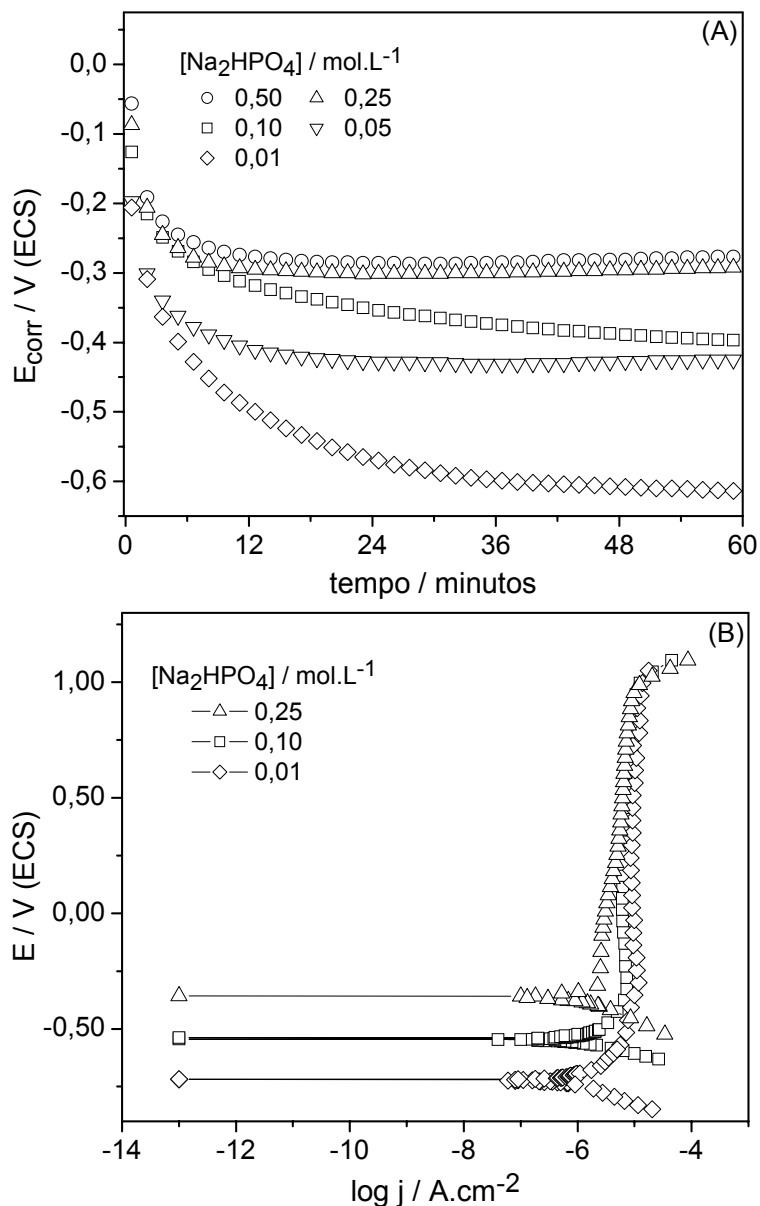
Todavia, a carga total anódica transferida decresce à medida que a concentração aumenta, como mostra o quadro inserido na Figura III.12, provavelmente indicando que a dissolução no estado passivo (corrosão) do eletrodo diminui com o aumento da  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ .



**Figura III.12.** Variação da densidade de corrente em função do tempo de polarização potenciostática em + 0,50 V (região passiva) de um eletrodo de ferro em soluções de pH = 8,9 contendo diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

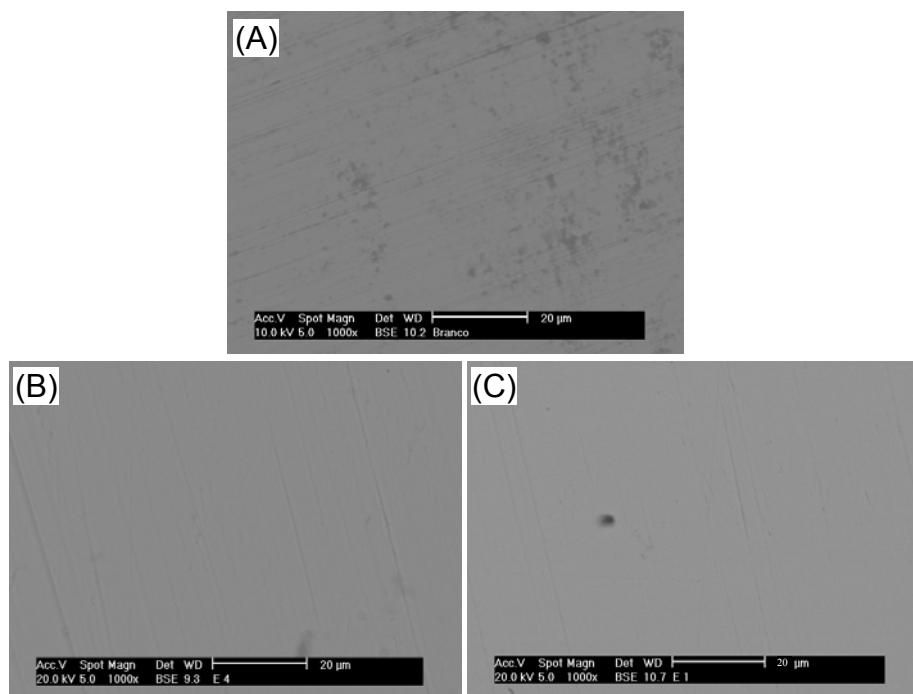
A Figura III.13A exibe as curvas referentes à variação do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) em função do tempo para um eletrodo estacionário de ferro após polarização potenciostática em +0,50 V durante 20 minutos. De maneira geral, observa-se que o valor do  $E_{\text{corr}}$  após 60 minutos é mais nobre (mais positivo) para os filmes formados em concentrações maiores do eletrólito.

A Figura III.13B mostra as curvas de polarização registradas após a medida do  $E_{\text{corr}}$ , onde verifica-se que a densidade de corrente na região passiva é menor para concentrações maiores de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , sugerindo que a proteção de eletrodo frente à dissolução aumenta com o aumento da  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ .



**Figura III.13.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos a 20 minutos de polarização potenciostática em +0,50 V em soluções de pH = 8,9 contendo diferentes  $[Na_2HPO_4]$  e (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A).

A Figura III.14 exibe as imagens adquiridas por MEV referentes às superfícies dos eletrodos de ferro submetidos a diferentes condições experimentais.

