

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais**

PPGEM

**Estudo do Crescimento de Filmes sobre o Ferro em Solução de
Borato de Sódio**

Emilse Maria Agostini Martini

**Tese para obtenção do título de
Doutor em Engenharia**

Porto Alegre

1996

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

Estudo do Crescimento de Filmes sobre o Ferro em Solução de Borato de Sódio

Emilse Maria Agostini Martini

Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM

Porto Alegre

1996

Ao meu marido, Paulo

Aos meus filhos, Ricardo e Fernanda

AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Iduvirges Lourdes Muller, pela orientação e dedicação prestadas, e amizade demonstrada durante a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS, pela oportunidade de realização desta tese.

À colega Suzana Trindade Amaral, pelo companheirismo e amizade compartilhados.

À Professora Dra. Denise Azambuja, pelo apoio, e por ter cedido o Eletrodo Rotatório de Disco e Anel.

À Professora Dra. Jane Zoppas Ferreira, e aos colegas José e Giovanna, do LACOR, que possibilitaram a realização dos ensaios de Impedância Eletroquímica.

Aos colegas do Instituto de Química da UFRGS, pelo estímulo proporcionado.

Aos colegas do LAPEC, pela amizade e pelo auxílio prestado.

A todos que de alguma forma colaboraram na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Comportamento Eletroquímico do Ferro em Meios Alcalinos.....	3
2.1.1 Introdução.....	3
2.1.2 Ensaios Potenciodinâmicos.....	4
2.1.2.1 Picos Anódicos I, II e III.....	5
2.1.2.2 Picos Catódicos IV e V.....	13
2.1.3 Ensaios Potenciostáticos e Galvanostáticos.....	16
2.1.3.1 Formação de Filmes.....	16
2.1.3.2 Redução de Filmes.....	17
2.1.4 Ensaios por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	18
2.2 O Íon Borato.....	21
2.2.1 Comportamento Eletroquímico do Ferro em Solução de Borato.....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Eletrodo de Trabalho.....	30
3.2 Soluções.....	30
3.3 Equipamentos.....	31
3.4 Ensaios Potenciodinâmicos.....	32
3.5 Ensaios Potenciostáticos e Galvanostáticos.....	34
3.6 Ensaios por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	35
3.7 Medidas do Potencial de Corrosão.....	36

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Estudo do Crescimento de Filmes Passivos sobre o Fe em Borato de Sódio	37
4.1.1 Condições Iniciais e Influência da Rotação.....	37
4.1.2 Reconhecimento dos Pares Redox.....	40
4.1.3 Efeito do Envelhecimento do Filme.....	44
4.1.4 Uso do Eletrodo Rotatório de Disco e Anel (ERDA).....	51
4.1.5 Influência da Velocidade de Varredura do Potencial	59
4.1.6 Aplicação do Modelo Ôhmico.....	83
4.1.7 Influência do pH.....	107
4.1.8 Influência do Cloreto na Formação do Filme.....	111
4.1.9 Comparação com Outros Ânions.....	116
4.1.10 Avaliação do Potencial de Corrosão.....	121
4.1.11 Estudo da Zona Passiva por Impedância Eletroquímica.....	124
4.1.12 Formação e Redução Galvanostática do Filme.....	144
4.2 Estudo do Borato como Inibidor de Corrosão.....	149
4.2.1 Influência da Concentração de Borato e do pH.....	149
4.2.2 Medidas do Potencial de Corrosão.....	171
4.2.3 Formação e Redução Galvanostática do Filme.....	175
4.2.4 Avaliação do Filme por Impedância Eletroquímica.....	180
5 CONCLUSÕES.....	184
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	189

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Voltamograma cíclico ³ do Fe em LiOH 1,0 M, $v = 90 \text{ mV.s}^{-1}$	5
FIGURA 2 - Voltamograma cíclico ²⁶ do Fe em solução tampão de borato.....	5
FIGURA 3 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$	39
FIGURA 4 - Variação da densidade de corrente em diferentes pontos das varreduras anódica e catódica com a rotação para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax.....	41
FIGURA 5 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Variação do potencial de reversão anódico.....	43
FIGURA 6 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. Efeito da ciclagem do potencial.....	45
FIGURA 7 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. Aplicação de potencial constante seguida de ciclo voltamétrico.....	47
FIGURA 8 - Variação da densidade de corrente com o tempo em diferentes potenciais constantes aplicados para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax.....	50
FIGURA 9 - Voltamograma cíclico do anel de Pt em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$	53

FIGURA 10 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. Variação da densidade de corrente do anel, mantido a 600 mV, com a varredura do potencial do disco.....	57
FIGURA 11 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. Demarcação de áreas para avaliação das cargas anódicas q_{a1} , q_{a2} e q_{a3} , até $E_{P_{III}}$	64
FIGURA 11.1- Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$	65
FIGURA 11.2- Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 70 \text{ mV.s}^{-1}$	65
FIGURA 11.3- Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 110 \text{ mV.s}^{-1}$	66
FIGURA 11.4- Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 150 \text{ mV.s}^{-1}$	67
FIGURA 12 - Variação da espessura do filme formado sobre o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax até $E_{P_{II}}$, com a velocidade de varredura.....	98
FIGURA 13 - Variação de $\ln i_{m/f}$ com $\eta_{m/f} + E_{Flade}$ para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax e com rotação de 1000 rpm, referente ao filme formado em a_2	100
FIGURA 14 - Variação da densidade de corrente de pico anódico II com $v^{1/2}$, para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax.....	102

FIGURA 15 - Variação de $i_{m/f}$ com $\eta_{m/f} + E_{Flade}$, e curvas voltamétricas a_2 obtidas em três diferentes velocidades de varredura do potencial.....	103
FIGURA 16 - Variação de ρC com o potencial para o filme formado em a_2 , em três diferentes velocidades de varredura do potencial.....	106
FIGURA 17 - Voltamogramas cíclicos do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Efeito da variação do pH.....	108
FIGURA 18 - Variação dos potenciais de picos anódicos I, II e III, densidade de correntes de picos I, II e III, e carga anódica total com o pH, em diferentes v ($a = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e $b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$) e com rotação de 1000 rpm.....	110
FIGURA 19 - Voltamogramas cíclicos do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, pH = 10,5 e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Efeito da rotação do eletrodo.....	112
FIGURA 20 - Voltamogramas cíclicos do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Efeito da adição de Cl^-	114
FIGURA 21 - Voltamogramas cíclicos do Fe em diferentes soluções de pH = 9,4, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. 1 - borato 0,1 mol/L; 2 - nitrato 0,3 mol/L; 3 - acetato 0,3 mol/L	118
FIGURA 22 - Voltamogramas cíclicos do Fe em diferentes soluções de pH = 9,4, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. 1 - borato 0,1 mol/L; 2 - perclorato 0,3 mol/L; 3 - sulfato 0,1 mol/L.....	120

FIGURA 23	- Variação do potencial de corrosão com o tempo para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, em diferentes condições....	123
FIGURA 24	- Diagramas de Nyquist e Bode para o Fe passivado em solução 0,1 mol/L de bórax, em 0 mV.....	131
FIGURA 25	- Diagrama de Bode para o Fe polarizado em solução 0,1 mol/L de bórax, em 0 mV (1) e em -1000 mV (2).....	133
FIGURA 26	- Diagramas de Nyquist e Bode, experimental e simulado, para o Fe passivado em solução 0,1 mol/L de bórax, em 0 mV.....	137
FIGURA 27	- Gráfico de Mott-Schottky para o Fe passivado em solução 0,1 mol/L de bórax.....	140
FIGURA 28	- Diagrama de Bode para o Fe passivado em solução 0,1 mol/L de bórax, em 0 mV. Influência do tempo de passivação (1, 2, 3 e 4 horas).....	145
FIGURA 29	- Variação do potencial com o tempo durante a formação (a) e a redução (b) galvanostática de filme sobre o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax.....	148
FIGURA 30	- Voltamograma cíclico (a) do Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Variação da densidade de corrente do anel de Pt, mantido a 600 mV (b) e a -800 mV (c) com a varredura do potencial do disco.....	151

FIGURA 31 - Variação do potencial e da densidade de corrente do pico anódico P_A com a velocidade de varredura, para o Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio, com rotação de 1000 rpm.....	153
FIGURA 32 - Voltamogramas cíclicos do Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Efeito da adição de bórax: 1 - 500 ppm; 2 - 1000 ppm; 3 - 1500 ppm; 4 - 2000 ppm; 5 - 2500 ppm; 6 - 3000 ppm.....	156
FIGURA 33 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com adição de 2500 ppm de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Efeito da ciclagem do potencial.....	159
FIGURA 34 - Variação da densidade de corrente do anel de Pt com a varredura do potencial do disco de Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com diferentes quantidades de bórax; $v_{\text{disco}} = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; $w = 1000 \text{ rpm}$. 1 - $E_{\text{anel}} = 600 \text{ mV}$; 2 - $E_{\text{anel}} = -800 \text{ mV}$	160
FIGURA 35 - Variação da densidade de corrente em -100 mV e da carga anódica total com o pH e com a concentração de bórax (I); variação da densidade de corrente e do potencial de pico anódico P_A com a concentração de bórax (II) e com o pH (III).....	168
FIGURA 36 - Isotherma de Langmuir para o Fe em solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L, com adição de diferentes quantidades de bórax. $E = -200 \text{ mV}$; $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; $w = 1000 \text{ rpm}$	172

FIGURA 37 - Variação do potencial de corrosão com o tempo para o Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com adição de diferentes quantidades de bórax.....	174
FIGURA 38 - Variação do potencial com o tempo durante a formação galvanostática de filme sobre o Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com adição de 0, 1000, 2000 e 3000 ppm de bórax.....	179
FIGURA 39 - Variação do potencial com o tempo durante a redução galvanostática de filme sobre o Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com adição de 0, 1000, 2000 e 3000 ppm de bórax.....	181
FIGURA 40 - Diagramas de Bode para o Fe passivado em 0 mV, nos meios: borato de sódio 0,1 mol/L (1), perclorato de sódio 0,1 mol/L com diferentes quantidades de borato (2, 3 e 4) e perclorato de sódio 0,1 mol/L (5).....	183

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Condutividade das soluções de trabalho.....	31
TABELA 2 - Corrente no anel de Pt durante a varredura direta (i_{R1}) e inversa (i_{R2}) do potencial do disco de Fe.....	56
TABELA 3 - Potencial de pico, densidade de corrente de pico e carga anódica correspondentes às curvas a_1 , a_2 e a_3 , em diferentes v	68
TABELA 4 - Número de móis das espécies formadas sob as curvas anódicas a_1 , a_2 e a_3 , nas diferentes v testadas, de acordo com a Proposta I	74
TABELA 5 - Número de móis das espécies formadas sob as curvas anódicas a_1 , a_2 e a_3 , nas diferentes v testadas, de acordo com a Proposta II	77
TABELA 6 - Número de móis de Fe_3O_4 formados a partir de $Fe(OH)_2$ não transformado em $FeOOH$, nas diferentes v testadas...	79
TABELA 7 - Valores de campo através do filme formado até o $E_{P_{II}}$	95
TABELA 8 - Valores de $\eta_{m/f} + E_{Flade} = E_{P_{II}} - \eta_{f,P_{II}}$, nas diferentes v testadas.....	97
TABELA 9 - Valores de η_{filme} , i , q e ρC ao longo da curva anódica a_2	104

TABELA 10 - Valores dos diferentes elementos do circuito equivalente proposto, em cada potencial de passivação.....	138
TABELA 11 - Valores de carga anódica total, densidade de corrente de pico e potencial de pico, para os picos anódico e catódico apresentados pelos voltamogramas do Fe em perclorato, com diferentes adições de borato.....	157
TABELA 12 - Densidade de corrente de pico no anel de Pt em perclorato contendo diferentes quantidades de borato.....	161
TABELA 13 - Parâmetros calculados a partir dos gráficos da Fig. 35.....	169
TABELA 14 - Valores da Isoterma de Langmuir para o sistema Fe em perclorato de sódio 0,1 mol/L, com adição de borato. E = - 200 mV; $i_o = 6,95 \text{ mA.cm}^{-2}$	171

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a	= meia distância da barreira de separação
α	= coeficiente de transferência de carga
β	= coeficiente de simetria
C	= concentração iônica
C	= capacitância
C	= volume por unidade de carga do filme
C_{borato}	= concentração de borato
C_{CE}	= capacitância da camada de carga espacial
C_{filme}	= capacitância do filme
C_{H}	= capacitância da dupla camada de Helmholtz
C_{M}	= capacitância do metal
C_{OX}	= capacitância do óxido passivante
$C(x,t)$	= concentração de espécies carregadas
CPE	= elemento de fase constante
D	= coeficiente de difusão
δ_f	= densidade do filme
$\Delta\Phi$	= diferença de potencial
$\Delta\Phi^e$	= diferença de potencial de equilíbrio
e	= carga elementar
e^-	= elétron
E	= diferença de potencial total do sistema metal/filme/solução
E_{anel}	= potencial do anel de platina
E_{BP}	= potencial de banda plana
E_{corr}	= potencial de corrosão
E_{disco}	= potencial do disco de ferro
E_{F}	= energia do nível de Fermi
E_{Flade}	= potencial de Flade
E_f	= diferença de potencial através do filme
$E_{f/s}$	= diferença de potencial na interface filme/solução
E_i	= diferença de potencial referente à parte polarizável do sistema metal/filme/solução
$E_{\lambda a}$	= potencial de reversão anódico

$E_{\lambda c}$	= potencial de reversão catódico
E_{mf}	= diferença de potencial na interface metal/filme
E_O	= diferença de potencial referente à junção líquida
E_{PA}	= potencial de pico anódico
E_{PC}	= potencial de pico catódico
E_{PI}	= potencial de pico anódico I
E_{PII}	= potencial de pico anódico II
E_{PIII}	= potencial de pico anódico III
E_{pite}	= potencial de pite
ERD	= eletrodo rotatório de disco
ERDA	= eletrodo rotatório de disco e anel
$E(x,t)$	= campo elétrico local
ε	= constante dielétrica
ε_o	= constante de permissividade do vácuo
F	= constante de Faraday
f	= F/RT
f	= frequência
$Fe_{Fe^{2+}}$	= cátion Fe^{2+} em posição normal de rede
$Fe_{Fe^{3+}}$	= cátion Fe^{3+} em posição normal de rede
f_i	= força iônica
ϕ	= ângulo de diferença de fase entre a onda senoidal de potencial e a onda senoidal de corrente
h	= constante de Planck
HER	= reação de evolução de H_2
I	= corrente elétrica
I_{anel}	= corrente no anel de platina
$I_{capacitiva}$	= corrente capacitiva
I_{disco}	= corrente no disco de ferro
$I_{faradaica}$	= corrente faradaica
I_{total}	= corrente total
i	= densidade de corrente
i_{anel}	= densidade de corrente no anel de platina
i_{disco}	= densidade de corrente no disco de ferro
i_{dissol}	= densidade de corrente de dissolução

i_i	= densidade de corrente na presença de borato
i_o	= densidade de corrente na ausência de borato
i^o	= densidade de corrente de troca
i_{PA}	= densidade de corrente de pico anódico
i_{PC}	= densidade de corrente de pico catódico
i_{R1}	= densidade de corrente de pico no anel de Pt durante a varredura direta
i_{R2}	= densidade de corrente de pico no anel de Pt durante a varredura inversa
j	$=\sqrt{-1}$
$J(x,t)$	= fluxo de espécies carregadas no ponto x
K_a	= constante de ionização de um ácido
K_{ads}	= constante de equilíbrio de adsorção
k_B	= constante de Boltzmann
k_i	= constante de taxa de reação
k_{io}	= constante padrão de taxa de reação
l	= espessura do filme
L_{CE}	= espessura da camada de carga espacial
m^*	= massa do elétron
N_A	= densidade de aceitadores
N_D	= densidade de doadores
η	= sobrepotencial
O_o	= ânion oxigênio em posição normal de rede
P_A	= pico de corrente anódica
P_C	= pico de corrente catódica
q_a	= densidade de carga anódica
q_c	= densidade de carga catódica
R	= constante universal dos gases
R	= resistência
R_α	= parâmetro dependente do potencial associado com reações interfaciais
R_o	= parâmetro dependente do potencial associado com reações interfaciais
R_Ω	= resistência do eletrólito

rpm	= rotações por minuto
ρ	= resistividade iônica do filme
σ	= coeficiente de Warburg
τ	= parâmetro dependente do potencial associado com reações interfaciais
θ	= fração da superfície metálica coberta por filme ou por espécies adsorvidas
t	= tempo
T	= temperatura absoluta
v	= velocidade de varredura do potencial
$V_{Fe^{3+}}$	= vacância de cátion Fe^{3+}
V_o	= vacância de ânion oxigênio
w	= $2 \pi f$
w	= velocidade de rotação do eletrodo
$Y_{capacitiva}$	= admitância capacitiva
$Y_{faradaica}$	= admitância faradaica
Y_{total}	= admitância total
z	= carga do íon
Z	= módulo da impedância total
Z'	= impedância real
Z''	= impedância imaginária
Z_C	= impedância capacitiva
Z_{CPE}	= impedância gerada por um CPE
Z_F	= impedância faradaica
$Z_{interfaces}$	= impedância devido a processos nas interfaces
Z_T	= impedância total
Z_W	= impedância do tipo de Warburg

RESUMO

Foi estudada a cinética de formação de filme passivo sobre o ferro anodizado em solução de borato de sódio decahidratado 0,1 mol/L, em meio desarejado e na temperatura ambiente, utilizando diferentes métodos eletroquímicos. Os voltamogramas cíclicos obtidos apresentaram três picos de corrente anódica que, de acordo com o balanço de massa e carga envolvidas, estariam relacionados com a formação de filmes de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e FeOOH que, por desidratação, formaria Fe_2O_3 , levando à passivação. A ausência de picos catódicos mostrou que esse filme se reduz em potenciais tão negativos quanto o da reação de formação de H_2 . O uso do eletrodo rotatório de disco e anel comprovou que na região de potencial do pico anódico II ocorre uma pequena passagem de íons Fe^{2+} para o eletrólito, com a corrente de dissolução dependendo da velocidade de varredura do potencial do disco, mas não excedendo 2% da corrente anódica total. Foi feita também uma investigação da influência de cloreto e da variação do pH do meio sobre o perfil voltamétrico. A aplicação do Modelo Ôhmico para crescimento de filmes passivos pareceu adequada. A formação galvanostática do filme apresentou a existência de três patamares de potencial, com valores próximos aos dos picos anódicos de formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeOOH e da reação de formação de O_2 em baixas velocidades de varredura. O estudo da zona passiva de potenciais através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e da utilização da equação de Mott-Schottky mostrou que o filme passivante se comporta como um semicondutor degenerado, devido à alta densidade de doadores. Foi proposto um circuito equivalente ao sistema metal/filme/solução, com boa concordância entre os resultados experimentais e os obtidos por simulação. A medida do potencial de corrosão e a comparação do comportamento eletroquímico do ferro em borato e em solução de outros ânions propiciou uma investigação do caráter inibidor de corrosão daquela espécie. Este estudo foi feito em uma solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L com adição de diferentes quantidades de borato. A utilização das técnicas de eletrodo rotatório de disco e anel, formação e redução galvanostática de filme e espectroscopia de impedância eletroquímica possibilitou a determinação de uma ordem de reação negativa para a formação do filme passivo, em relação ao borato, e a comprovação de seu caráter inibidor.

ABSTRACT

The kinetics of passive film formation on iron anodized in 0.1 mol/L sodium borate solution has been studied, in deaerated environment at 25°C, using different electrochemical methods. Cyclic voltammograms showed three anodic current peaks that, according to mass and charge balance, can be related to $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and FeOOH film formation, which forms Fe_2O_3 by dehydration and leads to passivation. The absence of a cathodic peak showed that the formed film reduces itself at potentials as negative as those of H_2 evolution. The use of rotatory ring and disk electrode has proved that metallic dissolution takes place as Fe^{2+} ions in the second anodic peak potential range, depending on potential scan rate but in percentages lower than 2% of the total anodic current. The influence of chloride concentration and pH on the voltammetric profile has been investigated. The application of the Ohmic Model for passive film growth seemed to be appropriate. The galvanostatic film formation showed three potential arrests, with values close to that of the anodic peak potentials of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and FeOOH formation and O_2 evolution in slow potential scan. The study of the passive potential range using electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky equation showed that the film behaves as a degenerated semiconductor due to a high density of donors. An equivalent circuit has been proposed for the metal/film/solution system with a good agreement between the experimental and simulated results. Comparison of iron electrochemical behaviour in borate or in solutions of other anions guided to an investigation of borate corrosion inhibitive characteristics. This study has been made in 0.1 mol/L sodium perchlorate solution with addition of borate in different concentrations. A negative reaction order with respect to borate for passive film formation has been determined. A galvanostatic technique and electrochemical impedance spectroscopy also confirmed the inhibitive character of borate.

1 - INTRODUÇÃO

O comportamento eletroquímico do ferro em meios alcalinos tem sido extensivamente estudado¹⁻²², tanto na temperatura ambiente como em altas temperaturas, devido a sua importância tecnológica. Em soluções na faixa de pH próximo à neutralidade o estudo é mais restrito, e envolve o uso de soluções tampão como carbonato/bicarbonato²³⁻²⁵, acetato/ácido acético^{26,29}, borato/ácido bórico²⁶⁻²⁹, já que a utilização de soluções de hidróxido requer concentrações muito baixas para obtenção de pHs próximos a 7, comprometendo a condutividade da solução. Entre as soluções empregadas, o tampão borato de sódio/ácido bórico de pH 8,4 é particularmente preferido por muitos pesquisadores^{26,27}, pois a passivação do ferro e suas ligas nesse meio requer uma pequena passagem de carga anódica, com pouca ou quase nenhuma dissolução, o que evita o aumento da rugosidade da superfície metálica, tornando as análises espectrométricas in-situ e ex-situ mais fáceis. Mas pouco são os pesquisadores^{57,60} que se preocupam em analisar a influência do íon borato sobre o comportamento eletroquímico do ferro, sua solução sendo utilizada principalmente como eletrólito suporte, ou como prova em branco em relação aquelas contendo ânions de caráter mais agressivo, como cloreto e sulfato.

O objetivo principal do presente trabalho é investigar a cinética de formação de filmes passivos sobre o ferro em solução de borato de sódio decahidratado na ausência de ácido bórico, isto é, apenas com o componente salino do tampão, através do uso de diversos métodos eletroquímicos, como voltametria cíclica, eletrodo rotatório de disco e anel, ensaios potencioestáticos e galvanostáticos, medidas do potencial de corrosão e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os trabalhos até então realizados sobre a passivação de ferro em meios alcalinos¹⁻²², utilizando diversos métodos de investigação, não só eletroquímicos mas também de análise de superfície, apresentam resultados nem sempre concordantes quanto às espécies originadas, à ordem e ao potencial de sua formação, e aos mecanismos de reação propostos. Os diferentes resultados apresentados parecem depender do sistema de medida, do tempo, do potencial, do pH e da composição da solução empregada. Este estudo é uma contribuição à investigação dos processos

eletroquímicos que ocorrem na interface metal/solução para o ferro em meios aproximadamente neutros.

O objetivo secundário do presente trabalho é estudar, qualitativamente, o caráter inibidor do ânion borato, observando o comportamento eletroquímico do ferro em soluções de perclorato de sódio 0,1 mol/L com adição de 0 a 3000 ppm de bórax, através da utilização dos métodos anteriormente citados e utilizados na investigação do crescimento de filmes passivos sobre o ferro em solução de bórax.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Comportamento Eletroquímico do Ferro em Meios Alcalinos

2.1.1 - Introdução

O comportamento eletroquímico do ferro em soluções alcalinas ou levemente alcalinas tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores, principalmente nas três últimas décadas¹⁻²². Contudo, parece não haver um consenso sobre as espécies químicas formadas, nem a ordem na qual elas aparecem em função do potencial aplicado.

Uma revisão bibliográfica dos últimos 20 anos mostra que as principais técnicas utilizadas nessa investigação são a voltametria cíclica, como técnica não estacionária, e a utilização de eletrodo rotatório de disco e anel e redução galvanostática ou potenciostática de filmes previamente formados, como técnicas estacionárias. Mais recentemente, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e eletrohidrodinâmica (EHIS) têm sido usadas para caracterizar filmes anodicamente formados sobre ferro. A investigação da superfície utiliza principalmente técnicas óticas *in-situ*, apesar de as *ex-situ* não terem sido totalmente descartadas. As técnicas *in-situ* mais citadas são a Elipsometria, a SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), a FTE (Fourier Transform Ellipsometry), as Espectroscopias Raman e Infravermelha e a resposta fotoeletroquímica do sistema. Como técnicas *ex-situ*, aparecem a Difração de elétrons, XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), a Espectroscopia Mössbauer, SEM (Microscopia de Varredura Eletrônica) e AES (Auger Electron Spectroscopy).

Os resultados apresentados pelos pesquisadores mostram a formação de filmes de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_2O_3 com deficiência de cátions. Existe dúvida se as espécies de Fe entram ou não em solução e, se sim, quais espécies e em qual estado de oxidação. Dúvida também existe quanto à

estrutura do filme formado, número de camadas e se as camadas das diferentes espécies químicas estariam sobrepostas ou uma espécie seria substituída por outra à medida que o potencial é aumentado. Também parece não estar definido o mecanismo de formação de cada espécie química, principalmente nos estágios iniciais da anodização: trata-se de um mecanismo de dissolução-precipitação, ou uma reação topoquímica a partir de espécies adsorvidas sobre a superfície eletrodica?

O fato real deduzido a partir desta revisão é que a composição e espessura do filme formado sobre o ferro em soluções alcalinas ou levemente alcalinas depende do programa de anodização, da composição do meio, do pH, da temperatura e do tempo de polarização.

2.1.2 - Ensaios Potenciodinâmicos

Os trabalhos realizados com ferro em meio alcalino de pH 8,4 a 14, utilizando voltametria cíclica e eletrodo de disco, apresentam resultados que podem ser reunidos em dois grupos. O primeiro grupo mostra voltamogramas cíclicos com três picos anódicos e dois picos catódicos (Fig. 1). Esses diagramas foram obtidos por autores¹⁻²⁴ que trabalharam com soluções de hidróxido, acrescidas ou não de sulfato ou cloreto. Nos voltamogramas do segundo grupo de resultados, o primeiro pico anódico (Pico I) e o segundo pico catódico (Pico V) não estavam presentes (Fig. 2). Nesse caso, os autores²⁴⁻²⁹ trabalharam com soluções de ânions de ácidos fracos, como borato, carbonato, bicarbonato, acetato e benzoato, ou a partir do potencial de corrosão, E_{corr} , ou ainda não esclareceram se foi realizada redução catódica do filme formado ao ar. Cada pico, tanto anódico como catódico, nos diversos trabalhos, se apresenta dentro de uma faixa de potencial, cujo valor exato do potencial de pico, E_p , depende do pH e da velocidade de varredura do potencial. Quanto mais alcalino for o meio, mais deslocado para potenciais mais baixos estão os picos anódicos, e mais deslocados para potenciais mais altos estão os catódicos. Do mesmo modo, quanto maior a velocidade de varredura do potencial, mais nobres serão os picos anódicos e mais ativos os catódicos.

2.1.2.1- Picos Anódicos I, II e III

Armstrong e Baurhoo,^{1,2} trabalhando em KOH 1 e 10 mol/L, atribuem o primeiro pico anódico (Pico I) à oxidação e desorção de H adsorvido, produzido no tratamento catódico prévio para redução do filme formado ao ar. O pico II é atribuído à dissolução ativa de Fe a Fe(II) sobre a superfície inicialmente limpa. Se algum Fe(OH)₂ estiver presente, é proveniente de um mecanismo de dissolução-precipitação. O terceiro pico anódico (Pico III) é atribuído à oxidação de Fe(II) a Fe(III), que pode se dissolver parcialmente ou formar um filme de Fe₃O₄ e Fe₂O₃, e a possível precipitação de FeOOH a partir da solução. Seus resultados são justificados em termos da resposta do anel, de um eletrodo de disco e anel, e de valores de potenciais de equilíbrio.

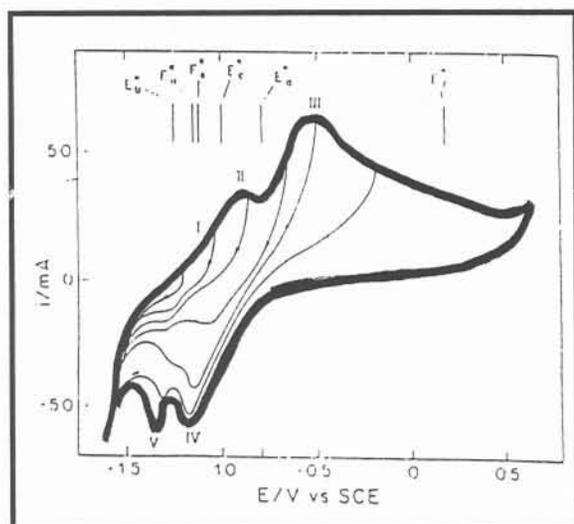


Fig. 1 - Voltamograma cíclico³ do Fe em LiOH 1,0 M, $v = 90 \text{ mV.s}^{-1}$.

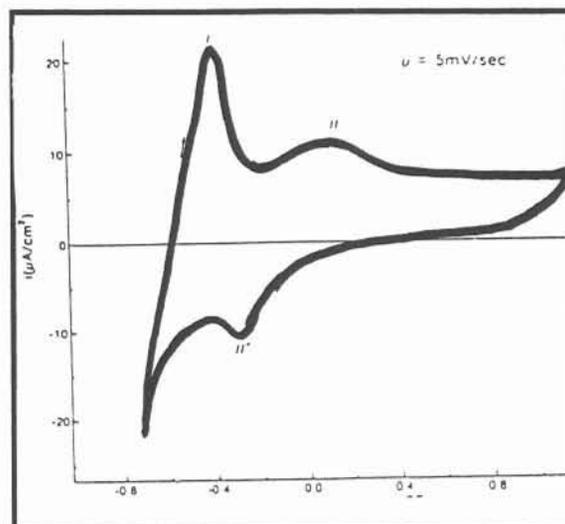
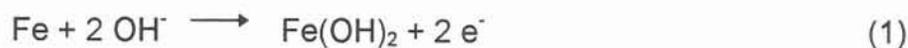


Fig. 2 - Voltamograma cíclico²⁶ do Fe em solução tampão de borato.

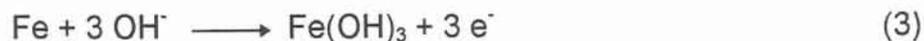
MacDonald e Owen,³ utilizando solução 1mol/L de LiOH, não concordam com os autores acima. Segundo eles, o pico I deve-se à formação de Fe(OH)₂, de acordo com uma reação topoquímica:



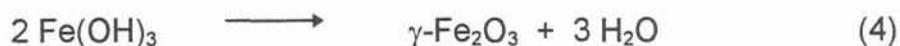
No pico II, esse hidróxido dá origem a um filme de Fe₃O₄:



Essas reações ocorrem consecutivamente. O pico III é devido à reação:



Este Fe(OH)_3 se desidrata durante a análise de difração eletrônica, originando o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ observado:



Como as cargas dos picos anódicos I e II são maiores que a do pico anódico III, as espécies Fe(OH)_2 e Fe_3O_4 não seriam precursoras do Fe(OH)_3 e assim, a reação (4) ocorre em paralelo às reações (1) e (2).

Geana, El Miligy e Lorenz,⁴ trabalhando em NaOH 0,1 mol/L acrescido de sulfato, concordam com os autores já citados^{1,2} quanto ao pico I: oxidação do H adsorvido sobre o metal ou na rede metálica. No pico II também citam que estaria ocorrendo a reação (1), e propõem diversos mecanismos incluindo passos topoquímicos e de dissolução-precipitação mas, devido a dados cinéticos insuficientes, não se decidem por nenhum deles, só concordando que nesse potencial há dissolução de Fe(II) . Isso também é comprovado por Armstrong e Coates⁵, utilizando eletrodo de disco e anel, na faixa de pH de 8,7 a 10,7, mas existe evidência que a dissolução, nesse trabalho, foi catalisada pela presença de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ no meio. Reações consecutivas e exclusivamente topoquímicas estariam ocorrendo no pico anódico III⁴:

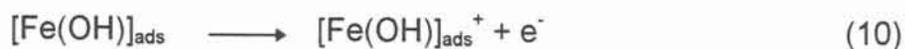
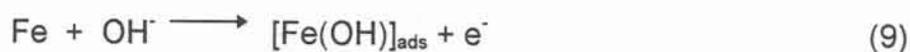


O mecanismo de dissolução-precipitação para os picos II e III é defendido por Anderson e Öjefors^{6,7}, trabalhando em KOH 4,5 mol/L, ambos produzindo Fe(II) em solução:



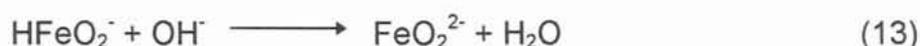
Esse mecanismo também é defendido por MacDonald e Roberts⁸ (NaOH 1, 2,5 e 5 mol/L) para os dois primeiros picos anódicos. De acordo com esse autores, o crescimento de filmes sobre o ferro em soluções de hidróxido é explicado por um mecanismo de baixo campo, onde a força diretriz para migração dos íons é o campo elétrico dentro do filme. Assim, no pico I, o ferro metálico se dissolve como Fe (II), podendo precipitar como Fe(OH)₂ e originando uma fase altamente porosa com pouca resistência à passagem de corrente. No pico II continua a oxidação do ferro metálico para Fe(OH)₂, mas a resistência à passagem de corrente desta fase é função da concentração de OH⁻: quanto maior esta concentração, menor a resistência, ficando o filme sujeito à dissolução pela OH⁻. No pico III o Fe(OH)₂ se oxida a FeOOH e o Fe metálico também. O filme aumenta de espessura com o aumento da concentração de OH⁻, fazendo com que a resistência à passagem de corrente aumente.

Vilche, Arvía e colaboradores⁹⁻²⁰ fazem um estudo bastante completo sobre os filmes formados sobre o ferro em soluções alcalinas, tentando analisar também a influência de diferentes cátions e ânions no voltamograma. Esses autores não acreditam que no pico I ocorra a oxidação do H adsorvido porque seu par redox (I,V) tem um potencial menos catódico que o da reação de formação de H₂. Então, nesse potencial (E_{PI}) estariam ocorrendo os primeiros estágios de oxidação do Fe a Fe (II) de acordo com os passos:





onde os colchetes representam formação de monocamada, e as chaves, formação de nova fase. Essa capa de $\{\text{Fe}(\text{OH})_2\}$ faz a corrente diminuir quando o potencial do pico I é excedido. A espécie adsorvida $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ poderá formar uma nova fase $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou se dissolver como $\text{Fe}(\text{II})$, dependendo da constante de hidrólise do $\text{Fe}(\text{II})$ e da atividade do íon H^+ na interface metal/solução. Mas, se o meio é muito alcalino, a nova fase poderá estabelecer um equilíbrio do tipo:



O pico II é caracterizado pela oxidação do Fe metálico a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, de acordo com as reações 9, 10 e 11, simultaneamente com a transformação da camada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ já existente junto à superfície metálica em uma estrutura mais estável:



Essa reação ocorre em estado sólido, sem nenhuma participação do $\text{Fe}(\text{II})$ da solução. Então, o filme, na região de potencial do pico II, consiste de uma parte interna, fina (fase óxida) e outra externa de hidróxido hidratado.

A presença de cloreto não afeta a formação dessas primeiras camadas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. O voltamograma, nessa região de potencial, também não sofre alterações em meios alcalinos de diferentes cátions, como NaOH , CsOH , NH_4OH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^{15,17,20}. Na presença de bicarbonato, ocorre dissolução química dessa película pré passiva^{12-14,18}, na região de potencial do pico I.

No potencial do pico III, o filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se oxida, formando FeOOH :



Durante a anodização, esse oxi-hidróxido sofre efeitos de envelhecimento, desidratando-se e tornando-se mais resistivo à passagem de corrente:



ocorrendo dessa forma, a passivação do metal. Outros efeitos de envelhecimento termodinamicamente possíveis levariam β -FeOOH para Fe_2O_3 , δ -FeOOH para α -FeOOH e α -FeOOH para Fe_3O_4 . Assim, as espécies finais, após envelhecimento ou condições em estado estacionário, se aproximam de Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 hidratado.

Na década de 80, Vilche, Arví e colaboradores¹⁵⁻²⁰, utilizando elipsometria *in-situ*, elaboraram um modelo mais complexo para a passivação do Fe em meio alcalino. Com a ciclagem contínua do potencial, verificaram¹⁵ que os picos anódicos I e II (e seu par redox V) têm suas cargas inalteradas, enquanto o pico anódico III (e seu par redox IV) tem sua carga aumentada. Então, propõem o seguinte modelo: após ciclagem contínua, o produto anódico implica numa camada interna e numa camada externa:

a - *Camada interna*: no pico I forma-se uma monocamada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (reações 9, 10 e 11), no pico II este se oxida a Fe_3O_4 , cuja espessura aumenta com o potencial anódico. Este óxido constitui a *camada barreira* e através dela ocorre a maior queda de potencial. A camada barreira tem uma estrutura complexa, provavelmente duplex, cujas características, em um pH constante, independem da composição da solução. Esta camada pode ser totalmente reduzida (pico catódico V) em potenciais mais negativos que o da reação de formação de H_2 , produzindo $\text{Fe}(0)$ em reações paralelas, que formarão também outros produtos e que serão incorporados na camada externa.

b - *Camada externa*: sua formação é caracterizada, no voltamograma, pelo pico III. Seu crescimento pode ocorrer ou por manter o potencial em $E_{\lambda a}$ (potencial de reversão anódico) ou por ciclagem contínua. Por ciclagem, ela surge dos produtos de corrosão da camada barreira que são incorporados na parte externa durante o processo de redução. Por manter o potencial em $E_{\lambda a}$, ela surge pela migração de íons ferro do metal para a parte externa através da camada barreira. Tem uma estrutura altamente porosa, cuja espessura aumenta com a ciclagem ou com o tempo de "holding". Deve se tratar de um filme poroso contendo eletrólito ou um

filme de eletrólito contendo produtos de reação parcialmente dissolvidos, já que ambas as possibilidades são indistinguíveis. A sua resposta no voltamograma tem grande dependência da composição eletrolítica e do programa de perturbação do potencial. O par Fe(II)/Fe(III) se comporta como uma reação reversível, e é caracterizado pelo pico anódico III e pico catódico IV no voltamograma.

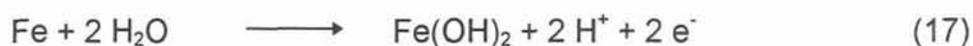
Na presença de $\text{Cl}^{-16,17}$, esse é incorporado por adsorção e/ou absorção e interage tanto com o metal como com o $\text{Fe}(\text{OH})_2$, provocando maior solubilização do ferro e aumentando a carga referente à camada externa, contribuindo para o seu espessamento. Na presença de cátions como NH_4^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Li^+ , Cs^+ , estes são adsorvidos especificamente na parte externa da camada barreira. Quanto maior a carga do cátion, maior a sua hidratação, aumentando o teor de água da camada externa. Também, quanto maior o cátion adsorvido, hidratado ou não, menor a taxa de crescimento da camada externa. Além disso, cátions como Ba^{2+} podem coprecipitar sobre a camada externa.

Haupt e Strehblow,²¹ trabalhando em NaOH 1 mol/L, também sugerem um modelo semelhante a este já discutido. Segundo eles, o filme passivo se forma durante a varredura anódica, picos I e II, sendo constituído por uma *camada barreira*, através da qual ocorre queda de potencial. O pico III é decorrência da oxidação do óxido de Fe(II) (que não foi completamente reduzido na varredura catódica anterior). Este óxido se reduz no pico IV. Então o par redox III/IV caracteriza a formação e redução de um filme esponjoso que cobre a camada passiva. Esses autores, além de eletrodo rotatório de disco e anel, utilizaram XPS durante a varredura de potencial.

Este modelo de camada barreira também é defendido por Hugot-Le Goff e colaboradores²². A interpretação dos voltamogramas obtidos com eletrodo de disco e anel em NaOH 1,0 mol/L e utilização de espectroscopia Raman in situ, os levam a propor um modelo segundo o qual no pico I ocorre oxidação do Fe a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e a Fe_3O_4 . No pico II, continua a oxidação do Fe a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, e o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4 formados em I sofrem uma “deterioração” a Fe_3O_4 e FeOOH , respectivamente. No pico III o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se oxida a $\delta\text{-FeOOH}$ e a Fe_3O_4 . Assim, o filme passivo é constituído de uma parte interna (a camada barreira de Fe_3O_4) e uma parte externa,

que são depósitos da transformação de outros produtos, como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, α , δ e γ - FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, etc. A polarização prolongada em um potencial passivo ou a ciclagem múltipla transforma esses depósitos em Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , provavelmente por desidratação daquelas espécies.

Silva²³, trabalhando em meio de bicarbonato de sódio 0,75 mol/L, também concorda com a presença de Fe_3O_4 no filme passivo, mas não como uma *camada barreira* sempre presente e sim como um produto da transformação consecutiva obtido durante a oxidação do ferro. Esse autor apresenta voltamogramas que são desmembrados em 3 curvas anódicas, denominadas a_1 , a_2 , e a_3 , onde se localizam os picos I, II e III. Estas curvas estão parcialmente sobrepostas e é feito deconvolução experimental. Na faixa de potencial referente ao início da curva a_1 até o início da curva a_2 , se formaria $\text{Fe}(\text{OH})_2$ de acordo com:



Na faixa de potencial entre o início da curva a_2 e o fim da curva a_1 , ocorre a transformação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ para Fe_3O_4 :



simultaneamente com a oxidação direta do ferro metálico a Fe_3O_4 :



e a dissolução de Fe como Fe(II), já que o pico II sofre influência da rotação do eletrodo. Na faixa de potencial entre o fim da curva a_1 e o início da curva a_3 , só ocorre oxidação direta do Fe a Fe_3O_4 com dissolução simultânea, pois todo o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ já sofreu transformação. Na região de potencial entre o início da curva a_3 e o fim da a_2 ocorre a transformação do Fe_3O_4 para γ - Fe_2O_3 :



Quando todo o Fe_3O_4 já tiver sido consumido (fim da curva a_2), forma-se Fe_2O_3 a partir de Fe metálico:



Rangel, Fonseca e Leitão^{24,25}, trabalhando em pH 10, encontram, além dos 3 picos anódicos e 2 catódicos, um quarto pico anódico e seu par catódico correspondente na região próxima à formação de O_2 . Esses autores o denominam *pico transpassivo*, no qual a espécie Fe(III) formada no pico III se oxida a Fe(VI), que se reduz novamente a Fe(III) no pico catódico correspondente. A reação proposta é:



A carga de redução do íon ferrato é menor que a de sua formação porque ele se decompõe quimicamente:



Este par redox (formação/redução do íon ferrato) não é observado com facilidade e requer muito controle do pH, pois normalmente é encoberto pela reação de formação de O_2 .

Como já foi citado anteriormente, muitos autores^{18,26-30} encontram em seus trabalhos com voltametria cíclica 2 picos anódicos e 1 pico catódico (Fig. 2). Alguns não relatam tratamento catódico prévio do eletrodo, e portanto deve haver filme formado ao ar. Mas se observa que a maioria trabalha com soluções contendo ânions de ácidos fracos, como borato, acetato ou benzoato.

Jovancicevic et al²⁶, trabalhando em solução de borato com pH 8,4 atribuem o pico II (assim chamado nessa revisão por estar na mesma faixa de potencial do pico II, nos trabalhos cujos voltamogramas apresentam 3 picos anódicos) à dissolução de Fe(II) e formação de um filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, simultaneamente. Quando esse filme atinge uma monocamada de espessura, cessa a dissolução e o filme

continua espessando até atingir duas monocamadas. No ponto mínimo do voltamograma, entre os picos II e III, ocorre a oxidação de Fe(II) a Fe(III) no filme. Essa reação em estado sólido dá surgimento ao filme passivo. No pico III, o filme passivo de óxido de Fe(III) aumenta sua espessura e seu grau de hidratação. Na faixa de potencial da zona passiva, o filme espessa lentamente sem variações significativas nas suas propriedades. Os autores não comentam a influência do ânion borato na formação desse filme passivo. Esse trabalho foi complementado com as técnicas *in-situ* de FTE e XPS.

Takahashi et al^{28,29}, trabalhando com acetato, benzoato e em uma mistura desses ânions e através da voltametria com varredura anódica de potencial e redução galvanostática do filme formado, propõem um mecanismo de reação para formação do filme passivo em que os ânions acetato ou benzoato participam efetivamente desde os primeiros passos da oxidação.

Os resultados sugerem que a diminuição da corrente anódica quando estão presentes acetato e benzoato surge da forte interação entre essas espécies e a superfície do ferro, sendo mais marcante esse efeito para o benzoato.

2.1.2.2 - Picos Catódicos IV e V

Parece consenso que o pico catódico IV está relacionado com a redução das espécies contendo Fe(III) para espécies contendo Fe(II), formando par redox com o pico anódico III. Também parece bem estabelecido que o pico catódico V representa a redução de Fe(II) para ferro metálico e está associado aos processos anódicos que ocorrem nos picos I e II. No entanto, algumas dúvidas persistem: não está bem esclarecido se a redução de Fe(III) para Fe(II) se dá em fase sólida, ou se o Fe(II) originado se dissolve, e ainda se, ao passar para a solução, precipita como Fe(OH)₂ sobre o filme não reduzido. Também existe dúvida se a redução do Fe(II) é completa ou parcial, e se os produtos originados passam para a solução ou são incorporados na rede metálica.

Anderson e Ojefors⁶ (NaOH 4,5 mol/L), analisando seus resultados com base na bibliografia, propõem que no pico IV o filme de FeOOH se reduz, produzindo

espécies Fe(II) que passam para a solução e podem precipitar como Fe(OH)₂ sobre a superfície eletródica. No potencial do pico V, ocorre redução direta do filme ainda não reduzido anteriormente, e também do Fe(OH)₂ originado por precipitação, para Fe metálico, que seria incorporado na rede.

MacDonald e Roberts⁸ concordam com os autores acima, mas não deixam claro se a redução do FeOOH para Fe(OH)₂ se dá no estado sólido, ou se o Fe(OH)₂ é originado por dissolução/precipitação. Estabelecem, no entanto, que a redução do Fe(OH)₂ para Fe metálico não é completa, como também é proposto por Haupt e Strehblow²¹. Os autores⁸ mostram que quanto maior o pH, menor a resistência das fases óxidas, o que favorece os processos de redução.

De modo diferente dos autores acima, Ogura e Sato³¹ (pH 5,8 a 9) estabelecem que as espécies sofrendo redução são outras e propõem o seguinte mecanismo para as reações que ocorrem nos potenciais dos picos IV e V: no pico IV ocorreria redução simultânea de Fe₂O₃ para Fe(II) e para ferro metálico, e a interpretação cinética dos voltamogramas estabelece um controle por transferência de carga:



No pico V, a espécie Fe(II) em solução sofre redução com controle cinético por difusão:



Vilche, Arvía e colaboradores⁹⁻²⁰ também estabelecem os pares redox I,II/IV e III/IV, isto é, no pico IV a espécie responsável pela passivação, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, originada como produto de envelhecimento do FeOOH, se reduz a Fe(OH)₂, e esse, no pico V, se reduz a ferro metálico. Mais recentemente, quando esses autores¹⁵⁻²⁰ propõem que o filme passivo é formado por 2 camadas, uma interna, barreira, constituída por Fe₃O₄, e outra externa, altamente porosa, melhor definida como depósitos originados na ciclagem de potencial, ou quando se mantém o potencial em $E_{\lambda,a}$, os processos que ocorrem na faixa de potencial dos picos IV e V foram redefinidos:

a) *Pico IV*: associado aos processos de redução da camada externa, em que Fe(II) passa para Fe(III) no pico III, e este volta a Fe(II) no pico IV, com comportamento de uma reação reversível;

b) *Pico V*: associado aos processos de redução da camada barreira, onde o Fe₃O₄ se reduz a Fe(0) e outros produtos, que são incorporados pela camada externa. Na ciclagem seguinte, ela se formará novamente na região dos picos I e II.

Segundo esse autores¹⁷, os potenciais dos picos IV e V estão relacionados com $E_{\lambda,a}$. Quanto menor o potencial de reversão anódico, maior a despolarização dos processos de redução, e os potenciais dos picos IV e V se deslocam para valores menos negativos.

Quanto ao grupo de autores²⁶ que, ao trabalharem em meios alcalinos contendo ânions de ácidos fracos, encontraram 2 picos anódicos e 1 pico catódico, sua interpretação para este pico catódico IV (assim chamado nessa revisão por estar na mesma faixa de potencial do pico catódico IV daqueles autores que trabalharam em soluções de hidróxido) é que estaria relacionado com a redução do filme hidratado formado no pico anódico III, cuja cinética é controlada pela difusão de Fe(III) através do filme. Esta espécie é reduzida a espécies contendo Fe(II), sem ficar estabelecido se a reação ocorre em estado sólido, ou se ocorre um mecanismo de dissolução/precipitação. Como a carga é constante e independente da velocidade de varredura do potencial, a espessura do filme reduzido é constante e a redução posterior deve estar encoberta pela reação de formação de gás hidrogênio.

2.1.3 - Ensaio Potenciostáticos e Galvanostáticos

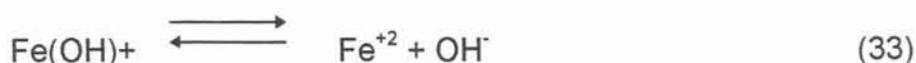
Os ensaios potenciostáticos e galvanostáticos normalmente são realizados como complemento aos de voltametria cíclica, ou então, são complementados por ensaios óticos *in situ* ou *ex situ*. Os mais comuns são: a) aplicar ao eletrodo um potencial constante num tempo fixo, e depois reduzir galvanostaticamente o filme formado, registrando o potencial x tempo; b) aplicar ao eletrodo uma corrente anódica constante e registrar o potencial x tempo; c) aplicar algum potencial até a corrente estabilizar, riscar a superfície e registrar corrente x tempo.

2.1.3.1 - Formação de Filmes

Öjefors⁷ verifica que o processo de descarga galvanostática anódica do eletrodo de ferro carregado em solução alcalina (KOH 5 mol/L), ocorre em dois níveis de voltagem. No início do primeiro nível ocorre nucleação e crescimento de cristais de Fe(OH)₂ (-850 mV, Hg/HgO), e no fim o crescimento de Fe(OH)₂ predomina. Esses fatos justificam um mecanismo de dissolução/precipitação. No segundo nível, o produto formado é o FeOOH hidratado (-650 mV, Hg/HgO) cuja forma indica um processo de migração de íons e elétrons em fase sólida. Esses resultados foram estabelecidos através da técnica SEM *ex situ*.

Doig e Flewitt³² realizaram o mesmo experimento em um meio um pouco menos alcalino (NaOH 0,1 mol/L), registrando potencial x tempo de aplicação de corrente anódica. O potencial cresce bruscamente nos instantes iniciais da aplicação da corrente, o que os autores interpretam como sendo devido à queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho e a ponta do Luggin, e também a natureza capacitiva da dupla camada, somado ao tempo finito requerido para oxidar os átomos de H produzidos na pré-catodização. Depois é observado um único patamar, o qual os autores atribuem à dissolução do metal e formação de um filme protetor, e sugerem o mecanismo de dissolução proposto por Bockris:





Utilizando a isoterma de Temkin e considerando a reação (32) como determinante da velocidade, os autores calculam $\partial E/\partial i$ e encontram um valor muito próximo ao experimental.

A técnica de riscagem ajuda a elucidar os primeiros passos da oxidação do Fe com superfície livre de óxidos. Burstein e Davies³³ e Burstein e Ashley³⁴, durante anodização potencioestática do eletrodo em diversos potenciais, riscaram a superfície e registraram a corrente x tempo após o risco. Os autores sugerem que a cinética do primeiro passo de oxidação segue a lei de Tafel com uma simples transferência eletrônica e com reação de primeira ordem em relação à OH^- , na faixa de pH de 7 a 11,7, e de ordem zero para $\text{pH} > 11,7$.

2.1.3.2 - Redução de Filmes

Rauscher et al³⁵, após anodizarem o eletrodo em um potencial dentro da zona passiva, em uma solução tampão de ácido bórico/borato de sódio de pH 8,43, reduzem o filme formado aplicando corrente catódica e registram tanto $E \times t$ como $q \times t$. Eles observam dois patamares de potencial que são interpretados como sendo, o primeiro, devido à redução de Fe_2O_3 , cujos produtos passam para a solução:



e o segundo, devido à redução de Fe_3O_4 , cujos produtos são incorporados ao metal:



A redução galvanostática do filme potenciodinamicamente formado sobre o Fe na mesma solução anterior acrescida de K_3PO_4 0,1 mol/L, produziu 3 patamares de potencial, no trabalho de Ogura e Sato³¹. Os potenciais dos dois primeiros patamares foram bastante próximos aos potenciais dos picos de redução IV e V

obtidos por voltametria cíclica, e tiveram a mesma interpretação: redução de Fe_2O_3 para Fe(II) em solução e Fe metálico (reações 24-27), e redução do Fe(II) em solução para Fe metálico (reações 28-30). O terceiro patamar foi interpretado como o potencial referente à reação de liberação de H_2 .