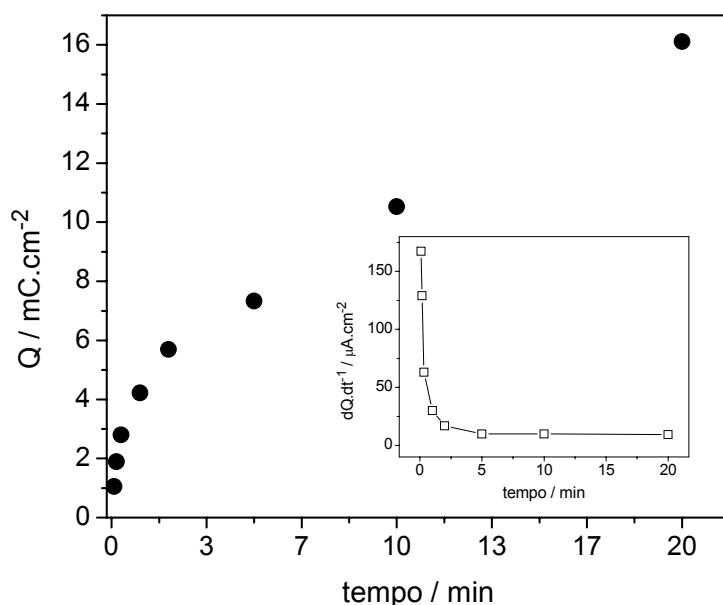


**Figura III.14.** (A) MEV da superfície de um eletrodo de ferro simplesmente imerso durante 60 minutos em uma solução de pH = 8,9 contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . (B) e (C) MEV da superfície de eletrodos submetidos à polarização em +0,50 V durante 20 minutos em soluções de pH = 8,9 contendo (B)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  e (C)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  após a medida do  $E_{\text{corr}}$  durante 60 minutos. Ampliação: 1000x. Detector: BSE.

Na Figura III.14A observam-se as marcas do polimento mecânico, juntamente com regiões claras e escuras que indicam a heterogeneidade do filme que recobre o eletrodo. Nas Figuras III.14B e III.14C são exibidas as micrografias de dois eletrodos de ferro submetidos à polarização em soluções de diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (B:  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  e C:  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ), nas quais constata-se que a superfície apresenta-se mais homogênea em (C) do que em (B).

### III.3.2. Influência do tempo de polarização ( $t_{pol}$ )

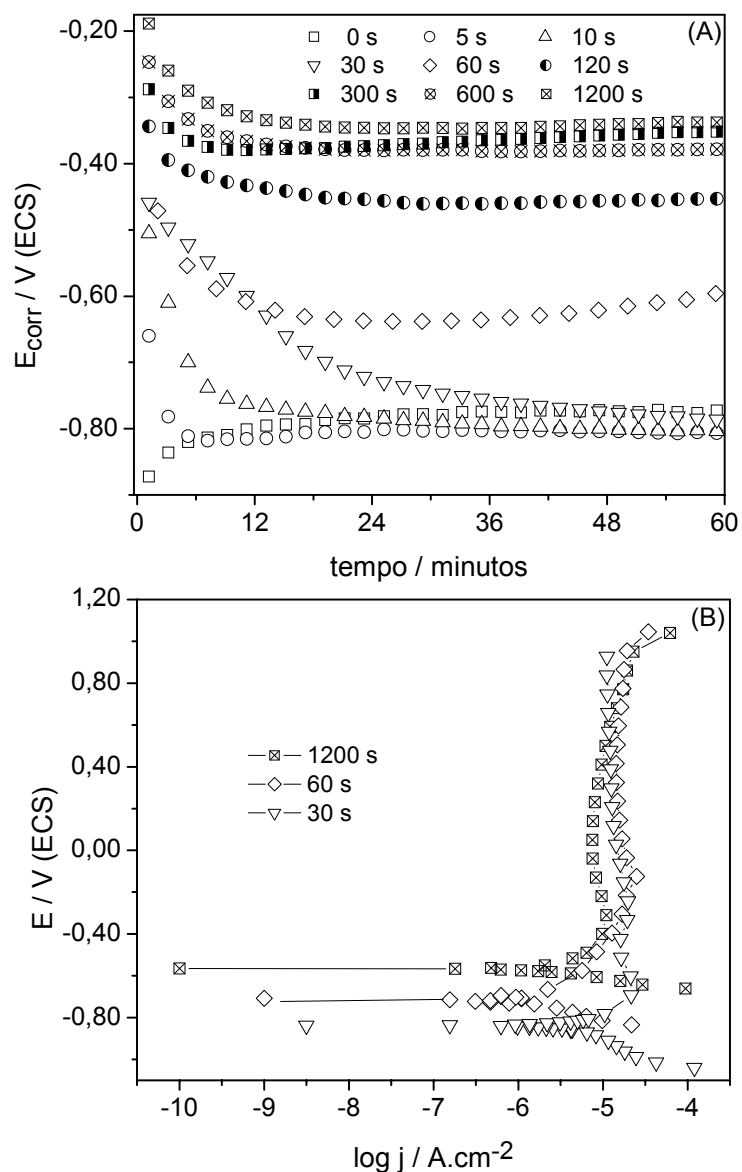
A Figura III.15 mostra a carga total anódica obtida através da integração da área total das curvas  $j = f(t)$  para tempos de polarização variáveis. A figura inserida corresponde à função  $dQ.dt^{-1}$ , onde verifica-se que são necessários aproximadamente 1,5 minutos para um bloqueio inicial da superfície do eletrodo pelo filme passivo (diminuição assintótica da corrente). Após este período o filme cresce lentamente.



**Figura III.15.** Carga total anódica em função do tempo de polarização ( $E_{pol} = +0,50V$ ;  $[Na_2HPO_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $pH = 8,9$ ).

A Figura III.16A exibe as curvas referentes à variação de  $E_{corr}$  em função do tempo para os eletrodos recobertos com o filme passivante crescido durante períodos distintos. Nota-se que para  $t_{pol} \leq 30 \text{ s}$  o valor de  $E_{corr}$  após 60 minutos é semelhante ao de um eletrodo isento de polarização anódica ( $t_{pol} = 0 \text{ s}$ ), enquanto que para  $t_{pol} \geq 30 \text{ s}$  (notadamente 60 s e 120 s), um deslocamento de  $E_{corr}$  para valores mais nobres é observado. Polarizações por períodos maiores



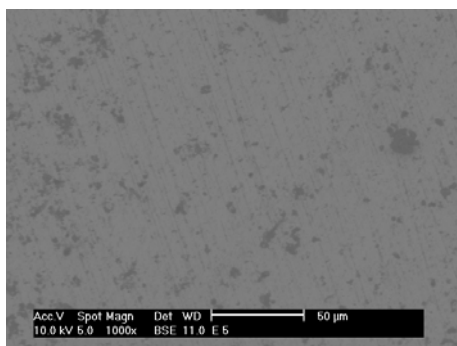


**Figura III.16.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos à polarização potenciostática em +0,50 V durante períodos distintos em soluções de pH = 8,9 contendo  $[Na_2HPO_4]$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> e (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A).

apresentam  $E_{\text{corr}}$  relativamente próximos após 60 minutos de imersão. Entretanto, a taxa de diminuição nos primeiros instantes da medida é menor quanto maior for o  $t_{\text{pol}}$ , como pode nitidamente ser observado na Figura III.16A.

A Figura III.16B mostra as curvas de polarização registradas imediatamente após a obtenção das curvas exibidas na Figura III.16A. Para melhor visualização, são apresentadas apenas três curvas. Essencialmente, observa-se que a densidade de corrente é menor durante a excursão anódica do potencial quanto maior é o tempo de polarização, sugerindo que o filme formado no último caso confere maior passividade ao eletrodo de ferro, apesar do  $E_{\text{corr}}$  ser o mesmo para  $t_{\text{pol}}$  de 300, 600 e 1200 s (Figura III.16A).

A análise por MEV de um eletrodo cujo  $t_{\text{pol}}$  foi 60 s (inferior ao intervalo mínimo para a formação de um filme passivo sobre o eletrodo – 1,5 minutos, Figura III.15) mostrou composição superficial relativamente heterogênea em comparação com um eletrodo de ferro polarizado durante 20 minutos (Figura III.17).

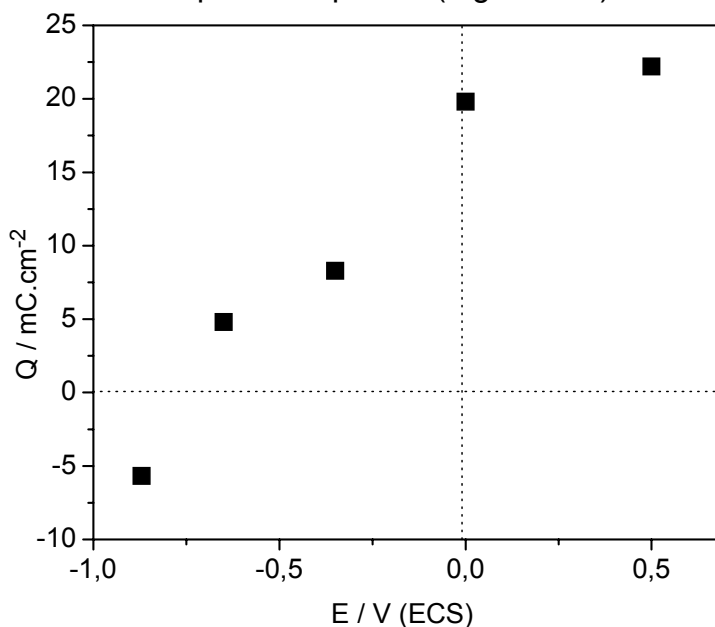


**Figura III.17.** MEV da superfície de um eletrodo de ferro submetido à polarização em +0,50 V durante 60 s em solução de pH = 8,9 contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> após a medida do  $E_{\text{corr}}$  durante 60 minutos. Ampliação: 1000x. Detector: BSE.

### III.3.3. Influência do potencial de polarização ( $E_{\text{pol}}$ )

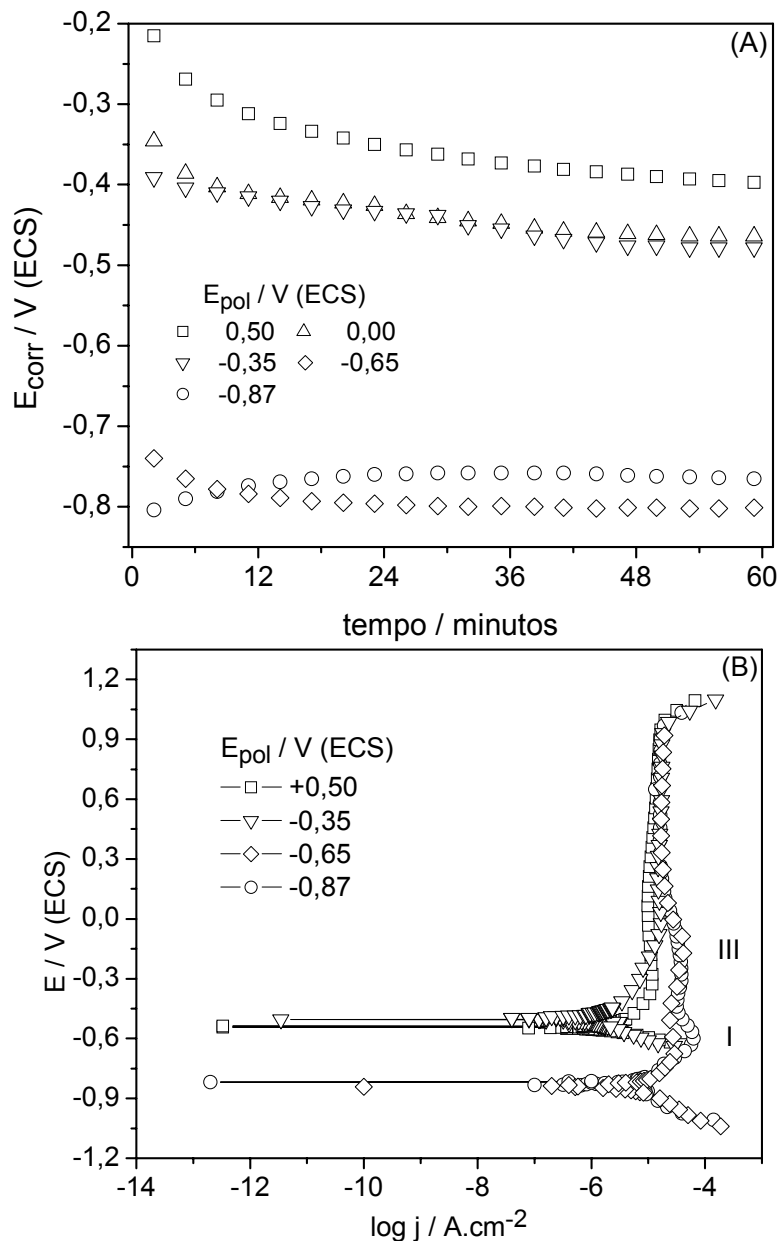
Nesta etapa do trabalho os filmes anódicos sobre um eletrodo de ferro foram crescidos potenciostaticamente em potenciais estrategicamente selecionados com base na Figura III.1. O intuito é verificar a performance de inibição da dissolução do

eletrodo por filmes formados por diferentes produtos gerados em diferentes condições (potenciais). A Figura III.18 exibe a carga total anódica obtida através da integração da área sob das curvas  $j = f(t)$  para potenciais de polarização distintos. Nesta figura, percebe-se que para  $E_{pol} = -0,87$  V – potencial que corresponde ao pico I (Figura III.1) onde ocorre a formação das espécies contendo íons Fe(II) e a oxidação de hidrogênio adsorvido – a carga total medida é negativa, indicando que as reações de redução foram favorecidas nesta região e que, portanto, não houve a formação de um filme passivante. Para  $E_{pol}$  superiores, Q aumenta de forma praticamente linear até  $E_{pol} = 0,00$  V e, em seguida, tende a permanecer praticamente na constante. Este ponto de descontinuidade da linearidade de  $Q = f(E)$  coincide com o limite superior do pico III (Figura III.1).