De modo diferente dos autores acima^{31,35}, Riley e colaboradores³⁶ encontraram um patamar de potencial quando o filme é formado em potenciais superiores a -500 mV (SCE) em meio de CO_3^{2-} $0,5$ mol/L + HCO_3^- $1,0$ mol/L, e nenhum, para filmes formados em potenciais inferiores a -500 mV (SCE). Os autores também utilizam um anel mantido em condições oxidantes para captar produtos de redução solúveis. A interpretação dos resultados sugere que, em potenciais mais baixos, se forma um filme de Fe_3O_4 que se reduz de dentro para fora, de modo que os produtos são contidos por uma membrana de Fe_3O_4 ainda não reduzida. Quando esta parte se reduz, lança todos os íons Fe(II) produzidos para a solução de uma só vez, dando sinal no anel. Para filmes formados em potenciais mais altos, os autores sugerem um filme de bicamada: uma interna de Fe_3O_4 e outra externa de Fe_2O_3 . Durante a redução, a camada interna se reduz a Fe(II) , que não passa para a solução por estar represado pela camada externa. Esta, por sua vez, se reduz de fora para dentro e se dissolve como Fe(II) e após, libera todo o Fe(II) produzido pela camada interna, dando o pico de corrente no anel. O interessante é observar que a carga de formação do filme é menor que a quantidade de Fe(II) captado pelo anel, sugerindo a presença de Fe(II) no filme.

2.1.4 - Ensaios por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica tem sido uma técnica muito utilizada nos últimos anos para o estudo e a caracterização de filmes passivos, anodicamente formados sobre metais puros, ou sobre ligas binárias. Esta técnica a.c. é capaz de avaliar diretamente as relaxações que ocorrem quando espécies carregadas se movem através do filme.

Entre os pesquisadores que trabalham com a passivação do Fe ou ligas Fe-Cr , Fe-P ou Fe-B , em meios alcalinos de pH ao redor de 9, verifica-se que o objetivo principal de seus trabalhos é, através dos resultados de impedância, ou

traçar um circuito elétrico equivalente ao seu sistema eletroquímico, relacionando os diferentes elementos do circuito aos fenômenos que ocorrem nas interfaces metal/filme, filme/solução e através do filme, ou derivar informações cinéticas e mecanísticas que possibilitem criar uma função de transferência teórica, que pode levar ao desenvolvimento de modelos para o filme passivo.

Na bibliografia encontra-se uma diversidade de resultados, provavelmente relacionada às diferentes condições experimentais.

Keddam³⁷ et al, ao trabalharem com Fe puro em solução tampão de carbonato/bicarbonato, apresentam diagramas de impedância compatíveis com um circuito equivalente envolvendo dois elementos RC em paralelo, em série a uma resistência R_s , da solução, válido para toda a faixa de potencial ativo-passivo. O elemento RC na faixa de baixas frequências estaria relacionado à relaxação de um filme passivante subjacente à superfície, formado diretamente a partir do metal, e metaestável. O elemento RC na faixa de altas frequências refletiria o comportamento interfacial de uma camada condutora de produtos de corrosão, nucleada por supersaturação de íons da solução.

Horvat-Radesovic³⁸ et al, trabalhando no mesmo pH 9, mas em tampão ácido bórico/borato de sódio, mostram que, na faixa passiva, os diagramas de impedância variam de acordo com o potencial. Entre 500 e 700 mV (SCE), o circuito equivalente proposto é um CPE em paralelo a uma R_1 , e estes em série a uma R_s . Este CPE representa a soma em série das capacitâncias do filme e da dupla camada de Helmholtz, e R_1 , a condutividade iônica do filme. R_s é a queda ôhmica na solução. Para potenciais entre 750 e 1000 mV (SCE), novos elementos de circuito são adicionados (R_2 e CPE_2 em série entre si e paralelo ao circuito acima, e R_3 em paralelo), devido à adsorção de íons OH^- sobre a superfície eletródica. A partir de 1000 mV (SCE) é acrescentada ao circuito mais uma R_4 e um CPE_4 em série entre si e em paralelo ao restante, relacionados à reação de formação de O_2

Cahan³⁹ et al, trabalhando no mesmo meio e com técnica semelhante aos autores anteriores, concordam que os diagramas de impedância variam com o potencial sobre o qual a perturbação é feita, mas propõem circuitos diferentes. Entre

0 e 800 mV (SCE), o filme apresenta um comportamento pseudo Mott-Schottky, isto é, de um semiconductor com um número de doadores um pouco maior que o de um semiconductor clássico. A partir de 800 mV até 1400 mV (SCE), o circuito equivalente proposto é de dois elementos RC em série.

Entre os grupos de pesquisadores que desenvolvem uma função de transferência para a impedância e fazem o ajuste desta com os dados experimentais, pode-se citar MacDonald⁴⁰ e Castro⁴¹⁻⁴⁴.

MacDonald⁴⁰ parte do Modelo de Defeitos Pontuais um pouco modificado para chegar na expressão matemática da função de transferência que representa a impedância faradaica através de filmes passivos. De acordo com isto, na interface filme/solução, cátions metálicos passam para a solução, criando vacâncias de cátion. Essas são transportadas através do filme por migração e difusão, e destruídas na interface metal/filme, quando um novo cátion é produzido por transferência de carga. Do mesmo modo, vacâncias de ânions oxigênio são criadas na interface metal/filme e destruídas na interface filme/solução. Na ausência de espécies redox em solução, a corrente I_v que atravessa o filme é transportada somente por vacâncias de cátions e ânions. Para uma perturbação ΔV de potencial através do filme, a impedância faradaica complexa é dada por:

$$Z_F = \frac{\Delta V}{j\omega [I_{v+\Delta V} - I_v]} \quad (36)$$

Através da resolução das equações de Nernst-Planck para o movimento de vacâncias de cátions e oxigênio através do filme passivo, incorporando os efeitos cinéticos durante a geração e destruição dessas vacâncias nas interfaces metal/filme e filme/solução, é possível derivar a resposta de corrente e então avaliar a impedância Z_F , que pode ser comparada com os valores experimentais.

Já Castro⁴¹⁻⁴⁴ et al propõe um tratamento próximo, mas que difere na expressão da função de transferência. De acordo com este autor⁴¹, na interface metal/filme ocorrem reações de transferência de carga entre Fe metálico e vacâncias de cátions, produzindo cátions metálicos em posições normais de rede. Na interface filme/solução, ocorrem dois processos simultâneos: crescimento do

filme por incorporação de ânions oxigênio, a partir de íons OH^- adsorvidos sobre a superfície do eletrodo, e dissolução da camada passiva, por passagem de íons Fe^{3+} para a solução. Ambos os processos geram, nessa interface, vacâncias de cátions que são transportadas através do filme e consumidas na interface metal/filme. Através do filme ocorre então fluxo iônico, onde a espécie que difunde é a vacância de cátion Fe^{3+} . Assim definido o sistema metal/filme/solução e derivando uma equação de transporte para a espécie que difunde a partir de equação geral de alto campo de Fromhold e Cook, citada por Castro⁴¹ o autor obtém a seguinte expressão para a impedância total do sistema:

$$Z_T = R_\Omega + Z_F (1 + j\omega C_{\text{OX}} Z_F)^{-1} \quad (37)$$

onde Z_T representa a impedância total, Z_F a impedância devido a processos faradaicos, C_{OX} a capacitância do filme passivo e R_Ω a resistência do eletrólito. Os valores assim obtidos para Z_T são comparados com os valores experimentais obtidos para o Fe em solução tampão de ácido bórico/borato de sódio acrescida de NO_3^- , havendo um bom ajuste. Com isso, mostra-se que a resposta de impedância sobre o Fe passivo é determinada tanto pelas reações de transferência de carga que tomam lugar nas interfaces,^{41,43} quanto pelo transporte de vacâncias de Fe^{3+} através do filme.

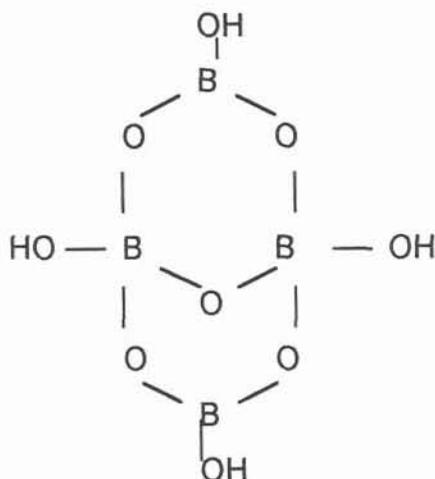
Assim, pode-se concluir que a resposta de impedância de um sistema eletrodo passivado depende das condições experimentais (potencial de formação do filme, potencial sobre o qual a perturbação é feita, composição do eletrólito, temperatura), e pode ser analisada em termos qualitativos, com enfoque na resistência do filme sob diferentes condições, e em termos quantitativos, na obtenção de parâmetros cinéticos e mecanísticos que levem à elucidação do crescimento do filme passivo.

2.2 - O Íon Borato

O Boro é um elemento não abundante na crosta terrestre, e sua ocorrência principal se dá em depósitos concentrados na Califórnia⁴⁵, na forma de Bórax,

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e Kernita, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Forma compostos exclusivamente covalentes, devido ao alto valor de seu primeiro potencial de ionização, por hibridização trigonal sp^2 ou tetraédrica sp^3 .

O bórax possui o ânion tetraborato, no qual duas unidades tetraédricas $\text{BO}_3(\text{OH})$ estão ligadas a duas unidades trigonais $\text{BO}_2(\text{OH})$ através de ligações de O:



Este ânion, quando em solução aquosa, sofre rápida despolimerização, originando apenas espécies mononucleares:



Esta despolimerização ocorre via hidrólise do ânion tetraborato, originando o ácido bórico $\text{B}(\text{OH})_3$ e um meio alcalino suave, com pH entre 8,4 e 9, dependendo da quantidade de bórax dissolvido. O ácido bórico é um ácido muito fraco, monobásico, que atua não como doador de prótons, mas como um ácido de Lewis:



Assim, a mistura bórax - ácido bórico funciona como um tampão, mantendo o pH da solução estável frente a uma pequena variação de concentração de H^+ ou OH^- .

Muitos pesquisadores, ao investigar o comportamento eletroquímico de metais ou ligas, principalmente ferro, aço, níquel e cobre, o fazem em soluções do tampão Bórax - ácido bórico, sem, contudo, questionar o papel do íon borato em seus resultados. A solução, nesses casos, funciona ou como eletrólito suporte, ou como teste em branco frente a outras soluções contendo íons como cloreto ou sulfato. A opção por trabalhar nessa solução tampão se dá principalmente porque neste eletrólito a redução catódica dos filmes de óxidos iniciais é fácil⁴⁶, a passivação anódica é altamente eficiente e não ocorre dissolução do ferro, mantendo assim uma rugosidade constante da superfície durante o experimento. Se ocorrer dissolução metálica, ela é negligenciável.

Outros autores, como será visto na próxima seção, o consideram um inibidor do processo de corrosão, principalmente para o ferro e o aço. Discussão também existe quanto à forma de atuação do ânion borato como inibidor. Rozenfeld⁴⁷ diz que sua efetividade é determinada pela sua propriedade tamponante, capaz de regular e manter o pH necessário para passivação. Como exemplo, mostra que o composto $\text{Na}_3\text{BO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em uma grande faixa de concentração não muda o potencial do aço comum, mas quando sua concentração ultrapassa 0,1 mol/L, o potencial se desloca para valores positivos, com proteção completa. É considerado um inibidor anódico por inibir a reação anódica na região de potencial ativa-passiva, e também se acredita no seu efeito sobre a cinética da reação catódica, participando do processo de despolarização. Na prática, é usado misturado a outros inibidores (benzotriazol, por exemplo), em uma ação sinérgica⁴⁷.

2.2.1 - Comportamento Eletroquímico do Ferro em Solução de Borato

Primeiramente serão citados autores que, ao trabalharem com Fe em solução tampão de bórax - ácido bórico de pH 8,4, não discutem o papel do ânion borato nos resultados encontrados.

Como já foi visto no início desta revisão, os resultados de voltametria cíclica para o Fe em soluções de ânions como borato apresentam dois picos anódicos (picos II e III) e um pico catódico (pico IV), como no trabalho de Jovancicevic e

colaboradores²⁶, já citado. Kozlowski e Flis²⁷, em experimento semelhante, também encontram dois picos anódicos. Os resultados elipsométricos indicam que para potenciais até -200 mV (SCE) (região do pico anódico II), o filme é composto de uma camada externa de produtos de corrosão depositados a partir da solução, incluindo boratos, e uma interna de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Em potenciais mais altos, na região do pico anódico III, o filme é composto de Fe_2O_3 . Os autores trabalham com duas concentrações diferentes de borato e concluem que na solução mais concentrada, as constantes óticas são menores, caracterizando um filme menos denso, mais hidratado ou talvez com boratos de ferro incorporados, o que levaria a um caráter menos protetor.

Acosta e outros⁴⁸ também atribuem o pico anódico II à formação de um filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, e o pico anódico III à formação de FeOOH , que se transforma em um filme passivo complexo próximo a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ hidratado, se reduzindo a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ no pico catódico IV. Nos experimentos em que foi adicionado sulfato, ocorreram pites em uma faixa estreita de potencial, entre o potencial de passivação e o de formação de oxigênio, porque, segundo os autores, existe um processo de inibição.

Além desses picos, Vela e colaboradores⁴⁹, em velocidades de varredura muito baixas, observam o pico anódico I como uma leve ondulação próxima ao pico anódico II, e o pico catódico V, na região de potencial da reação de formação de H_2 . Os autores estabelecem os pares redox I - II/IV e III/IV e concordam com a estrutura de filme proposta por Seo e Sato⁵⁰: uma camada interna gerada pela oxidação direta do Fe metálico, representada pelo primeiro par redox, e uma camada depositada externa, representada pelo segundo par redox. No pico I se forma $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que continua a crescer no pico II, com variação gradual de estrutura, por perda de água e de prótons, se aproximando de Fe_3O_4 em potenciais mais altos. A camada externa tem estrutura que depende da composição da solução, mas se aproxima de oxihidróxidos de Fe, hidratada e porosa.

Em experimentos potenciostáticos com elipsometria in situ, Smialowska e colaboradores⁵¹⁻⁵⁴ apresentam que o filme cresce em quatro estágios, caracterizados por diferentes taxas de crescimento e constantes óticas. Na redução desses filmes, foi encontrado que os formados em soluções mais diluídas de borato

consumiram mais carga para se reduzirem, sendo, portanto, mais densos, tal como observados por outros autores^{27,54}. Na região transpassiva de potencial, ocorreu corrosão por pites em um potencial tanto maior quanto menor a concentração de borato. Os autores apresentam então que o pite em Fe pode ocorrer na ausência de ânion agressivo, se existe condições que levam à ruptura do filme passivo e impedem a repassivação. Essas condições podem ser, por exemplo, alto campo elétrico, que determina a quebra localizada do filme, e a deposição de produtos de corrosão não protetores, como FeOHB_4O_7 , que se formaria mais rapidamente em potenciais mais baixos na solução concentrada de borato.

Rubim⁵⁵ e Dunnwald^{55,56}, realizando o mesmo experimento, mas com espectroscopia Raman *in situ* e microscopia eletrônica de varredura, estabelecem que o filme sobre o Fe em borato é formado por oxihidróxido de Fe(III), $\delta\text{-FeOOH}$, tendo camadas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre ele e a superfície metálica. O sinal Raman para Fe_3O_4 só apareceu no caso especial de envelhecimento do filme.

Dos trabalhos cujos autores mostram preocupação em apresentar o papel do ânion borato no comportamento eletroquímico de Fe, em pH 8,4, parece evidente que este ânion atua de três modos diferentes e complementares:

1) Como tampão controlador de pH:

Sendo um ânion proveniente de ácido fraco, sofre hidrólise, tentando regenerar o ácido que lhe deu origem:



Durante os primeiros passos de oxidação de ferro metálico, os íons Fe(II) produzidos sofrem hidrólise, originando um pH ácido localizado, que leva à dissolução do metal ou do filme formado:



Na presença de borato, esses H^+ produzidos são neutralizados pelas OH^- originadas de acordo com a reação (38). Desse modo, o pH local se mantém dentro do valor onde a passividade é favorecida^{57,58}. Além disso, o efeito tampão parece ter alguma interferência na reação catódica de formação de H_2 . De acordo com Hurlen e colaboradores⁵⁹, em soluções aquosas não tamponadas, a reação de formação de H_2 sobre o Fe é de primeira ordem em relação ao H^+ , em soluções ácidas, e é independente do pH para maiores valores de pH. Isso significa que, em meios ácidos, o íon H^+ é o principal reagente eletroativo e, em meios básicos, é a água. Mas, em soluções-tampão, o componente ácido parece ter uma participação eletroativa direta, que excede a da água, quando a concentração do tampão excede um limite que foi determinado ser 10^{-2} mol/L⁵⁹. Com isso, a taxa da reação de formação de H_2 aumenta. Talvez devido a essa despolarização da reação de H_2 não seja possível visualizar o pico catódico V nos experimentos de voltametria cíclica.

2) Como inibidor de adsorção nos estágios iniciais da oxidação:

Alguns autores acreditam que nos passos iniciais da anodização, a partir de uma superfície livre de óxidos previamente formados ao ar, o ânion borato se adsorve sobre o Fe e de algum modo facilita a formação de filmes passivos.

MacDougall e Bardwell^{57,58} reduziram galvanostaticamente filmes formados em diversos potenciais de oxidação em solução de borato de sódio, de acordo com duas situações diferentes: primeiramente, para um conjunto de eletrodos de ferro com diferentes graus de redução catódica prévia do filme formado ao ar, e depois, para outro conjunto de eletrodos em soluções de diferentes concentrações de borato. Os resultados coincidiram, mostrando que quanto maior a concentração de borato ou menor o tempo de redução do filme inicial, menor a carga anódica necessária para a passivação, ou menor o tempo em que esta ocorre. Isso leva os autores a sugerir que o ânion borato, além de sua capacidade tamponante, é inibidor tipo adsorção por estimular a nucleação de um filme de óxido cuja presença pode ser um precursor para a passivação. Esse estímulo seria através do aumento da taxa de troca de lugar metal/íons oxigênio na superfície, o que equivale a deixar uma cobertura parcial do filme prévio sobre a mesma antes do tratamento de passivação anódica.

Fischer e colaboradores⁶⁰ também defendem a idéia que o ânion borato interage com o Fe desde os passos iniciais da oxidação anódica. De acordo com esses autores, ocorrem duas séries de reações paralelas:



Esta série é proposta por Bockris para soluções ácidas e hoje se sabe que o comportamento em soluções alcalinas é diferente, como visto na primeira parte desta revisão. Na presença de outro ânion também ocorre:



Alguns ânions, como halogenetos, favorecem a solvatação (reação 46), acelerando a dissolução do metal. Outros, como borato, por não favorecê-la, impedem a dissolução do metal. Talvez esses ânions aumentem a energia de ativação da reação de transferência de carga ou colaborem para a desaceleração de uma das reações de transferência de carga. De acordo com os autores⁶⁰:



A formação desses complexos sobre a superfície metálica também acelera a reação de redução de O₂, o que estimula a de oxidação do Fe(II):



e esta reação de oxidação faz com que a densidade de corrente anódica crítica para passivação se reduza. Assim, a camada passiva seria um borohidroxocomplexo de Fe(III) do tipo Fe₂[[B(OH)₄]₃(OH)₃}, que pode sofrer desidratação, levando à

formação de FeOOH e posteriormente à γ -Fe₂O₃, que é a parte essencial da camada passiva.

A idéia de que o ânion borato participa do processo de passivação do Fe também é defendida por Ogura⁶¹, que apresenta uma série de reações paralelas semelhante às anteriores citadas. Esse autor, após a anodização em tampão borato, analisa o ferro em solução, encontrando 0,3 μ mol/L para um potencial de oxidação de -200 mV(SCE), e resultados nulos para qualquer potencial maior do que este. Após a adsorção inicial do ânion borato sobre a superfície metálica livre de óxidos, inicia-se o crescimento do filme por transporte de oxigênio no sentido solução/interface metálica, como determinado por Goetz e colaboradores⁶², utilizando a técnica ¹⁸O/SIMS, e o ânion borato em algum momento é desorvido, não participando da estrutura interna, ou camada barreira, do óxido passivo.

3) Como constituinte da camada depositada, formada em altos potenciais anódicos:

Entre os autores que propõem uma estrutura de camada dupla para o filme passivo sobre o Fe, a interna sendo constituída por uma camada barreira originada da oxidação direta do metal, e a externa sendo uma camada depositada, originada a partir da precipitação de componentes da solução, há aqueles que acreditam na presença do ânion borato na camada externa.

De acordo com Seo e Sato^{50,63}, que analisaram por espectroscopia Auger eletrodos anodizados em solução de borato, filmes formados em baixos potenciais anódicos (-500 mV, SCE) não possuem Boro, enquanto que aqueles formados em altos potenciais (500 mV, SCE) apresentam Boro em sua estrutura. Eles propõem, então, um filme de duas camadas com diferentes mecanismos de formação: a camada externa é formada após oxidação anódica dos íons ferrosos dissolvidos do Fe metálico durante o período inicial da passivação, de acordo com:



Esses hidroxoborocomplexos amorfos se depositariam sobre a camada interna. Para filmes formados abaixo de 0 mV(SCE), a camada interna possui alto teor de Fe(II), sugerindo ser um óxido do tipo Fe_3O_4 . Para filmes formados acima de 500 mV(SCE), a camada interna foi estimada ser um óxido férrico como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pois nenhum Fe(II) foi encontrado no filme, exceto numa região muito próxima à interface metal/filme.

A partir da presente revisão pode ser constatado que não existe um consenso a respeito das espécies que se formam sobre a superfície do ferro quando submetido à polarização externa, em um determinado meio. Essas dependem tanto do programa de potencial aplicado e da técnica de análise de superfície usada quanto da composição do eletrólito e da temperatura. Também o mecanismo pelo qual as diferentes espécies são formadas não está o suficientemente esclarecido, mas parece ser função principalmente do tipo de interação que ocorre entre o cátion metálico originado e os ânions da solução. A investigação contínua do comportamento eletroquímico do metal em um determinado meio, através da utilização de técnicas modernas, é necessária para um melhor entendimento do fenômeno da reatividade da superfície metálica.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Eletrodo de Trabalho

O eletrodo de trabalho consistiu de um disco de ferro puro Gallard-Schlesinger, 99,999 %, embutido em PTFE, com área exposta de $0,1886 \text{ cm}^2$ ($\varnothing=4,9 \text{ mm}$), soldado a uma haste de aço inox que se fixa a um rotor analítico. Este eletrodo, em cada ensaio, foi polido em lixa d'água de 400 a 1000 e pasta de alumina $0,1 \text{ }\mu\text{m}$. Após ser lavado com água corrente, enxaguado com água bidestilada e álcool, e secado, o eletrodo recebeu um tratamento catódico para redução dos filmes formados ao ar, aplicando-se um potencial de $-1,6 \text{ V (SCE)}$, por 10 minutos, na própria solução de trabalho.

Nos experimentos potenciodinâmicos envolvendo eletrodo rotatório de disco e anel (ERDA), foi utilizado um anel de platina de área igual a $0,0651 \text{ cm}^2$, correspondente a um diâmetro externo de $0,72 \text{ cm}$, e interno, de $0,66 \text{ cm}$. A largura da camada de teflon entre o eletrodo de disco e o de anel era de $0,08 \text{ cm}$. O fator de coleção do ERDA, de acordo com Albery⁸¹, corresponde a $0,26$. O eletrodo de anel, em cada ensaio, foi polido com alumina $0,1 \text{ }\mu\text{m}$, lavado com água corrente, enxaguado com água bidestilada e álcool, e secado. Só então era conectado ao eletrodo de disco e imerso na solução de trabalho.

3.2 - Soluções

Na primeira parte deste trabalho, em que foi feito o estudo do crescimento de filmes passivos sobre o ferro em solução de borato de sódio, foi utilizada uma solução de bórax (borato de sódio decahidratado) $0,1 \text{ mol/L}$, preparada a partir de produtos Merck em grau analítico, dissolvidos em água bidestilada e fervida, para eliminação do CO_2 . O pH da solução assim preparada era de $9,37$. Quando necessário, outros valores de pH foram obtidos por adição de solução de NaOH 1 mol/L . Para comparação de resultados também foram preparadas soluções de acetato de sódio $0,3 \text{ mol/L}$, nitrato de sódio $0,3 \text{ mol/L}$, perclorato de sódio $0,3 \text{ mol/L}$

e sulfato de sódio 0,1 mol/L. O pH dessas soluções foram ajustados a 9,4 mediante adição de NaOH 1 mol/L. Todas as soluções foram preparadas do mesmo modo já descrito anteriormente.

Na segunda parte, em que se investigou o íon borato como inibidor da corrosão do ferro em meios levemente alcalinos, foi utilizada uma solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L, ao qual foi adicionada diferentes quantidades de bórax, de modo a resultar soluções entre 0 e 3000 ppm de borato.

A Tabela 1 apresenta os valores de condutividade medidos nas soluções de trabalho:

TABELA 1 - Condutividade das soluções de trabalho

solução	concentração (mol/L)	condutividade(mS.cm⁻¹)
Bórax	0,1	10,8
NaClO ₄	0,1	9,7
NaClO ₄ + Bórax	0,1 + 1000 ppm	9,9
NaClO ₄ + Bórax	0,1 + 2000 ppm	10,1
NaClO ₄ + Bórax	0,1 + 3000 ppm	10,2

3.3 - Equipamentos

Os ensaios potencioestáticos e potenciodinâmicos foram realizados por meio de um Bipotenciostato Pine modelo AFRDE 5, que trabalha com varredura triangular de potencial. Para os ensaios galvanostáticos foi utilizado o Potenciostato Omnimetra Instrumentos, modelo PG 05. A rotação do eletrodo de trabalho foi feita por um rotor analítico Pine. Tanto nos experimentos potenciodinâmicos, como nos potencioestáticos e galvanostáticos, os resultados foram coletados em um registrador XY - BBC, modelo SE 780.

As medidas de impedância eletroquímica foram feitas com um Potenciostato da EG & G - PAR (Princeton Applied Research), modelo 273-A, acoplado a um analisador de resposta em frequência HF Schlumberger SI 1255, que foram integrados a um computador PC 286, utilizando o software EIS modelo 398. Os

dados experimentais obtidos pela técnica de impedância eletroquímica foram analisados com o auxílio do software "Equivalent Circuit", da EG & G - PAR, versão 3.95.

A célula analítica consistiu de um balão de vidro pyrex de 500 mL, com quatro bocas: entradas para o eletrodo de trabalho, eletrodo de referência, contra-eletrodo e uma cápsula de vidro sinterizado para desarejamento por borbulhamento de N₂ purificado.

Os potenciais foram medidos contra um eletrodo saturado de calomelano (SCE, 0,241 V em relação ao NHE) de dupla junção, inserido em um capilar de Luggin. Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina de área suficientemente grande. As medidas foram realizadas em meio desarejado por borbulhamento de N₂, durante a redução catódica do filme prévio formado ao ar, e por leito de N₂, durante as medidas propriamente ditas, na temperatura ambiente. Todos os potenciais são referidos, no texto, em relação ao eletrodo saturado de calomelano (SCE).

3.4 - Ensaio Potenciodinâmicos

Durante um processo eletroquímico, de acordo com Greef⁶⁴, para a maioria dos sistemas conhecidos, a taxa de transferência da carga é rápida, se comparada à do transporte de massa. Portanto, se no seu estudo é utilizada uma técnica estacionária, o sistema atingirá um equilíbrio nernstiano, onde o transporte de massa é o controlador do processo eletroquímico. Assim, a determinação de parâmetros cinéticos só é possível se esse equilíbrio for perturbado por um aumento da taxa de transporte de massa, tornando-a comparável à taxa de transferência de carga. Isso pode ser feito utilizando-se um eletrodo rotatório de disco, técnicas transientes ou um micro-eletrodo.

Por esse motivo, se optou, no desenvolvimento desta tese, pela utilização da técnica de voltametria cíclica com eletrodo rotatório de disco, a fim de se obter dados cinéticos que serão interpretados de acordo com modelos para crescimento do filme passivo sobre o ferro em solução de borato.

Na voltametria cíclica é feita uma varredura linear de potencial, de um valor E_1 até E_2 , numa velocidade v . Quando o potencial E_2 é alcançado, o sentido da varredura é invertido, geralmente na mesma taxa, até alcançar o potencial inicial E_1 . A resposta da corrente do sistema é registrada como função do potencial aplicado, e normalmente são observados picos de corrente que, pela verificação de como eles aparecem ou desaparecem quando os limites de potencial ou velocidade de varredura são variados, permitem determinar como os processos representados por eles estão relacionados. Do mesmo modo, a variação da densidade de corrente do pico com a velocidade de varredura pode tornar possível a identificação de mecanismos pelos quais os processos eletroquímicos ocorrem.

A bibliografia apresenta uma série de testes diagnósticos, que permitem classificar os sistemas eletródicos como reversíveis, irreversíveis ou quase reversíveis, como também o desenvolvimento matemático para expressões de densidade de corrente de pico, potencial de pico, e outros conceitos. Esse modelamento foi desenvolvido para reações eletroquímicas que ocorrem entre espécies em solução sobre uma superfície eletródica inerte, mas pode ser estendido para eletrodos ativos e processos de superfície. Para o caso específico do uso da voltametria cíclica no estudo da formação de camadas passivantes sobre um metal, se observa que, inicialmente, durante a varredura de potencial, a corrente aumenta quando o filme está crescendo, e então cai rapidamente, quando o metal passiva. Dependendo da reversibilidade eletroquímica do sistema, a camada passiva pode ser totalmente, parcialmente, ou pode não ser removida da superfície eletródica, quando a varredura é invertida. Assim, a interpretação de dados cinéticos a partir do voltamograma pode ajudar a elucidar o mecanismo de formação de filmes passivantes.

O uso do eletrodo rotatório de disco (ERD) tem vantagens práticas sobre outras técnicas, pois permite variar a taxa de transporte de massa até o eletrodo, ou a partir dele, de modo controlado, evitando, desse modo, o uso de técnicas que promovem variações rápidas de potencial, que levaria a uma medida de corrente com contribuição capacitiva. Através dessa técnica, a corrente registrada, de acordo com Greef⁶⁴, pode ser interpretada como uma corrente puramente faradaica.

O eletrodo rotatório de disco e anel (ERDA) permite conhecer não somente a importância do transporte de massa na solução sobre a taxa do processo eletroquímico, como também a identificação das espécies solúveis produzidas no disco que são captadas pelo anel, o potencial em que isto ocorre, e a concentração destas espécies.

Tanto na primeira parte deste trabalho, quando foi feito o estudo do crescimento do filme passivo sobre o ferro em solução de borato, como na segunda parte, que trata da investigação do caráter inibidor do íon borato em soluções de perclorato de sódio, vários parâmetros foram testados, como velocidade de varredura do potencial, velocidade de rotação do eletrodo, potencial de reversão anódico, e também pH e concentração das soluções utilizadas. Na apresentação e discussão dos resultados, cada procedimento é descrito detalhadamente.

3.5 - Ensaio Potenciostáticos e Galvanostáticos

Nos ensaios potenciostáticos, o potencial foi varrido de um valor inicial até o desejado para investigação, e mantido constante, registrando-se a variação da densidade de corrente com o tempo. A vantagem da utilização desta técnica está no fato de, ao se aplicar um potencial constante e se conhecer o desenvolvimento da corrente nesse período, poder se avaliar o comportamento ativo-passivo do eletrodo de trabalho em diferentes sobrepotenciais.

Nos ensaios galvanostáticos, após a sistemática adotada para polimento do eletrodo de trabalho, foi aplicada uma densidade de corrente catódica de -10 mA.cm^{-2} , para reduzir o filme prévio formado ao ar. Após, foi aplicada uma corrente anódica de $26,5 \mu\text{A.cm}^{-2}$ para formação do filme, registrando-se a variação do potencial com o tempo. Quando o potencial atingiu um determinado valor, o sentido da corrente foi invertido, reduzindo-se o filme até então formado. Quando uma determinada espécie é formada sobre a superfície de um eletrodo, ela o faz em um potencial constante, que lhe é característico. Então, a presença de patamares de potencial em uma curva $E \times t$ pode ajudar na elucidação das espécies formadas e transformadas, tanto durante a anodização, como na redução de filmes passivos galvanostaticamente formados.

Tanto a técnica potenciostática como a galvanostática foram utilizadas na primeira parte deste trabalho, realizada em solução de bórax 0,1 mol/L, e na segunda parte, em solução de NaClO_4 0,1 mol/L acrescida de quantidades variáveis de borato. Todos os testes foram realizados em meio desarejado e com rotação de 1000 rpm do eletrodo de trabalho. Estes são descritos com maior detalhe durante a apresentação de resultados e discussão.

3.6 - Ensaio por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Pelo método da impedância eletroquímica, uma onda senoidal de potencial, definida como $E = \Delta E \sin \omega t$, é imposta à polarização de um sistema num ponto (E, I), onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência e E a amplitude da onda de potencial aplicada. A corrente resposta do sistema sob polarização também terá a forma de onda senoidal, dada por $i = \Delta i \sin(\omega t + \phi)$, sendo ϕ o ângulo de diferença de fase entre a onda senoidal de potencial e a onda senoidal de corrente.

As formas mais conhecidas de se representar a impedância de um sistema eletroquímico são através dos gráficos de Nyquist (impedância imaginária Z'' x impedância real Z'), ou de Bode ($\log \omega$ x $\log |Z|$, ou $\log \omega$ x ϕ). Nesse caso, $|Z|$ representa a impedância total, em módulo.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada, no presente trabalho, para investigar propriedades dos filmes passivos anodicamente formados tanto na solução contendo apenas bórax, como naquelas de NaClO_4 com teores variáveis de borato. Para isso, o eletrodo de trabalho foi previamente submetido a um potencial de -1,6 V por 10 minutos, para redução de filmes formados ao ar, com rotação de 1000 rpm, em meio desarejado por borbulhamento de N_2 , na própria solução em que foram realizadas as medidas de impedância, e na temperatura ambiente. O potencial foi, então, varrido a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, até 0 mV e mantido constante, nesse valor, por uma hora, para formar o filme e estabilizar a corrente. Após, foi cessada a rotação do eletrodo e o borbulhamento, mantendo-se apenas um leito de N_2 na superfície da solução. Procedeu-se, assim, as medidas de impedância eletroquímica, na faixa de frequência de 20 mHz a 100 kHz, e amplitude

de 20 mV. Nas medidas de impedância em diferentes potenciais, dentro da zona passiva, iniciou-se em 0 mV, fez-se incrementos de 100 mV a 1 V.s^{-1} , deixou-se a corrente estabilizar por 10 minutos, e novamente procedeu-se a medida.

3.7 - Medidas do Potencial de Corrosão

O conhecimento do potencial de corrosão de um metal ou liga metálica em um meio e durante um determinado tempo permite avaliar sua tendência à passivação, se o potencial tende a subir e se manter em valores correspondentes aos da zona passiva, ou à dissolução, se o filme formado não é estável naquele meio, na ausência de sobrepolarização.

Este potencial foi avaliado tanto para o sistema ferro-bórax, como para o ferro em perclorato, com diferentes quantidades de borato adicionado. Foi verificado o potencial de corrosão de cada sistema em meios arejado e desarejado, com e sem rotação do eletrodo de trabalho, e também na presença ou na ausência de redução catódica de filmes prévios formados ao ar. Todas as medidas foram feitas na temperatura ambiente, registrando-se a variação do E_{corr} com o tempo, por um período de até 5 horas.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Estudo do Crescimento de Filmes Passivos sobre o Fe em Borato de Sódio

4.1.1 - Condições Iniciais e Influência da Rotação

Antes de iniciar o estudo da passivação do ferro em solução 0,1 mol/L de bórax, através da técnica de voltametria cíclica com emprego do eletrodo rotatório de disco e anel, foi feita uma avaliação das condições iniciais de trabalho, a fim de se adotar uma sistemática única de preparação do corpo de prova.

Primeiramente, traçou-se curvas voltamétricas, na faixa de potencial entre -1300 e +800 mV, sob diferentes condições iniciais. Cada experimento foi repetido pelo menos duas vezes. Entre os dois, o corpo de prova foi retirado da solução e polido até alumina 0,1 μm . Foi testada a reprodutibilidade do voltamograma nas seguintes condições: sem redução catódica prévia do filme formado ao ar, redução catódica em -1600 mV por 1, 5, 10 e 15 minutos. Observou-se que as condições mais reprodutivas ocorrem a partir de 10 minutos de redução catódica prévia.. O voltamograma assim obtido apresenta três "ombros" anódicos, denominados picos I, II e III e uma região catódica sem picos. A região do gráfico onde houve o menor grau de reprodutibilidade foi na parte descendente do terceiro pico anódico, antes da passivação, e a melhor reprodutibilidade ocorreu na parte ascendente do primeiro pico anódico e na região catódica, em que as curvas repetidas coincidiram exatamente.

O passo seguinte foi verificar se, entre duas medidas voltamétricas, era necessário polir mecanicamente o corpo de prova, ou a redução era suficiente para reproduzir as condições iniciais. Observou-se que a reprodutibilidade, sem polimento mecânico intercalado, melhora com o aumento do tempo de redução do filme prévio, e que é satisfatória, isto é, as curvas praticamente coincidem, na parte ascendente do primeiro pico anódico, zona passiva e região catódica. Mas a parte

descendente do pico anódico II e todo o pico anódico III ficam muito menores quando não é feito o polimento mecânico intercalado. Isso sugere que o filme anodicamente formado não se reduz totalmente durante a redução prévia, fazendo com que, na ciclagem seguinte, o filme pré-existente atue como barreira para os processos anódicos. Portanto, o polimento mecânico do eletrodo de trabalho entre duas corridas voltamétricas torna-se necessário para remover camadas passivantes e tornar o sistema mais reprodutivo.

Foi feita a verificação da existência de queda ôhmica na solução, por obtenção de duas curvas voltamétricas, com polimento mecânico e redução prévia por 10 minutos em -1600 mV, e com diferentes distâncias entre o capilar de Luggin e a superfície do eletrodo de trabalho. Novamente, as duas curvas coincidiram na parte ascendente do pico anódico I, zona passiva e região catódica, havendo uma pequena falta de sobreposição no pico anódico III, parte descendente, que deve estar associada a fatores de reprodutibilidade, e não de queda ôhmica, já que os potenciais de pico não sofreram alterações com o afastamento do Luggin.

Então foi adotada a sistemática de, entre dois experimentos voltamétricos, fazer polimento mecânico e redução catódica prévia por 10 minutos em -1600 mV. Esse potencial produziu uma corrente catódica de aproximadamente -13 mA.cm⁻². Traçou-se, então uma curva entre os limites de potencial de -1200 mV e $+1200$ mV, com uma velocidade de varredura do potencial de 20 mV.s⁻¹, que é mostrada na Fig. 3. O primeiro ciclo apresenta uma alta corrente catódica e uma alta corrente anódica nos extremos de potencial negativo (-1100 mV) e positivo (900 mV), correspondentes às reações de liberação de H₂ e O₂, respectivamente. Entre esses dois limites pode-se ver 3 picos anódicos (picos I, II e III). Após o pico anódico III, se observa a zona passiva, onde a corrente continua a cair suavemente até a reação de formação de O₂. Quando se inverte o sentido da corrida, não é observado nenhum pico catódico, mas uma região de corrente catódica, a partir de -600 mV, que tende a crescer e se somar à reação de formação de H₂. No segundo ciclo, também representado na Fig. 3, os picos anódicos são menores e mais definidos. No decorrer do presente trabalho, será utilizado sempre o primeiro ciclo voltamétrico.

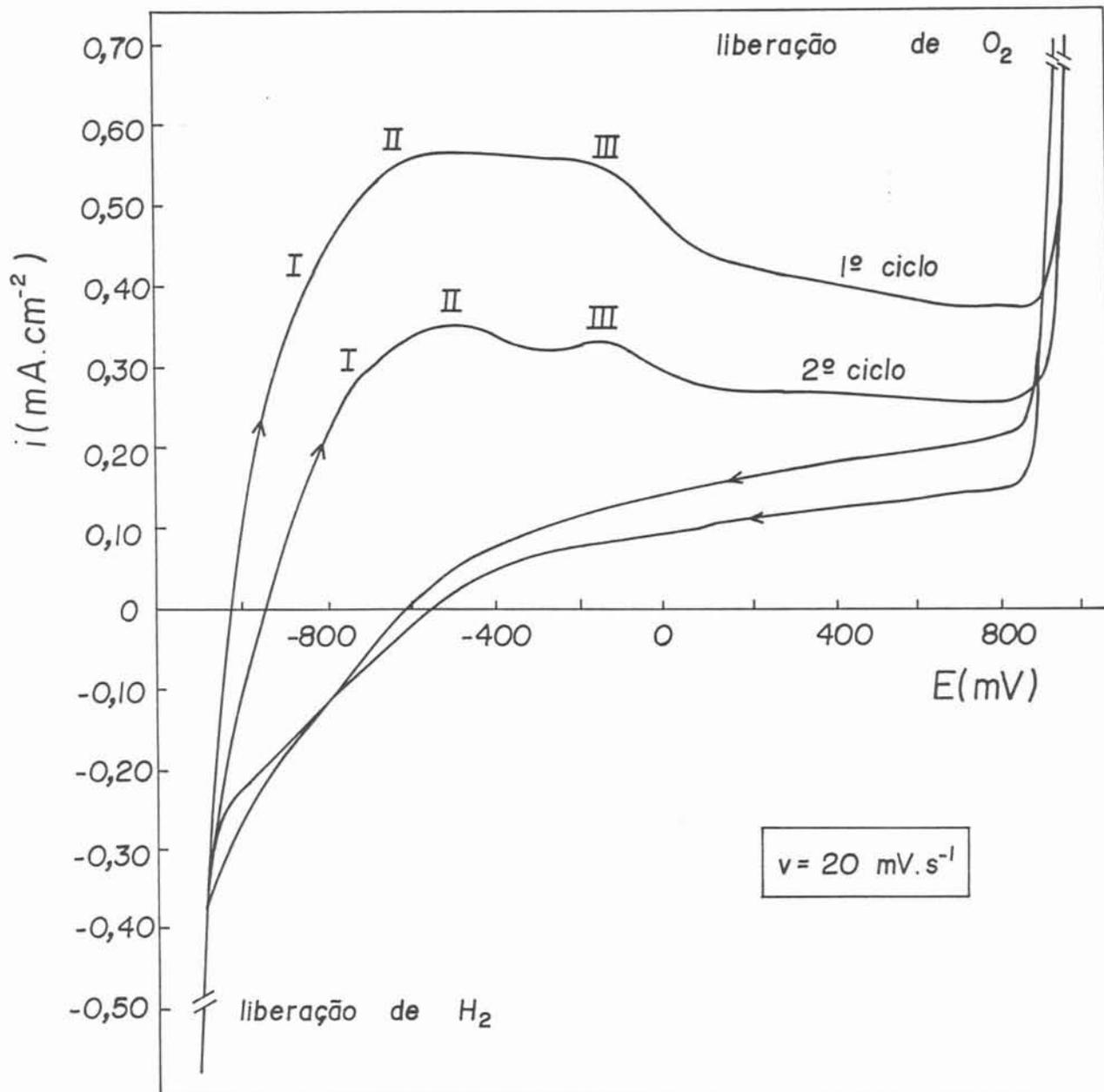


Fig. 3 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Uma vez estabelecidas as condições iniciais, foi verificada a influência da rotação do eletrodo sobre a forma da curva voltamétrica apresentada na Fig. 3. Para isso a faixa de potencial a ser investigada foi reduzida para de -1300 mV a 800 mV, pois nessa faixa estão contidos os processos anódicos e catódicos que se pretende estudar. Foram testadas 10 velocidades de rotação do eletrodo, entre 0 e 4000 rpm, em duas diferentes velocidades de varredura do potencial. Verificou-se que tanto para experimentos realizados a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, como para aqueles realizados a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o efeito da rotação foi o mesmo. Primeiramente, para o eletrodo parado, a distinção entre os picos anódicos I e II é mais difícil, pois ambos ficam mais arredondados e mais sobrepostos. A rotação parece defini-los melhor.

Não é observada uma influência clara da rotação sobre as densidades de corrente e potenciais dos picos anódicos e sobre a região catódica (Fig. 4). Em vista desses resultados, pode-se assumir que a rotação não interfere, ou pelo menos, não é um fator importante nos experimentos de voltametria cíclica para o ferro em solução de bórax. Isto é, ou as reações que ocorrem com o metal nesse meio são topoquímicas, ou seja, ocorrem no estado sólido, não havendo passagem de material do substrato para a solução e vice-versa, ou, se isso ocorre, a difusão não é o passo determinante da taxa dos processos anódicos e catódicos sobre o ferro. Mas, de qualquer modo, se adotou fazer todos os experimentos a 1000 rpm, para produzir uma melhor definição dos picos II e III, e também para ajudar a expelir as bolhas de H_2 produzidas durante a redução prévia do filme formado ao ar, que podem reduzir a área eletródica.

4.1.2 - Reconhecimento dos Pares Redox

Para o estabelecimento da reciprocidade entre os picos anódicos I, II e III e a região catódica (Fig. 3), foram realizados experimentos em 5 diferentes velocidades de varredura do potencial (10, 20, 50, 100 e $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), com variação do potencial de reversão anódico ($E_{\lambda a}$), entre valores próximos ou maiores que os potenciais de pico, e em potenciais da zona passiva. A Fig. 5 apresenta os resultados obtidos para uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, e mostra que, até para o menor potencial de reversão testado (-950 mV), há histerese, devido à presença ou de filme ou de produtos adsorvidos sobre a superfície metálica, o que faz a corrente

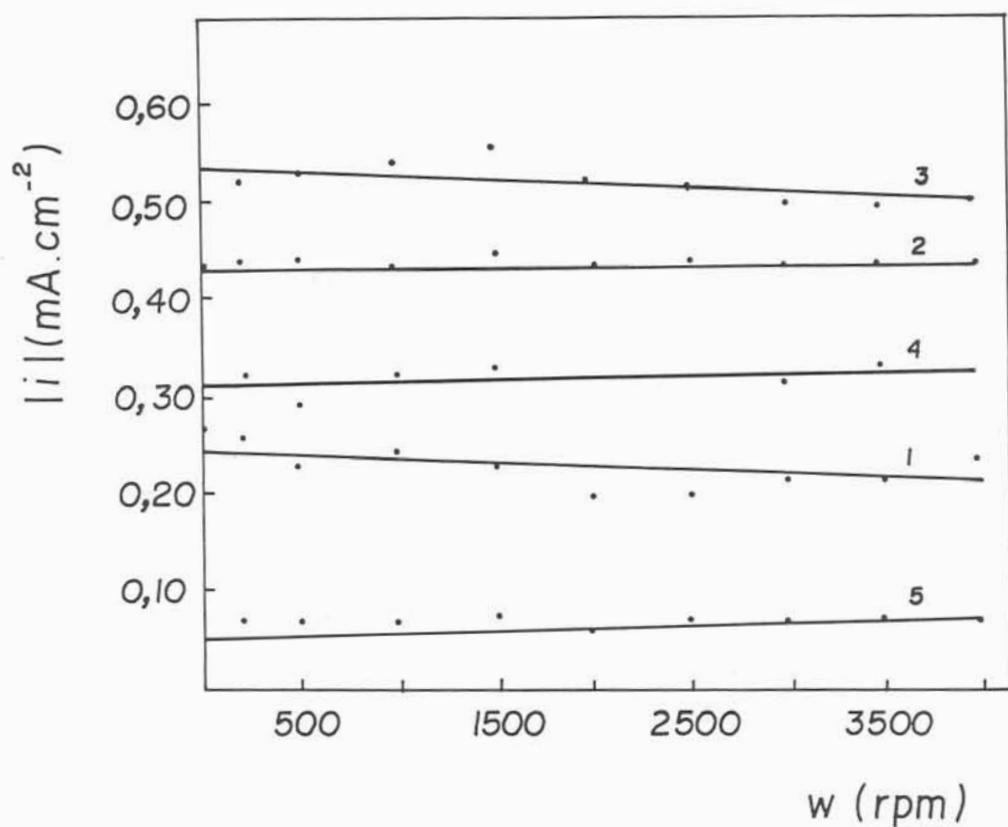


Fig. 4 - Variação da densidade de corrente em diferentes pontos das varreduras anódica e catódica com a rotação para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$:

1 - $i_{\text{anódica}}$ em - 900 mV

2 - i_{PII}

3 - i_{PIII}

4 - $i_{\text{anódica}}$ em 600 mV

5 - $i_{\text{catódica}}$ em -800 mV

na volta ser menor do que na varredura direta. A carga total anódica é maior que a carga total catódica ($q_a / q_c \gg 1$), evidenciando que os produtos formados na varredura direta não são reduzidos totalmente na varredura inversa, ou essa redução ocorre em potenciais mais negativos que o da reação de H_2 , havendo somatório das correntes. Para o voltamograma obtido a 100 mV.s^{-1} , a razão q_a / q_c é de 19,5.

Analisando os voltamogramas obtidos (Fig. 5), é possível ver que, apesar de não haver pico catódico, a região de correntes catódicas possui contribuições dos três picos anódicos e da zona passiva, isto é, quanto maior $E_{\lambda a}$, maior a carga catódica. Para velocidades de varredura iguais ou maiores de 50 mV.s^{-1} e $E_{P_{II}} < E_{\lambda a} \leq E_{P_{III}}$, um pico catódico pode ser observado. Para $E_{\lambda a} > E_{P_{III}}$, esse pico desaparece devido à sobreposição da corrente de formação de H_2 . Então, provavelmente este pico não aparece para $E_{\lambda a} < E_{P_{II}}$ porque ele deve estar associado à redução de produtos formados no $E_{P_{II}}$ e $E_{P_{III}}$. A redução dos produtos formados no pico I deve ocorrer em potenciais mais negativos, cuja corrente pode estar encoberta pela de H_2 . Quando $E_{\lambda a}$ aumenta, o pico catódico desaparece, isto é, a reversibilidade do sistema diminui com o aumento de $E_{\lambda a}$, provavelmente porque os produtos formados no potencial do pico III sofrem alguma transformação ao longo da zona passiva, como desidratação, tornando sua redução mais difícil. Também se observa que para $E_{\lambda a}$ localizados dentro da zona passiva, na varredura inversa há polarização da reação de formação de H_2 , mostrando novamente que o filme, ao longo da zona passiva, se transforma numa espécie menos condutora, dificultando a transferência de carga, tanto para sua redução como para redução de H^+ . O fato de o pico catódico não ser observado para velocidades de varredura menores que 50 mV.s^{-1} , mesmo para potenciais de inversão anódica menores que os correspondentes aos da zona passiva, pode ser porque, para v mais lentas, o corpo de prova permanece mais tempo em um dado potencial, espessando e provavelmente desidratando o filme, e desse modo aumentando a irreversibilidade dos processos redox.

Então, pode ser concluído que, para velocidades de varredura do potencial iguais ou maiores que 50 mV.s^{-1} e $E_{P_{II}} < E_{\lambda a} \leq E_{P_{III}}$, existe um pico catódico associado aos picos anódicos II e III. Para velocidades de varredura maiores que 50 mV.s^{-1}

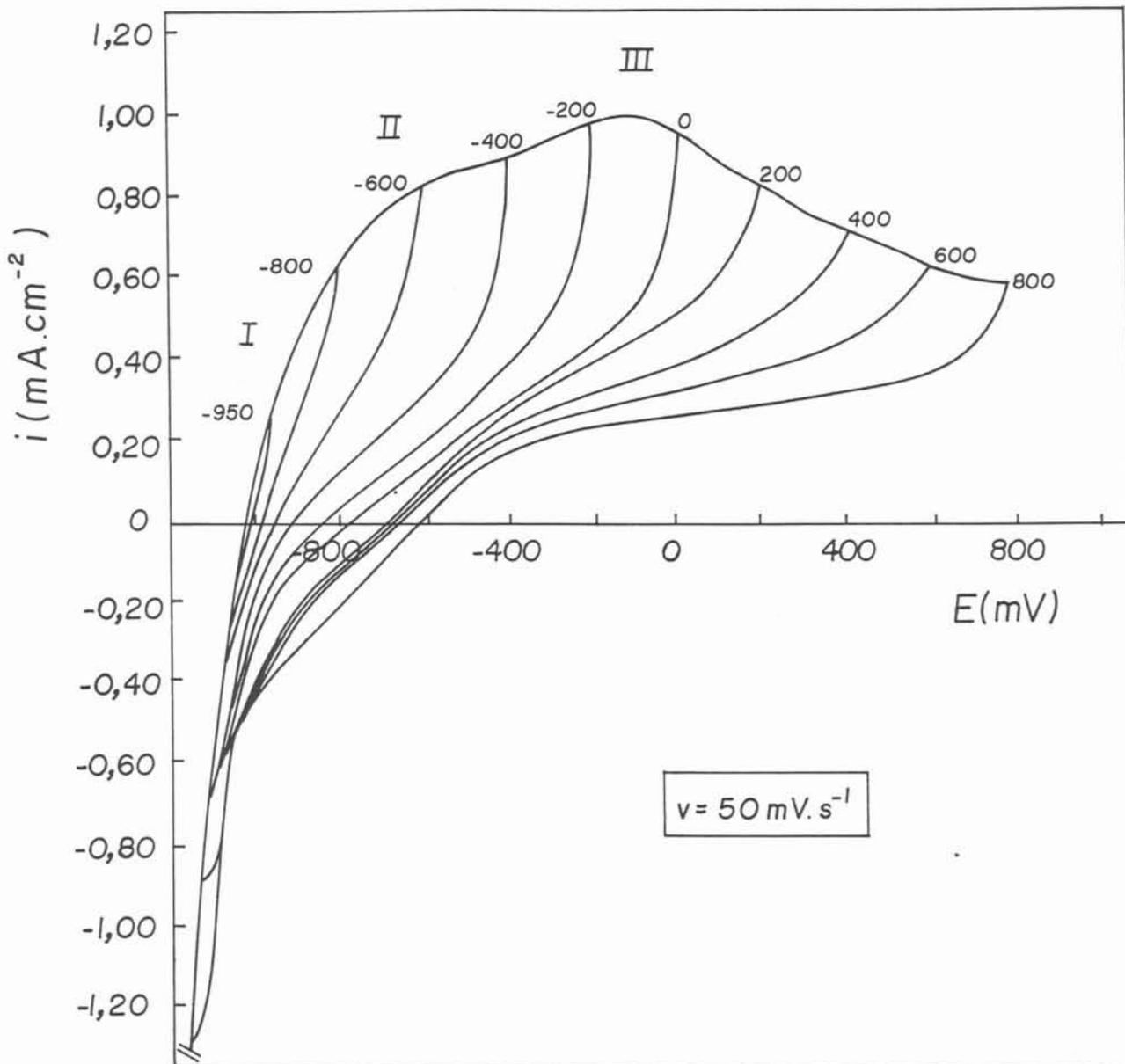


Fig. 5 - Voltamograma cíclico do Fe em solução $0,1 \text{ mol/L}$ de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Variação do potencial de reversão anódico

e/ou $E_{\lambda a} \geq E_{P_{III}}$, não é possível estabelecer os pares redox associados aos processos de oxidação que ocorrem nos picos anódicos I, II e III, devido ao aumento da irreversibilidade dessas reações, que provoca o deslocamento dos processos de redução para regiões mais negativas de potencial, sendo encobertos pela reação de liberação de H_2 .