**Figura III.18.** Carga total anódica em função do potencial de polarização ( $t_{pol} = 20$  minutos;  $[Na_2HPO_4] = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>, pH = 8,9).

A Figura III.19A mostra as curvas  $E_{corr}$  x tempo para filmes anódicos crescidos em diferentes potenciais. Ao final de 60 minutos 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 V) e outra em potenciais mais negativos para filmes formados em -0,87 e -0,65 V.



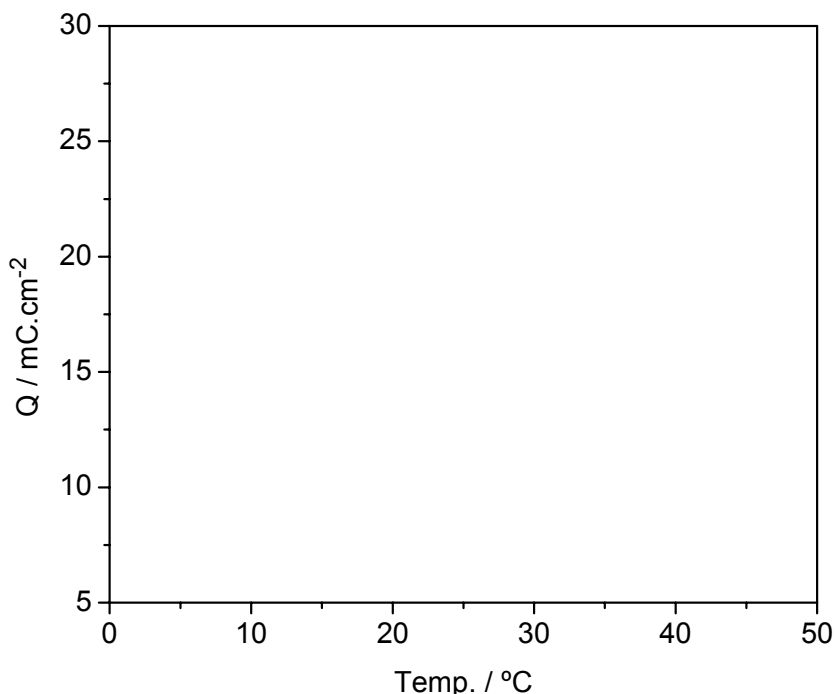
**Figura III.19.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos à polarização potenciostática em diferentes potenciais durante 20 minutos em soluções de pH = 8,9 contendo  $[Na_2HPO_4]$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> e (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A).

Na Figura III.19B, as curvas de polarização para os mesmos filmes estudados na Figura III.19A são mostradas. Para  $E_{pol} = -0,87$  V ou  $-0,65$  V, os perfis exibem os picos I e III na mesma região de potencial da Figura III.1. Isto ocorre pois o potencial de polarização foi inferior àquele necessário para a formação de um filme passivo

contendo, principalmente, Fe(III). Assim que tal potencial é atingido (aproximadamente acima de 0,00 V), as curvas tornam-se progressivamente coincidentes.

#### III.3.4. Influência da temperatura ( $T$ ) da solução

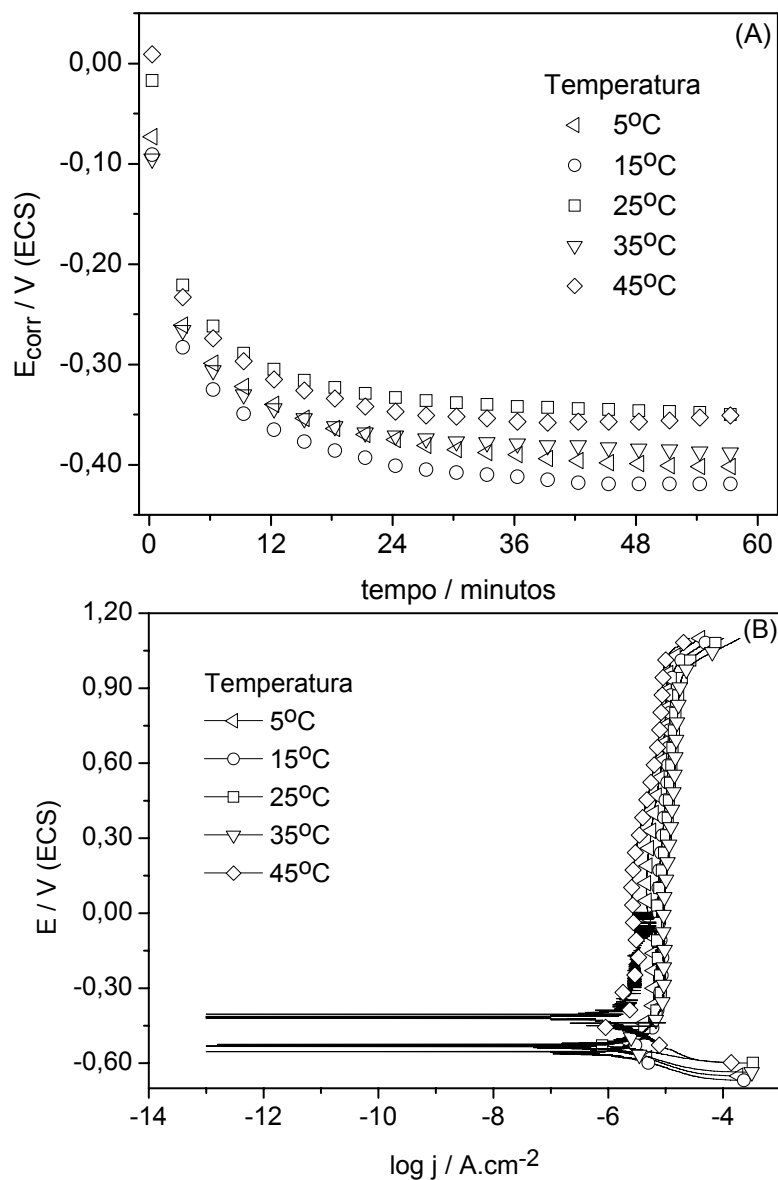
A Figura III.20 mostra a carga total transferida durante 20 minutos de polarização em +0,50 V para eletrodos imersos em soluções em diferentes temperaturas (entre 5 e 45 °C). Observa-se que para  $T \geq 25$  °C o valor de  $Q$ , calculado a partir da integração das curvas  $j \times t$ , permanece aproximadamente constante e em torno de 17 mC.cm<sup>-2</sup>. Porém, para  $T > 25$  °C um ligeiro acréscimo pode ser constatado.