4.1.3 - Efeito do Envelhecimento do Filme

Estabelecidas as condições iniciais de trabalho e reconhecido o perfil do primeiro ciclo voltamétrico das curvas E/I para o ferro em borato 0,1 mol/L, e as respectivas contribuições dos picos anódicos na região catódica de densidades de corrente, foi feita uma ciclagem, sem interrupção nos potenciais de reversão catódico ($E_{\lambda c} = -1300$ mV) e anódico ($E_{\lambda a} = 800$ mV), para se verificar as mudanças no perfil voltamétrico com o envelhecimento do filme. Esse experimento foi realizado para três velocidades de varredura do potencial (20, 50 e 100 $mV.s^{-1}$), registrando-se 20 ciclos. A Fig. 6 mostra os primeiros cinco ciclos e o 20º ciclo, em uma velocidade de 100 $mV.s^{-1}$. Com a ciclagem contínua do potencial as correntes anódicas diminuem, tanto para os picos I, II e III quanto para a zona passiva, e as correntes catódicas aumentam, de modo que a razão entre a carga anódica e a carga catódica diminui. No vigésimo ciclo, esta razão decresce de 19,5 para 9,4. Também pode ser visto um perfil estável no 20º ciclo, os três picos anódicos ficam melhor definidos, e a região catódica, com o aumento da velocidade de varredura do potencial, passa a apresentar um “ombro” de densidade de corrente. Então, a medida que o potencial cicla, os produtos formados durante a varredura direta não são totalmente reduzidos na inversa, de modo que um filme residual sempre permanece sobre a superfície do corpo de prova, atuando como barreira para os processos eletródicos no ciclo seguinte. Os potenciais dos picos anódicos I, II e III também se deslocam para valores mais positivos, mostrando que este filme remanescente deve ser menos condutor, provavelmente por ser mais desidratado devido ao efeito de envelhecimento, provocando polarização dos processos anódicos, já que a condutividade iônica está associada à quantidade de defeitos, que tende a diminuir com o aumento da cristalinidade do filme.

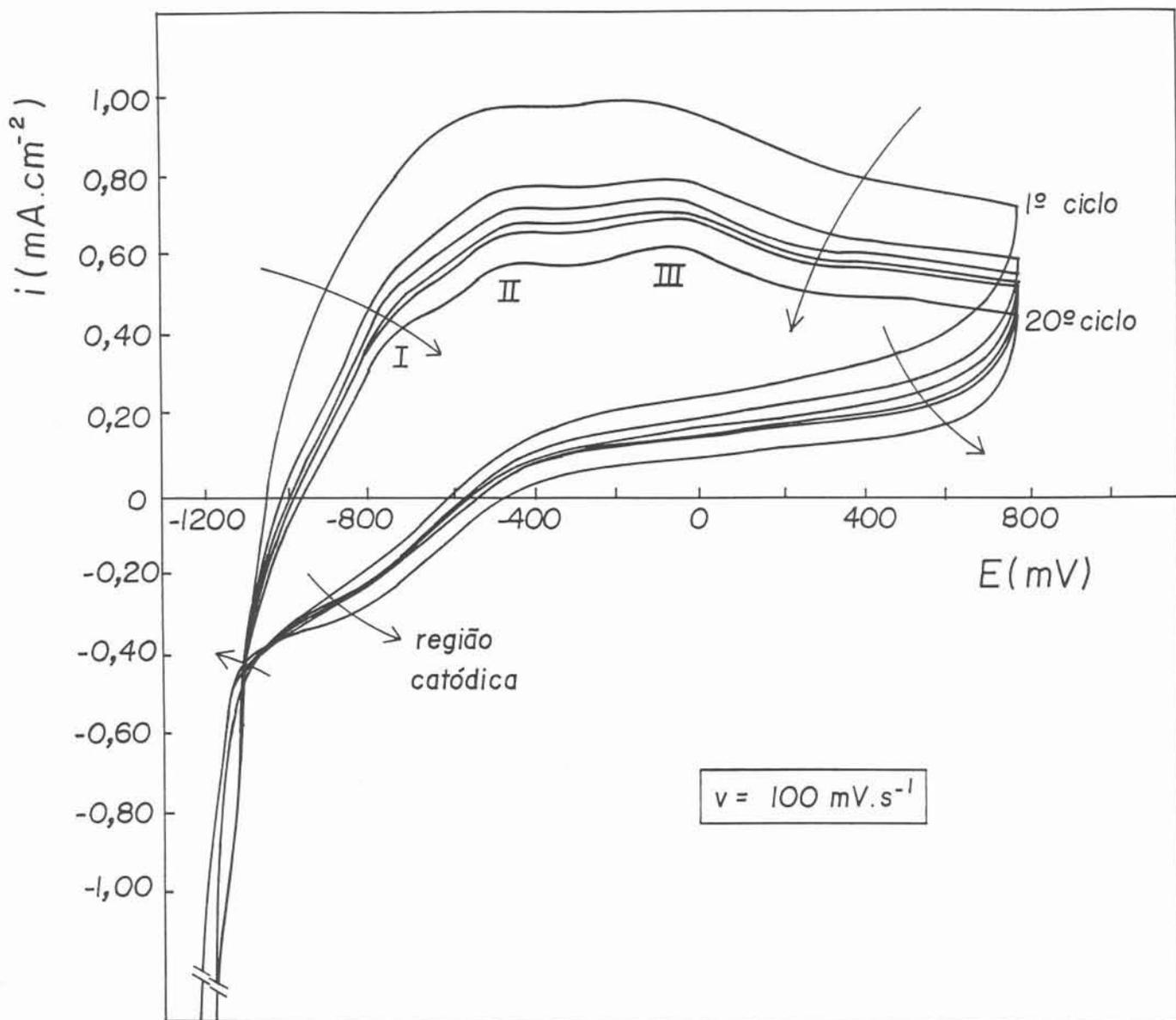


Fig. 6 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Efeito da ciclagem do potencial

Na região catódica, altas velocidades de varredura do potencial ($\geq 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) tornam possível a visualização de um “ombro”, enquanto que em baixas velocidades ($\leq 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), a região cresce como um todo. Então, como o corpo de prova permanece mais tempo em um dado potencial em velocidades mais lentas, o filme fica mais espesso, aumentando a quantidade de material a sofrer redução e, conseqüentemente, a carga da região catódica. Já em altas velocidades de varredura, o filme permanece menos tempo em um dado potencial, retardando seu envelhecimento, que ocorrerá em potenciais mais altos. Esse filme com menor grau de envelhecimento parece se reduzir mais facilmente, isto é, em potenciais menos negativos, originando o “ombro” catódico. Também é observado com a ciclagem uma polarização da reação de liberação de H_2 , mas menos pronunciada do que a já vista pela influência de $E_{\lambda a}$. Esse fato pode ser um indicativo da diminuição da condutividade eletrônica do filme, a medida que ele envelhece.

Então, concluindo, a ciclagem contínua do potencial provoca um espessamento do filme, por não haver redução completa durante a varredura inversa. O filme assim originado parece ser mais protetor que aquele obtido no primeiro ciclo, atuando como barreira aos processos anódicos, pois as correntes diminuem e os potenciais aumentam nos picos anódicos. Esse filme também torna o sistema mais condutor no sentido catódico, já que há um aumento da carga catódica e os potenciais de redução se tornam menos negativos.

Outro tipo de experimento realizado para se verificar o efeito do envelhecimento do filme sobre o perfil E/I foi varrer o potencial até um dado valor, mantê-lo constante até a corrente cair a valores estacionários, e então continuar a varredura. A Fig. 7 apresenta os resultados obtidos nas curvas voltamétricas, antes e após cada potencial ser mantido constante, para uma velocidade de varredura do potencial de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Esse experimento foi feito em velocidades de varredura do potencial de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, os resultados qualitativos sendo semelhantes.

A análise dos resultados mostra que, quando o potencial é mantido constante e próximo ao E_{PI} e E_{PII} (-800 e -600 mV), a continuação da varredura produz correntes anódicas menores do que em uma curva padrão, em que não houve aplicação de potencial constante. Quando o potencial é mantido em um valor

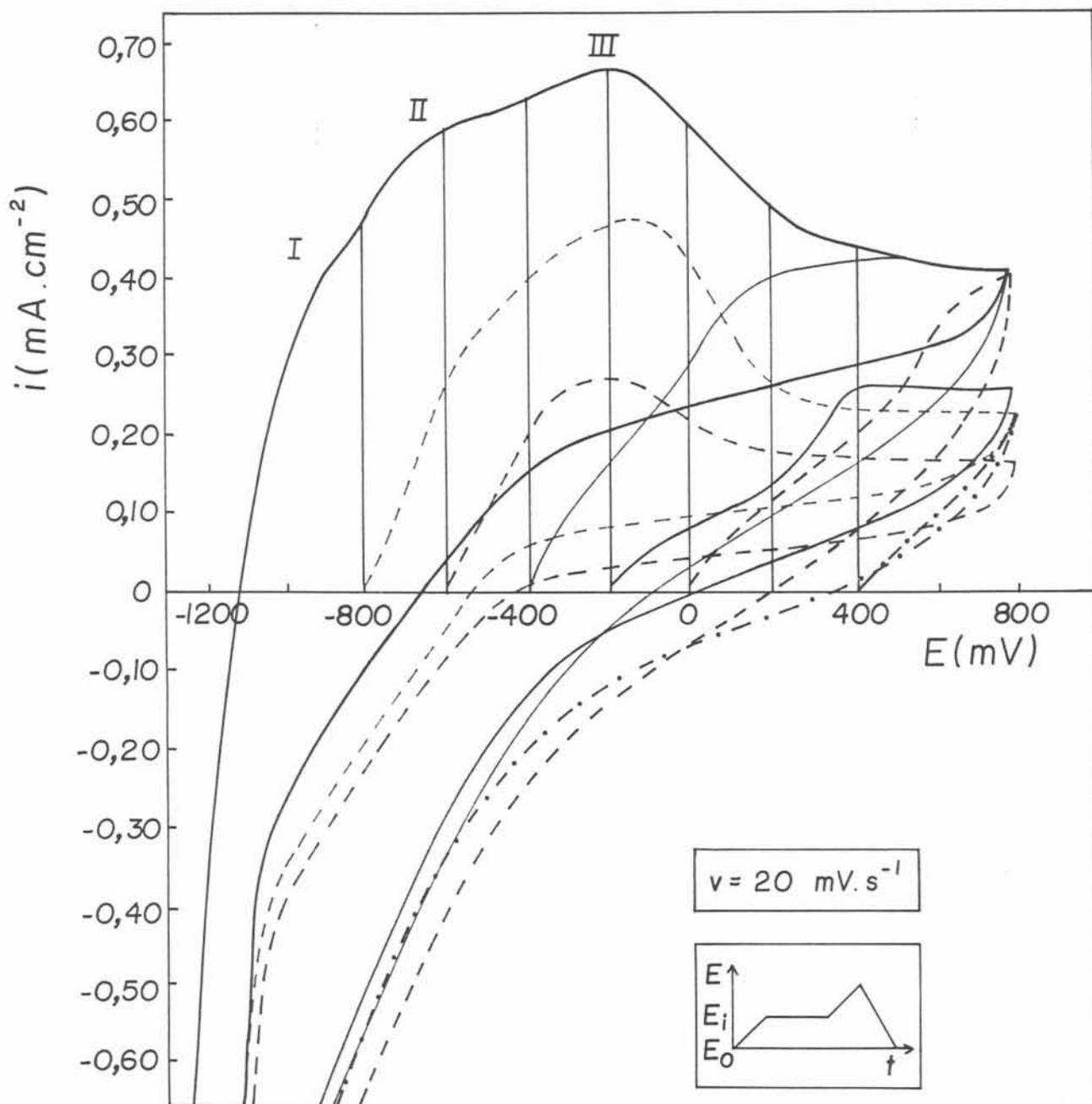


Fig. 7 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Aplicação de potencial constante seguida de ciclo voltamétrico

correspondente à parte ascendente do pico III, ao se prosseguir a varredura, este pico apresenta menor corrente, mas a corrente na zona passiva aumenta em relação às anteriores. Para potenciais aplicados iguais ou maiores que o do pico III, as correntes referentes à zona passiva são maiores em relação às curvas anteriores, e próximas à curva padrão. Em todos os casos, a região catódica aumentou de área, ou seja, de carga, e houve despolarização da reação de H_2 com o aumento do potencial constante aplicado, com exceção ao potencial mais anódico (200 mV) quando a reação de H_2 novamente se deslocou para valores um pouco mais negativos de potencial. Também é observado que, quanto mais alto o potencial constante aplicado, maior o potencial em que a curva corta o eixo de potenciais, isto é, em que correntes negativas devido a processos de redução começam a ocorrer.

Se, ao manter o potencial constante em um valor próximo ao E_{PI} e depois, ao continuar a varredura, as correntes correspondentes aos picos anódicos e zona passiva diminuem, e a área catódica aumenta, então este pico deve estar associado aos primeiros passos de oxidação de ferro, e não à oxidação e dessorção de H formado durante a redução catódica prévia de filmes formados ao ar, como sugerem alguns autores^{1,2}, pois senão a varredura posterior deveria reproduzir a curva padrão, pois esta reação não deveria interferir no perfil E/I.

No pico anódico II, a oxidação iniciada em I continua a ocorrer. Então, após manter o potencial em valores próximos ao E_{PI} e E_{PII} , como houve produção de menores correntes anódicas nos processos posteriores e maior carga catódica durante a redução, provavelmente o filme aí formado tem caráter mais resistivo às transferências de carga na interface metal/filme e/ou ao fluxo de íons através dele. A favor desse argumento também há o fato de que as correntes caem a zero em menos tempo do que quando se aplica potenciais mais altos.

Quando o potencial é mantido constante em valores próximos ao E_{PIII} e na zona passiva, a varredura subsequente produz maiores correntes em relação às anteriores, tanto na zona passiva, como na região catódica. Isso significa que quantidade maior de material foi produzido e está sendo reduzido, e este filme assim formado é menos resistente às transferências de carga na interface metal/filme e/ou ao fluxo de íons através dele, do que aquele formado em

potenciais mais negativos. Também foi verificado que durante a aplicação de potencial constante, a corrente, após quatro horas, não caiu a zero, se mantendo em valores muito pequenos e sempre diminuindo com o tempo, mostrando portanto, espessamento do filme, se for considerado que ele não se dissolve na interface filme/solução, por ausência da influência da rotação e por aumento da carga catódica.

Com o objetivo de dar mais embasamento ao que foi exposto, foi feito o seguinte experimento: varreu-se o potencial, em duas diferentes velocidades, até os valores do E_{PI} , E_{PII} , E_{PIII} e um potencial da zona passiva. Cada potencial foi mantido constante por 30 minutos, registrando-se a densidade de corrente com o tempo, e então a varredura foi invertida. Entre cada potencial aplicado nesse intervalo de tempo, o corpo de prova foi polido, de acordo com a sistemática adotada, após concluir o primeiro ciclo voltamétrico. A Fig. 8 apresenta $i \times t$ para cada potencial mantido constante, ao longo de 30 minutos, quando então foi invertida a varredura, para o experimento realizado a 20 mV.s^{-1} .

A análise da Fig. 8 mostra que, após 20 minutos aplicando o potencial de -850 mV , correspondente ao primeiro pico anódico, a corrente cai a zero e passa a apresentar valores negativos. Isso significa que, como na superfície do corpo de prova estão acontecendo, simultaneamente, um processo anódico (oxidação de ferro) e um processo catódico (nesse caso, como a solução é levemente alcalina e o meio desarejado, deve ocorrer a redução do solvente), a medida que o tempo passa, o filme espessa, desativando o processo anódico, e o catódico passa a prevalecer. A carga passada até a corrente cair a zero é de $56,8 \text{ mC.cm}^{-2}$, avaliada pela área sob a curva correspondente, na Fig. 8. Essa carga é devido à formação de filme, como visto nos experimentos anteriores, e o sobrepotencial na interface metal/filme não é suficiente para manter a oxidação, já que o sobrepotencial total aplicado subdivide-se em três parcelas: interface metal/filme (m/f), através do filme e interface filme/solução (f/s). Como será visto posteriormente, o sobrepotencial na interface f/s pode ser considerado constante, e o sobrepotencial através do filme aumenta, a medida que ele espessa, às custas de uma diminuição do sobrepotencial na interface m/f, desativando, desse modo o processo de oxidação.

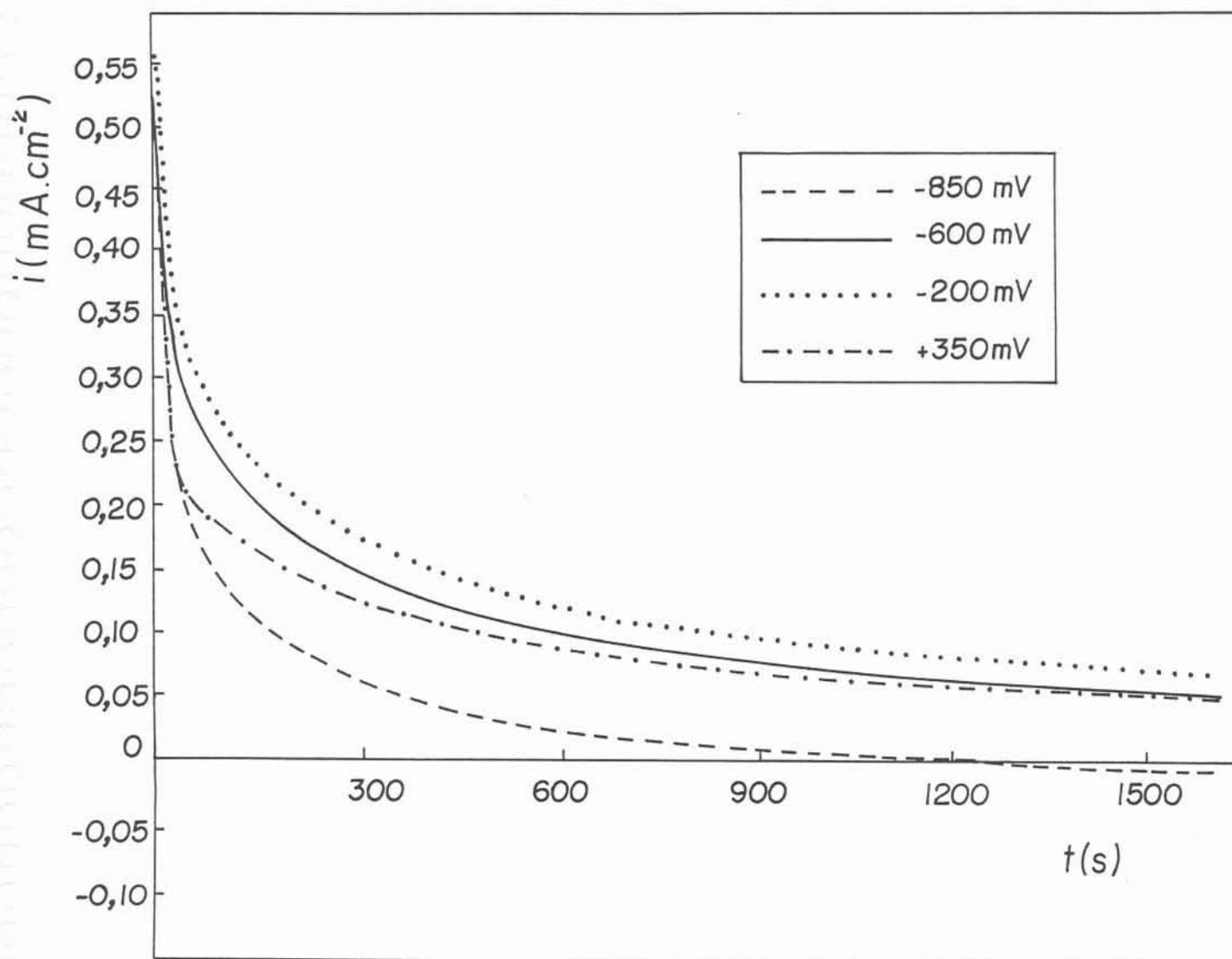


Fig. 8 - Variação da densidade de corrente com o tempo em diferentes potenciais constantes aplicados para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax

Na varredura inversa, o potencial da reação de H₂, avaliado para uma corrente de -2,0 mA.cm⁻², é de -1220 mV.

Quando o potencial é mantido na região do pico II, isto é, -600 mV, a carga, após os 30 minutos, é de 218,4 mC.cm⁻², e a corrente, nesse tempo, é de 50 μA.cm⁻². Na varredura inversa, o potencial da reação de liberação de H₂, para uma corrente de -2,0 mA.cm⁻², é de -1270 mV. No potencial do pico III, a carga passada após 30 minutos é de 456,4 mC.cm⁻², a corrente é igual a 70 μA.cm⁻², e o potencial da reação de H₂, para -2,0 mA.cm⁻², é -1200 mV. Finalmente, a aplicação de um potencial constante de 300 mV, característico da zona passiva, por 30 minutos, gera uma carga de 141,2 mC.cm⁻², a corrente fica em 51 μA.cm⁻², e o potencial de liberação de H₂ para aquele valor de corrente catódica, é -1235 mV.

Portanto, o filme que mais polarizou a reação de H₂ foi o formado no potencial do pico II, seguido daquele formado na zona passiva, e o que menos polarizou essa reação foi o formado no potencial do pico III. Isso evidencia o caráter mais resistivo do filme formado em E_{P_{II}}. O valor das cargas e das correntes anódicas, no final de 30 minutos, para potenciais aplicados referentes ao pico II e zona passiva também mostra o caráter mais resistivo de ambos os filmes, quanto à transferência de carga na interface metal/filme e/ou ao transporte iônico através do filme, se comparado ao filme formado no potencial do pico III.

Então, no potencial do pico anódico I ocorrem os passos iniciais da oxidação de ferro, que prossegue no potencial do pico anódico II, levando à formação de um filme resistente aos processos de transferência de carga, que atua, portanto, como barreira. No potencial do pico anódico III, o processo de oxidação continua, levando à transformação para um filme mais condutor, tanto iônico, como eletrônico, que espessa e tem sua condutividade mais uma vez diminuída durante a passivação. Esse filme não se reduz completamente durante a varredura inversa.

4.1.4 - Uso do Eletrodo Rotatório de Disco e Anel (ERDA)

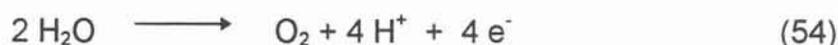
Com o objetivo de melhor avaliar a possibilidade da existência de processos de dissolução durante a oxidação e redução do ferro em bórax 0,1 mol/L, já que o

efeito de diferentes rotações do eletrodo de trabalho parece não ter sido o suficientemente elucidativo, foram feitos experimentos de voltametria cíclica acoplado-se ao disco um anel de platina. Esse anel tem diâmetro externo de 0,72 cm e interno de 0,66 cm, fornecendo uma área de 0,0651 cm², e um fator de coleção de 0,26. A largura da camada de teflon entre o disco e o anel é de 0,08 cm.

Antes de iniciar os experimentos, foi feita uma curva voltamétrica, varrendo-se o potencial no anel de -1300 mV até 800 mV, a 50 mV.s⁻¹ e 1000 rpm de rotação, em meio desarejado. O eletrodo de disco também era de platina, e foi mantido desconectado. O resultado obtido é apresentado na Fig. 9. Esse experimento mostra que a solução de bórax não possui atividade eletroquímica nessa faixa de potencial. Também mostra a presença de correntes de base (background) devido a processos que ocorrem na própria superfície da platina, independentemente do fluxo de espécies provenientes do disco. As correntes de base anódicas podem ser devido a processos de oxidação de H, gerado durante a aplicação de potenciais catódicos.



e, em potenciais mais positivos, devido à oxidação do solvente:

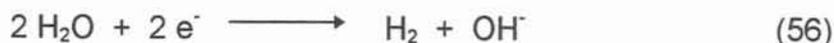


não podendo ser descartada a possibilidade de formação de óxidos de platina durante a aplicação de potenciais anódicos.

Os processos que levam ao surgimento das correntes de base catódicas podem ser a redução de traços de O₂ dissolvido e não eliminado pelo desarejamento:



ou a redução do solvente:



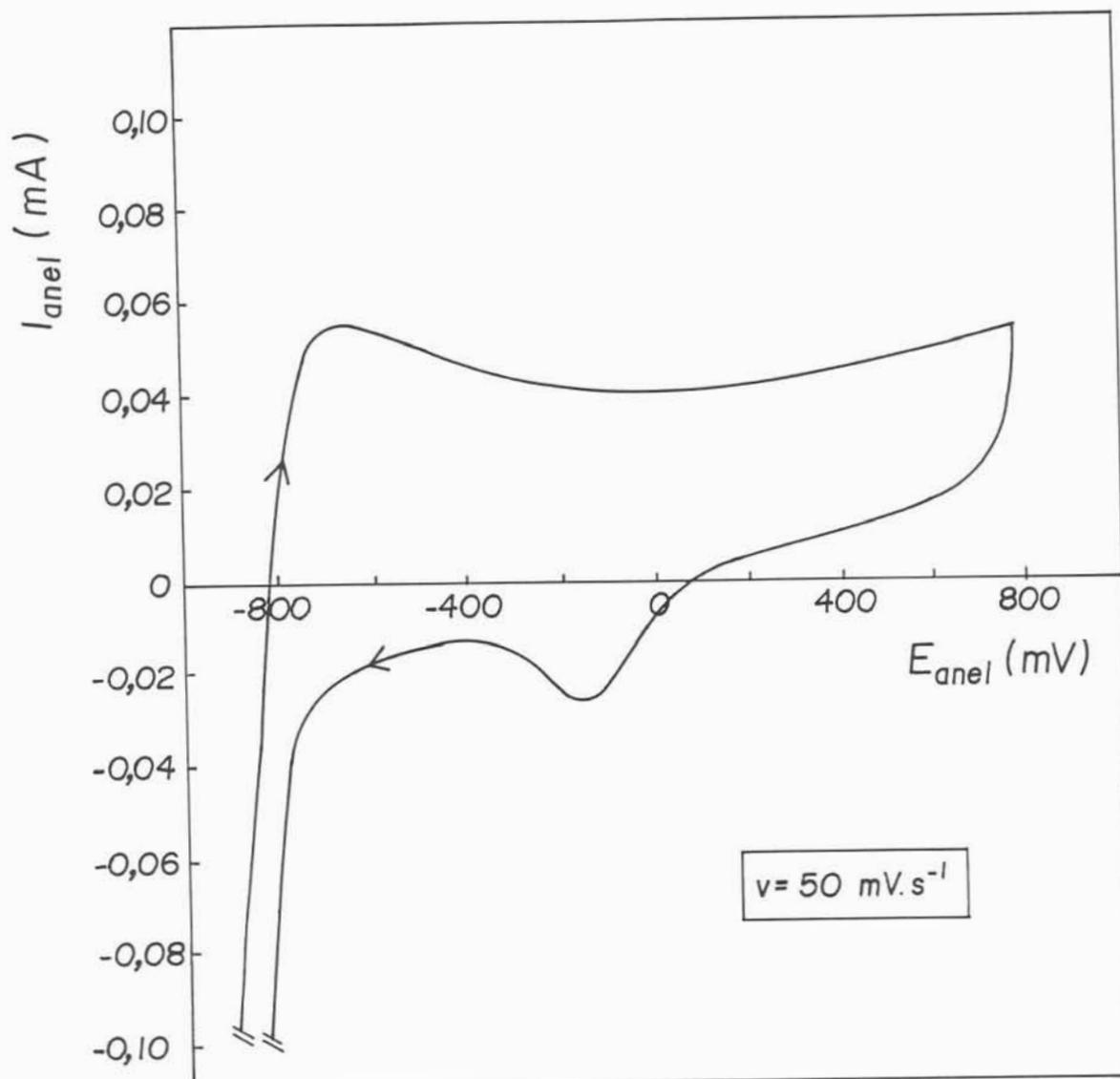


Fig. 9 - Voltamograma cíclico do anel de Pt em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

ou ainda a redução de algum óxido de platina que esteja presente sobre a superfície metálica.

Então, foram realizados os experimentos voltamétricos, mantendo-se o potencial do anel de platina constante, enquanto o potencial do disco de ferro foi varrido entre -1300 mV e 800 mV, em quatro diferentes velocidades: 10, 20, 50 e 100 mV.s⁻¹. Na primeira série de experimentos, o anel foi mantido a 600 mV, a fim de coletar espécies Fe²⁺ dissolvidas no disco, por oxidação a espécies Fe³⁺. Após, o anel foi mantido a -600 mV e -800 mV, para coletar Fe³⁺ proveniente do disco, por redução a Fe²⁺ no anel.

Para $E_{\text{anel}} = -600$ mV, não houve sinal de corrente no anel, esta sendo registrada em um gráfico $I_{\text{anel}} \times E_{\text{disco}}$, como uma linha reta, paralela ao eixo dos potenciais e próxima ao valor zero, que crescia, no sentido de correntes positivas, quando o potencial do disco alcançava um valor de -1200 mV, tanto na varredura direta como na inversa. Isso leva a concluir que não houve um processo dissolutivo no disco, gerando espécies Fe⁺³ que fossem coletadas pelo anel, em nenhum potencial do disco. A corrente anódica do anel, para potenciais do disco próximos a -1200 mV, provavelmente se deve à redução de H⁺ no disco, gerando H₂, que é transportado até o anel e aí se oxida novamente a H⁺.

Quando o potencial do anel foi mantido em -800 mV, o registro de $I_{\text{anel}} \times E_{\text{disco}}$ apresentou uma linha de base de corrente catódica, ao longo de toda a varredura do disco, que crescia, se tornando positiva, em potenciais menores ou iguais a -1200 mV do disco. Então, de acordo com o exposto anteriormente, essa corrente catódica pode ser devido a processos de redução que ocorrem no anel de platina, independente das reações que estejam correndo no disco de ferro. Quando a corrente do anel fica positiva ($E_{\text{disco}} \leq -1200$ mV), deve estar somada à corrente de oxidação de H₂ proveniente do disco, aí gerado nesse potencial. Mas, como anteriormente, também pode ser concluído que não houve, no disco, geração de espécies Fe³⁺ solúveis, ao longo da varredura de potencial do disco, tanto no sentido direto, de oxidação, como no inverso, de redução. Assim sendo, fica evidente que os processos de oxidação gerando espécies Fe³⁺ ocorrem no estado sólido.

No terceiro caso, quando o potencial do anel foi mantido constante em 600 mV, houve o aparecimento de uma corrente de base anódica, ao longo da varredura do disco, que mais uma vez crescia em potenciais negativos. Então, novamente essa corrente pode ser atribuída a processos de oxidação que ocorrem no anel, independentes daqueles do disco, já comentados, aos quais se soma a corrente de oxidação de H_2 , proveniente do disco. Sobre essa corrente de base, são registrados, no gráfico $I_{\text{anel}} \times E_{\text{disco}}$, dois picos de corrente anódica, o primeiro durante a varredura direta, e o segundo, na varredura inversa.

Em baixas velocidades de varredura do potencial do disco, este permanece mais tempo em cada valor de potencial, passando mais carga e gerando mais H_2 , que difunde até o disco, onde é oxidado novamente a H^+ . Assim, a corrente no anel é maior e cai mais suavemente, ao longo da varredura do disco, dificultando a visualização da corrente do anel referente à oxidação da espécie Fe^{2+} proveniente do disco, na varredura direta. Esta aparece como uma leve ondulação sobreposta à corrente de base, o que torna difícil sua avaliação. A medida que a velocidade de varredura aumenta, menos carga é passada, gerando menos H_2 , que é coletado pelo anel. A corrente da base, no anel, diminui na região negativa de potenciais, sua queda sendo mais brusca, e então ficando paralela ao eixo dos potenciais no gráfico $I_{\text{anel}} \times E_{\text{disco}}$. A corrente de oxidação, no anel, de espécies Fe^{2+} provenientes do disco, sobreposta à corrente de base, fica então melhor definida. Também foi verificado que o potencial do disco onde ocorre o pico de corrente no anel não varia com a velocidade de varredura.

Na varredura inversa, novamente aparece uma leve ondulação no gráfico $I_{\text{anel}} \times E_{\text{disco}}$, indicando uma corrente de oxidação no anel de espécies Fe^{2+} gerada no disco durante a redução do filme passivo. Esta corrente, sem a correção da área do anel ($0,0651 \text{ cm}^2$) e do fator de coleção (0,26) é da ordem de $0,1 \mu\text{A}$, sendo difícil ser avaliada com maior precisão, para diferentes velocidades de varredura do potencial do disco. O que realmente se observa é o deslocamento deste pico de corrente no anel para valores mais negativos de potencial do disco, a medida que a velocidade de varredura do potencial do disco aumenta.

A Fig. 10 mostra a variação da densidade de corrente do anel, quando seu potencial é mantido a 600 mV, durante a varredura do potencial do disco a 100 mV.s⁻¹, já feita a correção da corrente de base. A Fig. 10 também apresenta a densidade de corrente no disco quando seu potencial é varrido nessa mesma velocidade.

A Tabela 2 apresenta os valores retirados dos voltamogramas, para duas velocidades de varredura do potencial do disco, onde i_{R1} corresponde ao pico de corrente no anel durante a varredura direta, e i_{R2} , durante a inversa.

TABELA 2 - Corrente no anel de Pt durante a varredura direta (i_{R1}) e inversa (i_{R2}) do potencial do disco de Fe

v (mV.s ⁻¹)	i_{R1} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{disco} (mV)	$i_{\text{dissolução}}$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	i_{disco} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	% dissolução
20	4,6	-650	6,12	450	1,3
100	10,8	-650	14,34	920	1,5

v (mV.s ⁻¹)	i_{R2} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{disco} (mV)	$i_{\text{dissolução}}$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	i_{disco} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	% dissolução
20	-1,5	-780	-2,0	-106	1,9
100	-1,5	-950	-2,0	-371	0,5

O cálculo da corrente de dissolução no disco foi feito a partir da corrente no anel, durante a varredura direta de potencial, em -650 mV. O seguinte procedimento foi realizado, para uma v de 20 mV.s⁻¹: a corrente no anel é 0,3 μA , sem a correção da área. Esse valor, dividido pelo fator de coleção do anel (0,26), fornece a corrente líquida de dissolução no disco (1,15 μA) que, corrigido pela sua área (0,1886 cm²), resulta em 6,12 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Essa corrente corresponde a 1,3 % da corrente total do disco, naquele potencial.

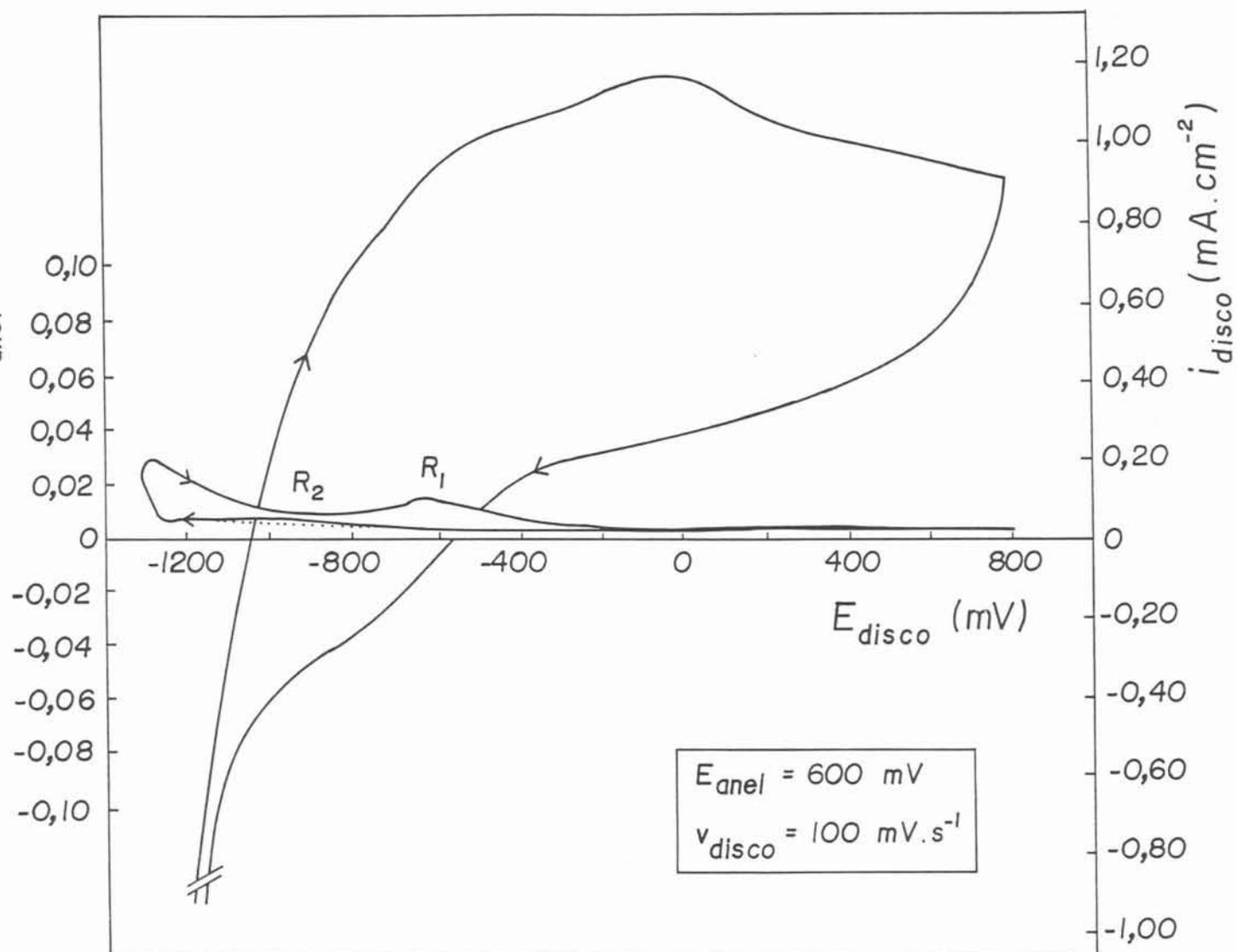


Fig. 10 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Variação da densidade de corrente do anel, mantido a 600 mV, com a varredura do potencial do disco

Verifica-se, assim, que na região de potencial do pico II, ocorre um processo de oxidação em que é gerado Fe^{2+} que passa para a solução. O potencial do disco em que ocorre o pico de corrente no anel parece independe da velocidade de varredura do potencial, que pode ser um indicativo que sempre a mesma espécie solúvel é gerada, mas a corrente de dissolução aumenta com v . Também pode ser visto que a fração de corrente do disco correspondente à dissolução aumenta com a velocidade de varredura. Então, no potencial do pico II deve haver dois processos paralelos: de dissolução de Fe^{2+} e de formação de uma espécie sólida de Fe^{2+} , que acaba bloqueando os sítios ativos sobre o eletrodo, a oxidação prosseguindo em estado sólido.

O fato de a fração de corrente do disco correspondente à dissolução não ser constante mostra que a corrente total no disco e a corrente de dissolução crescem em taxas diferentes com a velocidade de varredura do potencial. Para menores v , o potencial permanece mais tempo no valor em que a espécie sólida é gerada, esta se forma em maior quantidade, impedindo a dissolução. Para maiores v , a carga passada para formação da fase sólida é menor, e o bloqueio ocorre após maior dissolução.

A área sob a curva R_1 no gráfico $I_{\text{anel}} \times E_{\text{disco}}$ fornece a carga passada no anel, que dividida pelo fator de coleção, possibilita conhecer a carga devido à dissolução do disco, que é, para uma velocidade de 100 mV.s^{-1} , $0,086 \text{ mC.cm}^{-2}$. Esta carga corresponde a menos de uma monocamada, então não é possível imaginar que a camada de filme formada no pico anódico I tenha se dissolvido totalmente: ou ela o faz em alguns pontos, devido a uma acidez localizada durante a oxidação do ferro, ou o filme formado é descontínuo, não cobrindo totalmente a superfície metálica. Também foi verificado que com a ciclagem do potencial do disco a corrente do anel diminui, evidenciando, novamente, que o filme passivo não se reduz totalmente durante a varredura inversa.

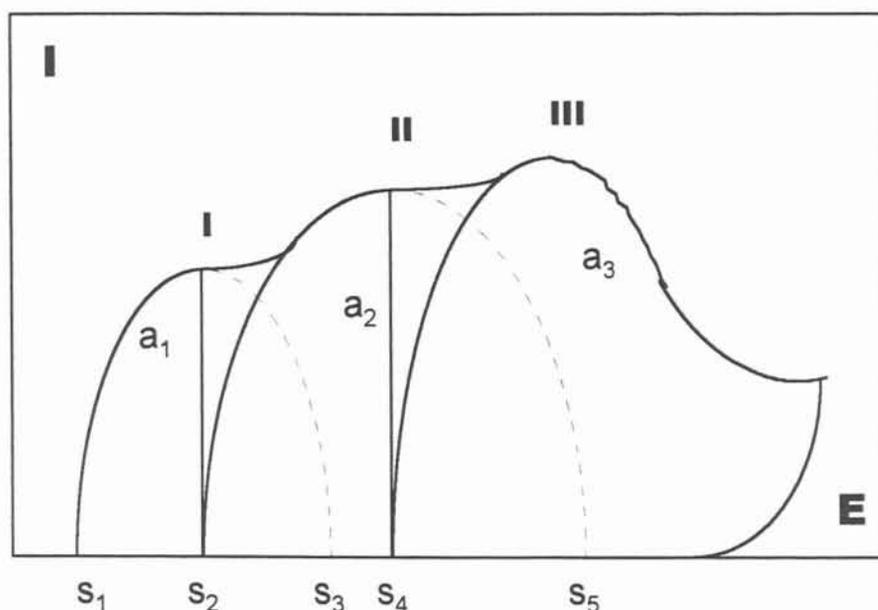
Na varredura inversa, o filme passivo sofre redução inicial no estado sólido. A espécie sólida assim gerada vai sofrer outra redução, originando então Fe^{2+} em solução. O voltamograma apresentado na Fig. 10 mostra que este segundo processo de redução coincide com a reação de liberação de H_2 .

Então, durante a oxidação anódica do ferro em bórax 0,1 mol/L, há dissolução de uma pequena quantidade de Fe^{2+} em potenciais próximos ao $E_{\text{P}_{\text{II}}}$, mas a reação, nesta faixa de potencial, ocorre principalmente em estado sólido, já que a corrente de dissolução é menor que 2% da total. Também pode ser visto que durante a redução do filme passivo formado na oxidação anódica, em potenciais próximos à liberação de H_2 , há uma pequena passagem de Fe^{2+} para a solução. Provavelmente as curvas voltamétricas não sofreram influência da rotação porque as correntes de dissolução são muito pequenas frente à corrente total do disco, fazendo com que essas curvas tivessem uma variação menor do que aquela que ocorre devido à reprodutibilidade dos experimentos. Isso também evidencia que os processos de transporte de massa na solução não são os controladores das taxas dos processos redox. Cabe ainda salientar que os dados dos experimentos utilizando-se eletrodo de anel de Pt são muito mais qualitativos do que quantitativos, devido às dificuldades já expostas.

4.1.5 - Influência da Velocidade de Varredura do Potencial

Como já visto, o voltamograma do primeiro ciclo de varredura do potencial para o ferro em solução de bórax 0,1 mol/L apresenta três picos anódicos (I, II e III), uma zona passiva e uma região catódica, entre as reações de liberação de H_2 e de O_2 . Esses picos são o máximo de corrente de curvas anódicas, que serão denominadas a_1 , a_2 e a_3 . Observando o diagrama da Fig. 11, verifica-se que essas curvas estão sobrepostas, isto é, a curva a_2 inicia antes de a_1 terminar, e a_3 antes de a_2 terminar. Assim, a corrente apresentada no diagrama é a soma de correntes sobrepostas, que representam diferentes processos de oxidação e, conseqüentemente, a carga total, dada pela área sob as curvas, também é a soma das cargas envolvidas nesses processos. Com isso, a caracterização das reações anódicas representadas por essas curvas é bastante complexa, pois não representam o comportamento de uma reação isolada, e sim de um grupo de reações, impossibilitando a retirada de dados cinéticos referentes a um único processo.

Silva²³ sugeriu uma técnica de separação de curvas, denominada por ele como "deconvolução experimental". A técnica consiste em varrer o potencial até um ponto próximo ao primeiro pico anódico, manter o potencial constante até a corrente cair a zero e então continuar a varredura. Com isso, são obtidos a parte ascendente da curva anódica a_2 e, subtraindo ponto a ponto a corrente desse lado da curva a_2 da corrente total, o braço descendente da curva anódica a_1 . Após, a varredura de potencial é prosseguida, até um valor próximo ao potencial do pico II, novamente mantém-se o potencial constante até a corrente cair a zero, quando então é reiniciada a varredura. Desse modo, se obtém o lado ascendente da curva anódica a_3 , e por subtração da corrente total, o lado descendente da curva anódica a_2 . O esquema abaixo representa o resultado final da "deconvolução experimental" proposta pelo autor²³.



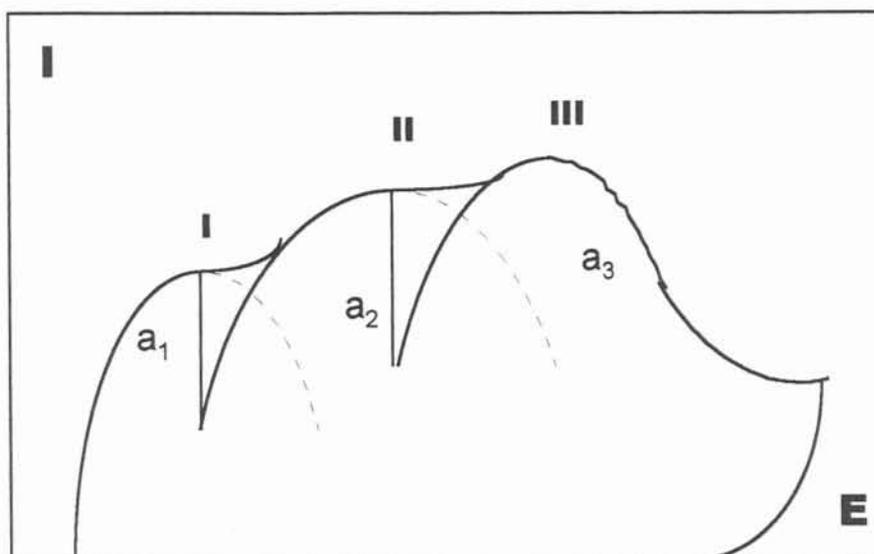
Então, o processo representado por a_2 inicia antes que o processo a_1 tenha terminado, e o processo a_3 inicia antes que o a_2 tenha encerrado. De acordo com o autor²³, o filme a_1 , começa a se transformar em a_2 na parte ascendente da curva a_2 . Continuando a varredura de potencial, todo o filme a_1 se transforma em a_2 e, na parte ascendente da curva a_3 , o filme a_2 começa a se transformar no filme a_3 . Assim, de s_1 até s_2 , o metal está coberto pelo filme a_1 ; de s_2 a s_3 , o metal está coberto por dois filmes: a_1 , próximo ao metal, e a_2 , originado pela transformação de a_1 . De s_3 a s_4 , todo filme a_1 se transformou em a_2 , que é o único filme sobre o metal. De s_4 a s_5 , o metal está coberto pelo filme a_2 e pelo filme a_3 , originado pela transformação de

a_2 . Esta encerra no ponto s_5 e a partir daí, o metal está coberto por um único filme, a_3 .

As dificuldades desta técnica são:

- 1) encontrar o potencial exato para o "holding". Potenciais antes do pico reproduzem, na continuação da varredura, novamente o pico. Então este potencial deve ser após o pico, mas nas suas imediações, pois senão altera o formato do pico seguinte, na continuação da varredura.
- 2) determinar o tempo em que o potencial deve ser mantido constante. Ao continuar a varredura, a curva deve reproduzir exatamente o mesmo voltamograma em que não foi aplicado potencial constante. Foi verificado que tempos muito grandes de manutenção do potencial produzem curvas, na continuação da varredura, com correntes menores.

Com o objetivo de tentar separar os processos anódicos que ocorrem com o ferro em solução de bórax 0,1 mol/L, representados pelas curvas a_1 , a_2 e a_3 sobrepostas, esta técnica foi aplicada em 23 diferentes velocidades de varredura do potencial: 2,5; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 110; 120; 130; 140; 150; 160; 170; 180; 190; 200 e 220 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A dificuldade encontrada foi a determinação do tempo em que o potencial, após mas próximo a cada pico, deveria ser mantido constante. Contrariando o proposto por Silva²³, pelo menos para o sistema em estudo, não é possível manter o potencial constante por muito tempo, de modo que a corrente decaia até zero ou próximo a esse valor, pois a continuação posterior da varredura não reproduz o voltamograma inicial, mas curvas com correntes menores. Com isso, a aplicação de um potencial constante por um pequeno intervalo de tempo, não possibilitou que a corrente caísse a zero, e então não se obteve a parte ascendente de a_2 e a_3 , e conseqüentemente, a parte descendente de a_1 e a_2 , desde o eixo das abcissas, onde $y = 0$, ou seja, $i = 0$. Isso significa que nas condições do presente trabalho, esses processos a_2 e a_3 não iniciam a partir de $i = 0$ no voltamograma, mas estão sobrepostos ao processo anterior. De acordo com o diagrama esquemático:



é considerado que o processo a_2 iniciou antes do processo a_1 atingir seu pico, e a corrente que representa esse processo, assim como a carga, está sobreposta ao processo a_1 . Do mesmo modo, o processo a_3 inicia antes do processo a_2 terminar, e a corrente, e portanto também a carga referente a ele, está sobreposta à do processo a_2 . A parte descendente das curvas a_1 e a_2 , determinadas por subtração das partes ascendentes de a_2 e a_3 , respectivamente, da corrente total, são avaliadas apenas parcialmente, não podendo ser previsto a sua forma de decaimento total, pois o fenômeno que leva ao crescimento da corrente e surgimento do pico (ativação por aplicação de sobrepotencial) não é o mesmo que leva à diminuição da corrente (resistência por formação e envelhecimento do filme).

Ao variar a velocidade de varredura do potencial, foi verificado que, a medida que v aumenta, as densidades de corrente de pico aumentam, e os potenciais dos picos I, II e III se deslocam para valores mais positivos. Isso ocorre porque, ao aumentar v , o eletrodo de trabalho permanece menos tempo em um dado potencial, retardando o envelhecimento do filme e fazendo com que a queda da corrente ocorra em potenciais mais alto. O potencial onde a curva anódica corta o eixo das abcissas, isto é, quando o voltamograma passa a apresentar corrente catódica, indicando início dos processos de redução, diminui com o aumento de v .

Para a avaliação da carga passada em cada processo sob as curvas a_1 , a_2 e a_3 , foi feito o seguinte procedimento:

curva a₁: esta curva é a menos delimitada de todas elas, seu contorno sendo difícil de ser visualizado, mesmo com a técnica de separação experimental de curvas utilizada. A avaliação do E_{PI} e i_{PI} são aproximados. Foi tomada como carga do processo a₁ a área sob a curva a₁ até o início da parte ascendente de a₂, e a partir daí, a área sobre essa parte ascendente de a₂, que, por simetria, é considerada igual à área sob o lado descendente de a₁. Por não se saber exatamente o comportamento da corrente na parte inferior da curva a₁, foi traçada uma reta alongando o lado ascendente de a₂ e delimitando, assim, a curva anódica a₁. Esse procedimento, não exato, não afetará a proposta de sistemas de reações, como será visto adiante.

curva a₂: para a avaliação da carga passada nesse processo, foi considerada a área a partir do fim de a₁, anteriormente discutida, até o início do lado ascendente da curva a₃ e, por simetria, a área sobre esse lado ascendente. A esta área foi somada a área sob a curva a₃, antes dela iniciar, até a região do potencial de pico III. A avaliação do E_{PII} e i_{PII} foi mais fácil que a anterior, pois este pico está melhor definido. O valor de i_{PII} foi avaliado a partir da abcissa.

curva a₃: essa curva está sobreposta à curva a₂, pois qualquer tentativa de avaliar seu lado ascendente a partir da abcissa, ou por manter o potencial constante por mais tempo, ou por deslocá-lo para valores mais negativos, não reproduzirá o voltamograma inicial. Então ela realmente deve iniciar no local demarcado no diagrama, e a parte inferior dessa área deve ser a continuação do processo a₂. Na impossibilidade de se saber como decai a₂, a fim de separá-lo de a₃, a partir do potencial de pico III e entrando na zona passiva, a área da curva a₃ foi avaliada até seu potencial de pico.

A Fig. 11, obtida para uma velocidade de 100 mV.s^{-1} , mostra a demarcação de área para avaliação de carga dos processos a₁, a₂ e a₃, de acordo com a descrição anteriormente feita. As Fig. 11.1 a 11.4 apresentam os voltamogramas do primeiro ciclo para algumas velocidades de varredura do potencial testadas, juntamente com a separação experimental dos processos. A Tabela 3 apresenta os valores de potencial de pico, densidade de corrente de pico, carga referente a cada curva, e também o potencial onde iniciam os processos de redução, retirados dos voltamogramas.

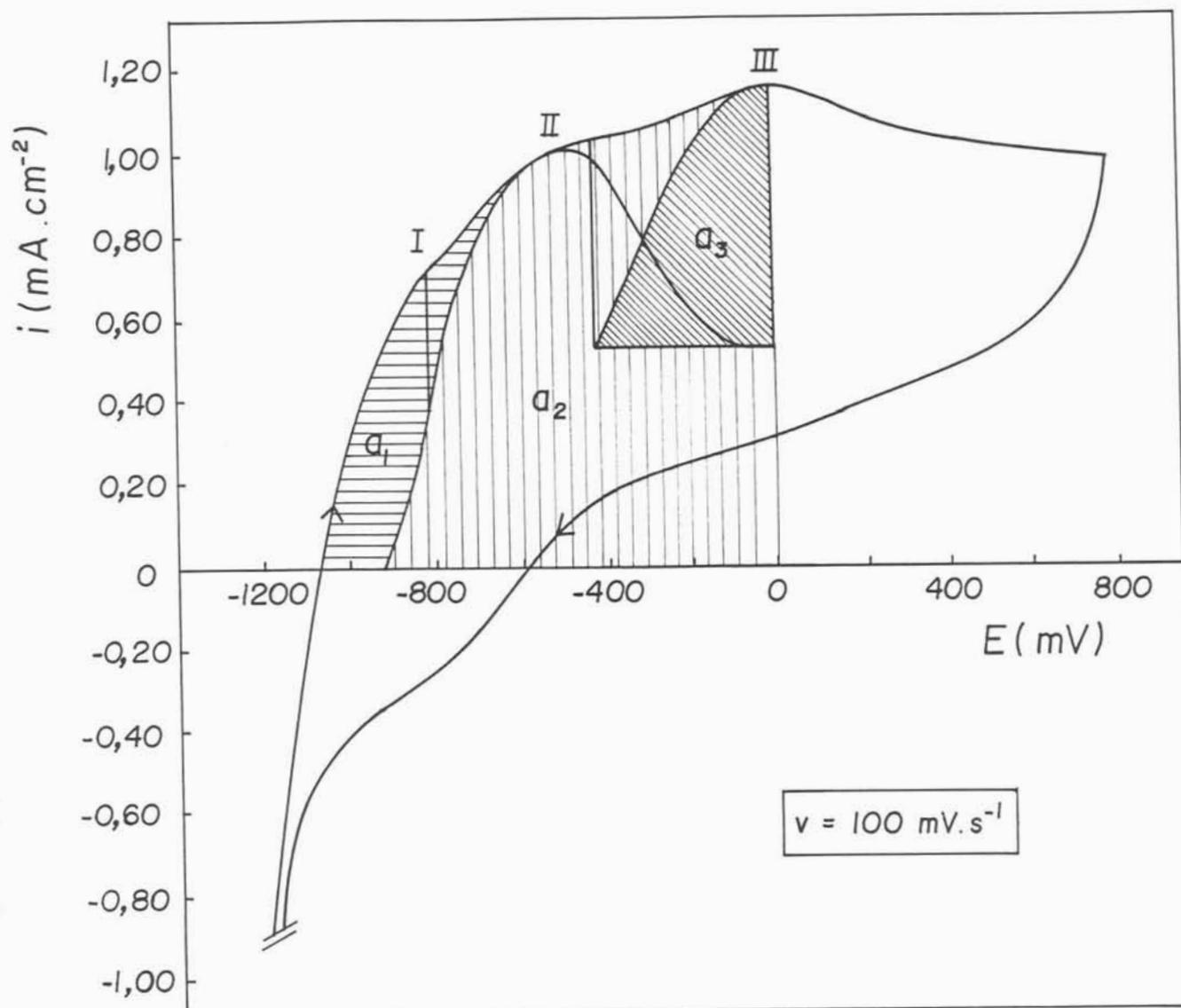
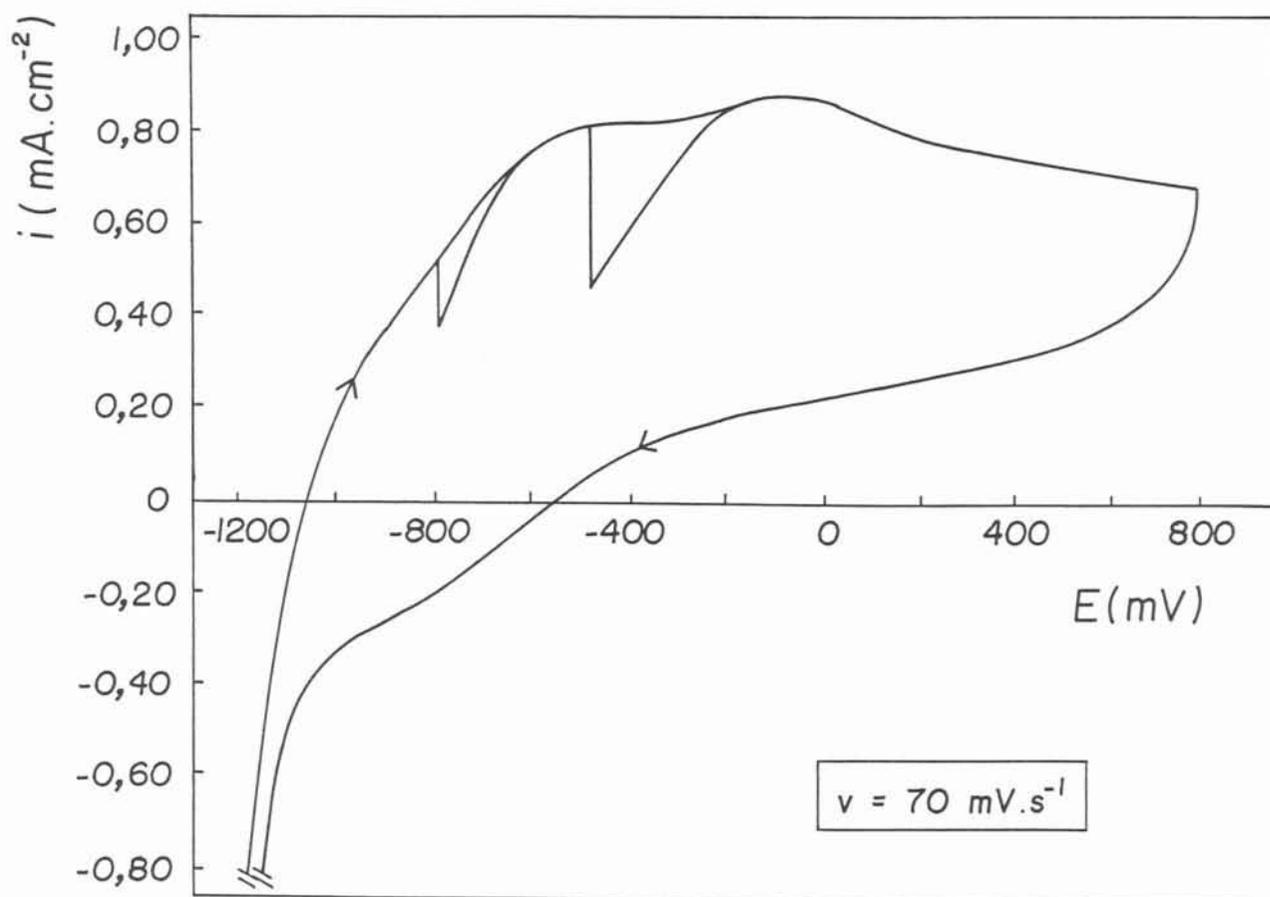
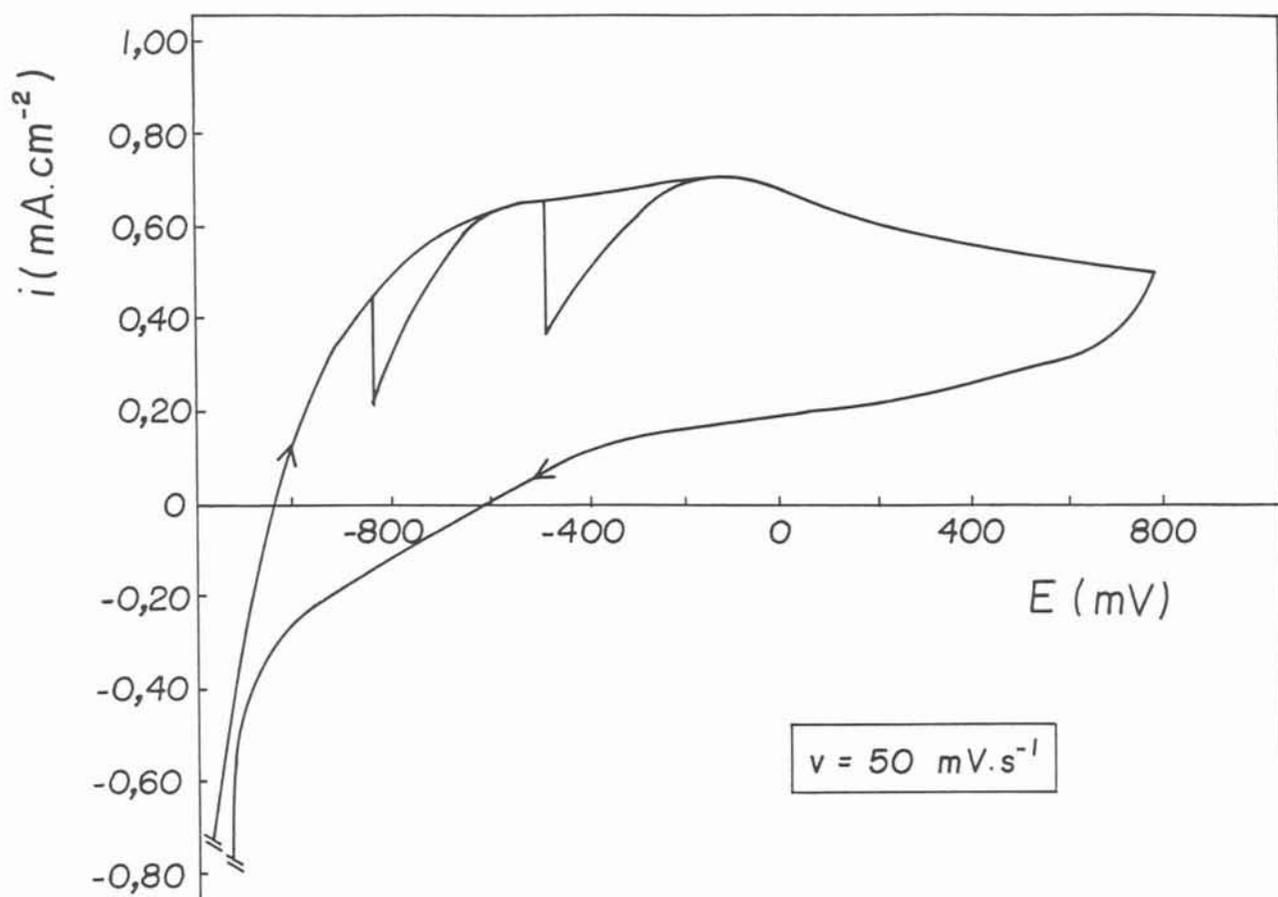


Fig. 11 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Demarcação da áreas para avaliação das cargas anódicas q_{a1} , q_{a2} e q_{a3} , até $E_{P_{III}}$



Figs. 11.1 e 11.2 - Voltamogramas cíclicos do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

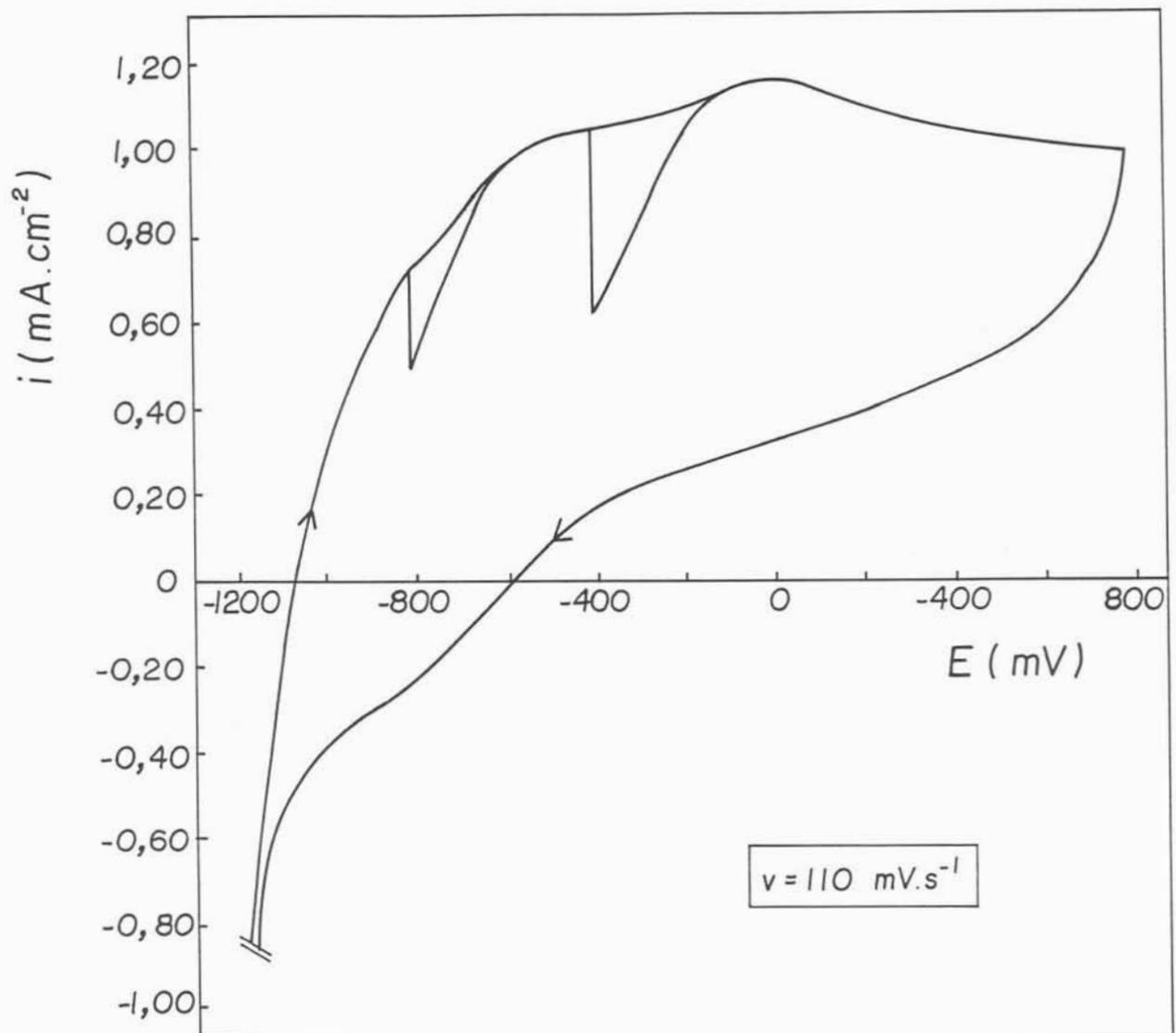


Fig. 11.3 - Voltamograma cíclico de Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 110 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

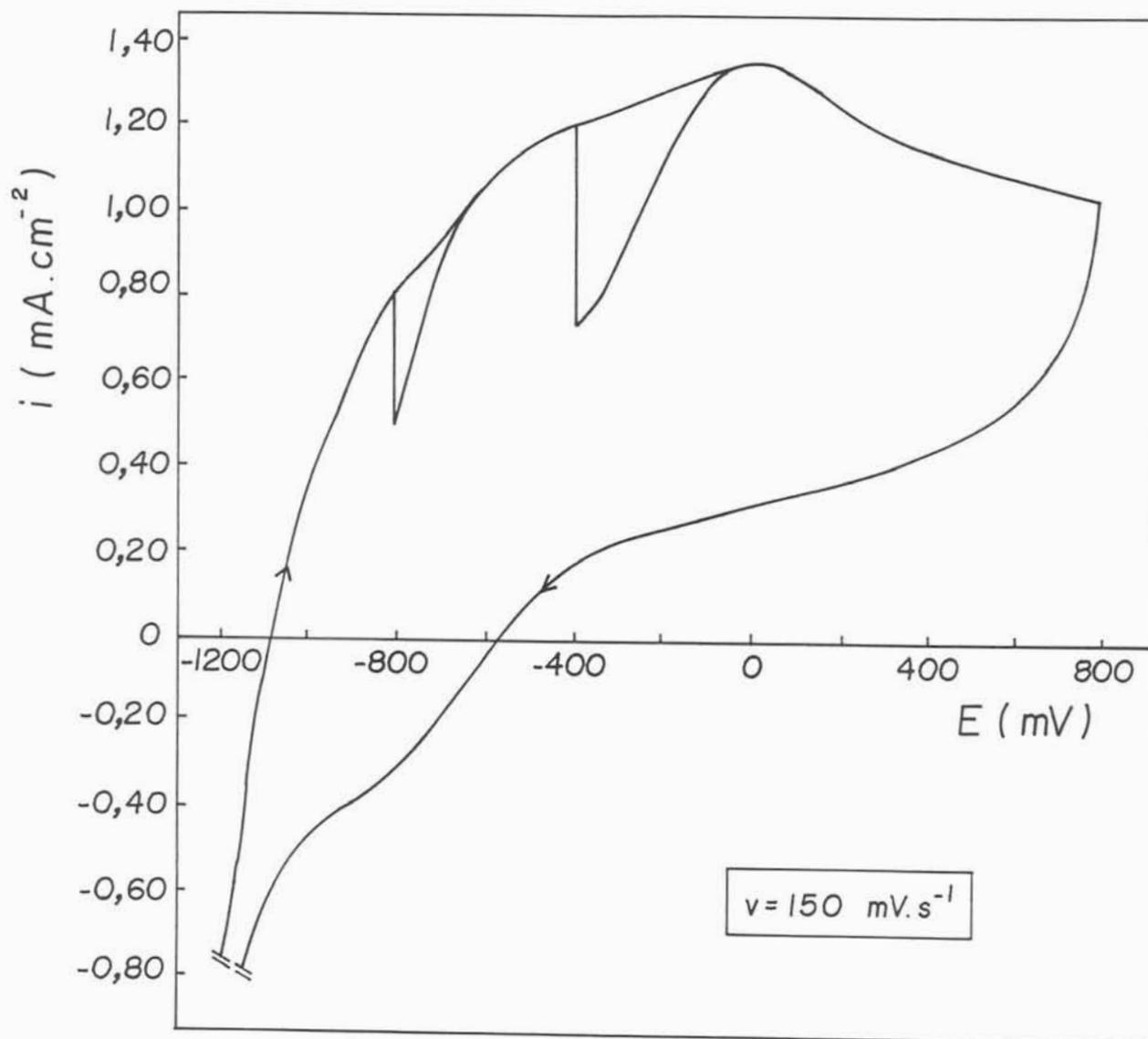


Fig. 11.4 - Voltamograma cíclico de Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

TABELA 3 - Potencial de pico, densidade de corrente de pico e carga anódica correspondentes às curvas a_1 , a_2 e a_3 , em diferentes v

v ($mV.s^{-1}$)	E_{pI} (mV)	i_{pI} ($mA.cm^{-2}$)	q_{a1} ($mC.cm^{-2}$)	E_{pII} (mV)	i_{pII} ($mA.cm^{-2}$)	q_{a2} ($mC.cm^{-2}$)	E_{pIII} (mV)	i_{pIII} ($mA.cm^{-2}$)	$q_{a3, P}$ ($mC.cm^{-2}$)	$E_{y=0}$ (mV)
2,5	-820	0,133	5,03	-650	0,204	34,6	-320	0,088	6,5	-320
5	-800	0,141	3,03	-640	0,241	21,2	-250	0,101	5,2	-490
10	-790	0,159	1,02	-630	0,276	12,0	-240	0,186	5,2	-580
20	-780	0,292	0,97	-580	0,472	11,8	-130	0,255	3,2	-600
30	-780	0,318	0,74	-550	0,467	8,7	-120	0,281	2,4	-580
40	-820	0,358	0,93	-530	0,546	7,7	-120	0,310	2,1	-660
50	-790	0,520	1,01	-500	0,658	5,3	-80	0,350	1,8	-600
60	-780	0,445	1,08	-480	0,764	6,8	-70	0,384	2,1	-620
70	-760	0,546	0,89	-460	0,822	6,7	-60	0,408	1,8	-560
80	-750	0,700	0,96	-450	0,944	7,5	-50	0,435	1,3	-630
90	-730	0,742	0,94	-440	0,992	6,7	-50	0,488	1,2	-570
100	-750	0,753	0,80	-430	1,092	6,4	-40	0,530	1,2	-570
110	-750	0,753	1,08	-420	1,071	6,5	0	0,541	1,3	-580
120	-750	0,700	0,72	-410	1,198	5,9	0	0,567	1,1	-550
130	-750	0,758	0,76	-400	1,262	6,5	10	0,594	0,9	-570
140	-740	0,848	0,63	-380	1,241	5,9	20	0,631	1,3	-580
150	-750	0,859	0,72	-370	1,243	5,5	30	0,647	1,0	-570
160	-750	0,838	0,68	-365	1,288	5,1	30	0,668	1,0	-540
170	-750	0,976	0,79	-360	1,336	5,2	30	0,716	1,1	-540
180	-700	0,981	0,90	-330	1,368	4,8	30	0,742	1,1	-570
190	-750	1,007	0,77	-320	1,432	4,7	30	0,769	0,8	-570
200	-750	1,021	0,90	-350	1,511	4,6	50	0,848	0,9	-570
220	-700	1,167	0,92	-320	1,644	4,6	30	0,928	1,1	-580

Como foi visto na revisão bibliográfica inicial, muita controvérsia ainda existe a respeito das espécies formadas sobre o ferro durante sua polarização em soluções alcalinas, e a ordem na qual elas são originadas. Através da pesquisa dos valores de potenciais e constantes de equilíbrio para formação de diferentes espécies de ferro em água, feita nos diagramas de Pourbaix⁶⁵ e de Misawa⁶⁶, são propostos dois sistemas de reações, que estariam ocorrendo durante a varredura direta de potencial, para o ferro em bórax 0,1 mol/L. Embora não exata, a comparação do potencial de picos voltamétricos com potenciais de equilíbrio termodinâmico é útil para checar a viabilidade dos mecanismos de oxidação/redução sugeridos⁸. Essas propostas são analisadas através do balanço de carga e de massa. Os potenciais de equilíbrio são citados em relação ao eletrodo saturado de calomelano (SCE) e, quando necessário, ao pH 9,37.

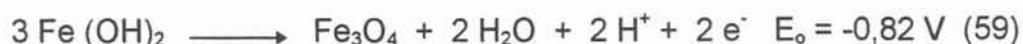
PROPOSTA I

No início da varredura direta, a corrente cresce devido à ativação por aplicação de sobrepotencial. Começa a ocorrer a reação:



Um filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é formado através de reação topoquímica, isto é, diretamente a partir do sólido, já que não são captadas espécies Fe^{2+} pelo anel de Pt, nessa região de potencial, e não há influência da rotação do eletrodo sobre a corrente. Assim, esse processo caracteriza toda a região de potencial sob a curva a_1 . Para baixas velocidades de varredura do potencial, formam-se várias camadas de filme, mas para altas v , o número de camadas pode diminuir para até duas, se for considerado um fator de rugosidade igual a 1. A partir do potencial de pico I, a corrente tende a decrescer, pois o potencial total aplicado é parcelado através da interface metal/filme, através do filme e através da interface filme/solução e, acrescido à resistência do filme, não é suficiente para manter a mesma taxa de oxidação. Mas, com o aumento do potencial imposto pela varredura, novo processo

de oxidação então inicia, e a corrente volta a crescer. Esse processo caracteriza a curva a_2 , e é representado por duas reações:



Então, devido à acidificação inicial, parte do filme produzido em a_1 se dissolve, expondo o metal, levando a sua dissolução e lançando Fe^{2+} à solução, que é captado pelo anel em $E_{\text{disco}} = -0,65 \text{ V}$, para uma velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Essa dissolução é rapidamente desestimulada devido ao efeito tampão do íon borato: ao sofrer hidrólise, originando espécies $\text{B}(\text{OH})_3$, libera OH^- que neutraliza a acidificação local (eq. 38). Além disso, paralelamente à dissolução do metal, o filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formado em a_1 se transforma em Fe_3O_4 , bloqueando também os sítios ativos e dando maior proteção ao metal. Quando todo $\text{Fe}(\text{OH})_2$ for transformado e a dissolução de Fe^{2+} bloqueada, começa a se formar Fe_3O_4 diretamente do Fe metálico:



Verifica-se que essas duas últimas reações produzem H^+ , que poderiam desestabilizar o filme, por acidificação local. Mas, como já discutido, o ânion borato consome esse prótons, favorecendo o pH necessário para manter a estabilidade do filme.

Após o pico II de potencial, a corrente novamente tende a decrescer, devido ao espessamento e envelhecimento do filme de Fe_3O_4 , quando um novo processo anódico começa a ocorrer, caracterizado pelo início do lado ascendente da curva a_3 :



Assim, o Fe_3O_4 formado em a_2 se transformaria em FeOOH em a_3 . Não existe um consenso em qual forma, se α ou γ , de FeOOH seria formado. De acordo com Misawa⁶⁶, a forma α é termodinamicamente mais favorável, mas a forma γ é

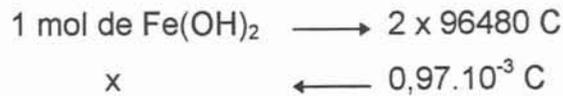
cineticamente mais fácil de ser formada. O processo anódico a_2 não encerrou; então, a medida que Fe_3O_4 é formado, é transformado em $FeOOH$, a partir do início da curva a_3 . Essa curva, após o pico, tende a decrescer devido ao envelhecimento do $FeOOH$:



que, por um processo químico, se desidrata, originando Fe_2O_3 e levando à passivação. Então, o filme passivo é formado por uma estrutura duplex: próximo à interface metal/filme 1 ocorre a formação de Fe_3O_4 , que se transforma em Fe_2O_3 na interface filme 1/filme 2. De acordo com Castro⁴¹, é um requerimento termodinâmico a formação primeiramente de espécies Fe^{2+} , que então se oxidam a Fe^{3+} . A Tabela 4 apresenta o número de mols de $Fe(OH)_2$ formados em a_1 , o número de mols de Fe_3O_4 formados a partir do $Fe(OH)_2$ inicial, o número de mols de Fe_3O_4 formados a partir de Fe metálico, e o número total de mols de Fe_3O_4 formados em a_2 , avaliados a partir da carga passada em a_1 e a_2 . Antes de se iniciar o balanço de massa e de carga relativo ao processo a_2 , fez-se uma avaliação da carga referente à dissolução do metal como Fe^{2+} . A área sob o pico anódico R_1 , na curva do anel (Fig. 10), representa a carga no anel, durante a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} . Essa carga permite calcular o número de mols de Fe^{2+} que se oxidou no anel, que dividido pelo fator de coleção, fornece o número de mols de Fe^{2+} que saiu do disco, e através dele, a carga referente ao processo de dissolução. Essa carga representa 1,5 % da carga total sob a curva a_2 , para uma velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} . Então, usando-se uma estimativa geral que 1,5 % da carga que passa em a_2 é referente ao processo de dissolução, para todas as velocidades de varredura do potencial foi descontado essa percentagem em relação à carga total, e a partir da carga restante foi calculado o número de mols de Fe_3O_4 gerados em a_2 . A Tabela 4 também apresenta o número de mols de Fe_3O_4 necessários para se obter o número de mols de $FeOOH$ produzidos a partir da carga em a_3 .

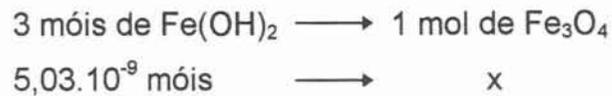
O cálculo do número de mols de cada espécie, a partir da carga sob as curvas a_1 , a_2 e a_3 , é mostrado a seguir, para uma velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} :

- a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a partir de Fe metálico, em a_1 , consumiu $0,97 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, portanto o número de mols daquela espécie gerado foi:



$$x = 5,03 \cdot 10^{-9} \text{ mols de } \text{Fe}(\text{OH})_2$$

- a quantidade de Fe_3O_4 gerada em a_2 , a partir do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ produzido em a_1 é:



$$x = 1,68 \cdot 10^{-9} \text{ mols de } \text{Fe}_3\text{O}_4$$

- a carga necessária para produzir esta quantidade de Fe_3O_4 é:



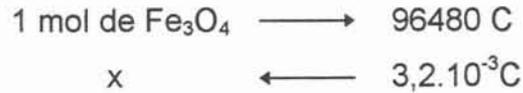
$$x = 0,324 \cdot 10^{-3} \text{ C} = 0,324 \text{ mC}$$

- a carga total em a_2 é $11,8 \text{ mC}$, restando $11,47 \text{ mC}$ que pode ter levado à formação de Fe_3O_4 diretamente do Fe metálico, produzindo um número de mols igual a:



$$x = 1,46 \cdot 10^{-8} \text{ mols de } \text{Fe}_3\text{O}_4$$

- o número total de mols de Fe_3O_4 formado em a_2 é, portanto, $1,63 \cdot 10^{-8}$. Mas a partir da carga sob a curva a_3 , até o pico, pode-se calcular o número de mols de Fe_3O_4 transformados em FeOOH :



$$x = 3,32 \cdot 10^{-8} \text{ mols de Fe}_3\text{O}_4$$

Portanto, para todas as velocidades de varredura testadas, o número de mols de Fe_3O_4 necessários para se transformar em FeOOH em a_3 é maior que o produzido em a_2 , ou seja, a carga passada em a_2 não é suficiente para formar a quantidade necessária de Fe_3O_4 , que justifique a carga em a_3 , utilizada na sua oxidação à FeOOH .

Com isso, pode-se concluir que a primeira proposta não é viável, pelo menos em termos de balanço de massa e de carga, isto é, a espécie Fe_3O_4 não é a geradora da espécie FeOOH , já que as medidas de carga são experimentais, e não é possível modificá-las.

PROPOSTA II

Novamente, a curva a_1 é caracterizada pela reação:



Esse processo leva à formação de um filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ exatamente como foi descrito na primeira proposta. No início da curva a_2 , começam a ocorrer os seguintes processos:



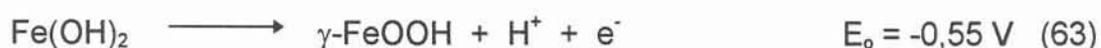
Ou seja, com o aumento do sobrepotencial, é reativada a reação de formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a partir do Fe metálico. Como a corrente sobe rapidamente, em alguns pontos do filme a quantidade de H^+ produzida (eq. 57) seria tal que esgotaria a capacidade tamponante do borato, com a conseqüente acidificação e

TABELA 4 - Número de móis das espécies formadas sob as curvas anódicas a_1 , a_2 e a_3 , nas diferentes v testadas, de acordo com a Proposta I

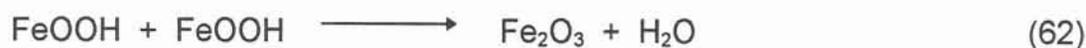
v	a₁	a₂	a₂	a₂	a₃
(mV.s ⁻¹)	móis [Fe(OH ₂)]	móis [Fe(OH) ₂ → Fe ₃ O ₄]	móis [Fe→Fe ₃ O ₄]	móis [Fe ₃ O ₄] _{total}	móis [Fe ₃ O ₄ → FeOOH]
2,5	2,61.10 ⁻⁸	0,87.10 ⁻⁸	4,20.10 ⁻⁸	5,07.10 ⁻⁸	6,74.10 ⁻⁸
5	1,57.10 ⁻⁸	0,52.10 ⁻⁸	2,57.10 ⁻⁸	3,09.10 ⁻⁸	5,39.10 ⁻⁸
10	5,29.10 ⁻⁹	1,76.10 ⁻⁹	1,49.10 ⁻⁸	1,66.10 ⁻⁸	5,39.10 ⁻⁸
20	5,03.10 ⁻⁹	1,68.10 ⁻⁹	1,46.10 ⁻⁸	1,63.10 ⁻⁸	3,32.10 ⁻⁸
30	3,84.10 ⁻⁹	1,28.10 ⁻⁹	1,08.10 ⁻⁸	1,21.10 ⁻⁸	2,49.10 ⁻⁸
40	4,82.10 ⁻⁹	1,61.10 ⁻⁹	9,42.10 ⁻⁹	1,10.10 ⁻⁸	2,18.10 ⁻⁸
50	5,23.10 ⁻⁹	1,74.10 ⁻⁹	6,33.10 ⁻⁹	8,07.10 ⁻⁹	1,87.10 ⁻⁸
60	5,69.10 ⁻⁹	1,87.10 ⁻⁹	8,21.10 ⁻⁹	1,01.10 ⁻⁸	2,18.10 ⁻⁸
70	4,61.10 ⁻⁹	1,54.10 ⁻⁹	8,17.10 ⁻⁹	9,71.10 ⁻⁹	1,87.10 ⁻⁸
80	4,97.10 ⁻⁹	1,66.10 ⁻⁹	9,16.10 ⁻⁹	1,08.10 ⁻⁸	1,35.10 ⁻⁸
90	4,87.10 ⁻⁹	1,62.10 ⁻⁹	8,15.10 ⁻⁹	9,77.10 ⁻⁹	1,24.10 ⁻⁸
100	4,14.10 ⁻⁹	1,38.10 ⁻⁹	7,82.10 ⁻⁹	9,20.10 ⁻⁹	1,24.10 ⁻⁸
110	5,60.10 ⁻⁹	1,87.10 ⁻⁹	7,82.10 ⁻⁹	9,61.10 ⁻⁹	1,35.10 ⁻⁸
120	3,73.10 ⁻⁹	1,24.10 ⁻⁹	7,28.10 ⁻⁹	8,46.10 ⁻⁹	1,14.10 ⁻⁸
130	3,94.10 ⁻⁹	1,31.10 ⁻⁹	7,96.10 ⁻⁹	9,27.10 ⁻⁹	9,32.10 ⁻⁹
140	3,26.10 ⁻⁹	1,09.10 ⁻⁹	7,26.10 ⁻⁹	8,34.10 ⁻⁹	1,35.10 ⁻⁸
150	3,73.10 ⁻⁹	1,24.10 ⁻⁹	6,71.10 ⁻⁹	7,95.10 ⁻⁹	1,04.10 ⁻⁸
160	3,52.10 ⁻⁹	1,17.10 ⁻⁹	6,21.10 ⁻⁹	7,38.10 ⁻⁹	1,04.10 ⁻⁸
170	4,09.10 ⁻⁹	1,36.10 ⁻⁹	6,29.10 ⁻⁹	7,65.10 ⁻⁹	1,14.10 ⁻⁸
180	4,66.10 ⁻⁹	1,55.10 ⁻⁹	5,74.10 ⁻⁹	7,29.10 ⁻⁹	1,14.10 ⁻⁸
190	3,99.10 ⁻⁹	1,33.10 ⁻⁹	5,67.10 ⁻⁹	6,99.10 ⁻⁹	8,29.10 ⁻⁹
200	4,66.10 ⁻⁹	1,55.10 ⁻⁹	5,48.10 ⁻⁹	7,03.10 ⁻⁹	9,32.10 ⁻⁹
220	4,77.10 ⁻⁹	1,59.10 ⁻⁹	5,48.10 ⁻⁹	7,03.10 ⁻⁹	1,14.10 ⁻⁸

dissolução parcial do filme e/ou do metal naqueles pontos. Portanto, o borato não impede, mas minimiza a quantidade de Fe^{2+} que passa para a solução, e é captada pelo anel nessa faixa de potencial. O espessamento do filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aliado ao tamponamento provocado pelo borato, que se renova na superfície, acaba bloqueando os sítios ativos e cessando o processo dissolutivo.

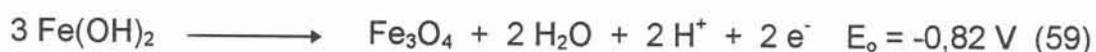
No início da curva a_3 , o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ até então produzido se transforma em:



A corrente correspondente à curva a_3 , após o potencial de pico III, tende a decrescer devido ao envelhecimento do filme de FeOOH , que desidrata e leva à passivação:



do mesmo modo já comentado na primeira proposta. A Tabela 5 apresenta o número de mols de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formados em a_1 , o número de mols de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formados em a_2 e o número total de mols de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formados em a_1 e a_2 , calculados a partir do balanceamento de massa e de carga. Novamente, como já exposto, da carga total em a_2 foi descontado um valor de 1,5 %, que leva em conta a dissolução de Fe^{2+} . A Tabela também apresenta o número de mols de FeOOH formados a partir da quantidade total de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formados em a_1 e a_2 , e o número de mols de FeOOH formado em a_3 , calculado a partir da carga sob a curva a_3 . Comparando-se essas duas colunas, verifica-se que o número total de mols de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formados em a_1 e a_2 é maior que o necessário para se transformar em FeOOH em a_3 . Assim, a espécie geradora de FeOOH pode ser o $\text{Fe}(\text{OH})_2$. O restante do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ não transformado em FeOOH pode, em potenciais mais altos, sob a curva a_2 que ainda não terminou, se transformar em Fe_3O_4 , de acordo com:



Novamente, o seguinte esquema de cálculo foi utilizado para a avaliação do número de mols formados de cada espécie, de acordo com a Proposta II, a partir das cargas em a_1 , a_2 e a_3 (para 20 mV.s^{-1}):

- número de mols de Fe(OH)_2 formados em a_1 :

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de Fe(OH)}_2 & \longrightarrow & 2 \times 96480 \text{ C} \\ x & \longleftarrow & 0,97 \cdot 10^{-3} \text{ C} \end{array}$$

$$x = 5,03 \cdot 10^{-9} \text{ mols de Fe(OH)}_2$$

- número de mols de Fe(OH)_2 formados em a_2 :

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de Fe(OH)}_2 & \longrightarrow & 2 \times 96480 \text{ C} \\ x & \longleftarrow & 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ C} \end{array}$$

$$x = 6,02 \cdot 10^{-8} \text{ mols de Fe(OH)}_2$$

- número total de mols de Fe(OH)_2 formados em a_1 e $a_2 = 6,52 \cdot 10^{-8}$ mols.

- número de mols de FeOOH gerados em a_3 a partir de Fe(OH)_2 , considerando a carga até o Pico III:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de FeOOH} & \longrightarrow & 96480 \text{ C} \\ x & \longleftarrow & 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ C} \end{array}$$

$$x = 3,31 \cdot 10^{-8} \text{ mols de FeOOH}$$

- esse número de mols de FeOOH produzidos requerem igual número de mols de Fe(OH)_2 para a transformação, mas o número total de mols dessa última espécie é de $6,52 \cdot 10^{-8}$ mols, excedendo o necessário, como já foi dito. O mesmo ocorre para todas as velocidades de varredura testadas.

A Tabela 6 apresenta o número de mols de Fe(OH)_2 gerados até o potencial de pico III e não transformados em FeOOH em a_3 , o número de mols de Fe_3O_4 gerados pela sua transformação e a carga envolvida nessa transformação, que

TABELA 5 - Número de móis das espécies formadas sob as curvas anódicas a_1 , a_2 e a_3 , nas diferentes v testadas, de acordo com a Proposta II

v	a_1	a_2	$a_1 + a_2$	$a_1 + a_2$	a_3		
($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	móis [Fe(OH) ₂]	móis [Fe(OH) ₂]	móis [Fe(OH) ₂]	móis [FeOOH]	móis [FeOOH]	Δ móis	móis [Fe ₃ O ₄]
2,5	$2,61 \cdot 10^{-8}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-7}$	$6,74 \cdot 10^{-8}$	$1,36 \cdot 10^{-7}$	$4,52 \cdot 10^{-8}$
5	$1,57 \cdot 10^{-8}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$5,39 \cdot 10^{-8}$	$7,01 \cdot 10^{-8}$	$2,34 \cdot 10^{-8}$
10	$5,29 \cdot 10^{-9}$	$6,13 \cdot 10^{-8}$	$6,65 \cdot 10^{-8}$	$6,65 \cdot 10^{-8}$	$5,39 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$4,20 \cdot 10^{-9}$
20	$5,03 \cdot 10^{-9}$	$6,02 \cdot 10^{-8}$	$6,52 \cdot 10^{-8}$	$6,52 \cdot 10^{-8}$	$3,31 \cdot 10^{-8}$	$3,21 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-8}$
30	$3,84 \cdot 10^{-9}$	$4,44 \cdot 10^{-8}$	$4,82 \cdot 10^{-8}$	$4,82 \cdot 10^{-8}$	$2,49 \cdot 10^{-8}$	$2,33 \cdot 10^{-8}$	$7,77 \cdot 10^{-9}$
40	$4,82 \cdot 10^{-9}$	$3,93 \cdot 10^{-8}$	$4,41 \cdot 10^{-8}$	$4,41 \cdot 10^{-8}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$2,23 \cdot 10^{-8}$	$7,43 \cdot 10^{-9}$
50	$5,23 \cdot 10^{-9}$	$2,71 \cdot 10^{-8}$	$3,23 \cdot 10^{-8}$	$3,23 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-8}$	$4,57 \cdot 10^{-9}$
60	$5,60 \cdot 10^{-9}$	$3,47 \cdot 10^{-8}$	$4,03 \cdot 10^{-8}$	$4,03 \cdot 10^{-8}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$1,85 \cdot 10^{-8}$	$6,17 \cdot 10^{-9}$
70	$4,61 \cdot 10^{-9}$	$3,42 \cdot 10^{-8}$	$3,88 \cdot 10^{-8}$	$3,88 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-8}$	$2,02 \cdot 10^{-8}$	$6,73 \cdot 10^{-9}$
80	$4,97 \cdot 10^{-9}$	$3,83 \cdot 10^{-8}$	$4,33 \cdot 10^{-8}$	$4,33 \cdot 10^{-8}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$9,93 \cdot 10^{-9}$
90	$4,87 \cdot 10^{-9}$	$3,42 \cdot 10^{-8}$	$3,91 \cdot 10^{-8}$	$3,91 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$2,67 \cdot 10^{-8}$	$8,90 \cdot 10^{-9}$
100	$4,14 \cdot 10^{-9}$	$3,26 \cdot 10^{-8}$	$3,68 \cdot 10^{-8}$	$3,68 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$2,44 \cdot 10^{-8}$	$8,13 \cdot 10^{-9}$
110	$5,60 \cdot 10^{-9}$	$3,32 \cdot 10^{-8}$	$3,88 \cdot 10^{-8}$	$3,88 \cdot 10^{-8}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$2,53 \cdot 10^{-8}$	$8,43 \cdot 10^{-9}$
120	$3,73 \cdot 10^{-9}$	$3,01 \cdot 10^{-8}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$7,47 \cdot 10^{-9}$
130	$3,94 \cdot 10^{-9}$	$3,32 \cdot 10^{-8}$	$3,71 \cdot 10^{-8}$	$3,71 \cdot 10^{-8}$	$9,33 \cdot 10^{-9}$	$2,78 \cdot 10^{-8}$	$9,26 \cdot 10^{-9}$
140	$3,26 \cdot 10^{-9}$	$3,01 \cdot 10^{-8}$	$3,34 \cdot 10^{-8}$	$3,34 \cdot 10^{-8}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-8}$	$6,63 \cdot 10^{-9}$
150	$3,73 \cdot 10^{-9}$	$2,81 \cdot 10^{-8}$	$3,18 \cdot 10^{-8}$	$3,18 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-8}$	$7,13 \cdot 10^{-9}$
160	$3,52 \cdot 10^{-9}$	$2,60 \cdot 10^{-8}$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$1,91 \cdot 10^{-8}$	$6,37 \cdot 10^{-9}$
170	$4,09 \cdot 10^{-9}$	$2,65 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$6,40 \cdot 10^{-9}$
180	$4,66 \cdot 10^{-9}$	$2,45 \cdot 10^{-8}$	$2,92 \cdot 10^{-8}$	$2,92 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$	$5,93 \cdot 10^{-9}$
190	$3,99 \cdot 10^{-9}$	$2,40 \cdot 10^{-8}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$	$8,29 \cdot 10^{-9}$	$1,97 \cdot 10^{-8}$	$6,56 \cdot 10^{-9}$
200	$4,66 \cdot 10^{-9}$	$2,35 \cdot 10^{-8}$	$2,81 \cdot 10^{-8}$	$2,81 \cdot 10^{-8}$	$9,33 \cdot 10^{-9}$	$1,88 \cdot 10^{-8}$	$6,26 \cdot 10^{-9}$
220	$4,77 \cdot 10^{-9}$	$2,35 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$1,68 \cdot 10^{-8}$	$5,60 \cdot 10^{-9}$

pode acontecer na extensão da curva a_2 . A partir da Tabela 6 se observa que, quanto maior a velocidade de varredura do potencial, mais fina é a espessura da camada de Fe_3O_4 que pode se formar.

Portanto, as reações apresentadas nessa segunda proposta são viáveis de acontecer durante a anodização potenciodinâmica do ferro em solução de bórax 0,1 mol/L, em termos dos valores dos potenciais de equilíbrio (E_0) das espécies envolvidas, no pH do meio (9,37), e em termos do balanço de cargas, experimentalmente obtidas através da avaliação da área sob as curvas anódicas sobrepostas e separadas por meio da técnica descrita.

Resumindo, é proposto que durante a polarização potenciodinâmica do Fe, sobre uma superfície previamente reduzida, ocorre a formação de um filme de $Fe(OH)_2$ diretamente sobre o metal, na região de potenciais sob a curva anódica a_1 . Esse filme é mais espesso, em baixas velocidades de varredura do potencial, e mais fino em altas v , chegando a não mais que duas monocamadas a $220 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O ânion borato hidrolisa, originando ácido bórico e liberando íons OH^- (eq. 38) que irão neutralizar os íons H^+ gerados durante a formação de $Fe(OH)_2$ (eq. 57). O potencial total aplicado se subdivide entre a interface m/f de $Fe(OH)_2$, através desse filme e a interface f/s, não sendo o suficiente para manter a oxidação, e fazendo com que a corrente diminua. Continuando a polarização, antes que a curva anódica a_1 termine, inicia um novo processo de oxidação, gerando outra curva a_2 , sobreposta à a_1 . Nessa etapa, provavelmente a taxa de oxidação a Fe^{2+} aumenta muito, e a hidrólise do ion borato não produz OH^- o suficiente para haver neutralização dos íons H^+ produzidos. A acidificação local dissolve parcialmente o filme de $Fe(OH)_2$ formado anteriormente, expõe o metal e esse passa para a solução como Fe^{2+} . Essa espécie é captada pelo eletrodo de anel, mantido a 600 mV, onde é oxidado a Fe^{3+} . A formação posterior de mais $Fe(OH)_2$ (eq. 57), aliada ao tamponamento pelo borato, faz com que essa dissolução cesse, por bloqueamento dos sítios ativos, e a partir daí, só espécies sólidas, com espessamento do filme, são geradas. Assim, o filme formado ao longo dos potenciais sob a curva anódica a_2 consiste ainda de $Fe(OH)_2$. Em algum ponto dessa curva, esse filme de $Fe(OH)_2$ começa a se transformar em Fe_3O_4 (eq. 59). Quando a curva anódica a_3 inicia, sobreposta à curva a_2 , o $Fe(OH)_2$ começa

TABELA 6 - Número de móis de Fe_3O_4 formados a partir de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ não transformado em FeOOH , nas diferentes v testadas

v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	móis $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{sobra}}$	móis $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$	q ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)
2,5	$1,36\cdot 10^{-7}$	$4,52\cdot 10^{-8}$	8,72
5	$7,01\cdot 10^{-8}$	$2,34\cdot 10^{-8}$	4,52
10	$1,26\cdot 10^{-8}$	$4,20\cdot 10^{-9}$	0,81
20	$3,21\cdot 10^{-8}$	$1,07\cdot 10^{-9}$	2,06
30	$2,33\cdot 10^{-8}$	$7,77\cdot 10^{-9}$	1,50
40	$2,23\cdot 10^{-8}$	$7,43\cdot 10^{-9}$	1,43
50	$1,37\cdot 10^{-8}$	$4,57\cdot 10^{-9}$	0,88
60	$1,85\cdot 10^{-8}$	$6,17\cdot 10^{-9}$	1,19
70	$2,02\cdot 10^{-8}$	$6,73\cdot 10^{-9}$	1,30
80	$2,98\cdot 10^{-8}$	$9,93\cdot 10^{-9}$	1,92
90	$2,67\cdot 10^{-8}$	$8,90\cdot 10^{-9}$	1,72
100	$2,44\cdot 10^{-8}$	$8,13\cdot 10^{-9}$	1,57
110	$2,33\cdot 10^{-8}$	$8,43\cdot 10^{-9}$	1,67
120	$2,24\cdot 10^{-8}$	$7,47\cdot 10^{-9}$	1,44
130	$2,78\cdot 10^{-8}$	$9,26\cdot 10^{-9}$	1,79
140	$1,99\cdot 10^{-8}$	$6,63\cdot 10^{-9}$	1,28
150	$2,14\cdot 10^{-8}$	$7,13\cdot 10^{-9}$	1,37
160	$1,91\cdot 10^{-8}$	$6,37\cdot 10^{-9}$	1,23
170	$1,92\cdot 10^{-8}$	$6,40\cdot 10^{-9}$	1,23
180	$1,78\cdot 10^{-8}$	$5,93\cdot 10^{-9}$	1,14
190	$1,97\cdot 10^{-8}$	$6,56\cdot 10^{-9}$	1,26
200	$1,88\cdot 10^{-8}$	$6,26\cdot 10^{-9}$	1,21
220	$1,68\cdot 10^{-8}$	$5,60\cdot 10^{-9}$	1,08

também a se transformar em FeOOH (eq. 63). Possivelmente, tem-se dois processos concorrentes. O sistema então consiste do metal coberto por Fe(OH)_2 . Na interface metal/ Fe(OH)_2 começa a ocorrer a transformação onde átomos metálicos passam para o filme como Fe(II) , e cátions Fe(II) do filme de Fe(OH)_2 se oxidam a Fe(III) , originando o Fe_3O_4 . Na interface Fe(OH)_2 /solução, começa a ocorrer a transformação para FeOOH , pela passagem de elétrons para o metal. Essa interpretação está baseada no fato de que, se todo Fe(OH)_2 originado em a_1 e a_2 se transformasse em FeOOH , a área sob a curva a_3 , até o potencial de pico deveria ser bem maior. Além disso, o fato de a curva a_2 parecer se estender ao longo da zona passiva, sob a curva a_3 , é uma indicação que o processo começado em a_2 continua através de a_3 . Com a polarização, o Fe(OH)_2 não transformado em FeOOH , se transforma em Fe_3O_4 , até o fim da curva a_2 , sob a curva a_3 . A espécie FeOOH gerada no início de a_3 começa a sofrer um processo de envelhecimento, se desidratando de dentro para fora, em direção à solução, e assim se torna menos condutora por diminuição do seu grau de amorfismo, gerando Fe_2O_3 , o que faz a corrente, após o pico III, decair e levar à passivação do metal. Quando a curva a_2 termina, e a curva a_3 está em plena zona passiva, tem-se a passagem de Fe metálico a Fe(II) no filme passivo, constituindo, talvez, a primeira monocamada junto à superfície metálica, que se oxida a Fe(III) , a partir daí, por tunelamento eletrônico. O filme passivo pode ser descrito, então, como sendo constituído por Fe_2O_3 , com alto teor de Fe(II) na interface metal/filme, mais estequiométrico ao longo de sua espessura, e mais hidratado na interface filme/solução.

Desse modo, como já discutido na análise sobre efeitos de envelhecimento do filme anodicamente formado sobre o ferro, quando se aplicam potenciais constantes até o valor do E_{PI} , a corrente decresce, cai a zero e vai a valores negativos. Isso acontece porque, como já dito, o potencial aplicado não é o suficiente para manter a oxidação na interface metal/filme de Fe(OH)_2 e as correntes catódicas sobre a superfície eletródica se tornam maiores que as anódicas. Quando o potencial mantido constante é ao redor do E_{PII} , a corrente decresce, e a continuação da varredura produz uma curva voltamétrica com correntes menores do que na ausência da aplicação de potencial constante. Isso mostra que o Fe(OH)_2 formado começa a se transformar em Fe_3O_4 , durante a aplicação de potencial constante e, ao se continuar a varredura, pouco ou quase

nenhum $\text{Fe}(\text{OH})_2$ resta para ser transformado em FeOOH , fazendo com que o pico III seja muito menor, e a área sob a curva anódica total também. Além disso, a corrente cai rapidamente porque o Fe_3O_4 deve atuar como filme barreira, isto é, o fluxo iônico através desse filme deve apresentar maior resistência. Por outro lado, quando o potencial é mantido constante em potenciais próximos ao E_{PIII} , a corrente ao longo de quatro horas, não caiu a zero (Fig. 7), mostrando oxidação e espessamento contínuo do filme, já que nessa região de potencial não houve coleta de material pelo eletrodo de anel. Então, o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ anteriormente formado foi continuamente transformado em FeOOH , que deve ser um filme menos resistente ao fluxo iônico. Ao continuar a varredura, após manter o potencial próximo a E_{PIII} , ocorre reprodução da curva voltamétrica em que não houve aplicação de potencial constante, porque a espécie gerada é a mesma que nesse voltamograma, havendo desidratação para Fe_2O_3 e passivação. Desse modo, pode-se concluir que a espécie formada durante a anodização de ferro é função do potencial aplicado.