**Figura III.20.** Carga total anódica em função da temperatura da solução ( $E_{\text{pol}} = +0,50\text{V}$ ;  $t_{\text{pol}} = 20$  minutos;  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8,9$ ).

Em princípio, espera-se que a temperatura da solução exerça uma influência acentuada sobre o processo de passivação do ferro em soluções de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , visto que o mecanismo de formação e crescimento do filme envolve, inicialmente, a precipitação de espécies pouco solúveis sobre a superfície do eletrodo. Normalmente, a solubilidade varia em função da temperatura.

A Figura III.21 mostra as curvas  $E_{\text{corr}}$  x tempo (A) e de polarização potenciodinâmica (B) para filmes anódicos crescidos em soluções termostatzadas em diferentes temperaturas (de 5 a 45 °C).



**Figura III.21.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos à polarização potenciostática em +0,50 V durante 20 minutos em soluções termostatzadas em diferentes temperaturas e com pH = 8,9 contendo  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> e (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A).

Na Figura III.21A, o valor do  $E_{\text{corr}}$  medido ao final de 60 minutos situou-se entre -0,40 V e -0,30 V, variando aleatoriamente em função da temperatura da

solução. Do mesmo modo, as curvas de polarização potenciodinâmica registradas imediatamente na seqüência (Figura III.21B) também demonstraram um comportamento não regular com relação a esta variável. Estes resultados concordam com aqueles já reportados na Figura III.20, onde verificou-se que a carga anódica transferida durante o processo de crescimento do filme praticamente não varia com a temperatura (principalmente para  $T < 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e, portanto, o filme resultante também deve apresentar, essencialmente, as mesmas características.

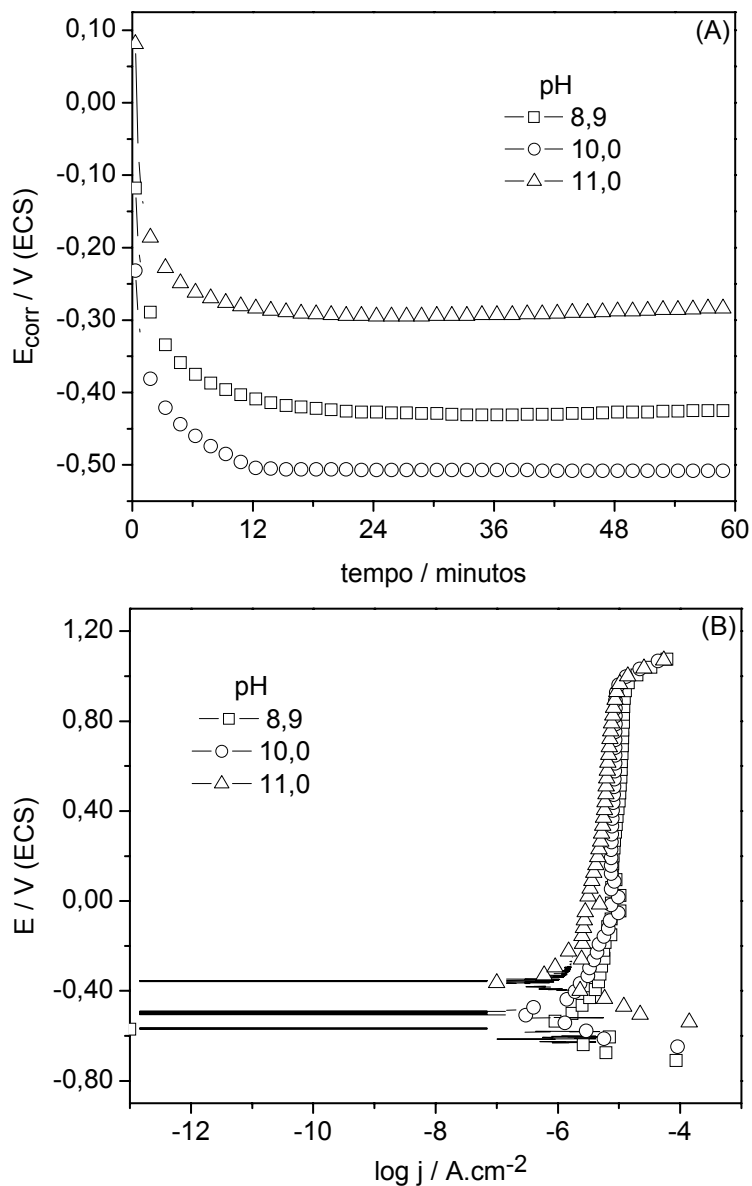
### III.3.5. Influência do pH da solução

Na seção III.2 discutiu-se em detalhes a influência do pH no processo de passivação do ferro e propôs-se que esta variável tem relevância ímpar no sistema Fe/Fosfato, justificando seu estudo nesta fase do trabalho.

Na etapa de crescimento potenciostático do filme passivo em soluções de pH = 8,9, 10,0 e 11,0 em + 0,50 V durante 20 minutos não foram observadas, surpreendentemente, variações significativas na densidade de carga total anódica transferida (16,1 mC.cm<sup>-2</sup> para pH = 8,9 (Figura III.12), 17,1 mC.cm<sup>-2</sup> para pH = 10,0 e 17,3 mC.cm<sup>-2</sup> para pH = 11,0).

A Figura III.22A mostra a variação de  $E_{\text{corr}}$  em função do tempo para eletrodos submetidos à polarização potenciostática em soluções de diferentes pH. Após 60 minutos de imersão, o valor de  $E_{\text{corr}}$  registrado variou linearmente em função do pH da solução, com relação  $\delta E_{\text{corr}} \cdot \delta \text{pH}^{-1} = -107\text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ , a qual é semelhante ao valor  $\delta E_{\text{p}}^{\text{III}} \cdot \delta \text{pH}^{-1}$  determinada a partir do estudo potenciodinâmico.