Ao reverter o potencial em 800 mV, correntes anódicas continuam a fluir, mostrando que o processo de oxidação não terminou. Quando a corrente chega a zero e então os processos catódicos têm início, o potencial no qual isso ocorre varia com a velocidade de varredura do potencial. Quanto menor v , menos negativo é o potencial onde os processos de redução iniciam, mostrando que nesse caso o sistema é menos irreversível. A medida que a velocidade aumenta, os potenciais em que a curva de corrente corta o eixo das abcissas se tornam mais negativos, indicando aumento da irreversibilidade dos processos redox. Para velocidades baixas (2,5 e 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), esses potenciais são -320 e -450 mV, respectivamente. A espécie que pode se reduzir, a partir desse potencial, é:



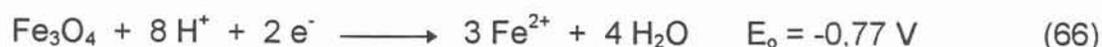
Outras espécies propostas nesse trabalho como constituintes do filme passivo (α - FeOOH e Fe_2O_3) se reduzem em potenciais mais negativos que o apresentado. Portanto, pode ser sugerido que a forma de FeOOH originada em a_3 , a partir de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, é a γ , que também originará, por desidratação, γ - Fe_2O_3 . Também pode ser suposto que, para velocidades lentas, o filme de γ - FeOOH é mais espesso e, como o processo de desidratação começa de dentro para fora, a

fim de transformá-lo em γ - Fe_2O_3 , talvez não tenha havido tempo suficiente para desidratá-lo totalmente, e a espécie que começa a se reduzir seja o próprio γ - FeOOH . Isso também leva a crer que a redução inicia na interface filme/solução, por passagem de elétrons do metal para o filme, via banda de condução, se for considerado que esse filme é um semicondutor.

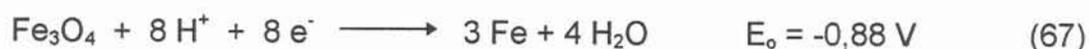
Para velocidades de varredura maiores, o potencial onde a redução inicia é mais negativo, ficando sempre entre -570 e -580 mV. Isso indica, em primeiro lugar, que sempre a mesma espécie está se reduzindo. Também indica que não é a mesma espécie que se reduziu em velocidades de varredura do potencial mais lentas. Pode estar ocorrendo a reação:



Então, para maiores v , o filme é mais fino e a desidratação, ao longo da zona passiva, mais efetiva. Continuando a varredura do potencial, a fim de fechar o ciclo voltamétrico, a corrente catódica de redução do filme passivo está somada à corrente de liberação de H_2 . Contudo, em um potencial de -950 mV, para uma velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o anel registra mais uma vez a presença de Fe^{2+} em solução. Essa espécie foi gerada durante a redução do filme, e não se incorporou ao novo filme formado, a fim de sofrer posterior redução a Fe metálico, mas passou para a solução. Pode ter ocorrido:



Como a quantidade de Fe^{2+} formada é mínima, como já visto na sessão anterior, inferior a 1 % para $v \leq 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, nem todo o processo de redução da espécie Fe_3O_4 origina Fe^{2+} em solução, podendo também acontecer:



Então, a redução do filme passivo formado em condições potenciodinâmicas sobre o ferro em solução de bórax $0,1 \text{ mol/L}$ depende da velocidade de varredura na qual esse filme foi gerado. Em baixas v , se reduz inicialmente γ - FeOOH (eq.

64), e após, γ - Fe_2O_3 (eq. 65). Para mais altas v , se reduz γ - Fe_2O_3 . Qualquer uma dessas espécies gera Fe_3O_4 . Tem-se Fe_3O_4 de duas origens: o ainda existente, se não foi totalmente transformado em γ - Fe_2O_3 durante a varredura anódica, e o novo, obtido pela redução desse último. O Fe_3O_4 se reduz a Fe metálico (eq. 67), mas no potencial de aproximadamente -950 mV, pode se reduzir a Fe^{2+} (eq. 66), passando para a solução. Aqui o ânion borato também pode atuar como agente tamponante, favorecendo a hidrólise do Fe^{2+} , o que pode explicar a baixa quantidade dessa espécie captada pelo eletrodo de anel.

Através dessa análise pode ser visto que a composição do filme que se forma durante a polarização potenciodinâmica do ferro em solução de bórax 0,1 mol/L, e a ordem na qual as espécies aparecem são funções do tempo de anodização em um dado potencial, ou seja, da velocidade de varredura do potencial, e do pH.

4.1.6 - Aplicação do Modelo Ôhmico

Ao estudar o fenômeno do crescimento de filmes passivos sobre um metal, dois caminhos podem ser sugeridos⁶⁷⁻⁶⁹:

- 1 - analisar as características dos filmes utilizando técnicas in-situ e ex-situ, em condições estacionárias ou quase estacionárias, que permitem descrever a morfologia, composição e estrutura;
- 2 - realizar estudos cinéticos, de modo a entender o fenômeno da transição ativo-passivo. Existem duas formas de interpretação para esse fenômeno: o mecanismo de dissolução-precipitação, e o modelo de uma reação em estado sólido, ocorrendo em paralelo ao processo de dissolução. A decisão entre um ou outro mecanismo não é fácil.. Além disso, normalmente ao se iniciar uma medida eletroquímica, o corpo de prova poderá estar coberto por um fino filme, ou mesmo por ânions da solução adsorvidos sobre a superfície, e dificultar a visualização verdadeira da transição ativo-passivo. Esse problema pode ser minimizado em soluções muito ácidas ou muito alcalinas, mas se torna grande em soluções de pH na faixa de transição ácido-básico.

Ao se analisar a transição ativo-passivo sob a forma de um mecanismo em estado sólido, pode-se discutir duas aproximações:

a - Filmes Descontínuos: refere-se aqueles casos em que o filme não recobre ainda toda a superfície metálica. As teorias que consideram esta situação podem ser divididas em dois grupos:

a.1 - teorias que consideram o fenômeno da nucleação como etapa determinante do processo de crescimento de filmes sobre um substrato metálico;

a.2 - teorias que consideram o crescimento de núcleos como etapa determinante do processo. Essas teorias recebem o nome de Teorias do Grau de Recobrimento Variável, têm origem nos trabalhos de Muller (1931) e consideram uma camada de espessura constante que cresce paralela à superfície metálica, chegando a cobrir uma fração θ da superfície num dado tempo. Essa camada dará surgimento a um filme sem poros no final do processo. O fenômeno da nucleação é desprezado e, para que o filme tenha espessura constante, é necessário que sua taxa de formação seja igual a de sua dissolução, o que significa condições agressivas. Isto nem sempre ocorre, principalmente em meios de pH levemente alcalino, como no presente trabalho.

b - Filmes Contínuos: refere-se aqueles casos em que um filme recobre toda a superfície do metal e cresce perpendicularmente ao mesmo, sob gradiente de concentração e/ou potencial. De acordo com D'Alkaine⁶⁷⁻⁶⁹, metais ativos em soluções aquosas sempre estarão cobertos por uma monocamada de MOH ou MO, hidratada ou não, mesmo em altos potenciais catódicos, principalmente em pHs aproximadamente neutros.

Em geral, as teorias de dissolução-precipitação, nucleação e grau de recobrimento variável só devem ser consideradas naquelas situações onde o meio seja suficientemente agressivo, para garantir alto grau de dissolução do filme. Em altos potenciais, a corrente de formação do filme será maior que a de dissolução, permitindo seu estudo.

Em vista do exposto, ao se trabalhar com formação de filmes em meios levemente alcalinos, é aconselhável fazer o estudo cinético de seu crescimento usando teorias de filmes contínuos, devido a sua baixa solubilidade.

Assim, como o eletrodo já está coberto por um fino filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formado na região de potenciais da curva anódica a_1 , se considera somente um crescimento perpendicular à superfície metálica. Duas situações são possíveis: de baixo campo e de alto campo.

b.1 - Modelos de Baixo Campo: para baixo campo elétrico, os gradientes de concentração dentro do filme produzem fluxo de carga maior, ou pelo menos comparável, aos produzidos pelos gradientes de potencial. Esses são os casos de condições estacionárias ou quase estacionárias. A transferência de carga ocorre pelo movimento dos defeitos pontuais sob gradiente de concentração e/ou de potencial, dando surgimento à difusão e à migração, respectivamente. Para dar surgimento a gradientes de concentração dentro do filme, este deve ter alto grau de não estequiometria. Os modelos de baixo campo têm sido desenvolvidos por MacDonald e colaboradores⁷⁰⁻⁷¹ (1990), e foram testados pelos autores para filmes anodicamente formados sobre Fe, Ni, Cr e W, de acordo com os dados encontrados na literatura.

b.2 - Modelos de Alto Campo: para alto campo elétrico, as correntes de difusão, devido a gradientes de concentração dentro do filme, podem ser desprezadas, tornando-se importantes apenas as correntes de migração. Nesse caso, a distribuição de potenciais nas interfaces metal/filme e filme/solução deve ser levada em conta, juntamente com o sobrepotencial através do filme. Os modelos conhecidos para a situação de alto campo são: Modelo do Movimento por Saltos (Hopping Motion Model), desenvolvido, em 1935, por Vermey, para condições galvanostáticas, e ajustado por D'Alkaine (1987) para condições potenciodinâmicas; Modelo do Intercâmbio Coletivo de Posições (Place Exchange Model), originalmente proposto por Lanyon e Tapnell (1955), quantitativamente desenvolvido por Sato e Cohen (1964) para condições potencioestáticas e estendido para condições potenciodinâmicas por D'Alkaine e Nart⁶⁹; e finalmente, o Modelo Ôhmico, proposto por D'Alkaine e Cordeiro^{67,68}.

I - Justificativa para aplicação de um modelo para a cinética de crescimento do filme na região de potenciais da curva anódica a_2 :

Para um sistema hipotético, onde se tem um metal coberto por dois diferentes filmes, sobrepostos, e imerso em uma solução, de acordo com o diagrama:



Quando este sistema não está na presença de uma polarização externa, ou seja, $i = 0$, o potencial do eletrodo assim constituído é dado por:

$$E_{\text{eletrodo}} = \Delta\Phi_{m/f1}^e + \Delta\Phi_{f1}^e + \Delta\Phi_{f1/f2}^e + \Delta\Phi_{f2}^e + \Delta\Phi_{f2/s}^e + E_o = E_{\text{Flade}} \quad (69)$$

onde $\Delta\Phi^e$ são as diferenças de potencial de equilíbrio através das interfaces metal/filme1, filme1/filme2, filme2/solução e através dos filmes 1 e 2. E_o é constante e está relacionado com a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e a solução, na junção líquida.

Em estado estacionário, não há diferença de potencial através dos filmes 1 e 2, isto é:

$$\Delta\Phi_{f1}^e = \Delta\Phi_{f2}^e = 0 \quad (70)$$

Quando se aplica um potencial externo a esse sistema, de modo que $i \neq 0$, o seu potencial é agora expresso por:

$$E_{\text{eletrodo}} = \Delta\Phi_{m/f1} + \Delta\Phi_{f1} + \Delta\Phi_{f1/f2} + \Delta\Phi_{f2} + \Delta\Phi_{f2/s} + E_o \quad (71)$$

onde $\Delta\Phi$ são as diferenças de potencial através das respectivas interfaces e filmes, para uma situação de não equilíbrio. Fazendo a diferença entre (69) e (71), se obtém:

$$E - E_{Flade} = (\Delta\Phi_{m/f1} - \Delta\Phi_{m/f1}^e) + (\Delta\Phi_{f1} - \Delta\Phi_{f1}^e) + (\Delta\Phi_{f1/f2} - \Delta\Phi_{f1/f2}^e) + (\Delta\Phi_{f2} - \Delta\Phi_{f2}^e) + (\Delta\Phi_{f2/s} - \Delta\Phi_{f2/s}^e) + (E_o - E_o) \quad (72)$$

que se reduz a:

$$E = (\Delta\Phi_{m/f1} - \Delta\Phi_{m/f1}^e) + \Delta\Phi_{f1} + (\Delta\Phi_{f1/f2} - \Delta\Phi_{f1/f2}^e) + \Delta\Phi_{f2} + (\Delta\Phi_{f2/s} - \Delta\Phi_{f2/s}^e) + E_{Flade} \quad (73)$$

Mas a diferença de potencial entre uma situação de equilíbrio e uma situação de não equilíbrio, provocado por uma polarização externa, nada mais é do que o sobrepotencial nas interfaces e nos filmes. A equação (73) pode então ser escrita como:

$$E = \eta_{m/f1} + \eta_{f1} + \eta_{f1/f2} + \eta_{f2} + \eta_{f2/s} + E_{Flade} \quad (74)$$

onde η representa os sobrepotenciais nas interfaces e nos filmes.

Na interface filme2/solução, tem-se, de um lado, um óxido MO, e de outro, uma solução que não possui necessariamente íons metálicos M^{2+} . Assim, há duas possibilidades de sistemas que podem determinar a diferença de potencial através dessa interface, termodinamicamente, quando o sistema está em equilíbrio ($i = 0$) e cineticamente, quando está sob polarização ($i \neq 0$):



As reações (75) e (76) originam duas densidades de corrente de troca nessa interface, $i^o (O^{2-}/OH^-)$ e $i^o (M_{(ox)}^{2+} / M_{(sol)}^{2+})$, que são proporcionais às

concentrações dos produtos e reagentes nas interfaces. Nas condições de passivação já assinaladas, isto é, na faixa de pH onde a solubilidade do filme passivante é muito baixa, a i° (O^{2-}/OH^{-}) é muito maior que a i° ($M^{z+}_{(ox)} / M^{z+}_{(sol)}$). Com isso, se conclui que a reação (75) é quem determina a diferença de potencial interno nessa interface. Portanto, a parcela ($\Delta\Phi_{f2/s} - \Delta\Phi^e_{f2/s}$) da equação (73) se torna:

$$\Delta\Phi_{f2/s} - \Delta\Phi^e_{f2/s} = \eta_{f2/s} = \Delta\Phi^e_{f2/s} \quad (78)$$

$$\eta_{f2/s} = \Delta\Phi^e_{f2/s} (O^{2-}/OH^{-}) - \Delta\Phi^e_{f2/s} (M^{z+}_{(ox)}/M^{z+}_{(sol)}) = \Delta\Phi^e_{f2/s} (O^{2-}/OH^{-}) \quad (79)$$

Esse potencial de estado estacionário $\Delta\Phi^e_{f2/s} (O^{2-}/OH^{-})$ dependerá do pH em $f = F/RT$. Se o meio possuir um tampão capaz de manter o pH constante nessa interface durante a oxidação ou a redução, $\Delta\Phi^e_{f2/s}$ e portanto $\eta_{f2/s}$, será constante. Resumindo, essa condição pode ser assumida desde que haja um tampão no meio que evite grandes variações de pH e que garanta uma baixa solubilidade do filme.

Nas interfaces metal/filme1 e filme1/filme2, os sobrepotenciais $\eta_{m/f1}$ e $\eta_{f1/f2}$ são função da corrente i que passa através delas e dos parâmetros cinéticos densidade de corrente de troca, i° , e coeficiente de transferência de carga, α , em cada interface. As reações correspondentes a cada uma dessas interfaces poderiam ser descritas por:

$$M^{z+} (\text{metal}) = M^{z+}_i (\text{filme1}) + V_M (\text{metal}) \quad (80)$$

$$M^{z+}_i (\text{filme1}) = M^{z+}_i (\text{filme2}) + V_I (\text{filme1}) \quad (81)$$

onde M^{z+} e M^{z+}_i são o íon metálico no metal e em uma posição intersticial no filme 1 ou 2, respectivamente, e V_M e V_I são vacâncias no metal e no filme 1, supondo-se que o átomo metálico passa para o filme 1, sofrendo uma oxidação na interface metal/filme1, e depois passa para o filme 2, sofrendo outra oxidação. Essas reações podem ser descritas, dentro da cinética eletroquímica, pela teoria absoluta de velocidade de reação e, para o caso onde a reação anódica é muito mais importante

que a catódica, devido ao sobrepotencial positivo aplicado, podem ser representadas por:

$$i_1 = i_{m/f1}^{\circ} \exp(\alpha_{m/f1} f \eta_{m/f1}) \quad (82)$$

$$i_2 = i_{f1/f2}^{\circ} \exp(\alpha_{f1/f2} f \eta_{f1/f2}) \quad (83)$$

e como o sistema opera em série, $i_1 = i_2 = i$, $f = F/RT$ e α pode ser descrito como βz , onde β é o coeficiente de simetria e z é a carga do íon. Colocando-se em evidência $\eta_{m/f1}$ e $\eta_{f1/f2}$:

$$\eta_{m/f1} = \frac{1}{\alpha_{m/f1} f} \ln i_{m/f1} / i_{m/f1}^{\circ} \quad (84)$$

$$\eta_{f1/f2} = \frac{1}{\alpha_{f1/f2} f} \ln i_{f1/f2} / i_{f1/f2}^{\circ} \quad (85)$$

Na realidade, as expressões (82) e (83) ou (84) e (85) são expressões do tipo de Tafel para reações iônicas em estado sólido que ocorrem nas interfaces m/f1 e f1/f2. A expressão geral (74) fica simplificada, pois o termo $\eta_{f2/s}$, por ser de equilíbrio, está inserido no potencial de Flade:

$$E = \eta_{m/f1} + \eta_{f1} + \eta_{f1/f2} + \eta_{f2} + E_{Flade} \quad (86)$$

O objetivo de um trabalho de estudo cinético do filme passivo sobre um metal é introduzir uma relação $i \times \eta_{f1}$ e $i \times \eta_{f2}$, através de modelos, sabendo-se que os sobrepotenciais através dos filmes 1 e 2 são função da espessura, ou seja, da carga, e da corrente através deles. Conhecendo-se, então, η_{f1} e η_{f2} para diversos valores de corrente, é possível corrigir o potencial do sistema E por η_{f1} e η_{f2} , e desse modo obter relações tipo de Tafel que permitam calcular $\alpha_{m/f1}$, $\alpha_{f1/f2}$, $i_{m/f1}^{\circ}$ e $i_{f1/f2}^{\circ}$. Substituindo, na equação geral (86), os termos $\eta_{m/f1}$ e $\eta_{f1/f2}$ obtidos em (84) e (85):

$$E = \frac{1}{\alpha_{m/f1} f} \ln i_{m/f1} / i_{m/f1}^{\circ} + \eta_{f1} + \frac{1}{\alpha_{f1/f2} f} \ln i_{f1/f2} / i_{f1/f2}^{\circ} + \eta_{f2} + E_{Flade} \quad (87)$$

e derivando essa expressão em relação a E, tem-se:

$$1 = \frac{1}{\alpha_{m/f1}} \frac{1}{i_{m/f1}} di_{m/f1} / dE + d\eta_{f1} / dE + \frac{1}{\alpha_{f1/f2}} \frac{1}{i_{f1/f2}} di_{f1/f2} / dE + d\eta_{f2} / dE \quad (88)$$

Para a condição de pico referente à formação do filme 1, $di/dE_P = 0$, e a expressão acima fica simplificada para:

$$1 = d\eta_{f1} / dE_P + \frac{1}{\alpha_{f1/f2}} \frac{1}{i_{f1/f2}} di_{f1/f2} / dE + d\eta_{f2} / dE \quad (89)$$

ou seja, para se determinar os parâmetros cinéticos de cada interface ($m/f1$ e $f1/f2$) e de cada filme ($f1$ e $f2$), é necessário obter as características do filme nas condições de pico de um experimento potenciodinâmico, para depois calcular as características da interface através de uma relação tipo de Tafel entre a corrente e o potencial corrigido por η_f . Mas a análise da equação acima (89) mostra que não é possível determinar os parâmetros de cada filme e de cada interface, pois nas condições de pico 1, referente ao filme 1, o termo $di_{f1/f2}/dE$ não é zero, impossibilitando o conhecimento de $\alpha_{f1/f2}$. Também não é possível afirmar que $d\eta_{f2}/dE$ seja zero, se o filme 2 já estiver presente.

O único modo de se conhecer os parâmetros de cada filme e de cada interface será pela separação dos picos voltamétricos, de tal forma que nas condições de cada pico exista somente um filme. Só assim a determinação dos parâmetros cinéticos do filme e da interface metal/filme poderá ser feita.

Por isso foi escolhido aplicar um modelo para crescimento do filme formado na região de potenciais sob a curva anódica a_2 . O filme formado em a_1 tem um potencial de pico pouco definido, dificultando sua identificação com precisão. O filme formado em a_3 , que leva à passivação, é originado a partir de outro filme pré-existente, que está se transformando na espécie gerada sob a curva a_3 . Portanto,

nas condições de pico III, existe uma situação de dois filmes, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e FeOOH , ou talvez três, considerando, como já exposto, a transformação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ em Fe_3O_4 na interface metal/ $\text{Fe}(\text{OH})_2$, e em FeOOH , na interface $\text{Fe}(\text{OH})_2$ /solução. Portanto, os parâmetros cinéticos, como i° e α , em cada interface, pelas razões já expostas, não poderão ser determinados.

Já o filme formado na região de potenciais sob a curva anódica a_2 parece constituir somente de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que iniciou a sua formação em a_1 , mas devido à queda de potencial através das interfaces e do próprio filme, não manteve a mesma taxa de crescimento. Com o aumento do potencial, esse filme volta a se formar. Com isso, na condição de pico II, o sistema é constituído pelo metal coberto por uma única espécie de filme [$\text{Fe}(\text{OH})_2$], possibilitando assim o estudo cinético do crescimento desse filme. Na continuação desse estudo, será adotada a nomenclatura Fe/filme/solução para o sistema sobre o qual será feito o estudo cinético.

II - A distribuição de potenciais nas interfaces Fe / filme, filme /solução e no filme:

A expressão geral (86) para um sistema em que há uma única espécie formando o filme e que está sob polarização externa ($i \neq 0$) fica:

$$E = \eta_{m/f} + \eta_f + E_{\text{Flade}} \quad (90)$$

onde $\eta_{m/f}$ representa o sobrepotencial através da interface metal/filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, η_f é o sobrepotencial através do filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e E_{Flade} é o potencial de Flade, e inclui o termo $\Delta\Phi_{f/s}^\circ$. Isto porque o sobrepotencial na interface filme/solução pode ser considerado constante e igual à diferença de potencial de equilíbrio para a reação de passagem de íons O^{2-} do óxido para a solução, como OH^- , pois no presente estudo, a solubilidade do filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, como determinado através do uso do eletrodo de anel de Pt, é muito baixa. Isso garante que a i° ($\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$) seja muito maior que a i° ($\text{M}^{z+}_{(\text{ox})} / \text{M}^{z+}_{(\text{sol})}$), e que, portanto, a equação (75) é quem determina a diferença de potencial nessa interface. Como o potencial de equilíbrio dessa reação (eq. 75) varia com o pH, a presença do íon borato, que devido a sua

hidrólise, pois é ânion de ácido fraco, possui características tamponantes, garante um pH aproximadamente constante nessa interface.

O sobrepotencial na interface Fe/filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ obedece uma relação tipo de Tafel, em relação à corrente que passa através dessa interface, dada por:

$$i = i_{m/f}^{\circ} \exp \alpha_{m/f} f \eta_{m/f} \quad (91)$$

onde i° é a densidade de corrente de troca e α é o coeficiente de transferência de carga para os íons metálicos através dessa interface.

No interior do filme, tem-se a possibilidade da existência de cargas eletrônicas altamente móveis, como elétrons e buracos, e também da existência de cargas iônicas, geradas pela presença de defeitos e de falta de estequiometria das espécies formadoras do filme. Com isso, o campo elétrico através do filme será influenciado por essas cargas, e não será necessariamente linear com a posição x dentro do filme. Essas cargas móveis podem gerar uma região de carga espacial na condição de alto campo. Mas também pode ser visto que, nas mesmas condições de alto campo, as cargas nas interfaces metal / filme, $q_{m/f}$, e filme / solução, $q_{f/s}$, podem ser consideradas muito maiores que a carga espacial, de modo que a variação de potencial através do filme poderá ser considerada linear. Então, o aumento de potencial através do filme, devido a um sobrepotencial externo aplicado, fará com que a corrente através dele aumente homoganeamente e, conseqüentemente, também aumente sua espessura, de acordo com:

$$q = \int_0^t i \, dt = 1/v \int_{-\infty}^E i \, dE \quad (92)$$

onde q é a densidade de carga devido ao espessamento do filme, v é a velocidade de varredura do potencial, e i é a densidade de corrente anódica para a formação desse filme. Se for considerado que a espessura do filme, l , é proporcional a essa carga, ela pode ser avaliada através de:

$$I = C/v \int_{-\infty}^E i \, dE \quad (93)$$

onde C é o volume por unidade de carga do filme. Dessa expressão é visto que:

$$dI / dE = C/v \cdot i \quad (94)$$

Então, de acordo com D'Alkaine⁶⁷⁻⁶⁹, em um experimento potenciodinâmico, ao aumentar o potencial E, com uma dada velocidade de varredura, a corrente i aumenta e conseqüentemente I também, e aparece o lado ascendente da curva voltamétrica. Mas o aumento do potencial E está distribuído entre $\eta_{m/f}$ e η_f . A medida que o filme fica mais espesso, mais é necessário que η_f aumente para a corrente i continuar aumentando. Com o aumento do tempo e/ou do potencial, o filme começa a envelhecer, por desidratação, por diminuição da concentração de defeitos, ou pelo aumento da energia de ativação para o movimento iônico. Isso demanda um aumento de η_f para manter a corrente através do filme, às custas de uma despolarização em $\eta_{m/f}$, o que causa uma diminuição da corrente, aparecendo o pico voltamétrico e o lado descendente da curva anódica..

III - A determinação experimental de η_f :

Partindo da equação geral de distribuição de potenciais para o sistema em questão, sob polarização externa:

$$E = \eta_{m/f} + \eta_f + E_{Flade} \quad (90)$$

é objetivo do presente trabalho avaliar o sobrepotencial através do filme, η_f , de modo a poder calcular $\eta_{m/f}$ e a partir daí, sabendo que este sobrepotencial é função da corrente que flui, de modo que a relação $\eta_{m/f} \times i$ segue uma lei do tipo de Tafel (eq. 91), conhecer os parâmetros cinéticos α e i^0 para essa interface metal/filme. Derivando a expressão geral (eq. 90) em relação ao tempo t, obtem-se:

$$dE / dt = d\eta_{m/f} / dt + d\eta_f / dt + dE_{Flade} / dt \quad (95)$$

Nas condições de pico ($E = E_P$), $d\eta_{m/f}/dt$ é zero. Como o E_{Flade} não varia com o tempo, dE_{Flade}/dt também é zero, e a expressão fica:

$$dE / dt = v = d\eta_f / dt \quad (96)$$

A partir das equações (92), (93) e (96), pode-se então calcular o campo através do filme, E_{filme} :

$$E_{filme} = \frac{\eta_f}{l} = \frac{\eta_f}{C q_f} = \frac{d\eta_f / dt}{C i_f} \quad (97)$$

que, nas condições de pico, se reduz a:

$$E_{filme, pico} = \frac{v}{C i_P} \quad (98)$$

O volume por unidade de carga de filme, C , pode ser calculado através de :

$$C = \frac{M}{z F \delta_f} \quad (99)$$

onde M é a massa molar da espécie que constitui o filme, $z F$ é a carga, em Faraday, envolvida na formação de um mol dessa espécie, e δ_f é a densidade do filme. Para o sistema em estudo, considerando que a espécie que constitui o filme formado sob a região de potencial da curva anódica a_2 é o $Fe(OH)_2$, $M = 73 \text{ g.mol}^{-1}$, $z = 2$, $F = 96480 \text{ C}$ e $\delta_f = 3,40 \text{ g.cm}^{-3}$, resultando em $C = 1,11.10^{-4} \text{ cm}^3.C^{-1}$.

A Tabela 7 apresenta os valores calculados através da equação (98) para o campo através do filme formado até o $E_{P_{II}}$, nas diferentes velocidades de varredura do potencial testadas. Os valores encontrados e listados nessa Tabela mostram que, quanto maior a velocidade de varredura do potencial, e portanto, quanto mais fino o filme formado na região de potencial da curva anódica a_2 , maior o campo elétrico através do filme. Os altos valores deste campo, entre 10^5 e 10^6 V.cm^{-1} , também indicam que os modelos a serem seguidos para o cálculo dos parâmetros

TABELA 7 - Valores de campo através do filme até o E_{PII}

v ($mV.s^{-1}$)	E_{filme} ($V.cm^{-1}$)
2,5	$1,1.10^5$
5	$1,9.10^5$
10	$3,3.10^5$
20	$3,8.10^5$
30	$5,8.10^5$
40	$6,6.10^5$
50	$6,8.10^5$
60	$7,1.10^5$
70	$7,7.10^5$
80	$7,6.10^5$
90	$8,2.10^5$
100	$8,2.10^5$
110	$9,2.10^5$
120	$9,0.10^5$
130	$9,3.10^5$
140	$1,0.10^6$
150	$1,1.10^6$
160	$1,1.10^6$
170	$1,1.10^6$
180	$1,2.10^6$
190	$1,2.10^6$
200	$1,2.10^6$
220	$1,2.10^6$

cinéticos de crescimento do filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ devem ser aqueles conhecidos para a situação de alto campo.

Através das equações (97) e (98) se obtém:

$$\eta_{f,P} = v / i_P \cdot q_{f,P} \quad (100)$$

isto é, o sobrepotencial aplicado através do filme nas condições de pico ($\eta_{f,P}$) é função da densidade de corrente de pico (i_P) e da carga para formar o filme, até o pico ($q_{f,P}$). A Tabela 8 apresenta $\eta_{f,P}$, calculado através da expressão (100), para o pico anódico II do presente trabalho, para as diferentes velocidades de varredura do potencial testadas. Uma vez conhecido o valor de $\eta_{f,P}$ para diversas v , é possível calcular, por meio da equação (97) e dos valores de E_{filme} listados na Tabela 7, a espessura do filme formado, até a condição de pico II. Os resultados, apresentados na Tabela 8, indicam que quanto maior a velocidade de varredura do potencial, mais fino o filme formado, essa diminuição obedecendo uma lei exponencial (Fig. 12).

Retornando à equação geral (90), o potencial de pico II (E_{PII}) é corrigido pela queda de potencial através do filme:

$$E_{\text{PII}} - \eta_f = \eta_{m/f} + E_{\text{Flade}} \quad (101)$$

A Tabela 8 também apresenta o valor de $\eta_{m/f} + E_{\text{Flade}}$ assim obtido, para todas as velocidades de varredura do potencial testadas. Agora, através do gráfico $\ln i_{m/f} \times (\eta_{m/f} + E_{\text{Flade}})$, obtém-se uma representação do tipo de Tafel:

$$i_{m/f} = i_{m/f}^0 \exp \alpha_{m/f} f \eta_{m/f} \quad (91)$$

Como a corrente opera em série, a densidade de corrente na interface metal / filme, na condição de pico II, é a própria densidade de corrente de pico, i_{PII} . A Fig. 13 apresenta o gráfico assim obtido. Desse gráfico retira-se, a partir da inclinação da reta, o valor do coeficiente de transferência de carga, $\alpha_{m/f}$, que é igual a 0,20. Também pode ser obtido do gráfico o potencial de Flade para a oxidação do

TABELA 8 - Valores de $\eta_{mf} + E_{Flade} = E_{P11} - \eta_{f,P11}$, nas diferentes v testadas

v (mV.s ⁻¹)	i _{P11} (mA.cm ⁻²)	E _{P11} (mV)	q _{P11} (mC.cm ⁻²)	η _{f,P11} (mV)	E _{P11} - η _{f,P11} (mV)	I _f Å
2,5	0,204	-650	15,05	184,3	-834,3	168
5	0,241	-640	6,60	136,7	-776,7	71,9
10	0,276	-630	5,16	187,2	-817,2	56,7
20	0,472	-580	5,65	239,4	-819,4	63,0
30	0,467	-550	4,18	268,7	-818,7	46,3
40	0,546	-530	3,76	275,4	-805,4	41,7
50	0,658	-50	3,58	272,2	-772,2	40,0
60	0,764	-480	3,83	301,0	-781,0	42,4
70	0,822	-460	4,06	345,8	-805,8	44,9
80	0,944	-450	4,03	341,6	-791,6	44,9
90	0,992	-440	3,63	329,5	-769,5	40,2
100	1,092	-430	3,27	299,4	-729,4	36,5
110	1,071	-420	3,41	350,2	-770,2	38,1
120	1,198	-410	3,43	343,5	-753,5	38,1
130	1,262	-400	3,31	341,0	-741,0	36,7
140	1,241	-380	3,27	369,0	-749,0	36,9
150	1,243	-370	3,15	380,0	-750,0	34,5
160	1,288	-365	3,18	394,9	-759,9	35,9
170	1,336	-360	3,06	389,3	-749,3	35,4
180	1,368	-330	2,60	342,1	-672,1	28,5
190	1,432	-320	3,05	404,8	-724,8	33,7
200	1,511	-350	2,53	334,9	-684,9	27,9
220	1,644	-320	2,81	376,1	-696,1	31,3

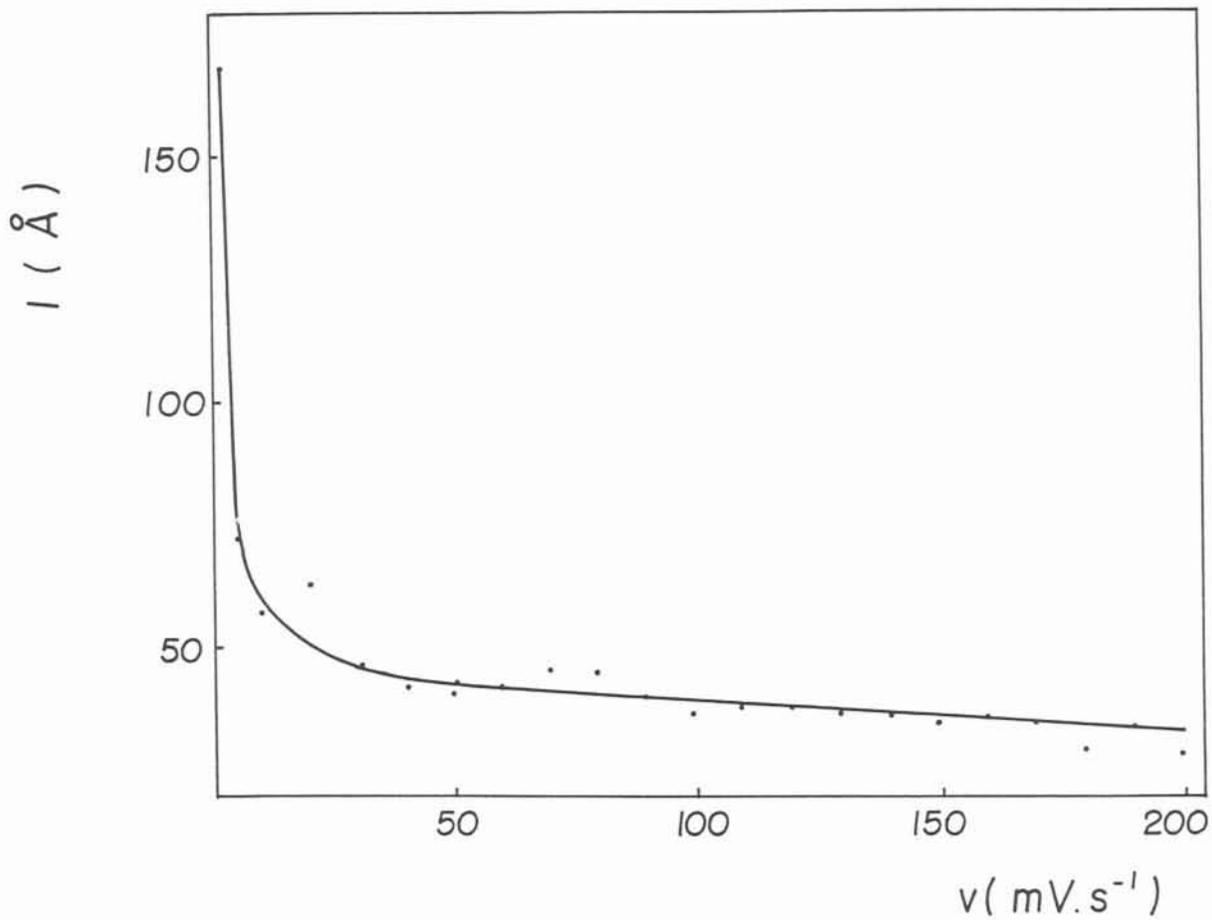


Fig. 12 - Variação da espessura do filme formado sobre o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, até o E_{PII} , com a velocidade de varredura

Fe a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que é igual a -813 mV, e a densidade de corrente de troca através da interface metal/filme, sendo encontrado $0,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

O valor obtido para $\alpha_{m/f}$ indica a assimetria da barreira de energia de ativação para a passagem de Fe a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ através dessa interface. Como $\alpha = \beta z$, tomando $z = + 2$, resulta em $\beta = 0,10$. Esses baixos valores, tanto para $\alpha_{m/f}$ como para β , mostram que os átomos de ferro têm dificuldade para se oxidar na interface metal/filme e passar para posições de rede no filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Essa dificuldade pode estar associada à presença do íon borato adsorvido sobre a superfície do eletrodo, nos estágios iniciais da oxidação do metal. As moléculas adsorvidas podem formar uma barreira física que impede o fluxo de moléculas de água que promovem a formação do filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

A densidade de corrente de troca na interface metal/filme, $i_{m/f}^0$, é uma medida da velocidade com que a reação de oxidação de ferro a hidróxido ferroso em estado sólido atinge seu equilíbrio, e está relacionada com a energia de ativação para aquele processo. O potencial de Flade, E_{Flade} , obtido a partir do gráfico da Fig. 13 inclui termos referentes à diferença de potencial através da interface filme/solução, e também referentes ao potencial de junção líquida entre a solução e o eletrodo de referência. O seu valor, -813 mV, indica o potencial em que o processo de oxidação do Fe a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ocorre nas condições de equilíbrio, isto é, na ausência de polarização.

IV - Aplicação do Modelo Ôhmico para a formação do filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ na região de potenciais da curva anódica a_2 :

O Modelo Ôhmico descreve o filme como um meio contínuo, tipo gel, onde os íons se movem sob a ação do campo como em uma solução concentrada. A relação ôhmica $\eta_{\text{filme}} \times i$ é válida ainda para altos campos. Esse modelo foi proposto por D'Alkaine e Cordeiro^{67,68} (1982) e considera que, quando as densidades de corrente são muito altas, durante o transiente, e antes que efeitos de envelhecimento passem a ocorrer, a quantidade de água dentro do filme é suficientemente alta para ele ter o comportamento de uma solução concentrada. A relação entre η_{filme} e a corrente i é dada por:

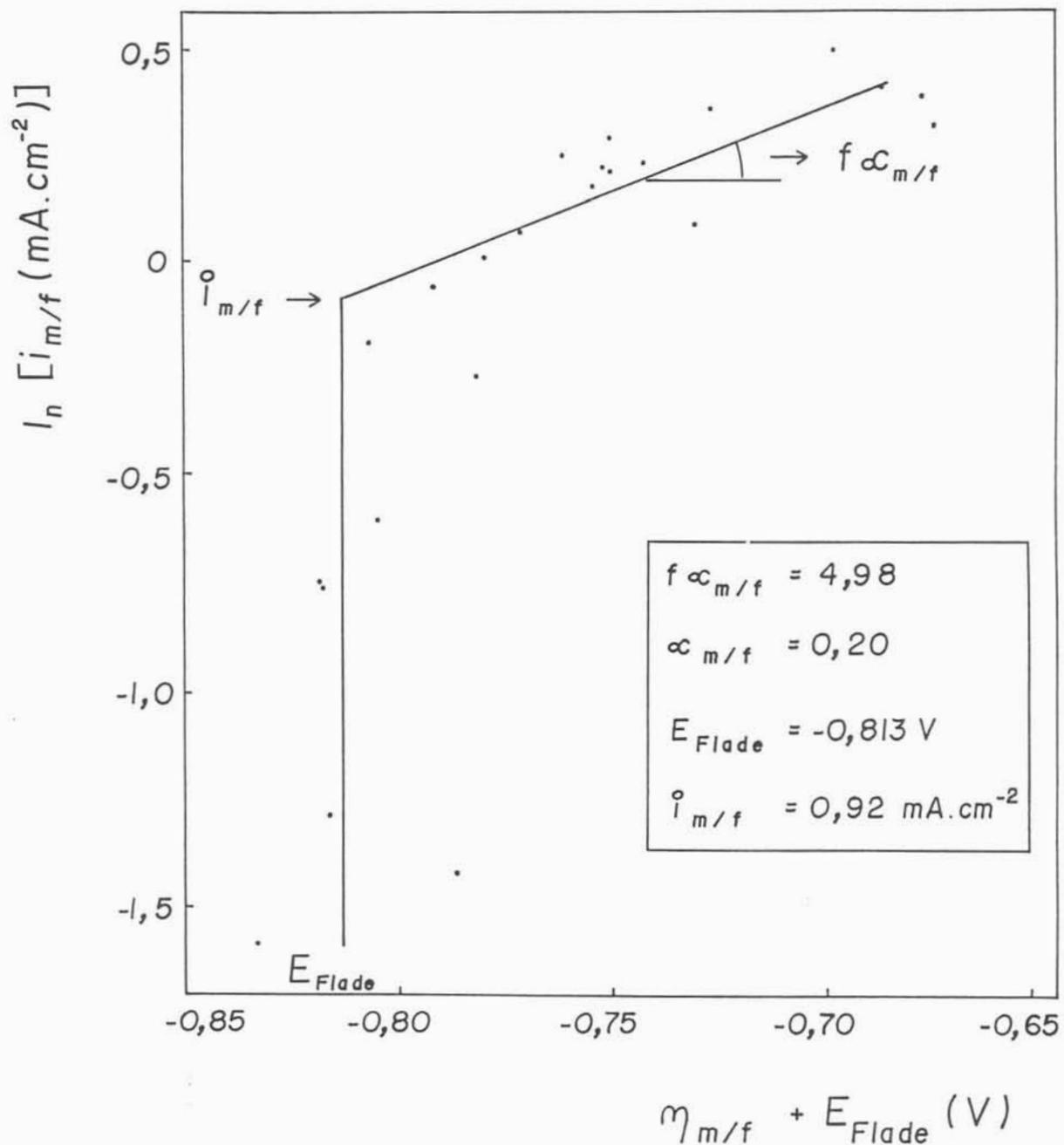


Fig. 13 - Variação de $\ln i_{m/f}$ com $\eta_{m/f} + E_{Flade}$ para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax e com rotação de 1000 rpm, referente ao filme formado em a_2

$$\eta_{\text{filme}} = \rho l i \quad (102)$$

onde ρ é a resistividade iônica do filme e l é a sua espessura. Como $l = C q$, a expressão fica:

$$\eta_{\text{filme}} = \rho C q i \quad (103)$$

Mas, de acordo com a eq. (100), para a condição de pico:

$$\eta_{\text{filme,P}} = v / i_P \cdot q_{f,P} \quad (100)$$

e igualando as duas expressões, (100) e (103), para a condição de pico em um experimento potenciodinâmico, se obtém:

$$\rho C q_{f,P} i_P = v / i_P \cdot q_{f,P} \quad (104)$$

$$\rho C = v / i_P^2 \quad (105)$$

De acordo com essa equação (105), o Modelo Ôhmico prevê um comportamento linear para a relação $i_P \times v^{1/2}$, com inclinação relacionada a $\rho C^{-1/2}$, e passando na origem. A Fig. 14 apresenta o gráfico obtido para $i_{P_{II}} \times v^{1/2}$, isto é, a densidade de corrente correspondente ao pico anódico II em função de diferentes velocidades de varredura do potencial aplicado para o crescimento do filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. O fator de correlação linear tem um valor igual a 0,99, e a reta passa muito próxima à origem, evidenciando que o filme formado na região de potenciais sob a curva anódica a_2 pode ter seu crescimento descrito através do Modelo Ôhmico.

Comparando o gráfico $i_{m/f} \times (\eta_{m/f} + E_{\text{Flade}})$ com o gráfico de $i \times E$ para diferentes velocidades de varredura do potencial, determina-se o valor de η_{filme} , a partir da diferença entre os potenciais, ao longo de cada varredura. A Fig. 15 apresenta o gráfico de $i_{m/f} \times (\eta_{m/f} + E_{\text{Flade}})$ juntamente com as curvas voltamétricas a_2 obtidas em três diferentes velocidades de varredura do potencial: 80, 110 e 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A Tabela 9 apresenta os valores de η_{filme} para as curvas anódicas a_2 obtidas nas três velocidades já mencionadas. Essa Tabela também apresenta a densidade

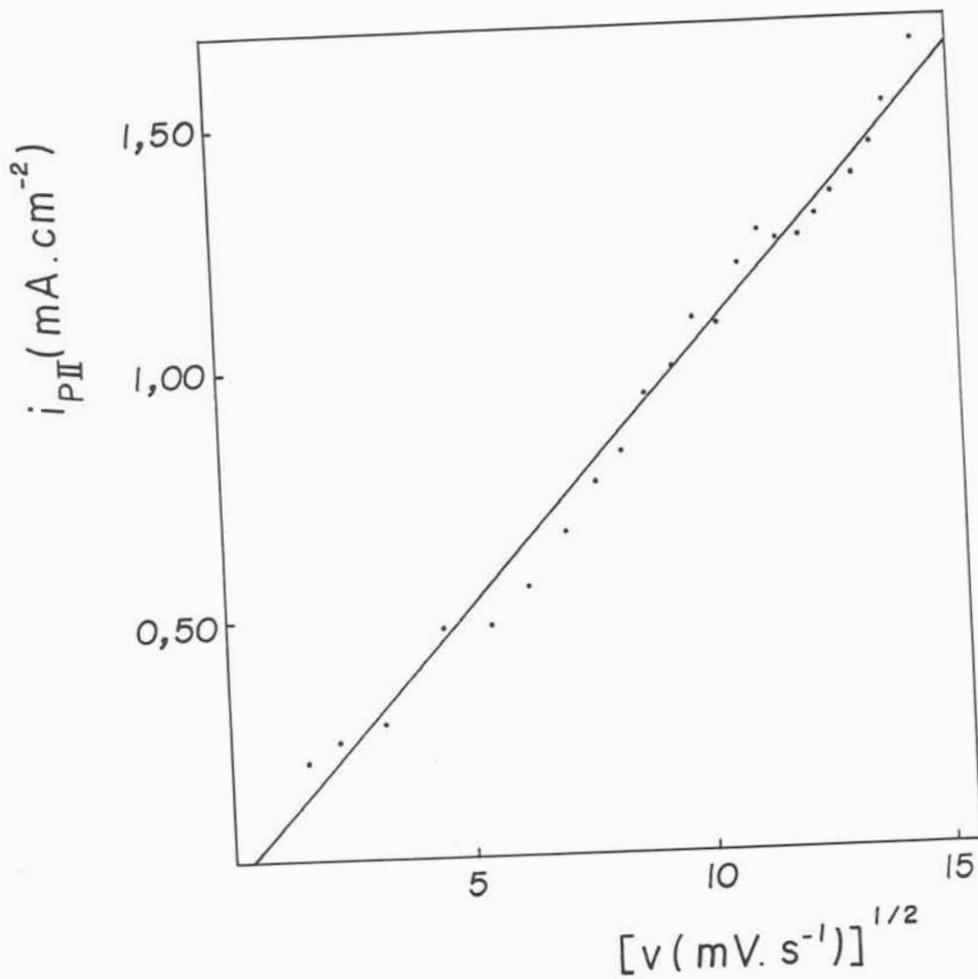


Fig. 14 - Variação da densidade de corrente de pico anódico II com $v^{1/2}$, para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax

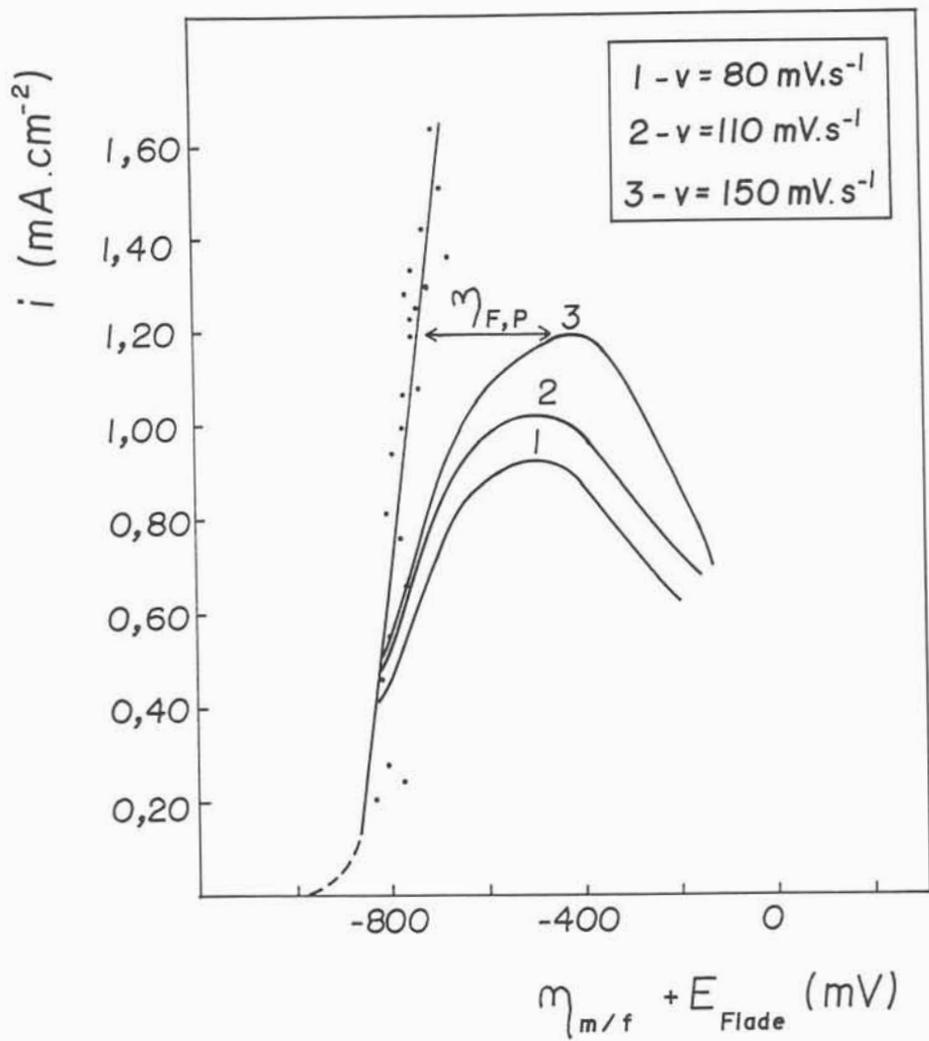


Fig. 15 - Variação de $i_{m/f}$ com $\eta_{m/f} + E_{Flade}$ e curvas voltamétricas a_2 obtidas em três diferentes velocidades de varredura do potencial

TABELA 9 - Valores de η_{filme} , i , q e ρC ao longo da curva anódica a_2

E (mV)	η_{filme} (mV)	i (mA.cm⁻²)	q (mC.cm⁻²)	ρC (Ω.cm⁴.mC⁻¹)
$v = 80 \text{ mV.s}^{-1}$				
-750	50	0,551	0,76	119,40
-700	85	0,742	1,17	97,91
-600	165	0,880	2,19	85,62
-550	210	0,917	2,75	83,28
-500	255	0,944	3,33	81,12
-450	310	0,933	3,91	84,98
-400	360	0,901	4,50	88,79
-300	475	0,822	5,60	103,19
-200	595	0,636	6,47	144,60
$v = 110 \text{ mV.s}^{-1}$				
-750	45	0,636	0,75	94,34
-700	82	0,795	1,08	95,50
-600	160	0,965	1,89	87,73
-550	200	1,007	2,34	84,88
-500	250	1,029	2,80	86,77
-450	300	1,045	3,26	88,06
-400	350	1,018	3,73	92,17
-300	470	0,901	4,60	113,40
-200	585	0,721	5,32	152,51
$v = 150 \text{ mV.s}^{-1}$				
-750	38	0,689	0,56	98,49
-700	75	0,880	0,82	103,94
-600	145	1,071	1,47	92,10
-550	185	1,129	1,83	89,54
-500	235	1,167	2,21	91,12
-450	280	1,198	2,60	89,89
-400	330	1,220	3,00	30,16
-300	440	1,114	3,77	104,77
-200	570	0,891	4,43	144,41

de corrente e a carga correspondente a cada ponto da curva onde foi avaliado η_{filme} . A partir desses valores, e utilizando a equação (103), calculou-se ρC ao longo de uma varredura voltamétrica a_2 . A Fig. 16 mostra a variação de ρC com o potencial E para as três diferentes velocidades de varredura testadas.

Para uma curva voltamétrica a_2 obtida em uma determinada v (Fig. 16), os valores de ρC , e portanto ρ , já que C é constante, pois é característico da espécie formada, são altos na faixa de potencial correspondente à parte ascendente da curva anódica a_2 . Isso ocorre porque o filme começou a se formar, mas ainda é fino, e os defeitos no seu interior rapidamente colapsam na interface filme/solução. Como a resistividade iônica do filme está associada a sua concentração de defeitos, quanto menor for esta, mais resistivo será o filme. A medida que a varredura é prosseguida, o filme se torna mais espesso, os defeitos em seu interior levam mais tempo para atingir a interface filme/solução e, portanto, a concentração de defeitos no interior do filme aumenta. Com isso, a resistividade iônica do filme diminui, tendendo a um valor constante, já que a quantidade de defeitos originados é compensada pelo espessamento do filme. A partir do potencial de pico, a medida que a varredura é continuada, a densidade de corrente começa a decrescer, devido a efeitos de envelhecimento do filme. Esse envelhecimento, produzido por desidratação ou mudança de estrutura, tende a tornar o filme mais cristalino, diminuindo seu grau de amorfismo e, conseqüentemente, sua concentração de defeitos. Isto faz com que, em altos potenciais anódicos, correspondentes à parte descendente da curva anódica a_2 , o filme tenha sua resistividade iônica novamente aumentada.

Portanto, o filme formado sobre o ferro em solução de bórax 0,1 mol/L e em condições potenciodinâmicas, na faixa de potencial correspondente à curva anódica a_2 , pode ter seu crescimento descrito pelo Modelo Ôhmico^{67,68}.

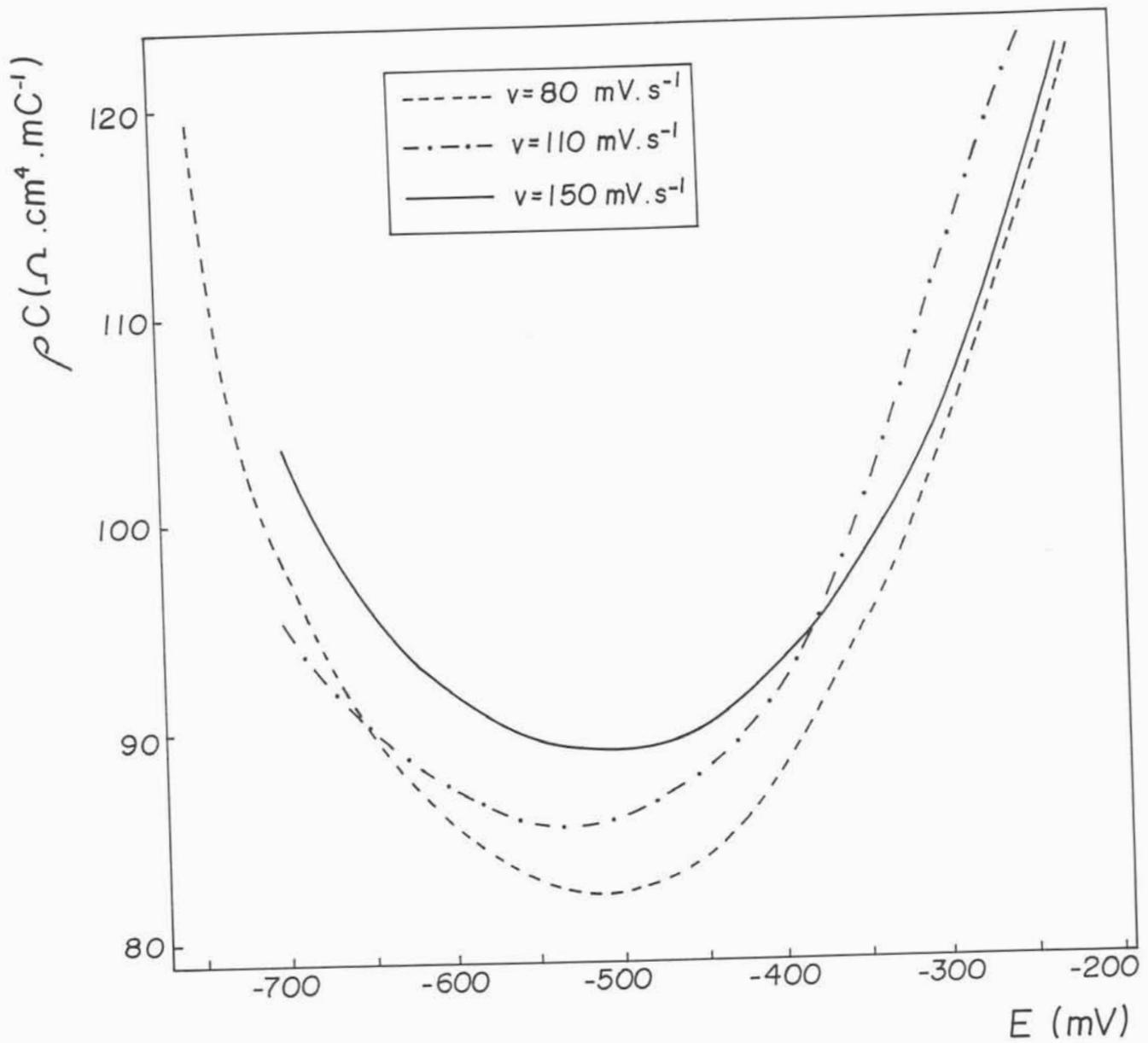


Fig. 16 - Variação de ρC com o potencial para o filme formado em a_s , em três diferentes velocidades de varredura do potencial

4.1.7 - Influência do pH

O pH de uma solução de bórax 0,1 mol/L, preparada a partir de água bidestilada e fervida é 9,37. Esse valor levemente alcalino é resultado da hidrólise do íon borato (eq. 38) que, ao regenerar a ácido bórico, que é fraco, origina íons OH^- provenientes das moléculas de água. Como a reação de hidrólise ocorre em pequena extensão, o pH não atinge valores muito altos.

Com o objetivo de estudar a influência do pH no perfil dos voltamogramas cíclicos do ferro em solução de bórax 0,1 mol/L, foi adicionado a essa solução NaOH 1,0 mol/L, em quantidade suficiente para produzir pH 10,5; 11; 11,5 e 12. Foram testadas quatro velocidades de varredura do potencial (20, 50, 100 e 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) e o efeito da rotação do eletrodo (0, 1000, 2000, 3000 e 4000 rpm) para todas as soluções de diferentes pHs. O procedimento foi o mesmo adotado para os experimentos anteriores e já discutido: redução prévia do filme formado ao ar, registro do primeiro ciclo, rotação de 1000 rpm para os experimentos realizados a diferentes v, na faixa de potencial de -1200 a 800 mV.

Foi observado que a adição de íons OH^- altera a forma do voltamograma cíclico em relação aquele obtido na presença só do íon borato. A Fig. 17 apresenta as curvas obtidas para pHs 9,37 (sem adição de OH^-), 10,5; 11; 11,5 e 12, a uma velocidade de varredura do potencial de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Entre os pHs 10,5 e 12 ocorre uma diminuição das densidades de corrente dos picos anódicos I, II e III e da corrente catódica, um deslocamento dos potenciais de pico I, II e III para valores mais negativos e uma diminuição tanto na carga total anódica quanto na catódica, com o aumento do pH. Os três picos anódicos ficam mais demarcados e não há aparecimento de pico catódico. Mas os menores valores de densidade de corrente anódica foram obtidos a partir do experimento feito em menor pH (9,37), mas na ausência da adição de íons OH^- , isto é, no meio contendo só borato. O mesmo ocorre com a carga anódica total: apesar de diminuir com o aumento do pH, seu valor é menor na ausência de OH^- adicionada. Se observa também que o potencial onde o voltamograma corta o eixo dos potenciais, na varredura direta ($i = 0$) diminui com o aumento do pH.

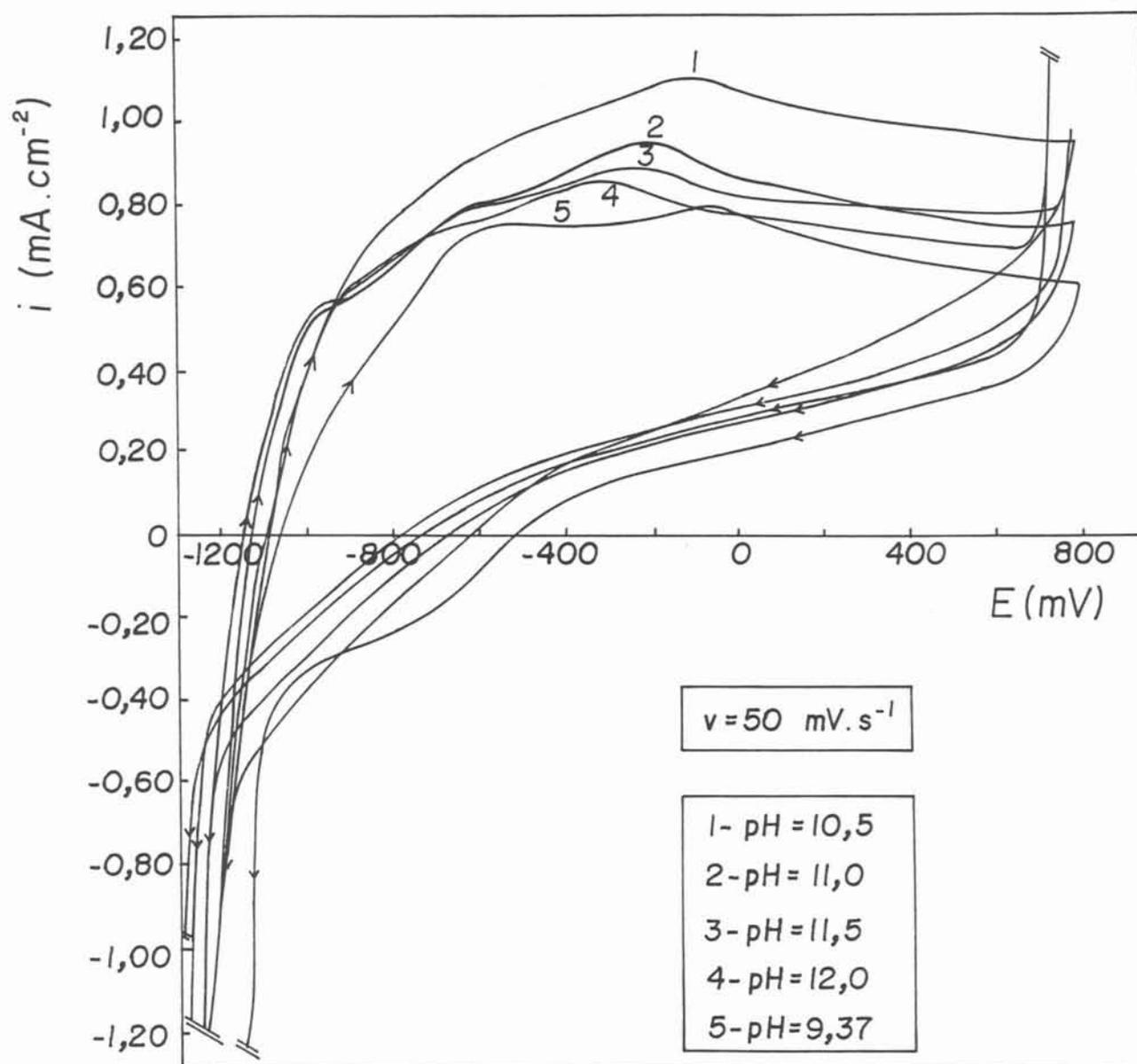


Fig. 17 - Voltamogramas cíclicos do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Efeito da variação do pH

A Fig. 18 apresenta a variação das densidades de corrente dos picos anódicos I, II e III, dos potenciais de pico E_{PI} , E_{PII} e E_{PIII} , e da carga anódica total, q_t , com o pH, para duas diferentes velocidades de varredura do potencial.

Esses resultados evidenciam que a presença da hidroxila facilita, termodinamicamente, as reações de oxidação do ferro em solução de bórax, pois há despolarização dos processos eletroquímicos anódicos, em relação à solução contendo apenas borato. Os produtos formados em pHs mais altos também parecem mais difíceis de serem reduzidos. Portanto, as reações de oxidação que ocorrem sobre o ferro em solução de bórax contendo OH^- são de ordem negativa em relação a essa espécie, isto é, quanto maior a sua concentração, menor a quantidade de ferro que sofre oxidação e passa para o filme. Essa dificuldade que os átomos metálicos têm para se oxidar e passar para o filme deve estar relacionada com a resistividade iônica do filme formado. Quanto maior o pH, provavelmente menor o grau de defeitos do filme, e maior sua resistividade iônica.

Apesar de as correntes dos picos anódicos e a carga total diminuírem com o aumento do pH, seus valores são maiores do que na solução de menor pH, mas sem OH^- adicionada, isto é, em bórax 0,1 mol/L de pH 9,37. Essa diferença talvez possa ser explicada pela competitividade entre os íons hidroxila e borato para se mover na solução e se adsorver sobre a superfície eletródica nos passos iniciais da oxidação do ferro. A mobilidade de um ânion, definida como a razão entre sua velocidade e a força do campo elétrico, varia com o tamanho e a carga do ânion. Normalmente, ânions menores e de maior carga possuem maior mobilidade em solução aquosa. Embora o íon borato tenha maior carga que a OH^- , seu tamanho também é bem maior, o que confere maior mobilidade à hidroxila. Então, nas soluções em que foi acrescentada OH^- , esse ânion se move mais rapidamente, se adsorve preferencialmente sobre a superfície eletródica e reage diretamente com os íons Fe^{2+} resultantes da oxidação, formando o filme de $Fe(OH)_2$. A medida que a concentração de OH^- aumenta, o grau de cobertura também aumenta, levando à formação de um filme com menos defeitos e de maior resistividade iônica, o que faz com que as correntes de pico anódico diminuam. Na ausência de OH^- adicionada, não há competitividade entre os ânions, e o íon borato sozinho parece ser mais

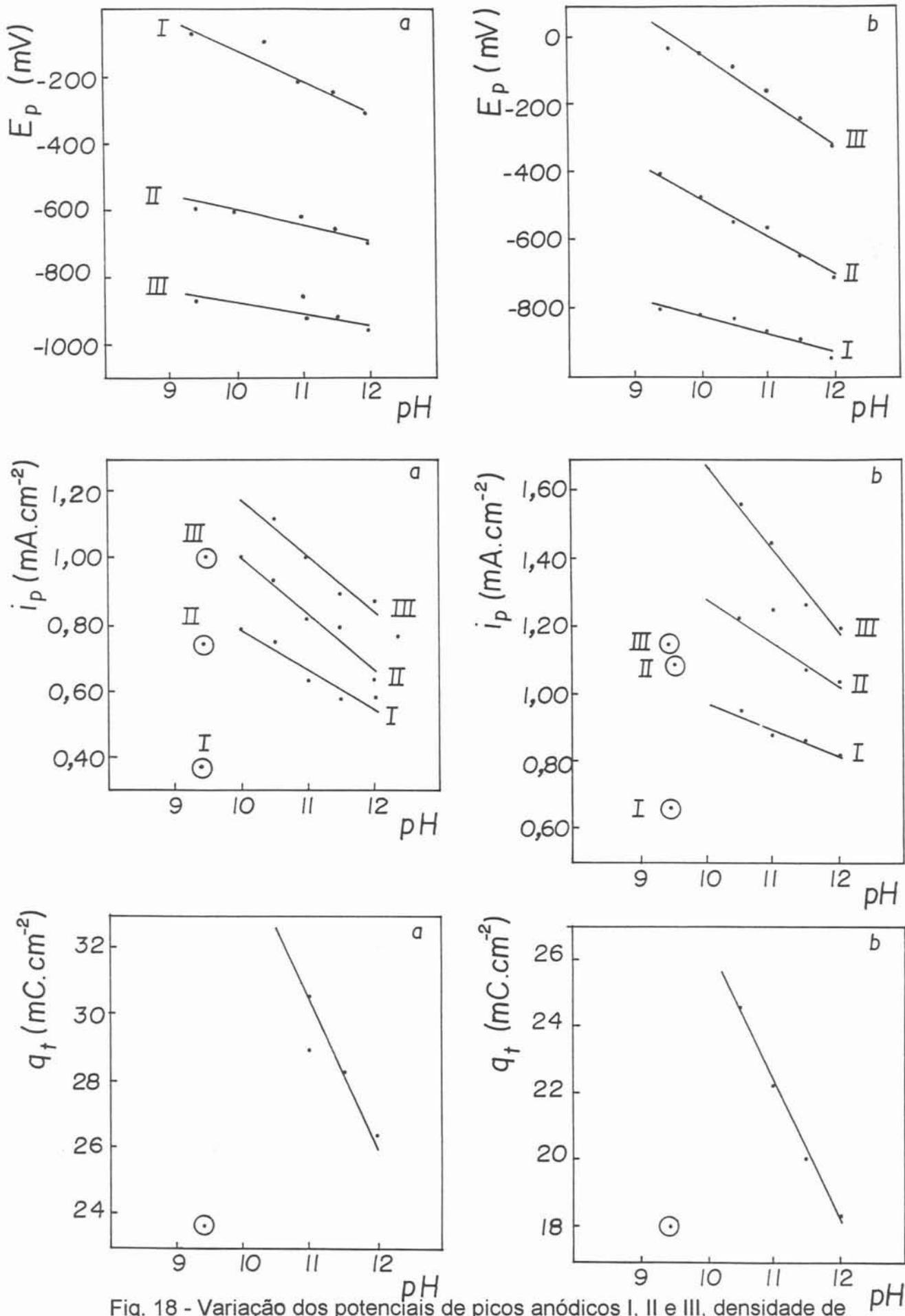


Fig. 18 - Variação dos potenciais de picos anódicos I, II e III, densidade de correntes de picos I, II e III e carga anódica total com o pH, em diferentes v ($a = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e $b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$) e com rotação de 1000 rpm

efetivo na inibição da oxidação do ferro, por suas propriedades tamponantes e de adsorção.

A Fig. 19 mostra os voltamogramas obtidos para diferentes velocidades de rotação do eletrodo, uma vez mantido o pH constante. Não é observado o efeito da rotação sobre o perfil voltamétrico. A curva obtida com eletrodo parado apresenta carga anódica total um pouco maior e picos menos definidos, em relação aos experimentos com rotação. Então, os produtos de oxidação devem estar no estado sólido, não passando para a solução, ou, se isso ocorre, a sua difusão não é o passo cinético determinante da taxa das reações eletroquímicas.

4.1.8 - Influência do Cloreto na Formação do Filme

Para verificar a estabilidade do filme formado sobre o ferro em solução de bórax 0,1 mol/L, sob condições potenciodinâmicas, frente à adição de íons cloreto, foi realizada a seguinte série de experimentos: em uma velocidade de varredura do potencial constante, cloreto, proveniente de uma solução de NaCl, foi adicionado ao longo da varredura, em diferentes pontos da curva voltamétrica.

Assim, para uma velocidade de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, foram feitos quatro experimentos voltamétricos: no primeiro, foi adicionado Cl^- quando o potencial atingiu o valor de -900 mV, no segundo, em -650 mV, após, em -150 mV e em 400 mV. Também foi obtido um voltamograma com Cl^- adicionado desde o início do experimento, incluindo a redução prévia do filme formado ao ar. Entre dois procedimentos, a célula foi lavada e a solução de bórax trocada. Os potenciais escolhidos para adição de Cl^- foram aqueles correspondentes, aproximadamente, aos picos anódicos I, II e III, e à zona passiva. A quantidade de Cl^- adicionada foi tal que, ao se misturar na solução de bórax, chegasse a uma concentração de 200 ppm. Para colocar a solução de Cl^- dentro da célula, durante o experimento, foi usada uma seringa, através de uma abertura fechada com cola de silicone, e a rotação do eletrodo (1000 rpm) promoveu a mistura dessa solução com a de bórax. O mesmo experimento foi repetido a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

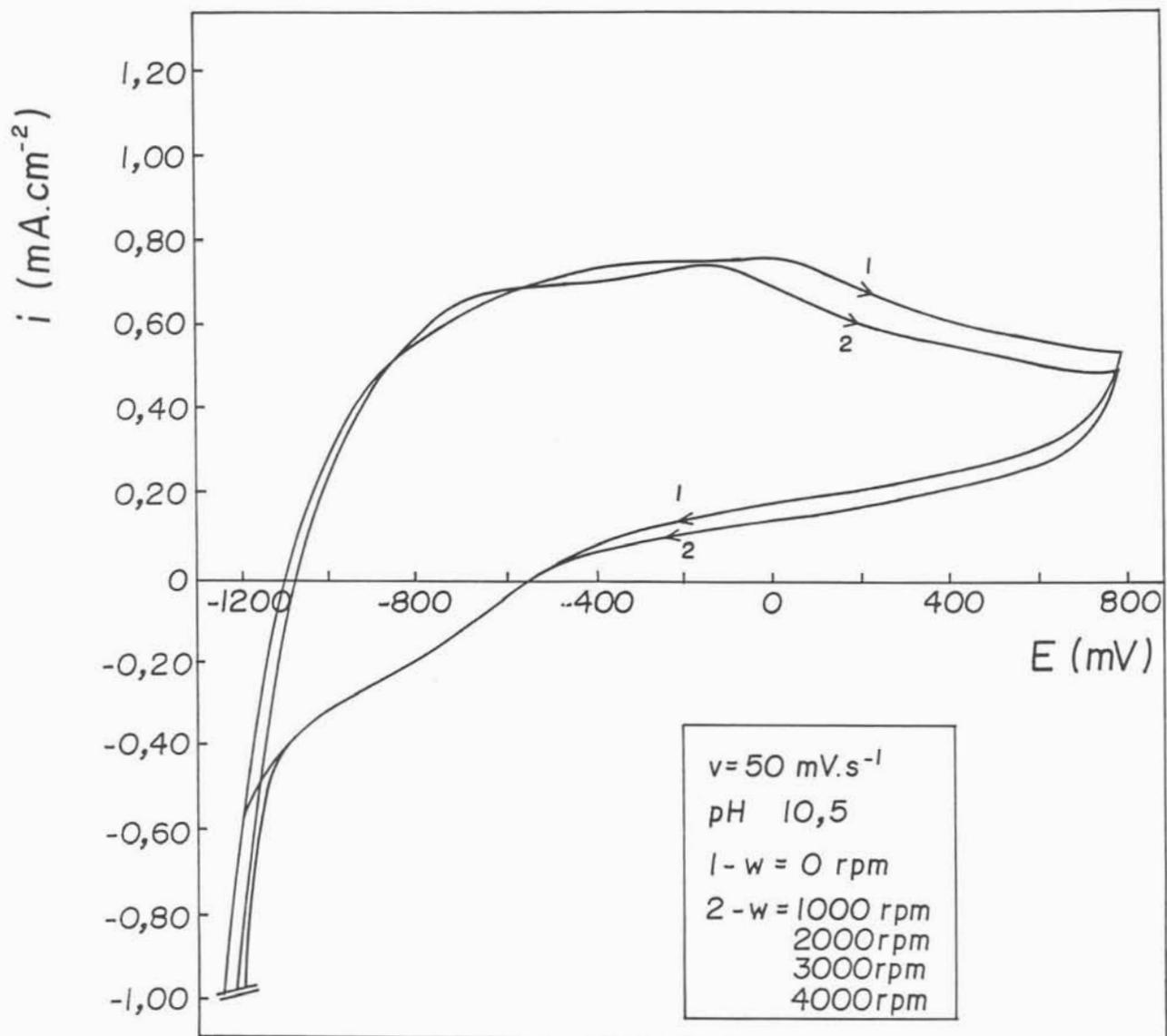


Fig. 19 - Voltamogramas cíclicos do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, pH = 10,5 e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Efeito da rotação do eletrodo

A Fig. 20 apresenta os voltamogramas obtidos a 10 mV.s^{-1} , com adição de Cl^- a -900 mV e sem adição de Cl^- . As duas curvas são semelhantes, mas no potencial de 550 mV , o voltamograma do experimento em que foi adicionado Cl^- apresenta um "loop", característico do comportamento da corrente quando há ataque localizado. Isso acontece porque, ao ocorrer pites, por exemplo, a área do eletrodo aumenta, e mais sítios ativos estarão presentes. A histerese mostra que a corrente na volta da varredura voltamétrica é maior do que na ida. Após o experimento, a superfície do corpo de prova apresentou pites. Para essa velocidade de varredura foi observado que os voltamogramas são semelhantes, seja sem adição de Cl^- , ou com adição em diferentes pontos da curva. Isso significa que a área sob a curva, e portanto a carga, se mantém a mesma. Ou seja, o filme formado em bórax, com ou sem adição de Cl^- possui a mesma espessura até ocorrer o pite, isto é, a presença de cloreto não provoca um afinamento devido, por exemplo, a uma despolarização localizada, no filme de óxido.

Nos diagramas obtidos na presença de Cl^- , foi tomado como potencial de pite, E_{pite} , o potencial a partir do qual a corrente sobe bruscamente, não acompanhando o voltamograma para o meio sem cloreto. Esse valor é aproximado, já que nada pode ser afirmado sobre o tempo de indução para formação do pite e representa melhor o potencial onde ocorre o rompimento do filme. Os valores de E_{pite} assim determinados foram de 550 mV , para experimentos realizados a 10 mV.s^{-1} , e com Cl^- adicionado em qualquer potencial, com exceção ao potencial de -150 mV , correspondente ao pico anódico III, no qual o aumento brusco da corrente aconteceu um pouco antes (470 mV). Nos experimentos realizados a 50 mV.s^{-1} , o E_{pite} não se manteve em um único valor, mas de modo geral, foi mais baixo do que para aqueles realizados a 10 mV.s^{-1} , ficando ao redor de 450 mV , e o menor valor encontrado correspondeu à adição de Cl^- no potencial correspondente ao pico anódico III, novamente ($E_{\text{pite}} = 430 \text{ mV}$).

Como citado por Bardwell et al⁵⁷, existem três teorias para iniciação do pite: na primeira, a adsorção de íons halogeneto sobre a superfície do óxido seria o passo mais importante para a quebra do filme, pois promoveria a formação de complexos solúveis contendo halogeneto. Na segunda, a penetração do íon halogeneto para dentro do filme, eventualmente alcançando a superfície metálica,

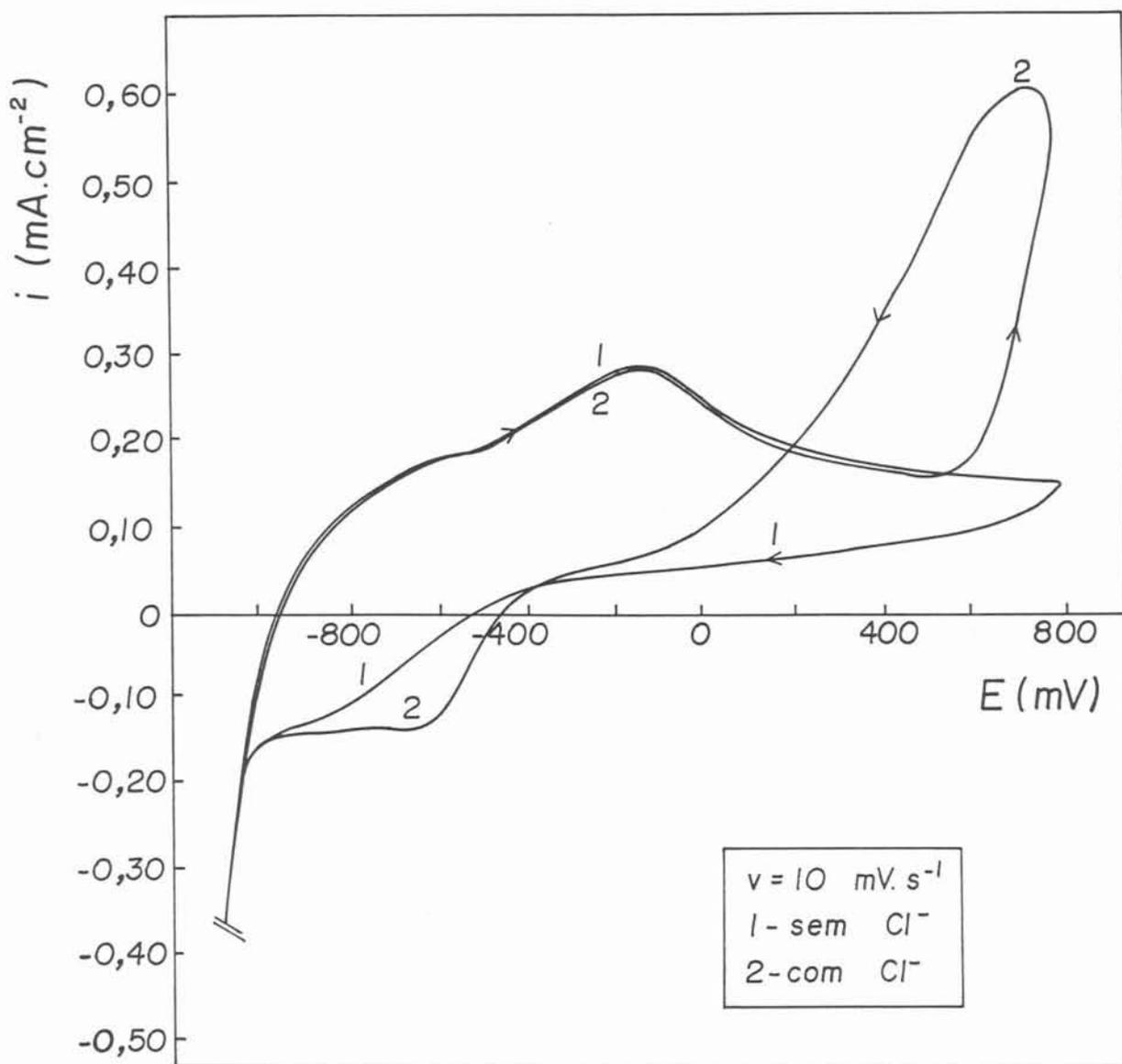


Fig. 20 - Voltamogramas cíclicos do Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Efeito da adição de Cl^-

seria o passo crítico para a iniciação do pite. E finalmente, existe a teoria na qual a quebra do filme é causada por tensão mecânica devido à variação da tensão superficial provocada pela presença do ânion agressivo.

A observação experimental que a carga, e portanto a espessura, do filme formado tanto na ausência como na presença de Cl^- adicionado em diferentes tempos, se mantém constante até o momento do pite, pelo menos para duas diferentes velocidades de varredura do potencial (10 e 50 mV.s^{-1}), não é condizente com a teoria da penetração de Cl^- para dentro do filme. Os resultados encontrados por Goetz et al⁷² também confirmam esta observação. Esses autores⁷², após passivar o ferro em solução tampão de ácido bórico-borato de sódio de pH 8,4, contendo Cl^- em concentração $0,5 \text{ mol/L}$, por aplicação de um potencial constante dentro da zona passiva, durante um determinado tempo, examinaram o filme formado utilizando as técnicas de Espectroscopia Eletrônica Auger (AES) e Espectrometria de massa de íon secundário (SIMS). Nenhuma das técnicas foi capaz de detectar Cl^- dentro do filme, levando esses pesquisadores⁷² a concluir que talvez a incorporação de cloreto no filme de óxido não seja o precursor para iniciação do pite. Por essas técnicas, os autores também determinaram que o Cl^- não causa qualquer afinamento do filme, em relação aquele formado na ausência desse halogeneto.

O fato de o processo de pite ocorrer em potenciais mais baixos quando cloreto é adicionado na região de potencial referente ao pico anódico III mostra que talvez o filme passivo seja mais vulnerável à corrosão por pites quando possui uma determinada composição, isto é, o filme formado antes do terceiro pico anódico, ou após, quando já inicia um processo de envelhecimento que leva à passivação, é mais resistente a esse tipo de ataque localizado. Durante a transformação do filme no pico III, a presença do Cl^- leva a uma desestabilização dessa nova espécie. Esses resultados são mais consistentes com o modelo de adsorção de Cl^- e formação de complexos de alta energia do que com os modelos de penetração do halogeneto ou tensão mecânica na superfície.

4.1.9 - Comparação com Outros Ânions

Muitos pesquisadores escolhem o tampão ácido bórico-borato de sódio para realizar seus experimentos eletroquímicos, utilizando os mais diversos métodos. Esse tampão, além de funcionar como eletrólito suporte, garantindo a condutividade na solução necessária para evitar grandes quedas de potencial entre o Luggin e o eletrodo de trabalho, também não possui atividade eletroquímica, que poderia mascarar os resultados referentes aos processos eletródicos. Além disso, por não ser um ânion agressivo, não provoca ataque localizado, e a dissolução do metal, na zona ativa de potenciais, é negligenciável, como já visto. Isto permite que se trabalhe numa larga faixa de potenciais, sem que o experimento fique prejudicado por um processo que não represente a reação eletroquímica que esteja ocorrendo sobre toda a interface de transferência de carga.

Contudo, poucos autores questionam o papel do íon borato nos resultados de seus experimentos. Nessa seção, é feita uma comparação qualitativa entre o voltamograma obtido para o ferro em solução de bórax 0,1 mol/L com outros produzidos em iguais condições, mas em solução de outros ânions. Foram fixados a velocidade de varredura do potencial ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), a força iônica (0,3) e o pH (9,40). Foi testada também a influência da rotação nos perfis voltamétricos produzidos em cada meio.

A força iônica é definida como:

$$f_i = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c \quad (106)$$

onde z_i é a carga de cada espécie iônica presente no eletrólito, e c , a sua concentração. De acordo com a lei limite de Kohlrausch, as mobilidades das espécies iônicas diminuem linearmente com a raiz quadrada da força iônica, em soluções aquosas diluídas. Foram testados os meios contendo NaNO_3 0,3 mol/L, CH_3COONa 0,3 mol/L, NaClO_4 0,3 mol/L e Na_2SO_4 0,1 mol/L.

Um tampão é definido como uma solução de um ácido fraco e sua base conjugada, ou seja, seu sal. No presente caso, o ácido fraco é o ácido bórico, e seu sal, o borato de sódio. Essa solução tem a propriedade de suportar pequenas adições de íons H^+ ou OH^- sem que ocorram variações bruscas de seu pH. A OH^- adicionada é neutralizada por sua reação com o ácido fraco, e o H^+ , por sua reação com o ânion do sal. O pH de um tampão é dado por:

$$pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[ácido]} \quad (107)$$

onde pK_a está relacionado com a constante de ionização do ácido fraco. Assim, se verifica que o pH fixado pelo tampão depende de K_a e da razão entre as concentrações do ácido e do sal. Também pode ser visto que a ação tamponante é limitada, isto é, se a concentração do ácido é muito pequena, e a do sal muito grande frente àquela, o tampão funciona bem diante de uma adição de H^+ , mas é limitado frente à adição de OH^- .

No caso do presente trabalho, optou-se por não utilizar o tampão ácido bórico-borato de sódio, mas apenas o componente salino. Por isso, todos os experimentos, de modo diferente ao encontrado na bibliografia, foram realizados em meio contendo apenas bórax. Como a hidrólise do íon Fe^{2+} gerado na transferência de carga produz H^+ , esse é neutralizado pelo ânion borato, regenerando o ácido fraco, cuja ionização é desprezível. Portanto, a capacidade de manter o pH levemente alcalino (9,37), que favorece a passivação do eletrodo, não é eliminada, quando se trabalha só com o sal.

A Fig. 21 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o ferro em borato, nitrato e acetato, todos em pH igual a 9,4. Os pHs das soluções de nitrato e acetato foram ajustados mediante adição de OH^- , provenientes de uma solução de NaOH 1,0 mol/L. Os picos de corrente produzidos nos meios com NO_3^- e Ac^- são bem maiores do que na solução de borato, de modo que, para manter a mesma escala no eixo da corrente, os picos em borato são pouco perceptíveis. Além disso, os voltamogramas apresentaram influência da rotação do eletrodo, produzindo maiores correntes com o aumento de w , de modo diferente ao encontrado e já

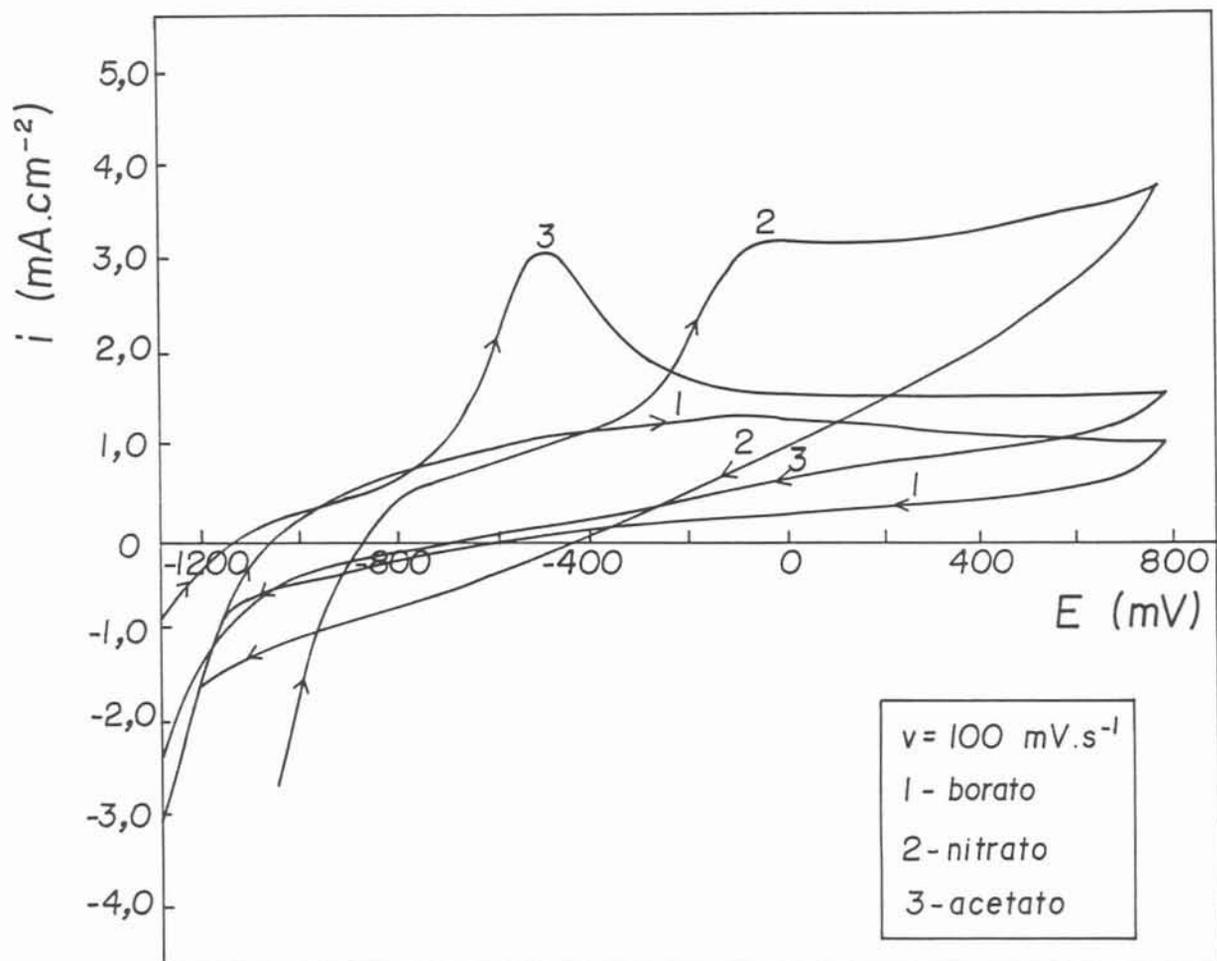


Fig. 21 - Voltamogramas cíclicos do Fe em diferentes soluções de $\text{pH} = 9,4$, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$:

- 1 - borato 0,1 mol/L
- 2 - nitrato 0,3 mol/L
- 3 - acetato 0,3 mil/L

discutido para o meio contendo borato. Então, existe processo de transporte de massa do eletrodo para a solução, e ele é um passo importante na cinética de transferência de carga. Provavelmente os processos representados pelos picos anódicos encontrados em nitrato e acetato possuem um controle misto, isto é, cinético e difusional. Após o experimento, a superfície do corpo de prova não apresentou ataque, para nenhum desses meios testados.

A Fig. 22 apresenta os voltamogramas cíclicos para o ferro em borato, perclorato e sulfato, esses dois últimos meios com o pH ajustado para 9,4 mediante adição de NaOH. Novamente há uma grande diferença entre a corrente produzida nos meios com SO_4^{2-} e ClO_4^- , em relação ao borato. Os voltamogramas também tiveram influência da rotação, ao contrário do observado em borato, mostrando que os processos difusionais na solução são importantes na cinética de transferência de carga, nesses meios. Após os testes em SO_4^{2-} e ClO_4^- , o corpo de prova apresentou ataque generalizado, sem pites. A solução também ficou amarelada, evidenciando a passagem de íons ferro para a solução.

O objetivo dos experimentos relatados nessa seção não é tentar explicar o comportamento do ferro nos meios de NO_3^- , Ac^- , SO_4^{2-} e ClO_4^- , mas é comparar os voltamogramas com os obtidos em borato, evidenciando o caráter inibidor desse ânion, em relação à oxidação de ferro. Gui e Devine⁷³, ao investigarem filmes passivos formados sobre o ferro em potenciais entre -400 e 100 mV (SCE), em meios levemente alcalinos de diferentes ânions, utilizando a técnica de Espectroscopia Raman in situ, encontraram espectros bastante semelhantes. Ou seja, para filmes formados em SO_4^{2-} , NO_3^- ou $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, os maiores constituintes desses filmes são os mesmos. Os resultados relatados por esses autores, em adição aos voltamogramas obtidos no presente trabalho, sugerem que a taxa de oxidação do ferro em soluções levemente alcalinas é uma função do tipo de ânion, isto é, de sua habilidade em formar complexos solúveis com Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Mas, de acordo com os autores já citados⁷³, o filme passivo formado sobre o ferro parece independe do tipo de ânion presente no meio.

Portanto, mesmo na ausência de tampão, o íon borato se comporta como um ânion não agressivo. Como citado por Fischer et al⁶⁰, enquanto alguns ânions,

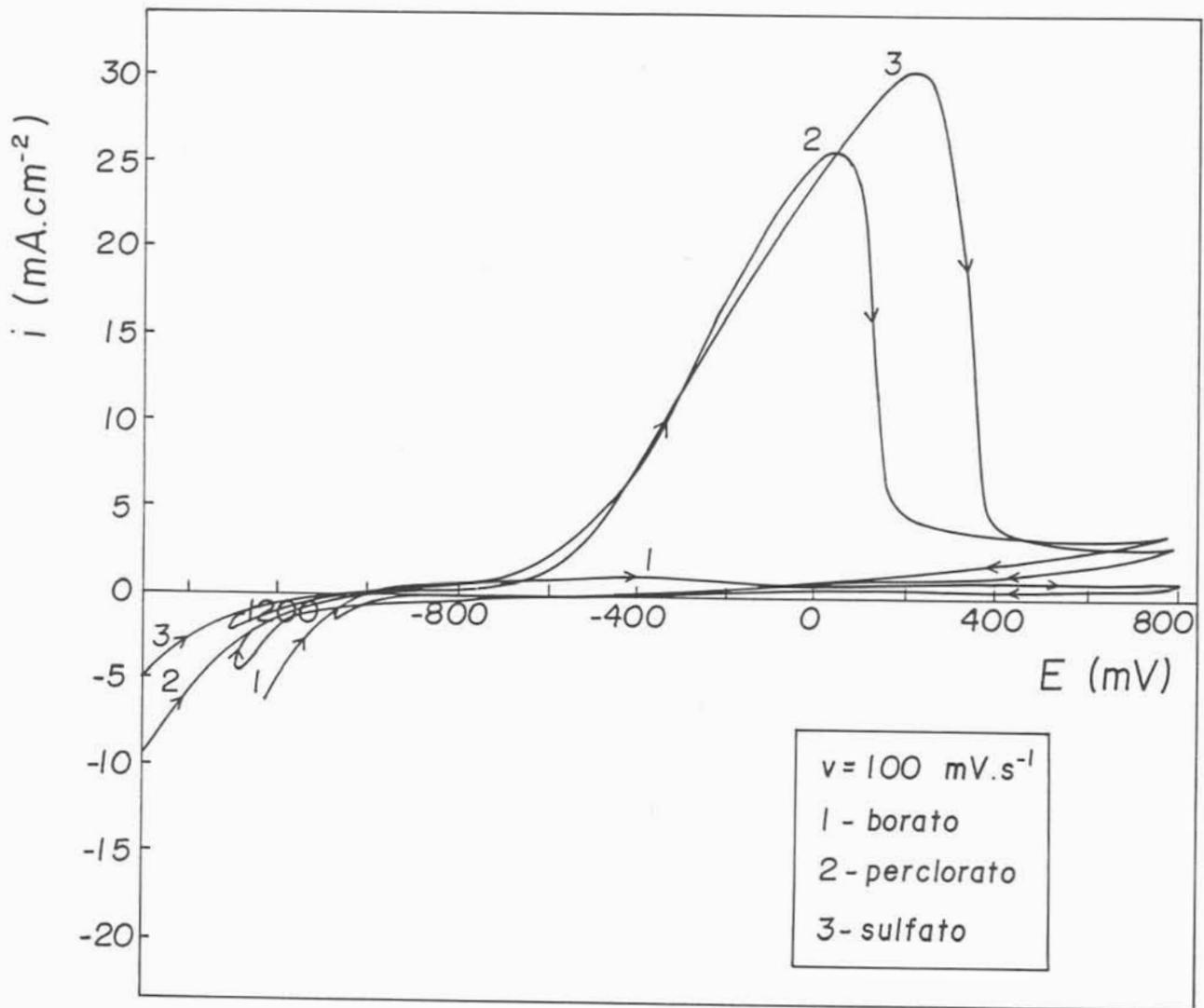


Fig. 22 - Voltamogramas cíclicos do Fe em diferentes soluções de pH = 9,4, com rotação de 1000 rpm e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$:

1 - borato 0,1 mol/L

2 - perclorato 0,3 mol/L

3 - sulfato 0,1 mol/L

como os halogenetos, favorecem a solvatação do cátion metálico, acelerando sua dissolução, o borato não a favorece, impedindo sua dissolução, talvez por aumentar a energia de ativação da reação de transferência de carga, através de complexos do tipo $\text{Fe}[\text{BOH}]_4]_2$, que estão adsorvidos sobre a superfície metálica. Como o filme passivo não contém boro⁶³, em algum momento esses boratos devem ser desadsorvidos. MacDougall e Bardwell^{57,58} também acreditam que o borato, além de sua capacidade tamponante que impede a acidificação local pelos H^+ produzidos durante a hidrólise do cátion metálico, funciona como íon inibidor do tipo adsorção. Desse modo, seu papel é estimular a nucleação de um filme de óxido, cuja presença é precursora da passivação.

Em vista do exposto, se optou, na continuação do presente trabalho, em verificar, pelo menos de modo qualitativo, o caráter inibidor do íon borato. Para tal, foi escolhido o meio contendo NaClO_4 0,1 mol/L, ao qual quantidades variáveis de borato foram adicionadas. Os experimentos foram realizados utilizando as técnicas de voltametria cíclica com ERD e ERDA, e de espectroscopia de impedância eletroquímica, além de medidas do potencial de corrosão, como será visto na segunda parte deste trabalho.

4.1.10 - Avaliação do Potencial de Corrosão

A medida do potencial de corrosão de um metal em um determinado meio é um parâmetro importante, pois permite avaliar a taxa do processo de oxidação desse metal e a estabilidade do filme formado naquele meio, independente da ação de uma polarização externa.

Como visto anteriormente, mediante a comparação dos voltamogramas do ferro obtidos em soluções de diferentes ânions, o borato tem propriedades inibidoras sobre os processos de oxidação do ferro. Essas propriedades podem ser ratificadas através da avaliação do potencial de corrosão em solução de bórax. Para isso, foram medidos o E_{corr} em oito situações diferentes, mantendo-se constante a concentração da solução de bórax, durante um período de cinco horas. Essas situações são combinações de meios arejado ou desarejado, com rotação do

eletrodo a 1000 rpm, ou parado, e com ou sem redução catódica prévia do filme formado ao ar.

A Fig. 23 apresenta o gráfico de E_{corr} x tempo obtido para as diferentes situações. Verifica-se que, para os experimentos em que não houve redução catódica do filme prévio, o E_{corr} se manteve aproximadamente constante durante todo o período de avaliação, isto é, o filme formado ao ar é estável, não se dissolvendo na solução de borato. Nos experimentos em que foi feita a redução prévia, uma vez aberto o circuito, o potencial subiu e se manteve em valores próximos aos anteriores. Assim, tanto o filme formado ao ar quanto o formado na solução fazem com que o potencial de corrosão estabilize em valores semelhantes. Não foi observado uma diferença significativa entre os experimentos realizados com e sem rotação do eletrodo. Em todos os casos, após cinco horas, o potencial de corrosão variou entre -285 e -170 mV. Esses valores correspondem a potenciais da parte descendente do terceiro pico anódico, que leva à passivação, ou a potenciais da zona passiva, para voltamogramas obtidos em baixas velocidades de varredura ($2,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), que se aproximam de condições potencioestáticas. Como determinado nos experimentos de disco e anel, nessa faixa de potencial não há registro de passagem de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} para a solução, detectáveis pelo anel mantido em condições oxidantes ou redutoras.

O potencial de corrosão não é um potencial de equilíbrio, pois não caracteriza uma reação reversível, mas sim um potencial misto de dois processos diferentes, um anódico e outro catódico, que ocorrem sobre a superfície do metal, na mesma taxa, ou seja, com iguais correntes. O processo anódico é a oxidação do metal, e o processo catódico é a redução de O_2 dissolvido. Como não houve diferença marcante entre o E_{corr} do meio arejado e do desarejado, talvez nesse último ainda houvesse traços de O_2 .

Portanto o ferro, quando imerso em solução de bórax 0,1 mol/L, está passivado, mesmo na ausência de polarização. Essa situação não varia para meio arejado ou desarejado, para eletrodo parado ou girando, ou quando é feita a redução do filme formado ao ar ou não. Essas observações confirmam o caráter inibidor do íon borato.

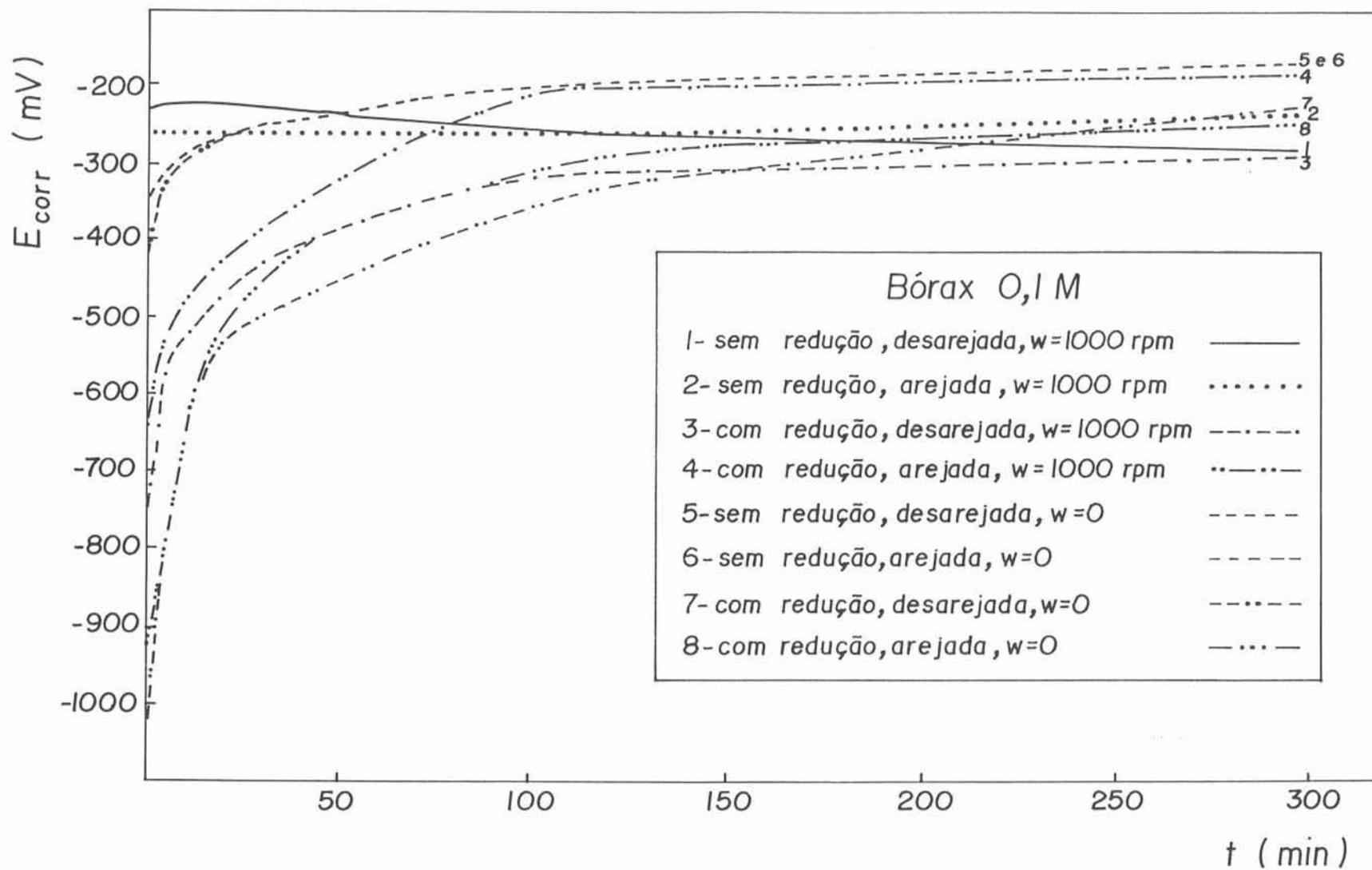


Fig. 23 - Variação do potencial de corrosão com o tempo para o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax, em diferentes condições

4.1.11 - Estudo da Zona Passiva por Impedância Eletroquímica

No presente estudo foi feita a investigação do crescimento de filmes passivos eletroquimicamente formados sobre o Fe em soluções de borato, utilizando a técnica de voltametria cíclica com ERD e ERDA nas zonas de potencial ativa e de transição ativo-passiva. Já a investigação da zona passiva foi realizada por meio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, a fim de caracterizar o filme passivo.