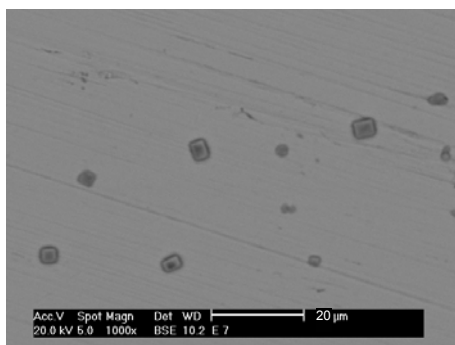
No que diz respeito ao perfil das curvas de polarização (Figura III.22B), observou-se que para as soluções de pH mais elevado, a densidade de corrente na região passiva é menor, embora o  $E_{\text{corr}}$  medido nestas condições tenha sido menos nobre (mais negativo) (Figura III.22A).



**Figura III.22.** (A) Variação do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) em função do tempo para eletrodos de ferro submetidos à polarização potenciostática durante 20 minutos em soluções de diferentes pH contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  (B) curvas de polarização registradas imediatamente após os experimentos mostrados em (A).



A análise superficial por MEV de um eletrodo submetido à polarização potenciostática em + 0,50 V durante 20 minutos em uma solução de pH = 11,0 contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> revelou a presença de estruturas aparentemente cristalinas (Figura III.23). Especula-se que tais cristais correspondem à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), o que indicaria a saturação desta espécie dentro do filme. Entretanto esta constatação não foi estudada com mais detalhes até o momento.



**Figura III.23.** MEV da superfície de um eletrodo de ferro submetido à polarização em +0,50 V durante 20 minutos em solução de pH = 11,0 contendo  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,10 mol.L<sup>-1</sup> após a medida do  $E_{\text{corr}}$  durante 60 minutos. Ampliação: 1000x. Detector: BSE.

#### III.4. Discussão

O crescimento potenciostático de filmes passivos sobre eletrodos metálicos não-nobres é, novamente, um tema bastante complexo. Atualmente, há diversas propostas para o mecanismo de crescimento de tais camadas, a grande maioria baseada no efeito do campo elétrico na interface metal/solução sobre a migração das espécies envolvidas.<sup>46</sup> Por exemplo, um tratamento matemático rigoroso feito por Kirchheim em 1987<sup>46</sup> possibilitou solucionar temas importantes e explicar resultados experimentais envolvendo o crescimento potenciostático de filmes passivos sobre ferro até então discutidos. Um tratamento matemático aprofundado, tal como este de Kirchheim, não é o escopo deste trabalho. A discussão dos resultados apresentados

no item III.4 será baseada nas propostas delineadas a partir do estudo potencionodinâmico e nos resultados experimentais encontrados.

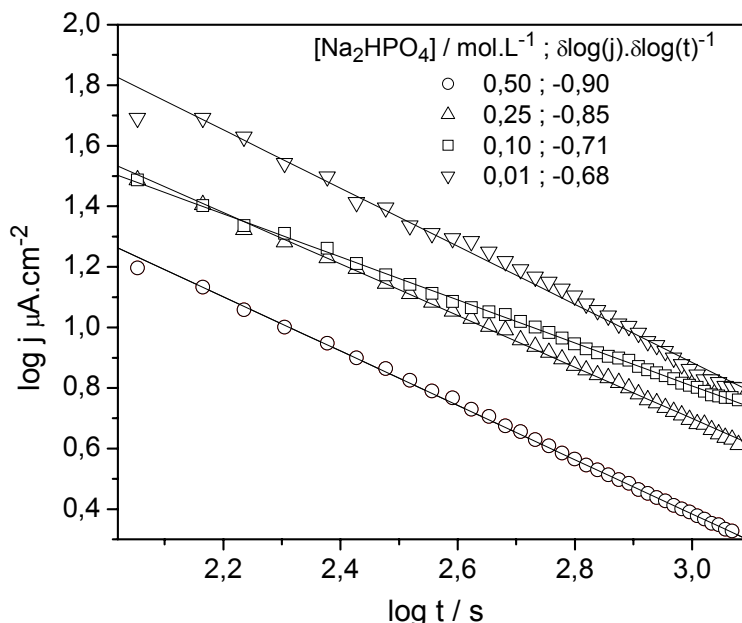
Durante um processo de polarização potenciostática, a formação de um filme passivo apresenta normalmente três etapas, como mostrado na Figura III.12. Em um primeiro momento (etapa 1), a densidade de corrente decresce rapidamente devido ao bloqueio imediato da superfície do eletrodo. O aumento da densidade de corrente na etapa 2, por sua vez, é atribuído à migração do excesso de vacâncias da interface filme/solução para a interface metal/filme.<sup>46</sup> Finalmente, o estágio 3 corresponde a um decréscimo lento da corrente como resultado do crescimento do filme. Nesta região o decréscimo ocorrerá até que um estado estacionário seja alcançado. Este estado é atingido quando a velocidade de dissolução do filme é igual à velocidade de sua formação, ou seja, o filme permanece com as mesmas características.

Durante o processo de crescimento do filme anódico na etapa 3 (após aproximadamente 1,5 minutos de polarização), uma parte da corrente medida diz respeito, efetivamente, à formação de uma camada de óxido, enquanto que uma determinada parcela corresponde simplesmente à dissolução do eletrodo (corrosão). Pode-se definir, portanto, a densidade de corrente mostrada no estágio 3 da Figura III.12 como sendo:

$$j = j_f + j_{diss} \quad (1)$$

onde  $j_f$  e  $j_{diss}$  compreendem as densidades de corrente relativas à formação do filme e à dissolução do eletrodo, respectivamente. Desta relação simples entre os valores de  $j_f$  e  $j_{diss}$ , com significado físico facilmente visualizado, foi demonstrado<sup>46</sup> que quando  $j_{diss} = 0$  (ou seja, toda a corrente medida é consumida para o crescimento do filme),  $\delta \log(j) \cdot \delta \log(t)^{-1} = -1$ . Por outro lado, quando há dissolução do eletrodo, o valor de  $\delta \log(j) \cdot \delta \log(t)^{-1}$  torna-se progressivamente maior e entre -1 e 0.

A Figura III.24 mostra a variação do  $\log(j)$  em função do  $\log(t)$  durante o processo de obtenção de um filme passivo sobre um eletrodo de ferro em soluções de pH 8,9 com diferentes  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ .



**Figura III.24.** Relação logarítmica entre a densidade de corrente e o tempo de polarização durante o processo de obtenção de um filme passivo sobre um eletrodo de ferro em soluções de pH 8,9 com diferentes  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ .

Na Figura III.24 verifica-se que o valor de  $\delta \log(j) \cdot \delta \log(t)^{-1}$  tende à -1 conforme a  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  aumenta, indicando que quanto maior a  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  menor é a quantidade de carga consumida devido à dissolução, i.e.,  $j_{\text{diss}}$  é menor. Este fato é atribuído à participação das espécies  $\text{HPO}_4^{2-}$  durante o processo de passivação, de acordo com o mecanismo proposto no item III.2 deste trabalho.