A partir dos resultados de voltametria cíclica para o Fe em solução de borato 0,1 mol/L obtidos neste trabalho, foi verificado que a zona passiva começa por volta de -100 mV, dependendo da velocidade de varredura do potencial, e estende-se até a reação de liberação de oxigênio, ao redor de 800 mV (Fig. 3). A corrente na zona passiva sofre influência da velocidade de varredura do potencial, mas não da velocidade de rotação do eletrodo (Fig. 11.1 a 11.4 e Fig. 4). Os experimentos com ERDA mostraram que nessa zona de potencial do disco o anel não registra sinal de corrente quando mantido a 600, -600 ou -800 mV (Fig. 10). Já os testes potencioestáticos apresentaram que, quando o potencial é varrido a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ até 0 mV e então mantido constante, a corrente decresce rapidamente nos primeiros segundos, e depois mais lentamente (Fig. 7), sendo que após uma hora, quando então foi feita a medida de impedância, ela está ao redor de $6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e em estado quase estacionário.

Embora seja ainda matéria de alguma discussão, pode-se assumir, de acordo com vários autores^{27,41,43,73,74}, que o filme passivo sobre o Fe em soluções levemente alcalinas é composto de um óxido do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com alta concentração de defeitos por vacâncias de ânion oxigênio e de cátion metálico. Esse óxido tem uma estrutura tipo espinélio cúbica de face centrada, com composição variável: perto da interface metal/filme, possui impurezas de Fe^{2+} em posições de rede, e perto da interface filme/solução é quase estequiométrico.

Com isso, é sugerido que o filme passivo tenha um comportamento próximo a um semicondutor do tipo n onde os doadores seriam principalmente os cátions Fe^{2+} .

Em um semicondutor intrínseco, o “gap” de energia proibida entre a banda de valência repleta e a banda de condução vazia não é muito grande, de modo que na própria temperatura ambiente alguns elétrons podem saltar para a banda de condução, criando buracos na banda de valência, que eventualmente se recombinarão. Nos semicondutores do tipo n, os elétrons da impureza, cujos estados se encontram na banda proibida, mais facilmente se transferirão para a banda de condução, de modo que mesmo havendo recombinações, sempre a densidade de doadores (N_D) será maior que a de buracos, ou seja, aceptores (N_A).

O filme de óxido passivo sobre o ferro então pode ser visto como um semicondutor com defeitos por vacâncias e impurezas doadoras, através do qual a carga é transportada por elétrons e buracos. O sistema metal/filme/solução é, portanto, constituído por um metal base coberto por uma fina camada de semicondutor do tipo n, imerso em um eletrólito. Quando um metal e um semicondutor se unem, na interface de contato (m/f) ocorre um alinhamento de cargas devido às diferentes energias do nível de Fermi em cada lado. Esse alinhamento produz estados de energia na superfície do metal, que são compensados pela alta densidade de elétrons de condução, característica dos elementos metálicos. Desse modo o equilíbrio é atingido quando os níveis de Fermi de ambos os lados se igualam, e o alinhamento de cargas nessa interface pode ser visto como um capacitor de capacitância C_M .

Na interface semicondutor/solução (f/s), também haverá tal alinhamento de cargas, até que os níveis de Fermi no semicondutor e na solução sejam iguais. O fato, porém, é que como a densidade de transportadores de carga nos semicondutores é muito mais baixa que nos metais, as cargas da superfície não serão facilmente compensadas, criando uma região de depleção de transportadores, chamada *camada de carga espacial*. Através dessa, levanta-se uma barreira de potencial que impede ou diminui muito o fluxo de transportadores de carga. Essa barreira provoca uma deformação das bordas das bandas de condução e de valência. É nessa camada de carga espacial que ocorre a maior queda de potencial do sistema, e ela também pode ser vista como um capacitor de capacitância C_{CE} . Na mesma interface (f/s), mas do lado da solução, há a formação

da dupla camada de Helmholtz, devido ao alinhamento de transportadores de carga (buracos ou estados de superfície) na superfície do semiconductor e excesso de íons da solução, que sob o ponto de vista de um capacitor, possui uma capacitância C_H .

O sistema metal/filme/solução, quando está sob polarização externa, tem uma diferença de potencial dada por⁴¹:

$$E = E_i + E_o \quad (108)$$

onde E_i se refere à parte polarizável do sistema e E_o é constante e está relacionada com a diferença de potencial entre eletrodo de referência e solução. Portanto,

$$E_i = E_{m/f} + E_f + E_{f/s} \quad (109)$$

sendo $E_{m/f}$ a diferença de potencial na interface metal/filme, E_f a diferença de potencial através do filme e $E_{f/s}$ a diferença de potencial na interface filme/solução.

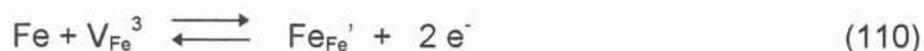
Esta distribuição de potenciais através das interfaces e do filme já foi visto com mais detalhe durante a aplicação do Modelo Ôhmico para o filme formado na região de potencial da curva anódica a_2 . Naquela situação o sistema estava em estado não estacionário e as correntes de pico variavam de 0,2 a 1,6 mA.cm⁻², conforme a velocidade de varredura do potencial.

Na caracterização do filme durante a aplicação de potenciais correspondentes à zona passiva, utilizando Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, após uma hora de polarização, o sistema atingiu um estado quase estacionário, com densidade de corrente anódica ao redor de 6 μA.cm⁻², que continuou a decair muito lentamente com o tempo. Para esse caso o filme passivo é melhor descrito através do Modelo de Defeitos Pontuais, desenvolvido por MacDonald e colaboradores^{70,71}, pelo qual o movimento iônico através do filme ocorre não só devido a gradientes de potencial, mas também devido a gradientes de concentração, dando surgimento à migração e à difusão.

De acordo com aquele modelo^{70,71}, o filme contém alta concentração de defeitos por vacâncias de cátion metálico Fe^{3+} (V_{Fe}^{3+}) e ânion oxigênio (V_o), assumindo que ele seja composto por $\gamma-Fe_2O_3$. O campo elétrico através do filme é homogêneo e possui um valor suficientemente alto (Tabela 7), de modo que a contribuição do campo induzido devido à camada de carga espacial é pequena frente à força do campo para crescimento do filme. É também considerado que o sinal da perturbação não afeta a espessura do filme. Os processos que ocorrem nas interfaces m/f, f/s e no interior do filme, sob polarização externa, são descritos a seguir^{41,71}:

Interface metal/filme:

Nesta interface ocorrem reações de transferência de carga, em que o ferro metálico passa para o filme na forma de Fe^{2+} e é oxidado na primeira monocamada a Fe^{3+} . Vacâncias de cátion são consumidas e de ânion são geradas, de acordo com as equações:

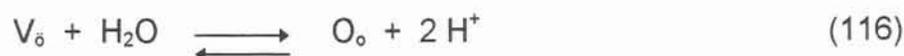
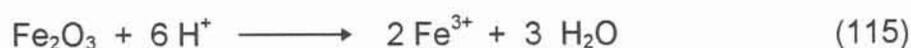
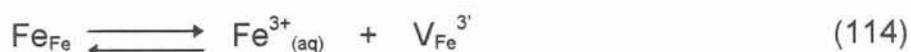


onde $Fe_{Fe'}$ é um cátion Fe^{2+} em posição normal de rede (primeira monocamada), V_{Fe}^{3+} é uma vacância de Fe^{3+} , Fe_{Fe} é um cátion Fe^{3+} em posição normal de rede, e V_o é uma vacância de ânion oxigênio. As constantes formais de taxa dessas reações dependem exponencialmente da diferença de potencial $E_{m/f}$ de acordo com⁴¹:

$$k_i = k_{i0} \exp \left(\frac{\beta_i z F}{RT} \cdot E_{m/f} \right) \quad (113)$$

Interface filme/solução:

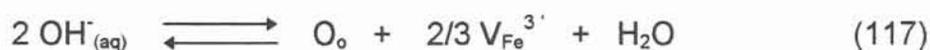
MacDonald^{40,41,70,71}, em seu modelo de Defeitos Pontuais, propõe que nesta interface ocorram dois processos simultaneamente: crescimento do filme, por incorporação de ânions oxigênio em posições normais de rede, e a dissolução da camada passiva, com passagem de íons Fe^{3+} para a solução:



onde O_{O} representa um ânion oxigênio em posição normal de rede na superfície do óxido.

Como no presente trabalho a corrente passiva não sofreu influência da velocidade de rotação do eletrodo, e medidas com ERDA não registraram corrente no anel, nessa zona de potencial, pode-se concluir que o pH do meio, e/ou a cinética de dissolução do óxido, e/ou as propriedades de transporte das vacâncias de oxigênio no filme não favorecem a passagem de íons metálicos para a solução.

Castro⁴¹ propõe a seguinte reação que também levaria à criação de vacâncias de Fe^{3+} no filme:



e, de acordo com o autor⁴¹, o equilíbrio desta reação, na zona passiva de potenciais, determina a queda de potencial na interface f/s sob condições estacionárias, sendo $E_{f/s}$ independente da transferência de íons Fe^{3+} do óxido para a solução.

Interior do filme

Através do filme ocorre, então, o fluxo iônico de vacâncias de Fe^{3+} da interface filme/solução para a interface metal/filme, e de vacâncias de ânion O^{2-} em sentido inverso, assistido pelo alto campo local. Fromhold e Cook⁴¹ derivaram a seguinte equação geral de transporte, que relaciona fluxo de íons com campo elétrico:

$$J(x,t) = - D \frac{\delta C(x,t)}{\delta x} \cosh \left[\frac{z F E(x,t) a}{RT} \right] + \frac{D}{a} C(x,t) \sinh \left[\frac{z F E(x,t) a}{RT} \right] \quad (118)$$

onde $J(x,t)$ é o fluxo de espécies carregadas no ponto x , D é o coeficiente de difusão, $C(x,t)$ é a concentração das espécies carregadas, zF é a carga, $E(x,t)$ é o campo elétrico local e “ a ” é a meia distância da barreira de separação.

A análise acima, baseada na bibliografia e em alguns pontos ajustada para as evidências experimentais do presente trabalho, permitiu uma descrição do sistema metal/filme/solução e as transformações que ocorrem nas interfaces e através do filme, na faixa de potencial passivo.

Os espectros de impedância foram obtidos, como já descrito na parte experimental, após o preparo da superfície do corpo de prova pela sistemática adotada, a redução catódica de filmes prévios em -1600 mV por 10 minutos, a varredura do potencial a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 1000 rpm até 0 mV e a estabilização da corrente por manter esse potencial durante uma hora. A corrente continuou a cair durante a medida de impedância, mas em uma taxa muito lenta, garantindo um estado quase estacionário, de modo que os diagramas obtidos tiveram uma razoável reprodutibilidade. Durante o teste de impedância, o eletrodo foi mantido estático.

A Fig. 24 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode para o experimento acima descrito. Observa-se, no diagrama de Nyquist, um arco que não fecha completamente na região de baixas frequências, no diagrama de Bode ($\log w \times \log$

$|Z|$) uma inclinação do segmento linear igual a $-0,8150$, e no diagrama de Bode ($\log w \times \phi$) um ângulo de fase menor que 90° .

Um circuito equivalente é então sugerido, a partir da seguinte análise: a corrente total que atravessa o sistema é igual à soma de duas parcelas: a corrente capacitiva, responsável pelo carregamento das diferentes interfaces, e a corrente faradaica, originada nos processos de transferência de carga e seu transporte:

$$I_{\text{total}} = I_{\text{capacitiva}} + I_{\text{faradaica}} \quad (119)$$

Como são independentes entre si, a admitância total do sistema também resulta em um somatório dessas duas parcelas:

$$Y_{\text{total}} = Y_{\text{capacitiva}} + Y_{\text{faradaica}} \quad (120)$$

ou seja,

$$\frac{1}{Z_t} = \frac{1}{Z_c} + \frac{1}{Z_f} \quad (121)$$

Contribuição Capacitiva:

A contribuição capacitiva, como foi visto no início da presente análise, provavelmente é devido às capacitâncias da interface metal/filme (C_M), do filme, ou seja, da região de sua carga espacial, aí incluindo o efeito da adsorção das espécies OH^- sobre a superfície do óxido (C_{CE}), e da interface filme/solução, que inclui a dupla camada de Helmholtz (C_H). Essas três capacitâncias estão em série e sua resultante é:

$$\frac{1}{C} = \left(\frac{1}{C_M} + \frac{1}{C_{CE}} + \frac{1}{C_H} \right) \quad (122)$$

Castro⁴¹⁻⁴⁴ et al determinaram C_H através do diagrama de impedância obtido para o metal mantido a -1200 mV, portanto na ausência do filme de óxido passivante. A tentativa de se fazer esta medida nas condições do presente trabalho não resultou satisfatória, pois nessa região de potencial, onde está ocorrendo

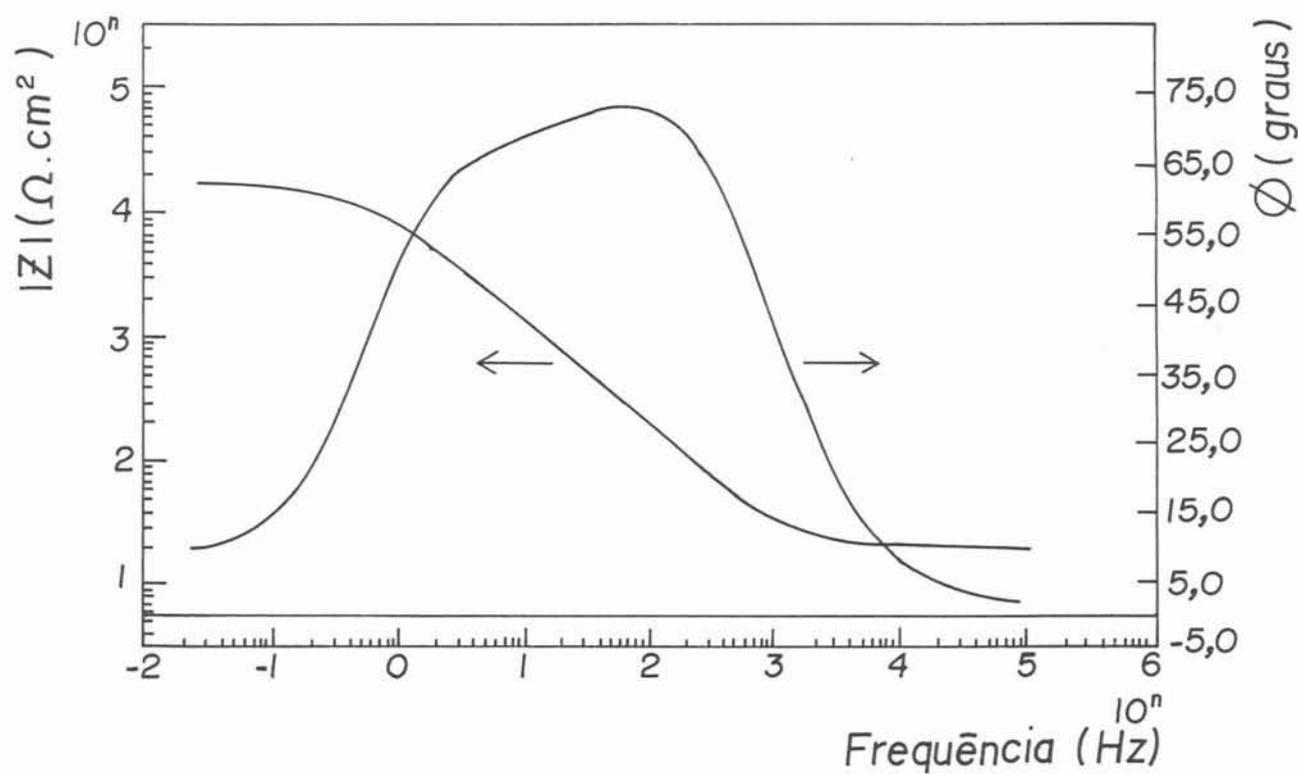
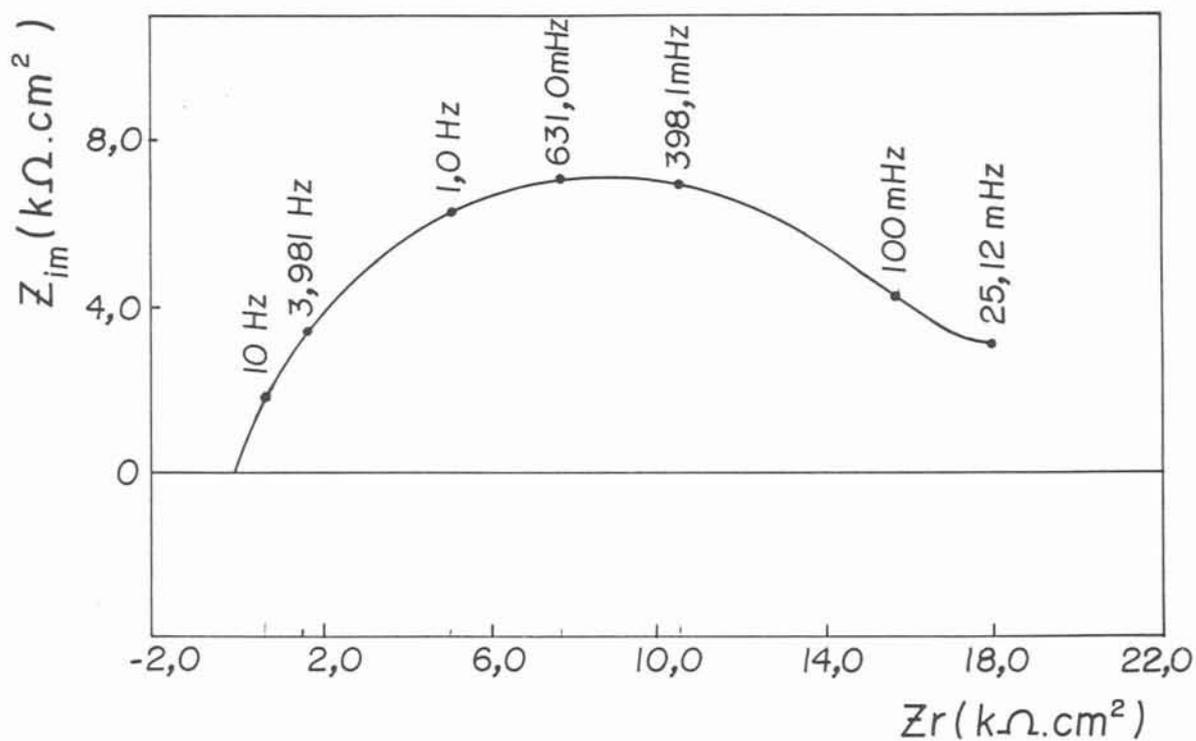


Fig. 24 - Diagramas de Nyquist e Bode para o Fe passivado em solução 0,1 mol/L de bórax, em 0 mV

liberação de H₂, os diagramas de impedância se mostraram bastante complexos, com contribuições indutivas e de Warburg, não havendo garantia que a capacitância determinada tanto por Nyquist quanto por Bode realmente represente só C_H.

Os valores encontrados na bibliografia^{42,43} para C_H de diferentes metais ou ligas, em diferentes soluções, são da ordem de 50.10⁻⁶ F.cm⁻², enquanto que as capacitâncias determinadas por Nyquist ou Bode, no presente trabalho, são metade deste valor, ou menores que isso.. Então parece razoável propor que este valor represente melhor a parcela 1/C_M + 1/C_{CE}, pois devido ao mais alto valor de C_H, seu inverso pode ser desprezado. A justificativa para isso também pode ser visualizada no gráfico apresentado na Fig. 25, que mostra o diagrama de Bode para o Fe em borato mantido em -1000 mV, onde o filme está ausente, e em 0 mV, onde ele está presente. Então a maior contribuição capacitiva (reta inclinada) se deve à presença do filme passivo.

Portanto o circuito equivalente a ser proposto deve possuir uma contribuição capacitiva, que represente a capacitância do filme:

$$\frac{1}{C_{\text{filme}}} = \frac{1}{C_M} + \frac{1}{C_{CE}} \quad (123)$$

pois esta gera uma impedância definida por:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega} \cdot \frac{1}{C_{\text{filme}}} \quad (124)$$

Como este C_{filme} não é uma capacitância verdadeira, no sentido que não envolve apenas alinhamento de cargas elementares, mas envolve também íons com diferentes mobilidades, e também porque o arco capacitivo obtido (Fig. 24) não é um semicírculo perfeito, provavelmente devido a inhomogeneidades da superfície^{77,78}, talvez ela seja melhor representada por um elemento de fase constante (CPE_{filme}). A impedância gerada por esse CPE_{filme} é definida como:

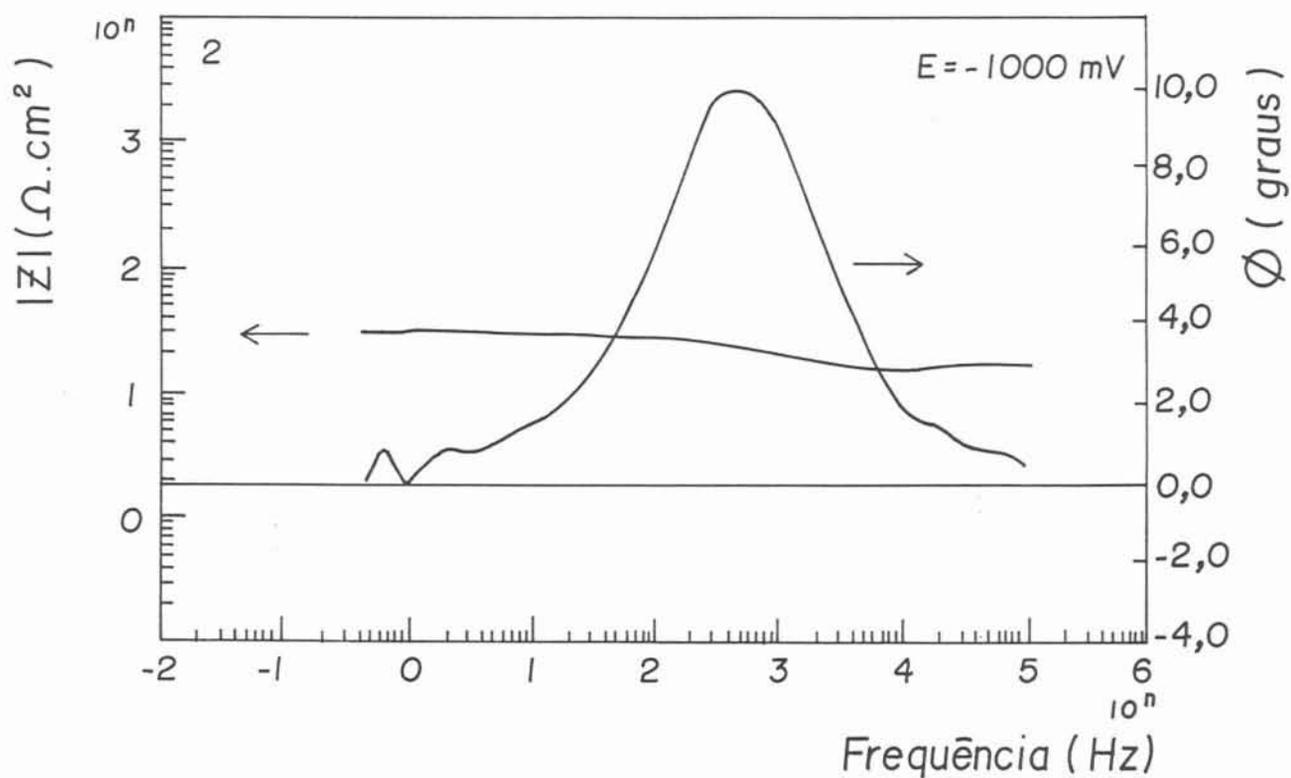
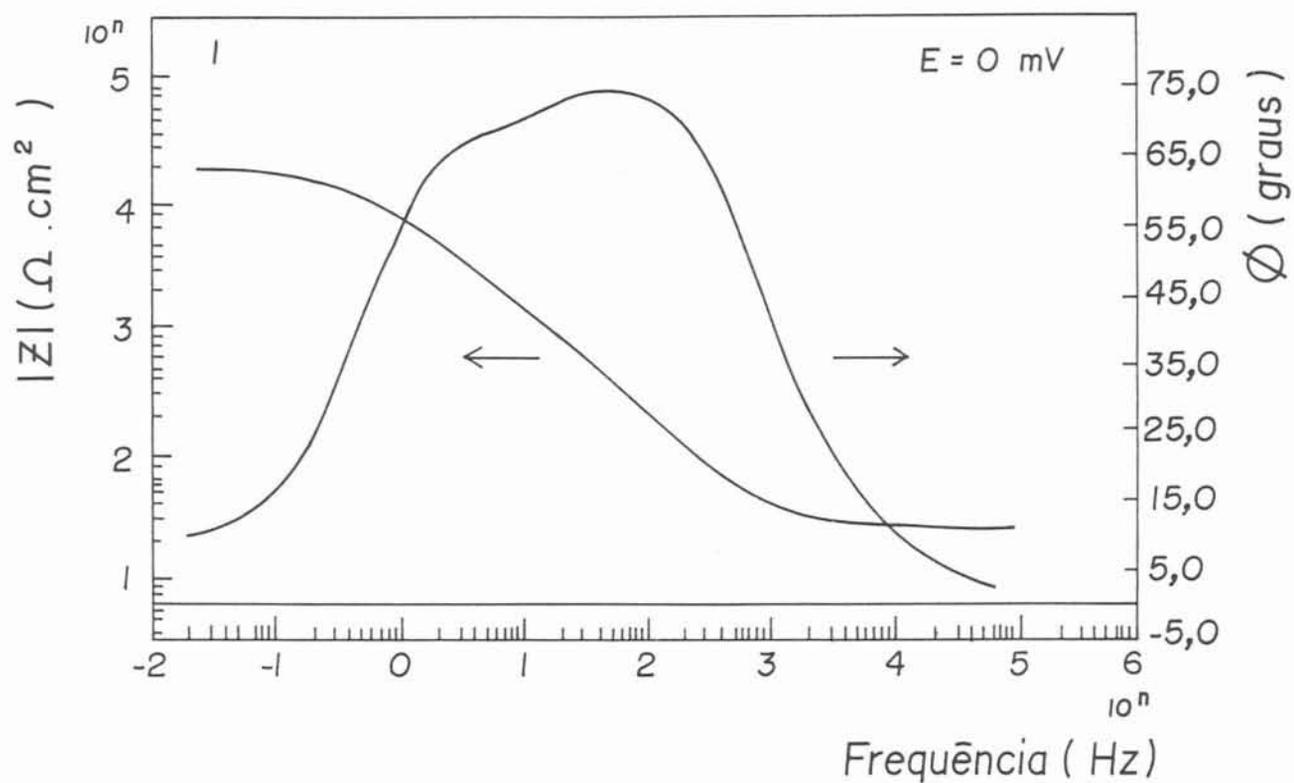


Fig. 25 - Diagrama de Bode para o Fe polarizado em solução
0,1 mol/L de bórax, em 0 mV (1) e em -1000 mV (2)

$$Z_{CPE} = A (j\omega)^{-a} \quad (125)$$

onde $0 < a < 1$, $j = (-1)^{1/2}$ e A é uma constante que independe da frequência. Este CPE leva em conta os desvios observados do capacitor ideal, como inclinações capacitivas e ângulos de fase menores que -1 e 90° , respectivamente. Quanto mais próximo de um capacitor ideal, $a \approx 1$ e $A \approx 1/C$.

Contribuição Faradaica:

A contribuição faradaica à impedância total, segundo Castro et al⁴¹⁻⁴⁴, é devido a dois processos:

$$Z_F = Z_W + Z_{\text{interfaces}} \quad (126)$$

A primeira parcela, Z_W , representa uma impedância do tipo de Warburg, relacionada ao movimento das vacâncias de cátions Fe^{3+} e de ânions O^{2-} através do filme, por difusão e migração, assistido pelo alto campo local. Este fluxo pode ser descrito pela resolução da eq. (118). A impedância de Warburg, Z_W , pode ser expressa, de um modo geral, pela equação:

$$Z_W = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - \frac{j\sigma}{\omega^{1/2}} = \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \quad (127)$$

onde σ representa o coeficiente de Warburg. No caso do trabalho aqui realizado, esta Z_W pode não ser uma Warburg verdadeira, já que não ocorre dentro da solução, mas sim dentro do filme passivo. Então talvez essa impedância também seja melhor representada pela impedância de um elemento de fase constante, $CPE_{\text{transporte}}$, que leva em conta os desvios em relação a uma Warburg verdadeira, como inclinações, no gráfico de Nyquist, diferentes de 45° .

Esta impedância relacionada ao transporte de massa através do filme e representada pelo $CPE_{\text{transporte}}$, é melhor observada na região de baixas frequências, pois o termo $\omega^{-1/2}$ será maior. Além disso, o coeficiente "a", que aparece na definição

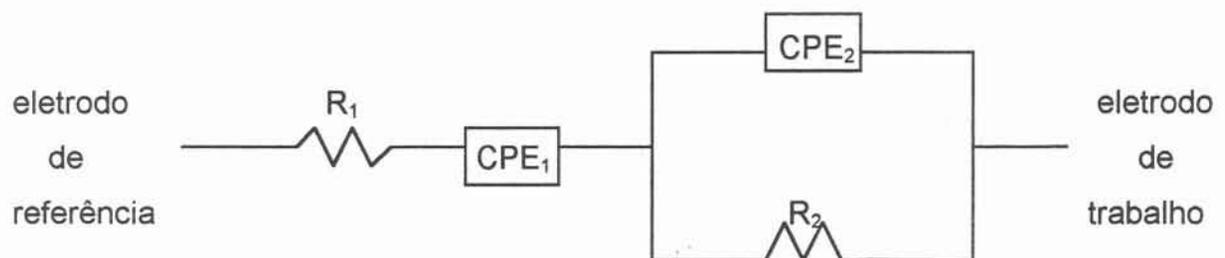
da impedância gerada pelo CPE (eq. 125), tende ao valor de 0,5, quando o CPE representa uma impedância do tipo de Warburg.

A segunda parcela, $Z_{\text{interfaces}}$, está relacionada aos processos de transferência de carga que ocorrem nas interfaces metal/filme e filme/solução. Na interface metal/filme, os processos ocorrem em uma taxa que depende exponencialmente do potencial aplicado, de acordo com uma relação do tipo de Tafel (eq. 113). Na interface filme/solução, de acordo com Castro⁴¹, a reação (117) é independente do potencial externo aplicado, ou seja, existe uma queda de potencial constante nessa interface. Esta proposição está baseada, segundo o autor⁴¹, na evidência experimental que a corrente passiva em estado estacionário sobre o ferro é independente do potencial aplicado. A impedância $Z_{\text{interfaces}}$, relacionada a essas reações, é dada por⁴²⁻⁴⁴:

$$Z_{\text{interfaces}} = \frac{R_{\infty} R_o (1 + j \omega \tau)}{R_{\infty} + R_o (1 + j \omega \tau)} \quad (128)$$

onde R_{∞} , R_o e τ são parâmetros dependentes do potencial, associados com reações interfaciais. Esta impedância é melhor observada na região de altas frequências.

Finalmente, para o circuito equivalente a ser proposto, falta adicionar R_{Ω} , que representa a resistência do eletrólito. O circuito equivalente sugerido para o sistema metal/filme/solução, resultante da passivação do Fe em solução de bórax 0,1 mol/L é, portanto:



onde $R_1 = R_{\Omega}$ = resistência do eletrólito; $CPE_1 = CPE_{\text{transporte}}$ = elemento de fase constante que representa o fluxo de vacâncias iônicas através do filme; $R_2 = R_{\text{interfaces}}$

= resistência relacionada aos processos de transferência de espécies carregadas nas interfaces metal/filme e filme/solução e $CPE_2 = CPE_{\text{filme}}$ = elemento de fase constante que representa as capacitâncias na interface metal/filme e na região de carga espacial.

Com o auxílio do software "Equivalent Circuit", EG & G - PAR, versão 3.95, esse circuito foi proposto aos dados experimentais referentes aos diagramas da Fig. 24. A curva experimental e a curva obtida pela simulação, tanto no diagrama de Bode quanto no de Nyquist (Fig. 26), estão em bom acordo. Isso leva à conclusão que o circuito equivalente proposto é razoável, mas não exclui outros circuitos.

O passo seguinte foi verificar se o filme passivo realmente tem um comportamento de um semicondutor tipo n clássico. Para isso é necessário obter espectros de impedância em diferentes potenciais dentro da zona passiva.

Em um semicondutor do tipo n, o inverso do quadrado da capacitância, C^{-2} , varia linearmente com o potencial externo aplicado, E, de acordo com a equação derivada do modelo de Mott-Schottky:

$$C^{-2} = \frac{2}{e \epsilon_0 \epsilon N_D} (E - E_{BP} - k_B T / e) \quad (129)$$

onde "e" é a carga elementar, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo ($= 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), ϵ é a constante dielétrica do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($= 10$), N_D é a densidade de espécies doadoras, E_{BP} é o potencial de banda plana, k_B é a constante de Boltzmann e T, a temperatura absoluta ($= 298 \text{ K}$).

Os resultados obtidos para passivação em 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 mV estão apresentados na Tabela 10, onde os valores experimentais foram ajustados ao circuito equivalente proposto anteriormente, já que os diagramas de impedância não tiveram sua forma variada com o potencial, continuando a dar bons ajustes com aquele circuito na faixa de potencial testada. Como foi estabelecido que CPE_2 representa a capacitância do filme, portanto do semicondutor, e os valores ajustados estão em bom acordo com os obtidos

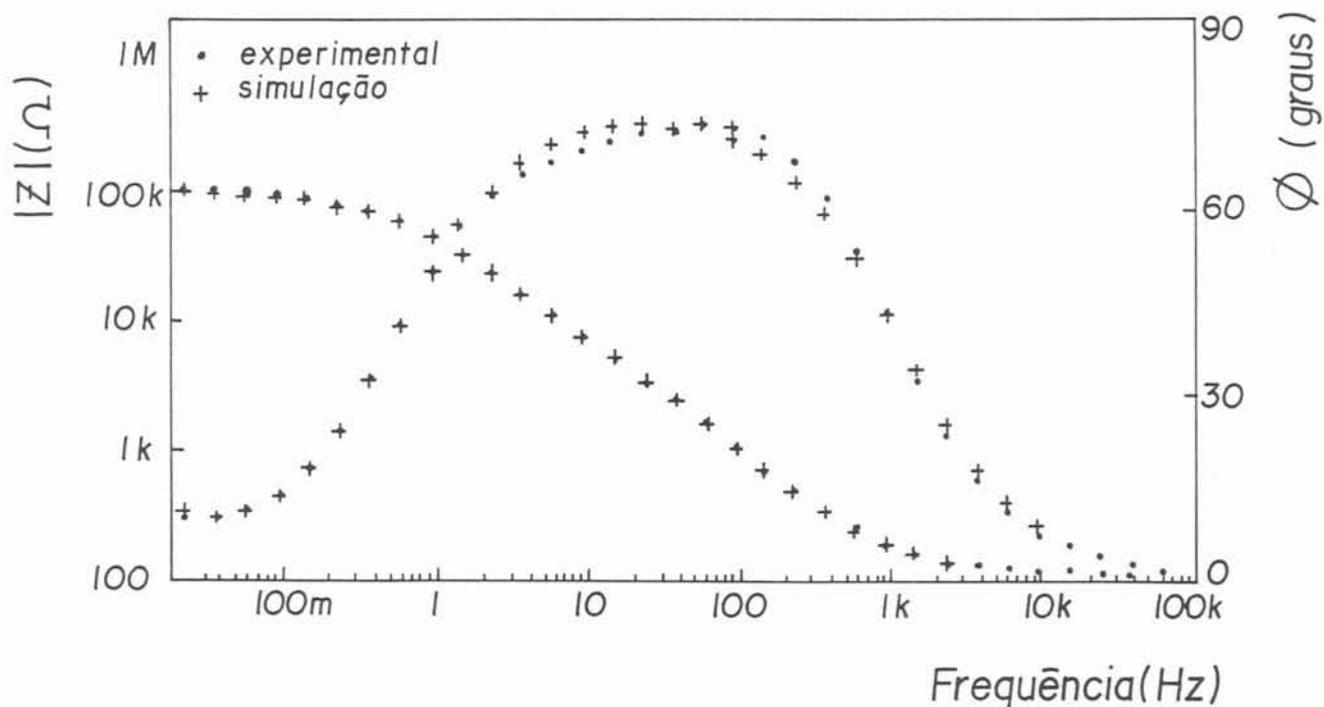
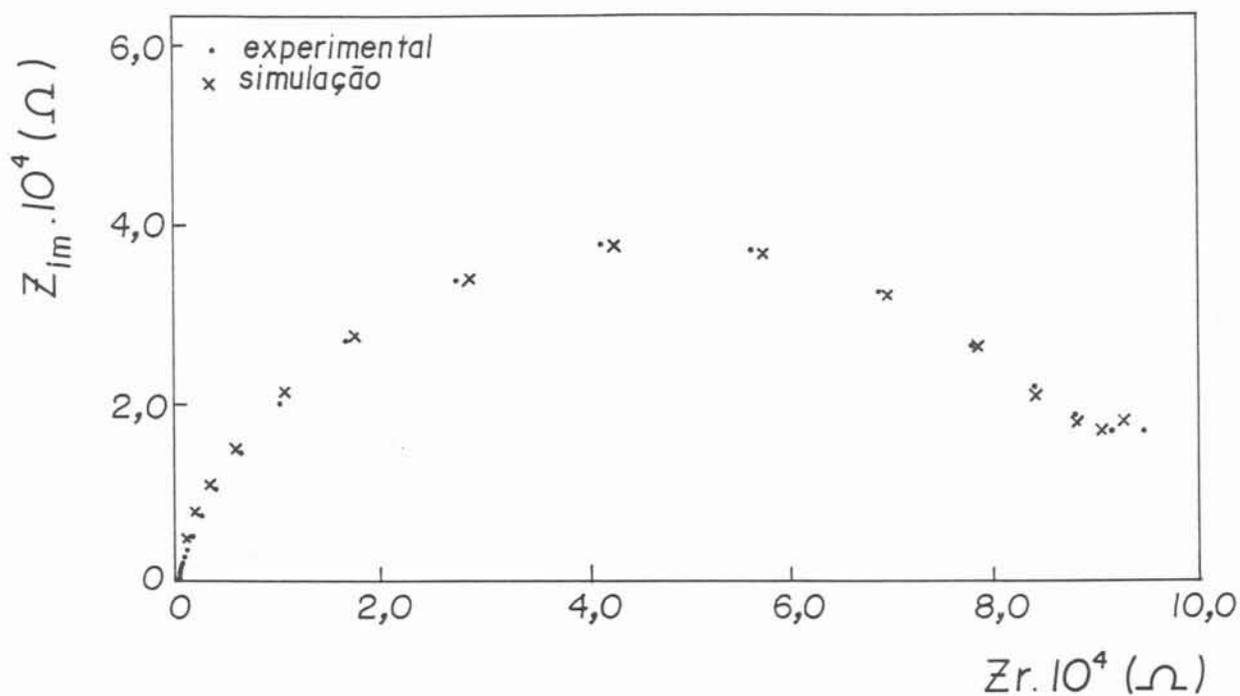


Fig. 26 - Diagramas de Nyquist e Bode, experimental e simulado, para o Fe passivado em solução 0,1 mol/L de bórax, em 0 mV

diretamente dos valores experimentais, a partir do segmento linear do diagrama de Bode ($\log |Z| \times \log w$), foi plotado $(C_{\text{filme}})^{-2} \times E$, apresentado na Fig. 27.

Um comportamento linear é observado entre 0 e 500 mV. Provavelmente a saída da linearidade em potenciais mais altos seja devido a uma modificação da composição ou estrutura do filme, ou à reação de liberação de O_2 . O coeficiente de correlação linear do segmento reto é de 0,9916.

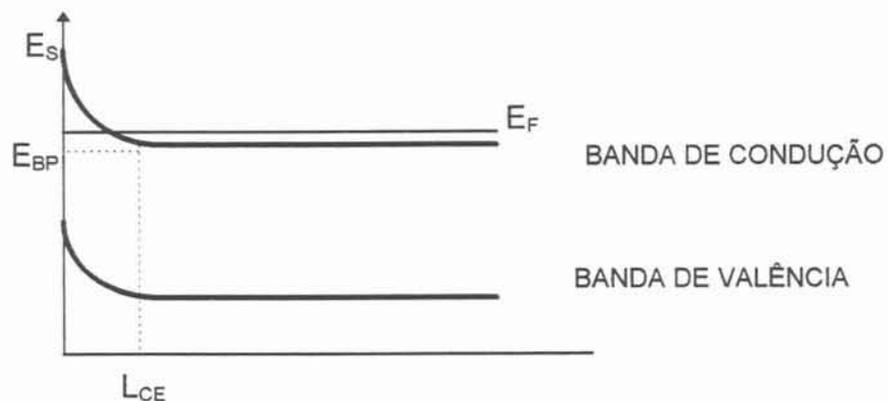
TABELA 10 - Valores dos diferentes elementos do circuito equivalente proposto, em cada potencial de passivação

E_{pas} (mV)	R_1 ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($F \cdot \text{cm}^{-2}$)	a_1	R_2 ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($F \cdot \text{cm}^{-2}$)	a_2
0	0,022	$19,2 \cdot 10^{-4}$	0,826	17,08	$19,40 \cdot 10^{-6}$	0,866
100	0,022	$18,4 \cdot 10^{-4}$	0,801	16,26	$18,25 \cdot 10^{-6}$	0,866
200	0,022	$16,8 \cdot 10^{-4}$	0,793	16,10	$17,13 \cdot 10^{-6}$	0,866
300	0,021	$15,0 \cdot 10^{-4}$	0,786	16,35	$15,86 \cdot 10^{-6}$	0,865
400	0,021	$14,9 \cdot 10^{-4}$	0,785	16,90	$14,60 \cdot 10^{-6}$	0,863
500	0,021	$14,3 \cdot 10^{-4}$	0,776	18,06	$13,74 \cdot 10^{-6}$	0,863
600	0,021	$14,3 \cdot 10^{-4}$	0,784	19,88	$13,84 \cdot 10^{-6}$	0,855
700	0,021	$19,6 \cdot 10^{-4}$	0,780	23,62	$18,14 \cdot 10^{-6}$	0,828
800	0,020	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,521	24,43	$32,16 \cdot 10^{-6}$	0,866

A inclinação da reta permite calcular a densidade de doadores:

$$\tan \alpha = \frac{2}{e \epsilon_0 \epsilon N_D} \quad (130)$$

fornecendo um valor de $2,6 \cdot 10^{21}$ doadores. cm^{-3} . Este valor é alto, e o filme de óxido pode apresentar um alto grau de degenerescência, isto é, ter um comportamento próximo ao dos metais, que não seguem a relação de Mott-Schottky. Isto significa que o nível de Fermi, em semicondutores com alta densidade de doadores, não se encontra no "gap" de energia proibida, e sim na banda de condução, como mostrado no diagrama a seguir⁷⁹:



A expressão de Mott-Schottky foi derivada a partir da condição de que a distribuição de transportadores na camada de carga espacial segue a estatística de Boltzmann. De acordo com Sukhotin et al^{79,80}, e segundo o critério de degenerescência, para densidade de doadores maior que $10^{19} \cdot \text{cm}^{-3}$, o comprimento de onda de De Broglie das partículas se torna da mesma ordem de grandeza ou excede a distância média entre os elétrons na banda de condução. O resultado disso é degenerescência do semiconductor. Nesse caso, a estatística de Boltzmann é inaplicável, e é necessário derivar uma expressão para C^{-2} como função do potencial a partir da estatística mais geral de Fermi-Dirac. Desse modo, os autores derivam uma expressão para $C^{-2} \times E$, através da resolução da equação de Poisson, chegando à equação:

$$C^{-2} = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 N_D} (E - E_{BP} - 2 E_F / 5 e) \quad (131)$$

Comparando esta expressão com a de Mott-Schottky (129), vê-se que diferem no termo $K_B T / e$, substituído por $2 E_F / 5 e$, onde E_F é a energia do nível de Fermi, avaliada por $(h/2\pi)^2 (3\pi^2 N_D)^{2/3} / 2 m^*$, h sendo a constante de Planck e m^* a massa do elétron, em uma primeira aproximação, em repouso.

Para decidir qual das duas expressões deve ser utilizada, Sukhotin et al⁷⁹ sugerem, em primeiro lugar, a construção do gráfico $C^{-2} \times E$ e a avaliação, a partir

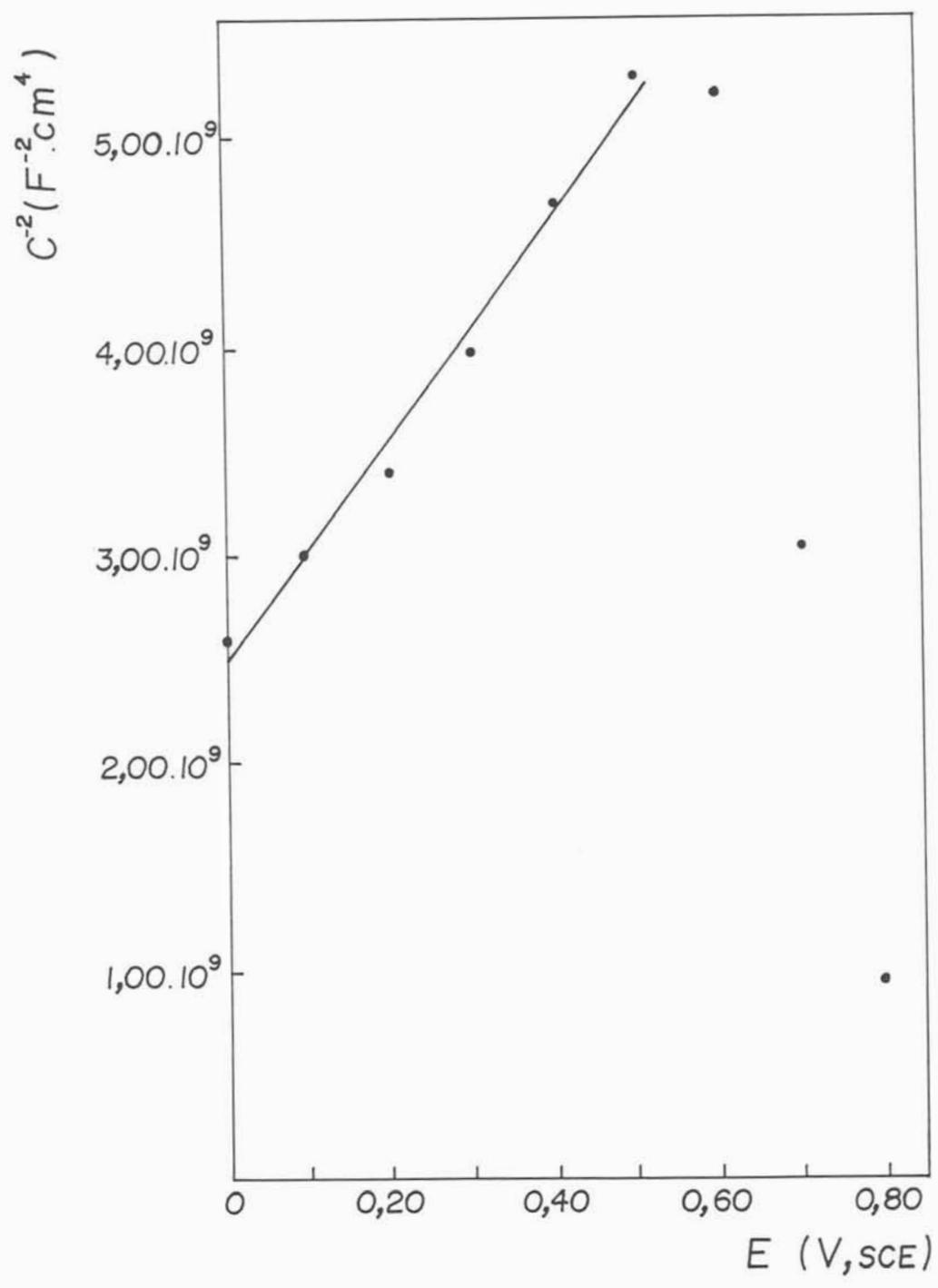


Fig. 27 - Gráfico de Mott-Schottky para o Fe passivado em solução 0,1 mol/L de bórax

da inclinação do segmento reto, de N_D . Sendo este maior que $10^{19} \cdot \text{cm}^{-3}$, deve-se avaliar o grau de degenerescência do semiconductor, através do critério:

$$E_F / k_B T \gg 1 \quad (132)$$

onde E_F é calculada através da expressão anteriormente citada. Para uma densidade de $2,6 \cdot 10^{21}$ doadores $\cdot \text{cm}^{-3}$, a energia do nível de Fermi, E_F , é da ordem de 0,5521 eV, resultando numa razão $E_F / k_B T$ igual a 22, ou seja, um alto grau de degenerescência. Portanto, os dados experimentais obtidos podem ser descritos por uma equação análoga à de Mott-Schottky, se existe um entortamento da banda da superfície do semiconductor, e isso será avaliado, em uma primeira aproximação, por⁷⁹:

$$\eta = \frac{eE - E_F}{k_B T} > 1 \quad (133)$$

onde E são os potenciais da região linear do gráfico $C^{-2} \times E$. Para 0 mV, η é 5, e para 500 mV, η é 25, portanto é obedecido o critério dado pela equação (133), mostrando a existência de uma zona de depleção próxima à interface semiconductor/eletrólito. Então, para a densidade de doadores aqui determinada, é mais correto calcular o potencial de banda plana por:

$$E_{BP} = E_{y=0} - 2 E_F / 5 e \quad (134)$$

e a espessura da camada de carga espacial através de:

$$L_{CE} = (2 \epsilon \epsilon_0 / e N_D \cdot E)^{1/2} \quad (135)$$

Os valores obtidos foram $E_{BP} = -0,68$ V; L_{CE} igual a 0,54 nm para 0 mV e 0,71 nm para 500 mV. Esses valores de espessura da região de carga espacial coincidem com os determinados pelos autores^{79,80} para o ferro passivado em solução de sulfato, utilizando a técnica de pulso galvanostático.

Portanto, o filme passivo anodicamente formado sobre o ferro em soluções de bórax 0,1 mol/L tem o comportamento de um semiconductor degenerado, devido à alta densidade de doadores. Contudo, o entortamento das bandas de condução e de valência na região de junção com o eletrólito parece ser suficientemente grande para demonstrar a existência de uma camada de depleção, ou seja, de carga espacial. Como foi considerado que a espécie passivante é o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que tem densidade igual a $5,24 \text{ g.cm}^{-3}$ e massa molar de 160 g.mol^{-1} , é possível calcular a percentagem de Fe^{2+} no óxido:

$$\begin{array}{l} 160 \text{ g} \longrightarrow 2 \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos de Fe} \\ 5,24 \text{ g} \longrightarrow x \end{array}$$

$$x = 3,94 \cdot 10^{22} \text{ átomos de Fe por cm}^3$$

$$\begin{array}{l} 3,94 \cdot 10^{22} \longrightarrow 100 \% \\ 2,6 \cdot 10^{21} \longrightarrow x \end{array}$$

$$x = 6,6 \% \text{ de Fe}^{2+}$$

A espessura mínima do filme passivante necessária para que ocorra entortamento de banda e garanta a existência da camada de carga espacial na junção com o eletrólito, de modo que a relação linear entre C^{-2} e o potencial (eq. 131) possa ser observada, é dada por⁷⁹:

$$\delta_{\min} = [2\epsilon \epsilon_0 (k_B T + E_F) / e N_D]^{1/2} \quad (136)$$

que, nesse trabalho, resultou em 0,5 nm. Consultando a Tabela 8, verifica-se que a espessura do filme formado até o potencial do pico anódico II, a uma velocidade de 20 mV.s^{-1} , é de 6,3 nm, avaliada através da carga passada. Se for considerado varredura até 0 mV ($> E_{PII}$) e a permanência nesse potencial por um período de uma hora, antes de se iniciar as medidas de impedância, com certeza o filme possuirá uma espessura superior a 6,3 nm, que já é maior que os 0,5 nm mínimos necessários para a existência da região de carga espacial.

Acima de 600 mV se observa um aumento brusco na capacitância representada por CPE_2 no circuito equivalente (Tabela 10). Com o início da reação de liberação de oxigênio, de acordo com:



os elétrons liberados na interface filme/solução poderiam, por tunelamento, ser transferidos diretamente desta interface para o metal base. Nesse caso, é esperado que a capacitância do filme (CPE_2) não varie. Esses elétrons, contudo, podem ser transferidos para estados doadores, na região de "gap" entre as bandas de condução e de valência, próximo à interface filme/solução. Essa recombinação diminui a espessura da camada de carga espacial, aumentando a capacitância do filme, como realmente observado. Parece então razoável sugerir que as reações de transferência de carga na interface filme/solução se dêem preferencialmente via estados de energia na região do "gap", e não por tunelamento direto.

Também pode ser observado que o início da reação de formação O_2 não alterou a forma, mas apenas os valores dos diagramas de Nyquist e de Bode, e o mesmo circuito equivalente proposto anteriormente não perde sua validade, continuando a dar bons ajustes. Não houve o aparecimento de uma impedância de Warburg verdadeira produzida pelo transporte de massa em solução envolvendo espécies da reação (54). De fato, os elétrons transferidos através da interface filme/solução, devido à reação de oxidação, podem eventualmente se recombinar com buracos, diminuindo a densidade de transportadores minoritários. Essa diminuição é semelhante ao sobrepotencial de concentração⁷⁶ observado em eletrodos metálicos. Então, por maior que seja a voltagem aplicada a esta interface, não aumenta a corrente devido à liberação de O_2 , pois está limitada pelos transportadores minoritários. Por isso, esta reação está limitada não pelo transporte de massa na solução, e sim pelo transporte de carga no interior do semicondutor, o que poderia justificar o não aparecimento de uma Warburg verdadeira, dentro do eletrólito: ela não é o passo determinante da velocidade da reação. Talvez esse mesmo fato também justifique o aumento de R_2 , a resistência nas interfaces, nos potenciais de 700 e 800 mV.