No quadro inserido na Figura III.12 foi mostrado que a carga total anódica durante a polarização diminui com o aumento da  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ . Em princípio, poder-se-ia pensar que como a carga transferida é maior em  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  menores, o filme formado seria, por consequência, mais espesso. Todavia, isto não é verdade, pois ao mesmo tempo em que para  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  baixas a densidade de carga é elevada, a fração desta carga consumida pela dissolução é maior ( $j_{\text{diss}}$  é maior, Figura III.24). Ou

seja, não é possível determinar a espessura do filme com base na carga  $Q$  transferida, como idealizado por Muller et al.<sup>15</sup> para filmes crescidos na presença de sulfato e silicato e proposto por D'Alkaine et al.<sup>47</sup> para os filmes crescidos nos primeiros instantes da polarização. A medida indireta da espessura do filme através de redução galvanostática e da determinação da quantidade de ferro em solução após polarização poderia, em princípio, ser feita. Este procedimento encontra, entretanto, dois problemas: i) durante a redução do filme, uma parte muito importante da corrente é consumida para a formação de hidrogênio ou a redução do filme é incompleta e ii) a concentração de Fe(II) e/ou Fe(III) na solução após o experimento é muito pequena.

Visto que o processo de crescimento dos filmes é significativamente influenciado pela  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ , a constatação de que o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) apresenta valores distintos dependendo da história do filme (Figura III.13A) é plausível. Segundo Vetter,<sup>48</sup> a mudança do potencial só é possível se houverem modificações no parâmetro composição do filme na interface filme/solução. De fato, observa-se que o valor de  $E_{\text{corr}}$  após 1,0 hora é mais nobre para concentrações maiores do eletrólito. Os diferentes valores de  $E_{\text{corr}}$  observados na Figura III.13A correspondem, portanto, a um reflexo das modificações na composição desta interface, a qual está intrinsecamente relacionada com o mecanismo proposto anteriormente através do estudo potenciodinâmico. Tais modificações na composição do filme protetor exercem, ainda, um efeito pronunciado sobre a passividade do eletrodo (Figura III.13B). Para  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,25 \text{ mol,L}^{-1}$  pode-se observar que a corrente na região passiva (por exemplo entre -0,30 V e 0,00 V) é menor do que para concentrações inferiores. Portanto, a passivação de substratos de ferro através de métodos potenciostáticos é, em princípio, mais efetiva quanto maior a  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ .

O estudo do efeito do tempo de polarização ( $t_{\text{pol}}$ ) sobre as propriedades do filme resultante permitiu demonstrar que são necessários, no mínimo, 30 s de polarização para que um filme seja formado (veja, por exemplo, Figura III.16A). Em adição, há, nitidamente, um intervalo de transição (entre 30 e 300 s) no qual filmes progressivamente mais nobres (i.e.  $E_{\text{corr}}$  mais positivo após 60 minutos de imersão)

são gerados. A espessura do filme passivo certamente cresce com o aumento do tempo de aplicação do potencial. Entretanto, 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 os mesmos  $E_{\text{corr}}$  (Figura III.16A) contudo, certamente, espessuras diferentes. 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 distintiva nas medidas de potencial de circuito aberto.

Com o objetivo de verificar a performance de inibição da dissolução do eletrodo por filmes formados por diferentes produtos, filmes anódicos foram crescidos em potenciais estrategicamente selecionados com base no estudo potenciodinâmico. Ao final de 1,0 h, duas regiões de  $E_{\text{corr}}$  distintas foram notadas (Figura III.19A); uma mais nobre, que corresponde aos filmes formados em potenciais mais elevados (-0,35 V, 0,00 V e +0,50 V) e outra em potenciais mais negativos para filmes formados em -0,87 V e -0,65 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 o segundo caso consiste em espécies ferrosas. De fato, os valores de  $E_{\text{corr}}$  em ambos os casos coincidem, grosseiramente, com o potencial de equilíbrio termodinâmico dessas espécies. Embora a espessura do filme cresça com o aumento do potencial, este certamente não é o motivo pelo qual se observa a diferença.

A temperatura não exerce um efeito pronunciado sobre o processo de crescimento do filmes, assim como sobre as respectivas propriedades finais dos mesmos. Como já mencionado anteriormente, esperar-se-ia um que esta variável produzisse alterações na composição do filme através da modificação do produto de solubilidade associado a cada espécie. Entretanto, acredita-se que tal efeito não é suficientemente pronunciado durante a deposição do filme para gerar reflexos nas propriedades do filme passivo, o que resulta em um comportamento muito similar para todos os valores de temperaturas estudados.

Figurando entre as variáveis mais importantes do sistema Fe/[Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] como mostrado na seção III.2, o pH da solução exibiu influência acentuada sobre as propriedades eletroquímicas dos filmes gerados. Esta variável atua principalmente, e como esperado, sobre as reações de dissolução-precipitação das diferentes espécies envolvidas no mecanismo de passivação (veja seção III.2). O pH provoca o deslocamento do equilíbrio de diversas reações que ocorrem na superfície do eletrodo, promovendo a formação de filmes com composição e estrutura distintos.

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÃO

No presente trabalho, um estudo eletroquímico clássico e detalhado permitiu avaliar o comportamento potenciodinâmico e potencioestático do eletrodo de ferro em soluções de fosfato alcalinas ( $8,9 \leq \text{pH} \leq 11,0$ ). Nas investigações com potencial variável pôde-se demonstrar a influência das condições experimentais: pH, concentração do eletrólito, velocidade de variação do potencial e programa de perturbação do eletrodo sobre o sistema em estudo. A partir dos dados obtidos e em concordância com resultados recentemente publicados<sup>24</sup>, concluímos que a passivação do ferro é devida à formação de espécies contendo Fe(III), como FeOOH ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, através da oxidação deste ou de Fe(OH)<sub>2</sub>. A formação destas espécies é precedida pela precipitação de Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nos estágios iniciais de dissolução do ferro, acarretando uma proteção mais efetiva da superfície metálica quando comparada aos sistemas sem fosfato. Outrossim, foi demonstrado pela primeira vez que existe uma transição nítida no perfil voltamétrico do sistema Fe/Fosfato em soluções de pH ~ 11 (Figura III.7A), a qual está indubitavelmente associada à estabilidade termodinâmica das espécies Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e Fe(OH)<sub>2</sub> (Figura III.10).

Os resultados obtidos para o crescimento potencioestático do filme passivo revelaram que a concentração eletrolítica, o tempo e potencial de polarização, a temperatura e o pH da solução exercem um efeito proeminente nas propriedades eletroquímicas da película resultante. Tais resultados foram interpretados à luz das conclusões obtidas a partir do estudo potenciodinâmico, podendo-se estabelecer de forma clara a contribuição (e a maneira pela qual a mesma se dá) de cada variável nos resultados finais, principalmente aqueles relacionados ao potencial de corrosão.

Finalmente, os estudos apresentados neste trabalho corroboraram a complexidade do sistema Fe/Fosfato em virtude das inúmeras reações químicas possíveis que podem ocorrer na superfície do eletrodo, juntamente com a série de parâmetros que exercem efeitos pronunciados sobre as mesmas. Evidentemente, deste fato decorre a relativa falta de reprodutibilidade dos dados encontrados na literatura<sup>40</sup>, notadamente em relação à discussão acerca do número de picos potenciodinâmicos do sistema. Apesar da disponibilidade de técnicas avançadas para análise de superfície, o trabalho demonstrado nesta oportunidade pôde revelar que existem informações de caráter fundamental ainda pouco exploradas, sobretudo a transição no perfil voltamétrico em torno de pH 11 e a sua estreita relação com as equações de equilíbrio termodinâmico. Sem dúvida, o conhecimento nestas condições pode ser aprofundado através de estudos clássicos ainda mais detalhados, tanto eletroquímicos como também através do uso de técnicas hífenadas.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Jones, D. A.; Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company: Englewood Cliffs, **1992**.
2. Tallman, D. E.; Spinks, G.; Dominis, A. e Wallace, G. G.; *Journal of Solid State Electrochemistry* **2002**, 6, 73-84.
3. Bobaian, R.; Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, ASTM Manual Series MNL 20: Philadelphia, **1995**.
4. Klusmann, E. e Schultze, J. W.; *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 3325-3332.
5. Sinha, P. K. e Feser, R.; *Surface & Coatings Technology* **2002**, 161, 158-168.
6. Chen, C.-T. e Cahan, B. D.; *Journal of the Electrochemical Society* **1982**, 129, 17-26.
7. Misawa, T.; *Corrosion Science* **1973**, 13, 659.
8. Pourbaix, M.; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press: London, **1966**.
9. Spinelli, A.; Tese De Doutorado, Université de Poitiers: Poitiers, França, **1992**.
10. Amaral, S. T.; Muller, I. L. e Martini, E. M. A.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1995**, 6, 71-76.
11. Martini, E.; Muller, I. L. e Amaral, S.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1995**, 6, 77-82.
12. Azambuja, D. S.; Piatnicki, C. M. S.; Muller, I. L. e Holzle, L. R.; Investigation of the Corrosion Behaviour of Iron in Neutral Media by Using a Microelectrode, Transtec Publications Ltd: Zurich-Uetikon, **1998**.
13. Martini, E. M. A. e Muller, I. L.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1999**, 10, 505-511.
14. Azambuja, D. S.; Holzle, L. R.; Muller, I. L. e Piatnicki, C. M. S.; *Corrosion Science* **1999**, 41, 2083-2097.
15. Amaral, S. T. e Muller, I. L.; *Corrosion Science* **1999**, 41, 747-758.
16. Amaral, S. T. e Muller, I. L.; *Corrosion Science* **1999**, 41, 759-771.
17. Amaral, S. T. e Muller, I. L.; *Corrosion* **1999**, 55, 17-23.
18. Martini, E. M. A. e Muller, I. L.; *Corrosion Science* **2000**, 42, 443-454.

19. Amaral, S. T.; Martini, E. M. A. e Muller, I. L.; *Corrosion Science* **2001**, 43, 853-879.
20. Azambuja, D. S.; Martini, E. M. A. e Muller, I. L.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, 14, 570-576.
21. Simard, S.; Ménard, H. e Brossard, L.; *Journal of Applied Electrochemistry* **1998**, 28, 593-600.
22. Benzakour, J. e Derja, A.; *Electrochimica Acta* **1993**, 38, 2547-2550.
23. Benzakour, J. e Derja, A.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 437, 119-124.
24. Borrás, C. A.; Romagnoli, R. e Lezna, R. O.; *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 1717-1725.
25. Flis, J.; *Corrosion Science* **1985**, 25, 317-330.
26. Flis, J.; *Corrosion* **1984**, 40, 232-239.
27. Hakansson, B.; Augustsson, P.-E. e Vannerberg, N.-G.; *Electrochimica Acta* **1983**, 28, 791-799.
28. Kilincceker, G.; Yazici, B.; Erbil, M. e Galip, H.; *Turkish Journal of Chemistry* **1999**, 23, 41-50.
29. Kozlowski, W. e Flis, J.; *Corrosion Science* **1991**, 32, 861-875.
30. Ogura, K. e Majima, T.; *Electrochimica Acta* **1978**, 23, 1361-1365.
31. Warburton, Y. J.; Gibbon, D. L.; Jackson, K. M.; Gate, L. F.; Rodnyansky, A. e Warburton, P. R.; *Corrosion* **1999**, 55, 898-906.
32. Flis, J.; *Corrosion Science* **1979**, 19, 151-164.
33. Melendres, C. A.; Camillone, I., N. e Tipton, T.; *Electrochimica Acta* **1989**, 34, 281-286.
34. Koudelka, M.; Sanchez, J. e Augustynski, J.; *Journal of the Electrochemical Society* **1982**, 129, 1186.
35. Rammelt, U. e Reinhard, G.; *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 505.
36. Szklarska-Smialowska, Z. e Staehle, W.; *Journal of the Electrochemical Society* **1974**, 121, 1393.
37. Flis, J. e Sikora, E.; *Electrochimica Acta* **1994**, 39, 1145-1149.

38. Abruña, H. D.; *Electrochemical Techniques: Modern Techniques for in-Situ Interface Characterization*, VHC Publishers Inc.: New York, **1991**.
39. Kurosaki, M. e Seo, M.; *Corrosion Science* **2003**, 45, 2597-2607.
40. Guzmán, R. S. S.; Vilche, J. R. e Arvia, A. J.; *Electrochimica Acta* **1979**, 24, 395-403.
41. Amaral, S. T. e Müller, I. L.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1999**, 10, 214-221.
42. Bard, A. J. e Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons: New York, **1980**.
43. Högfeltdt, E.; *Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part A: Inorganic Ligands.*, Pergamon Press: Oxford, **1982**.
44. Weast, P. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc: Boca Raton, **1983**.
45. Thomas, J. D. N.; *British Corrosion Journal* **1966**, 1, 156.
46. Kirchheim, R.; *Electrochimica Acta* **1987**, 32, 1619-1629.
47. D'Alkaine, C. V.; Souza, L. M. M. e Nart, F. C.; *Corrosion Science* **1993**, 34, 129.
48. Vetter, K. J.; *Electrochimica Acta* **1971**, 16, 1923-1937.