A Fig. 28 apresenta o diagrama de Bode para o eletrodo passivado em 0 mV em diferentes tempos de medida de impedância: após 1, 2, 3 e 4 horas. Se na interface filme/solução não há dissolução do filme passivo, então deveria ocorrer um espessamento do filme, com aumento da impedância total. Não é o observado: os diagramas da Fig. 28, para os 4 tempos, estão totalmente sobrepostos. Provavelmente isso aconteceu porque ao longo de 4 horas a corrente diminuiu muito, chegando a poucos $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, de modo que o espessamento do filme deve ter sido muito pequeno para dar diferenças nos diagramas de impedância. Talvez fosse necessário fazer medidas em um tempo bem maior de passivação nesse potencial.

4.1.12 - Formação e Redução Galvanostática do Filme

No item anterior, foi feito o estudo do filme passivo eletroquimicamente formado sobre o ferro em solução de bórax 0,1 mol/L através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para complementar essa investigação, utilizou-se também a técnica galvanostática para formação e redução do filme passivo.

Nesse estudo, o filme prévio formado ao ar foi reduzido por aplicação de uma densidade de corrente catódica de $-10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, por 10 minutos. O potencial se manteve entre -1,5 e -1,6 V, ocorrendo liberação de H_2 . Em seguida, a densidade de corrente foi alterada para $26,5\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, e mantida nesse valor, enquanto foi registrada a variação do potencial com o tempo, durante a formação galvanostática do filme passivo. A Fig. 29.a apresenta os resultados obtidos. Três patamares de potencial são observados: o primeiro, em -725 mV, o segundo, em -475 mV, e o terceiro em 935 mV. Após 104 minutos de experimento, o eletrodo de trabalho estava totalmente passivado, ocorrendo liberação de O_2 sobre sua superfície.

Os valores de potencial correspondentes aos dois primeiros patamares são bastante próximos aos dos picos anódicos II e III dos experimentos de voltametria cíclica realizados em baixas velocidades de varredura do potencial (Tabela 3). Portanto, o primeiro patamar pode estar associado à formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ diretamente do ferro metálico, cujo potencial de equilíbrio é -900 mV. O segundo

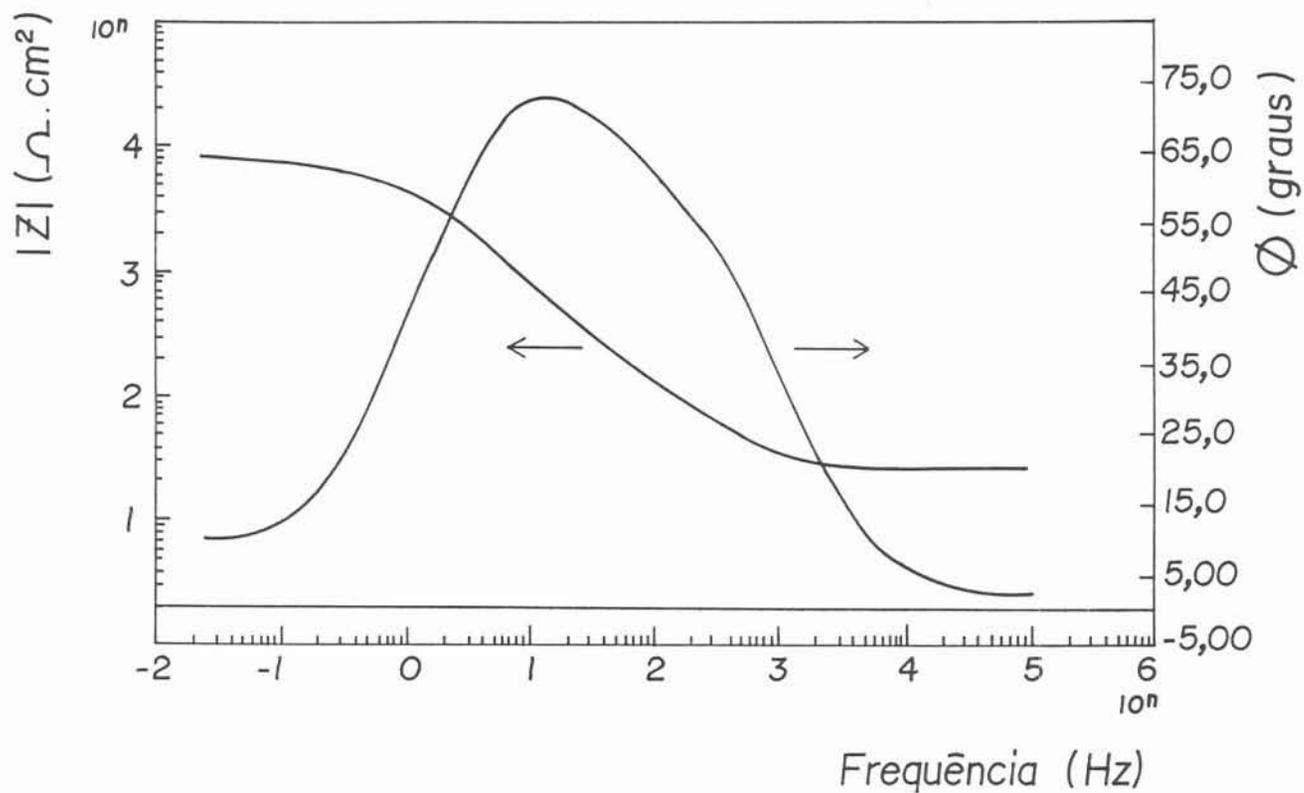


Fig. 28 - Diagrama de Bode para o Fe passivado em solução 0,1 mol/L de bórax, em 0 mV. Influência do tempo de passivação (1, 2, 3 e 4 horas)

patamar estaria associado, então, à transformação do Fe(OH)_2 já formado a $\gamma\text{-FeOOH}$. O potencial de equilíbrio desta reação é -550 mV . O $\gamma\text{-FeOOH}$ originado se desidrata a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que seria a espécie passivante, elevando o potencial a 935 mV , onde ocorre a reação de liberação de O_2 .

A carga passada durante o primeiro patamar de potencial (108 mC.cm^{-2}) é aproximadamente o dobro da passada durante o segundo patamar (57 mC.cm^{-2}). Esta evidência está de acordo com o fato que cada mol de Fe(OH)_2 formado a partir de Fe metálico consome 2 Faradays de carga, enquanto cada mol de Fe(OH)_2 transformado a $\gamma\text{-FeOOH}$ consome 1 Faraday de carga, ou seja, a carga envolvida na primeira transformação deve ser, teoricamente, o dobro da envolvida na segunda transformação. Durante a formação do Fe(OH)_2 , algum Fe^{2+} pode passar para a solução, como detectado pelo anel mantido em condições oxidantes nos experimentos de voltametria cíclica. Mas, como visto, esta quantidade é mínima, devido à ação do ânion borato, como agente tamponante e inibidor de adsorção.

Após o potencial alcançar o valor daquele de liberação de O_2 , o sinal da densidade de corrente foi invertido, ocorrendo a redução do filme anteriormente formado, com o registro da variação do potencial com o tempo (Fig. 29.b). Não são observados patamares de potencial, mas algumas inflexões na curva $E \times t$, quando então o potencial cai mais acentuadamente para o valor onde inicia a reação de liberação de H_2 (-1000 mV). A carga passada até o início desta reação (92 mC.cm^{-2}) é menor do que a carga total passada durante a formação do filme, até o início da reação de liberação de O_2 (165 mC.cm^{-2}). Já foi visto que durante a formação do filme ocorre a passagem de Fe^{2+} para a solução, mas este é pouco em relação à diferença de carga que existe entre os processos de formação e redução do filme passivo.

É proposto, então, que estejam ocorrendo os seguintes processos, uma vez feita a análise do balanço de cargas e dos valores de potencial até os pontos de inflexão: o primeiro ponto ocorre em -800 mV . A carga passada até esse ponto é de 35 mC.cm^{-2} , e corresponde a um tempo de 22 minutos de aplicação da corrente catódica. Talvez nesse estágio tenha ocorrido a reação de redução do O_2 formado, já que sua difusão na solução é difícil, e o corpo de prova estava coberto por

bolhas. A segunda inflexão ocorre em -855 mV, após decorridos 12 minutos, ou 19 mC.cm^{-2} de carga passada. Pode-se supor que nesse intervalo de tempo entre a primeira e a segunda inflexão esteja ocorrendo a redução do filme de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 . Entre a segunda inflexão e o início da reação de liberação de H_2 ocorre um consumo de 38 mC.cm^{-2} de carga, durante 24 minutos. Provavelmente, nesse intervalo, estejam ocorrendo duas reações: uma de redução de Fe_3O_4 para Fe(OH)_2 em estado sólido ($E_o = -820$ mV), e outra de redução do Fe_3O_4 para Fe^{2+} solúvel, já que o experimento com eletrodo de disco e anel indicou a passagem de uma pequena quantidade de Fe^{2+} para a solução durante a volta catódica, em um experimento de voltametria cíclica, em potenciais ao redor de -780 mV, para baixas velocidades de varredura do potencial. A inflexão em -910 mV poderia ser uma indicação desses dois processos. A soma de toda a carga envolvida nos processos de redução aqui descritos fornece os 92 mC.cm^{-2} passados, e restaria sobre o eletrodo um filme remanescente de Fe(OH)_2 , que se reduziria a Fe metálico em potenciais iguais ou menores que o de liberação de H_2 .

Concluindo, a formação galvanostática de filme sobre o ferro em solução de bórax 0,1 mol/L produz três patamares de potencial no gráfico $E \times t$, envolvidos, respectivamente, com a formação de um filme de Fe(II), a transformação desse para um filme de Fe(III) que leva à passivação, e com a reação de liberação de O_2 . Na redução galvanostática do filme assim formado, não há patamares bem definidos, mas algumas inflexões na curva $E \times t$, antes do decaimento do potencial devido à reação de liberação de H_2 . A curva de potencial assim obtida pode estar relacionada com a redução do filme de Fe(III) a um filme de Fe(II), que permanece sobre o eletrodo, podendo se reduzir em potenciais tão negativos quanto o da reação de formação de H_2 .

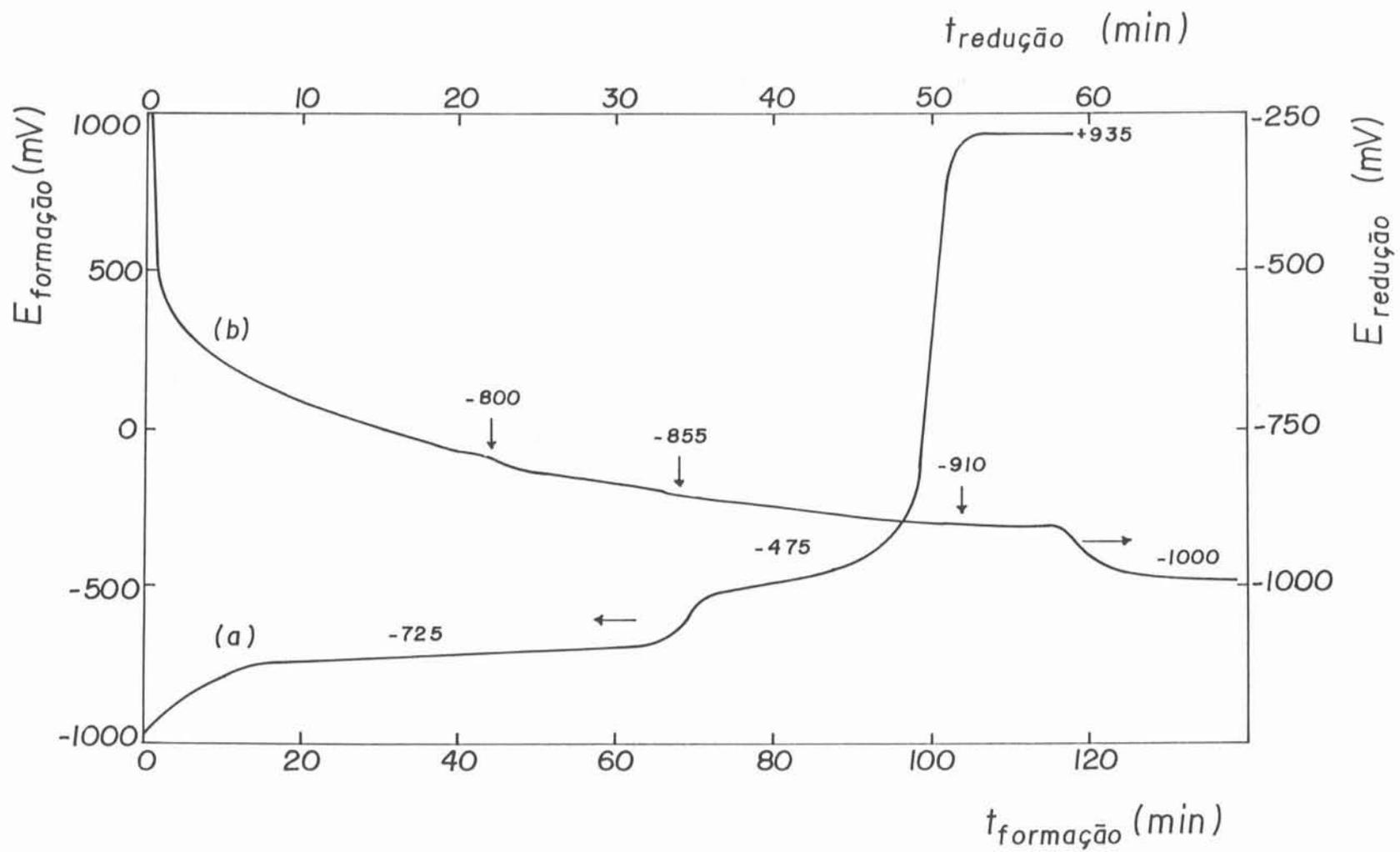


Fig. 29 - Variação do potencial com o tempo durante a formação (a) e a redução (b) galvanostática de filme sobre o Fe em solução 0,1 mol/L de bórax

4.2 - Estudo do Borato como Inibidor de Corrosão

4.2.1 - Influência da Concentração de Borato e do pH

Como salientado na parte inicial do presente trabalho, após o estudo do crescimento do filme passivo sobre o ferro em solução de borato de sódio 0,1 mol/L, foi feita uma investigação sobre a atuação deste ânion como um inibidor de corrosão, para melhor entender o comportamento das curvas voltamétricas obtidas anteriormente, isto é, a obtenção de baixas densidades de corrente anódica e catódica nos experimentos com eletrodo de disco, pouca dissolução, determinada através do uso do eletrodo de anel, e uma superfície brilhante após os ensaios.

Primeiramente, foram realizados experimentos voltamétricos, utilizando eletrodo de disco e anel, com o ferro em solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L, com o pH ajustado para 9,4, por adição de solução de NaOH. Isso é necessário porque, ao adicionar pequenas quantidades de bórax à solução de perclorato, seu pH passa de um valor aproximadamente neutro, já que é um sal proveniente de ácido e base fortes, para um valor ao redor de 9,4, decorrente da hidrólise do ânion borato. Então, para que comparações possam ser feitas, a solução contendo apenas perclorato deverá ter um pH aproximado ao daquelas às quais foi adicionado borato.

Os experimentos voltamétricos seguiram a mesma sistemática adotada anteriormente, ou seja, antes de iniciá-los, o disco foi polido até alumina 0,1 μm e foi feita redução catódica do filme formado ao ar, por aplicação de -1,6 V durante 10 minutos. Todos os experimentos foram realizados em meio desarejado com N_2 , e com rotação do disco de 1000 rpm. A Fig. 30.a apresenta os dois primeiros ciclos obtidos para o ferro em perclorato, a uma velocidade de varredura do potencial de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Um pico anódico (P_A) e, quando a varredura é invertida, um pico catódico (P_C) são observados. Após este, a corrente catódica tende a aumentar novamente devido à reação de liberação de H_2 . Ao continuar a ciclagem, a corrente, tanto anódica como catódica, se sobrepõe àquela do primeiro ciclo voltamétrico, com exceção aos picos anódico e catódico, que tendem a crescer continuamente, com deslocamento do potencial de pico anódico (E_{PA}) para valores mais positivos, e do

potencial de pico catódico (E_{PC}) para valores mais negativos. Isso indica um aumento do grau de irreversibilidade dos processos eletroquímicos com a ciclagem de potencial, e também que estes dois picos, P_A e P_C , formam um par redox.

Além da ciclagem, foram testadas diferentes velocidades de varredura do potencial, entre 10 e 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ocorre um aumento contínuo, tanto na densidade de corrente do pico anódico (i_{PA}) quanto na do pico catódico (i_{PC}), e também um deslocamento dos potenciais de picos anódico e catódico para valores mais positivos e negativos, respectivamente, com v . A partir da velocidade de 80 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o pico catódico deixa de ser observado devido à sobreposição da corrente de liberação de H_2 . A Fig. 31 apresenta as relações $i_{PA} \times v$ e $E_{PA} \times v$, para esse meio. O coeficiente linear das retas traçadas foi 0,98. O deslocamento do E_{PA} e do E_{PC} com o aumento de v também é um indicativo do aumento da irreversibilidade do sistema. Todas as curvas voltamétricas obtidas, tanto em diferentes v como por ciclagem do potencial, mostram que a carga anódica total é bem maior que a carga catódica total, isto é, $q_a/q_c \gg 1$. Então o filme formado durante a varredura direta não se reduz totalmente na varredura inversa, ou o faz em potenciais mais negativos que o de liberação de H_2 , ou ainda a carga anódica total não foi gasta apenas para formação de filme, mas também para originar espécies que passam para a solução. Isso pode ser confirmado através de experimentos a diferentes velocidades de rotação do eletrodo e também pelo uso do eletrodo rotatório de disco e anel. A corrente i_{PA} , que em um experimento estático é de 1,6 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, aumenta para 7,9 e 8,8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em rotações de 1000 e 2000 rpm, respectivamente, e com uma velocidade de varredura de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Esses resultados demonstram que há passagem de espécies solúveis para o eletrólito. A mesma observação foi feita também para i_{PC} , mostrando que a redução do filme produz espécies em solução.

A partir desses resultados foi então utilizado o eletrodo rotatório de disco e anel. A velocidade de varredura do disco foi fixada em 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, e sua rotação em 1000 rpm. O potencial do anel de platina foi mantido em 600 mV e -800 mV, a fim de captar íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente. A Fig. 30.b mostra a variação da corrente do anel, mantido em 600 mV, com a varredura do potencial do disco. São observados 4 picos anódicos no anel, três durante a varredura direta, e um na varredura inversa. O primeiro pico surge em aproximadamente -610 mV, o segundo

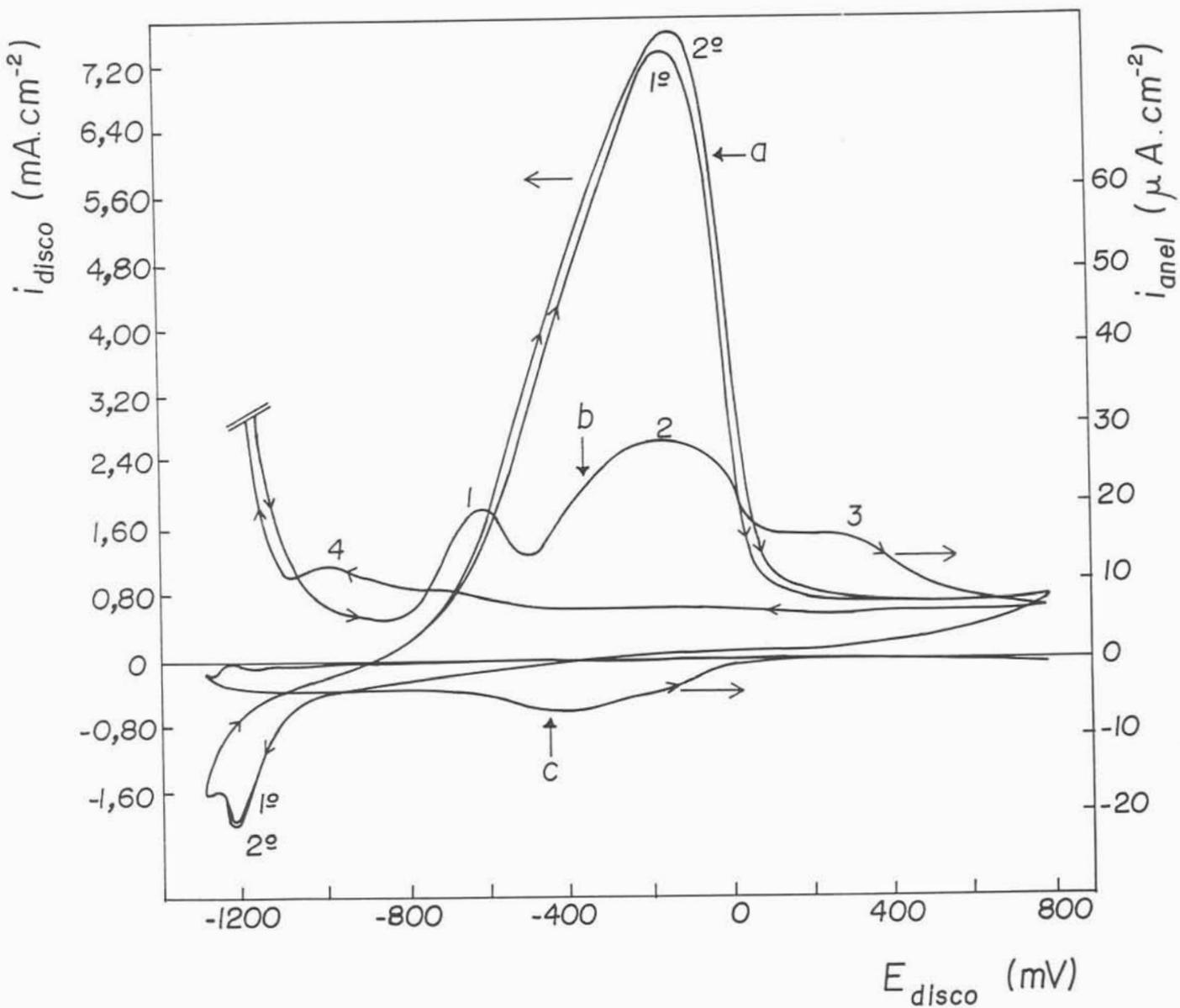


Fig. 30 - Voltamograma cíclico (a) do Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Variação da densidade de corrente do anel de Pt, mantido a 600 mV (b) e a -800 mV (c) com a varredura do potencial do disco

em -150 mV, coincidindo com o potencial do pico anódico do disco, e o terceiro em 240 mV, quando o disco está passivado. Há um mínimo de corrente entre os dois primeiros picos anódicos do anel em -500 mV. Ao inverter a varredura, outro pico anódico surge no anel, em -990 mV. Com a ciclagem contínua do potencial, o terceiro e o quarto picos de corrente no anel diminuem, e o primeiro e o segundo pico aumentam e tendem a coalescer. Quando o potencial do anel é mantido em -800 mV, é observado um pico catódico no anel com a varredura do potencial do disco, em aproximadamente -400 mV. Com a ciclagem do potencial, este pico catódico tende a aumentar (Fig. 30.c).

Após estes testes, a superfície do corpo de prova não apresentou corrosão localizada, mas com manchas, e a solução adquiriu uma tonalidade amarela tênue, indicando a passagem de íons ferro para a solução.

Os resultados apresentados permitem que se tire algumas conclusões. A oxidação potenciodinâmica do ferro em solução de perclorato é caracterizada por uma extensa região ativa, com um único pico de corrente, após o qual o eletrodo passiva. Durante a região ativa de potenciais há passagem de íons Fe^{2+} para a solução em dois momentos, e em uma faixa de potencial da zona passiva. Para uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a carga total passada na varredura direta alcança um valor de $79,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, avaliada para o primeiro ciclo. A carga passada no anel, durante toda a varredura direta do disco, corresponde a $0,097 \text{ mC}$, sem correção da área. Essa carga permite calcular o número de mols de Fe^{2+} que foram oxidados a Fe^{3+} no anel e, dividindo pelo fator de coleção do anel, o número de mols de Fe^{2+} que saiu do disco. Com isso é possível calcular a carga gasta para oxidar o Fe a Fe^{2+} solúvel no disco, resultando $4,0 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Também foi verificado que, ao longo da região ativa de potenciais, há uma faixa de potencial em que íons Fe^{3+} passam para a solução, sendo captados pelo anel mantido a -800 mV. A carga total passada no anel durante esse processo é de $0,014 \text{ mC}$, que permite cálculo do número de mols de Fe^{3+} que se reduziu no anel a Fe^{2+} e, dividindo pelo fator de coleção do anel, o número de mols de Fe^{3+} que saiu do disco. Supondo que ocorra a oxidação de espécies Fe(II) do filme para Fe^{3+} em solução, a carga envolvida nesse processo é de $0,29 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. A soma das duas

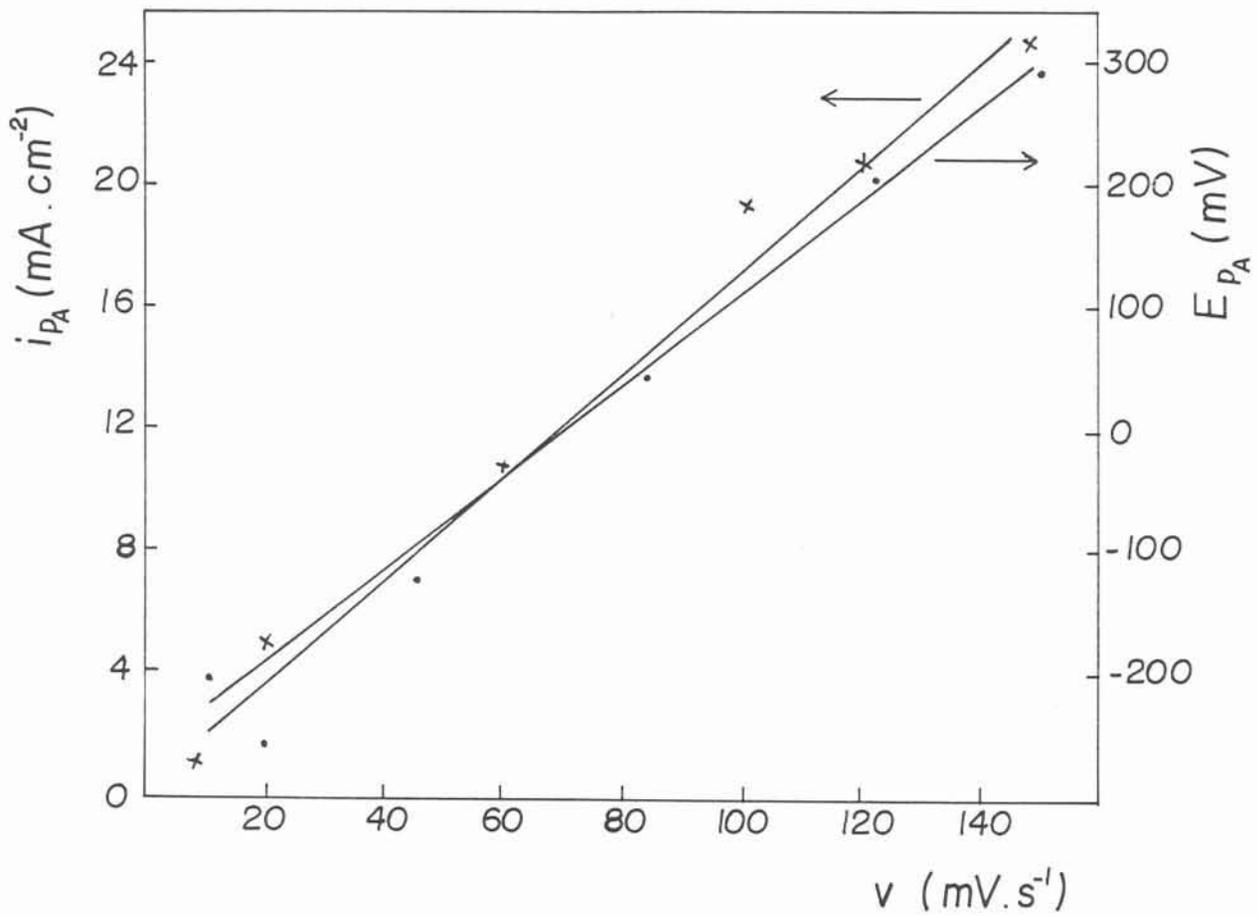


Fig. 31 - Variação do potencial e da densidade de corrente do pico anódico P_A com a velocidade de varredura, para o Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio, com rotação de 1000 rpm

cargas de dissolução, para formação de Fe^{2+} e Fe^{3+} solúvel, é $4,29 \text{ mC.cm}^{-2}$ que, em relação à carga anódica total, corresponde a 5,4% desta.

Portanto, o pico anódico apresentado no voltamograma do disco corresponde à formação de um filme contendo espécies Fe(II) , com passagem de íons Fe^{2+} para a solução. Com o aumento do potencial, parte do filme se oxida e passa a conter espécies Fe(III) , com passagem de Fe^{2+} e Fe^{3+} para a solução. A formação dessa nova espécie contendo Fe(III) leva à passivação, durante a qual o filme espessa na interface metal/filme e se dissolve parcialmente na interface filme/solução. Esse modelo está de acordo com a idéia de que espécies Fe(II) são constantemente produzidas durante toda a região anódica de potenciais.

Ao inverter a varredura do potencial, a presença de histerese comprova a existência do filme passivo. Após um ciclo voltamétrico completo, a carga catódica total é menor que a anódica, mesmo levando em conta a fração relativa aos processos dissolutivos. Isso mostra que a redução do filme ocorre em potenciais tão negativos quanto o de liberação de H_2 . Durante o processo de redução, o eletrodo de anel, mantido a 600 mV, capta espécies Fe^{2+} em solução, em um potencial do disco de -990 mV. Portanto o filme contém espécies Fe(III) que, ao se reduzirem, geram íons Fe^{2+} que passam para o eletrólito e são oxidados a Fe^{3+} no anel. Quando o anel é mantido a -800 mV, nenhuma espécie é captada pelo anel durante o processo de redução.

Com a ciclagem contínua do potencial, tanto o pico anódico como o catódico aumentam, mostrando que durante o processo de dissolução, em que há passagem de íons Fe^{2+} em Fe^{3+} para a solução, ocorre um aumento da rugosidade da superfície eletródica, ocasionando o aumento da área ativa do eletrodo.

Portanto, a passivação do ferro em solução de perclorato de sódio não é um processo eficiente, pois requer a passagem de uma grande quantidade de carga anódica ($79,6 \text{ mC.cm}^{-2}$, para uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}) antes que ocorra uma diminuição da corrente, que caracteriza a passivação. O ânion perclorato, proveniente de ácido forte, não têm tendência a se adsorver sobre a superfície metálica, então a dificuldade de atingir o estado passivo pode ser devido

à acidificação localizada da superfície do metal, durante a oxidação do Fe a Fe^{2+} e sua hidrólise, ou à formação de um filme através de um mecanismo não topoquímico, mas por precipitação de um sal, requerendo a saturação da espécie depositada nas proximidades do eletrodo com grande passagem de corrente. Talvez seja essa a melhor explicação, já que para o eletrodo estático a densidade de corrente do pico anódico, antes da passivação, é bem menor, como já citado.

O passo seguinte foi adicionar pequenas quantidades de bórax à solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L e , para uma velocidade de varredura do potencial de 50 mV.s^{-1} e uma rotação do eletrodo em 1000 rpm, verificar a influência da concentração de borato sobre o perfil voltamétrico do eletrodo de disco de ferro, e também sobre a curva do eletrodo de anel de platina, mantido em 600 mV ou em -800 mV. Foram feitas adições de 500, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 ppm de borato à solução de perclorato. O pH dessas soluções, após misturar o borato, variou entre 9,14 e 9,17, e não foi feita adição de NaOH. A Fig. 32 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos. Comparando estes voltamogramas com aquele do ferro em solução de perclorato puro (Fig. 30), verifica-se que há um decréscimo marcante no pico anódico P_A , pois a adição de apenas 500 ppm de bórax reduz a densidade de corrente desse pico de $7,87 \text{ mA.cm}^{-2}$ para $3,0 \text{ mA.cm}^{-2}$. Além disso, seu potencial se desloca para valores mais positivos, variando de -150 mV para 120 mV. Com a ampliação da escala do eixo de correntes, dois “ombros” anódicos são observados antes desse pico anódico principal (P_A). Também pode ser visto que a adição crescente de borato tem pouca influência sobre a altura desses ombros, mas provoca uma contínua diminuição do pico anódico P_A . Na varredura inversa, as curvas cortam o eixo dos potenciais em um valor aproximadamente constante e igual a -400 mV. Após, há um pico catódico, que também tende a diminuir com o aumento da concentração de bórax. A Tabela 11 apresenta os valores de carga anódica total (q_a), densidade de corrente do pico anódico (i_{PA}), potencial desse pico (E_{PA}), densidade de corrente (i_{PC}) e potencial (E_{PC}) do pico catódico, e o potencial onde a curva corta o eixo dos potenciais ($E_{y=0}$), dando surgimento a correntes catódicas, para os experimentos realizados em solução de perclorato com adição de 0 a 3000 ppm de borato de sódio, a 50 mV.s^{-1} e 1000 rpm.

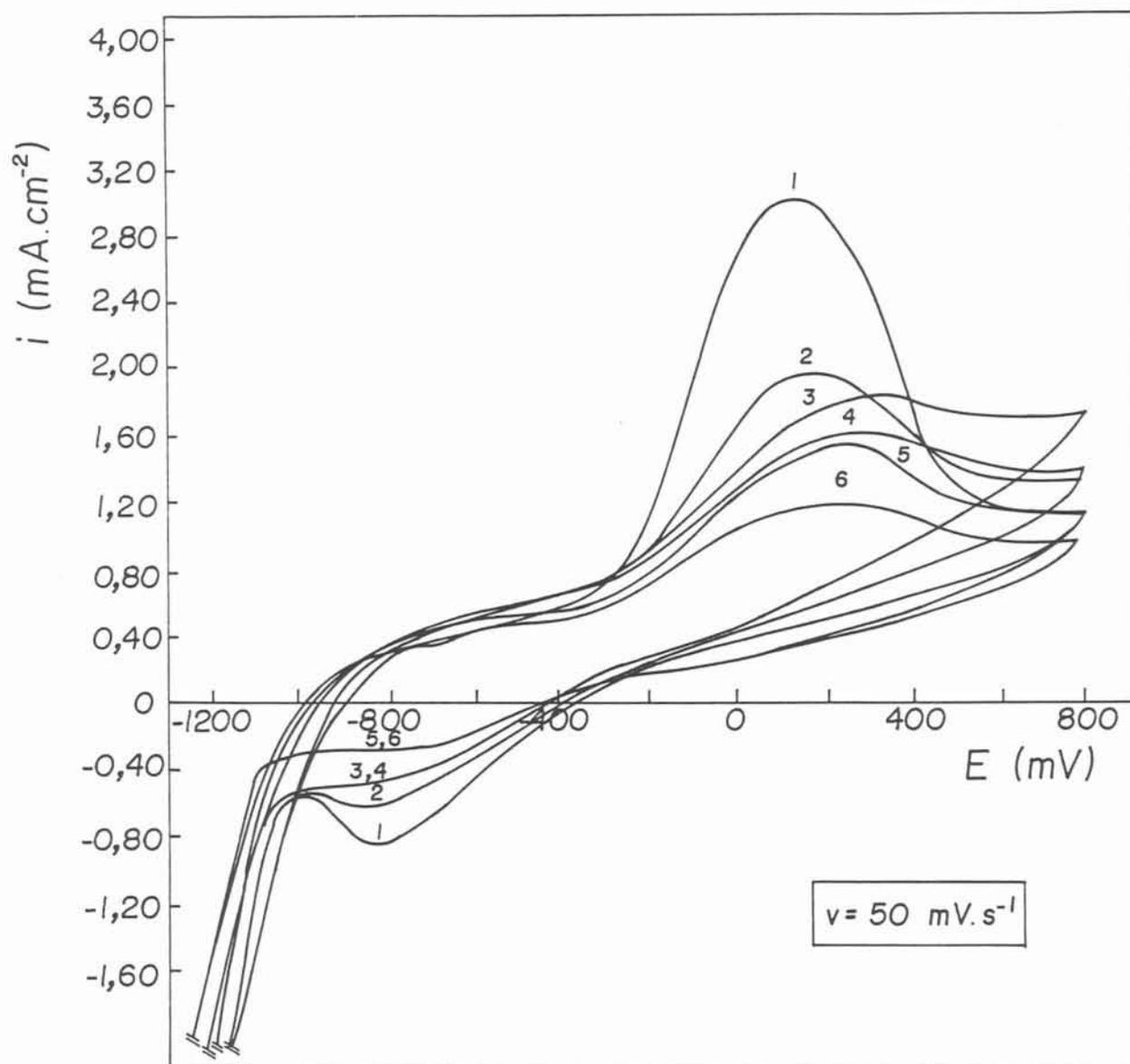


Fig. 32 - Voltamogramas cíclicos do Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Efeito da adição de bórax: 1 - 500 ppm; 2 - 1000 ppm; 3 - 1500 ppm; 4 - 2000 ppm; 5 - 2500 ppm e 6 - 3000 ppm

TABELA 11 - Valores de carga anódica total, densidade de corrente de pico e potencial de pico, para os picos anódico e catódico apresentados pelos voltamogramas do Fe em perclorato, com diferentes adições de borato

[borato] (ppm)	q_a total (mC.cm ⁻²)	i_{PA} (mA.cm ⁻²)	E_{PA} (mV)	i_{PC} (mA.cm ⁻²)	E_{PC} (mV)	$E_{y=0}$ (mV)
0	79,6	7,9	-250	-2,12	-1210	-400
500	45,1	3,0	120	-0,87	-835	-400
1000	37,3	2,0	160	-0,61	-880	-400
1500	38,3	1,8	300	-0,53	-920	-400
2000	34,8	1,6	310	-0,48	-930	-400
2500	30,3	1,5	260	-0,38	-800	-400
3000	25,5	1,2	250	-0,29	-800	-400

Outro experimento realizado foi a verificação da influência da rotação sobre as curvas voltamétricas. Quando o eletrodo está estático, as densidades de corrente são um pouco menores do que quando está girando, mas para diferentes velocidades de rotação, a diferença é pequena, podendo até ser atribuída à irreprodutibilidade do experimento, pois não é observado um aumento da corrente com a rotação, mas uma variação aleatória. O transporte de massa através da solução deve influenciar a cinética de oxidação de ferro nesses meios, mas não é o passo determinante da velocidade. O uso do eletrodo de anel poderá ser mais esclarecedor sobre os processos de dissolução do metal.

Para cada concentração de bórax também foi verificada a influência da ciclagem contínua de potencial sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos. Para concentrações entre 500 e 2000 ppm de bórax, o segundo ciclo apresenta densidades de corrente menores que o primeiro e o pico anódico P_A praticamente desaparece. No terceiro ciclo, a corrente começa a aumentar novamente, dando surgimento ao pico anódico P_A . O mesmo ocorre com o pico catódico: no segundo ciclo, ele diminui, e a partir do terceiro, começa a aumentar novamente. Os potenciais de pico anódico e catódico (E_{PA} e E_{PC}) também variam com a ciclagem, se deslocando para valores mais negativos. Para concentrações de 2500 e 3000

ppm de bórax, no segundo ciclo há novamente uma grande redução da corrente, tanto anódica como catódica, e o pico anódico desaparece. Nas ciclagens seguintes, a corrente continua a diminuir, e até o 16º ciclo, quando o experimento foi interrompido, ainda era essa a tendência. O segundo ciclo anódico não reproduz o voltamograma característico do ferro em perclorato, mas sim aquele em borato puro, estudado na primeira parte deste trabalho. Com a ciclagem, ficam evidentes os “ombros” de densidade de corrente, melhor que picos, nomeados picos anódicos I, II e III, anteriormente. O pico catódico, apresentado no voltamograma do ferro em perclorato, também desaparece, dando surgimento à região catódica sem picos, tal como obtido na solução contendo somente borato. Os potenciais dos picos anódicos I, II e III, que ficam evidenciados após o segundo ciclo, também coincidem em valor com aqueles apresentados para o ferro em bórax 0,1 mol/L, para a velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Tabela 3). A Fig. 33 apresenta os voltamogramas obtidos por ciclagem, do primeiro ao quinto ciclo, evidenciando a mudança do primeiro ciclo, característico de experimento em perclorato, para o segundo ciclo, característico do experimento em borato puro.

Para as soluções de perclorato contendo 1000, 2000 e 3000 ppm de borato também foram realizados experimentos utilizando eletrodo rotatório de disco de ferro e anel de platina, durante os quais o potencial do anel de platina foi mantido em 600 mV ou em -800 mV, e o do disco foi variado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com rotação de 1000 rpm. A Fig. 34 apresenta os voltamogramas obtidos, mostrando a corrente no anel em função do potencial do disco. Para o meio contendo 1000 ppm de borato, quando o anel está em condições oxidantes ($E_{\text{anel}} = 600 \text{ mV}$), é observado, no primeiro ciclo, um pico de corrente anódica na varredura direta, e outro na varredura inversa. O primeiro pico anódico no anel ocorre quando o potencial do disco é igual a -650 mV, próximo ao potencial do disco correspondente ao primeiro pico anódico no anel para a solução contendo apenas perclorato, e igual ao potencial do disco relacionado ao pico anódico no anel, para a solução de bórax puro, embora com maior densidade de corrente. O segundo pico de corrente anódica no anel ocorre, na varredura inversa, em um potencial do disco igual a -1100 mV, um valor um pouco mais negativo que àquele obtido na solução de perclorato puro. Com a ciclagem do potencial do disco os picos de corrente anódica no anel diminuem, mas a partir do quinto ciclo surge outro pico anódico, no potencial do disco igual a 40

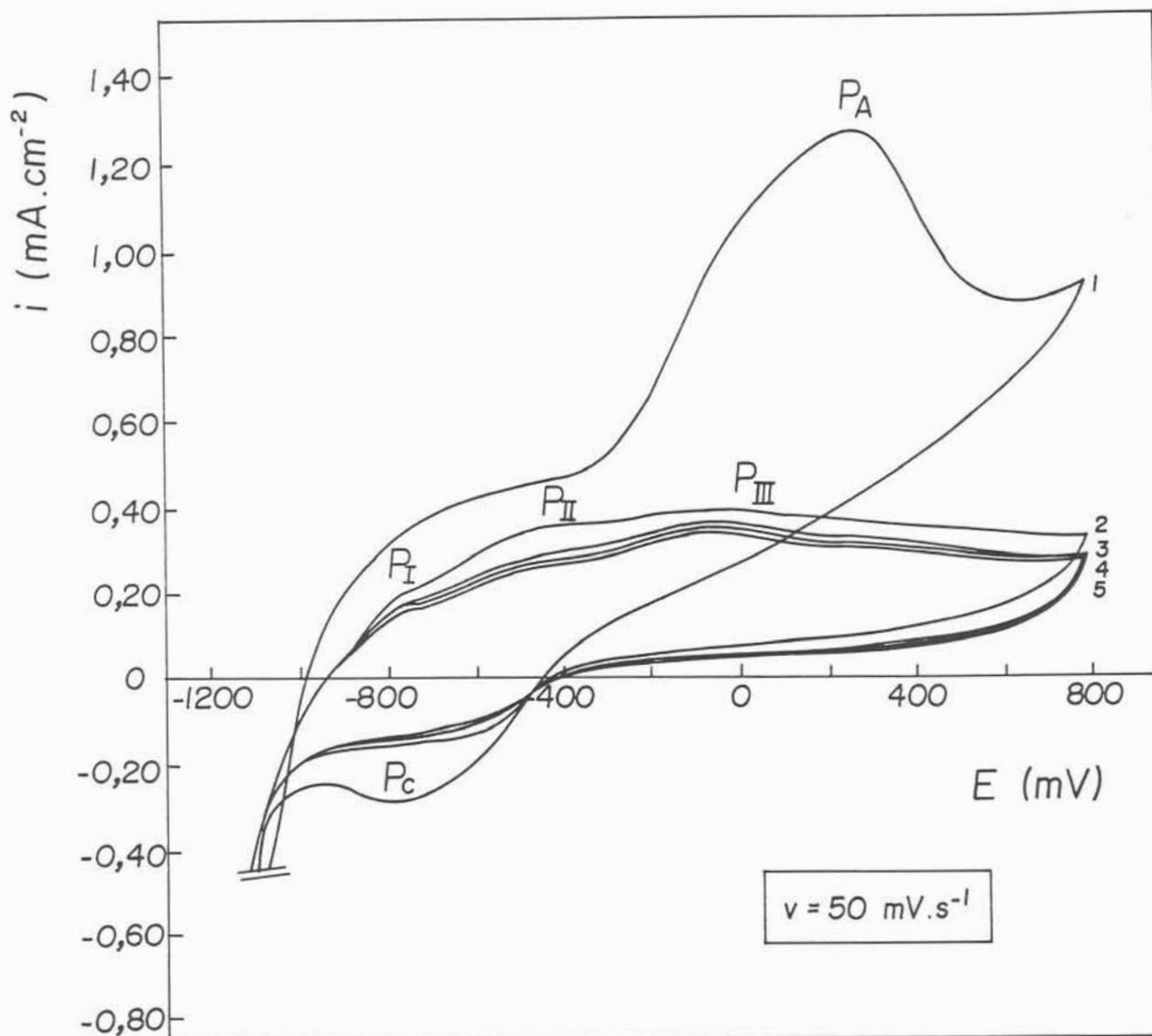


Fig. 33 - Voltamograma cíclico do Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com adição de 2500 ppm de bórax, com rotação de 1000 rpm e $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Efeito da ciclagem do potencial

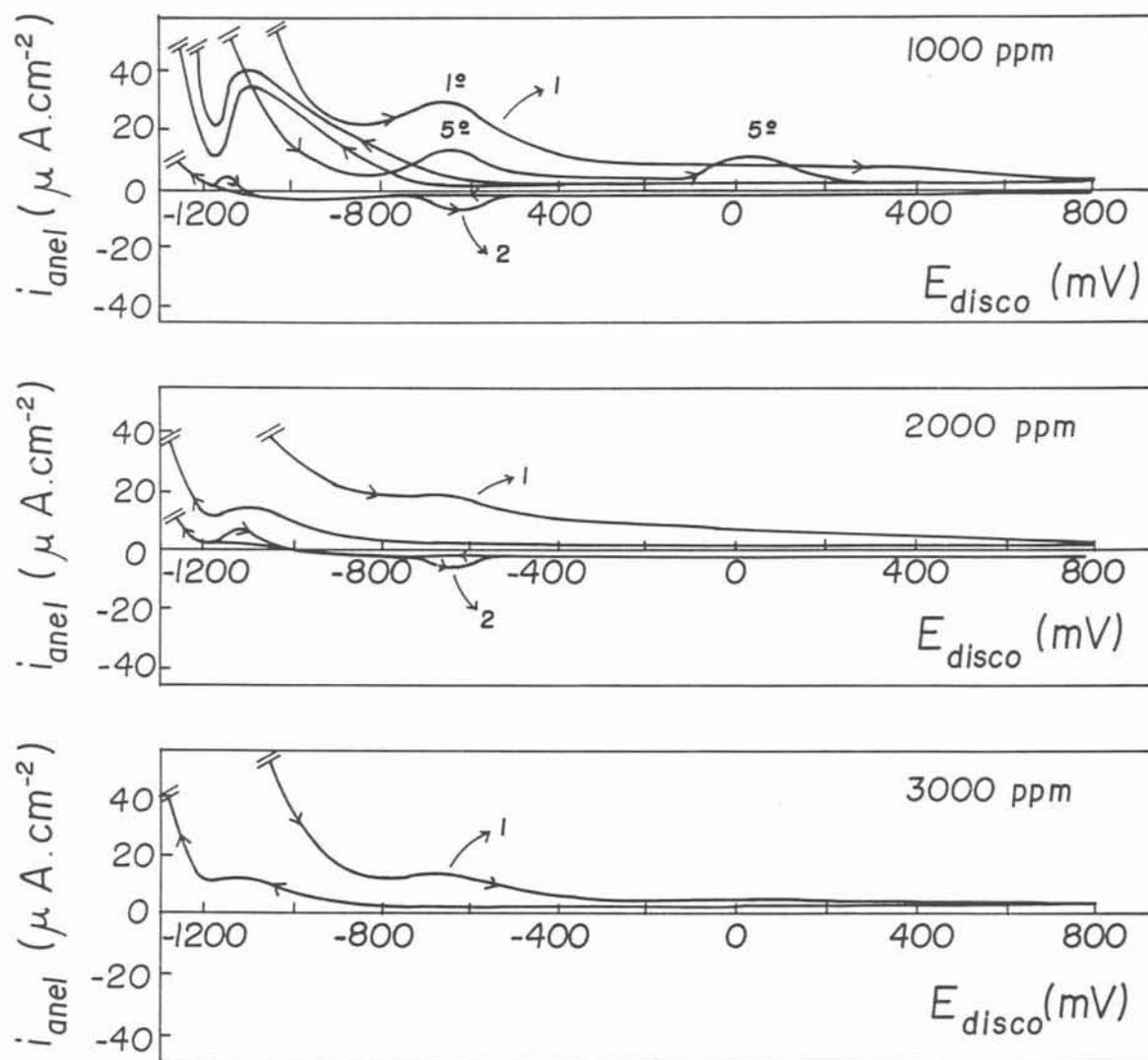


Fig. 34 - Variação da densidade de corrente do anel de Pt com a varredura do potencial do disco de Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com diferentes quantidades de bórax; $v_{disco} = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $w = 1000 \text{ rpm}$; 1 - $E_{anel} = 600 \text{ mV}$; 2 - $E_{anel} = -800 \text{ mV}$

mV. Quando o anel é mantido em condições redutoras ($E_{\text{anel}} = -800$ mV), na varredura direta do disco aparece um pico de corrente catódica no anel em um potencial do disco de -630 mV, que diminui com a ciclagem. Com o aumento da concentração de bórax para 2000 ppm, novamente o anel, mantido em condições oxidantes, apresenta um pico de corrente anódica na varredura direta, e outro, na inversa, nos mesmos potenciais do disco do experimento anterior, mas com menores densidades de corrente. Para um potencial do anel de -800 mV, surge também um pico de corrente catódica no anel, em um potencial do disco de -1100 mV, como no experimento anterior, mas de menor densidade. A ciclagem contínua do potencial do disco não provocou o surgimento de pico de corrente, anódica ou catódica, pelo menos até o oitavo ciclo, quando o experimento foi interrompido. Para o meio contendo perclorato mais 3000 ppm de borato, o anel mantido em condições oxidantes registrou os dois picos de corrente anódica, nas varreduras direta e inversa, nos mesmos potenciais de disco anteriores. Em condições redutoras, o anel não registrou pico de corrente catódica durante a varredura do disco. A Tabela 12 resume os resultados encontrados com a utilização do eletrodo de anel, para as três concentrações de bórax testadas.

TABELA 12 - Densidade de corrente de pico no anel de Pt em perclorato contendo diferentes quantidades de borato

[borato] (ppm)	E_{anel} (mV)	$i_{\text{anel,ida}}$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{disco} (mV)	$i_{\text{anel,volta}}$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{disco} (mV)	E_{anel} (mV)	$i_{\text{anel,ida}}$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{disco} (mV)
1000	600	30,0	-650	40,7	-1100	-800	6,1	-630
2000	600	19,2	-650	15,4	-1100	-800	3,1	-630
3000	600	13,8	-650	11,5	-1100	-800	-	-

Além dos experimentos já relatados, também foi verificada a influência do pH sobre o perfil voltamétrico do ferro em solução de perclorato contendo borato. Para isso, a concentração de borato foi fixada em 1000 ppm, a velocidade de varredura do potencial em $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, e a rotação do eletrodo em 1000 rpm. Além do pH 9,14, característico da solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L com adição de 1000 ppm de borato, foram testadas soluções de pH 10; 10,5; 11; 11,5 e 12, por

adição de NaOH. Com o aumento do pH, o pico anódico P_A tem sua densidade de corrente diminuída, e seu potencial deslocado para valores mais positivos. O pico catódico P_C também diminui e se desloca para valores mais negativos de potencial. Para altos valores de pH, ocorre polarização da reação de H_2 , o que provoca uma separação da corrente desta reação e do pico catódico.

Desse modo, foi possível constatar as propriedades inibidoras do íon borato. A medida que a concentração de borato aumenta, a passivação se torna mais eficiente, com passagem de menor carga anódica (Tabela 11 e Fig. 32). A adição de 500 ppm de borato à solução de perclorato reduz o pico anódico em 62%. A presença do isopotencial quando a varredura é invertida mostra que sempre a mesma espécie está sofrendo redução, mesmo com a variação da concentração de borato. Com a ciclagem contínua do potencial (Fig. 33) é observado que o primeiro e o segundo ciclo anódico são bastante diferentes. O primeiro ciclo apresenta uma variação da corrente com o potencial que parece ser uma combinação do comportamento do ferro em perclorato puro e em borato puro, isto é, aparecem os dois "ombros" de corrente anódica na varredura direta, correspondentes aos picos I e II dos experimentos realizados em borato puro, e também aparece o pico anódico P_A , correspondente ao experimento realizado em perclorato puro, embora com sua densidade de corrente diminuída e seu potencial deslocado para valores mais positivos. Na segunda ciclagem, este pico anódico P_A desaparece, surgindo o "ombro" de corrente, denominado pico anódico III nos experimentos só com borato. O mesmo ocorre quando a varredura é invertida: o pico catódico P_C , característico do meio com perclorato apenas, desaparece no segundo ciclo, dando surgimento à região de correntes catódicas sem picos, tal como aquela do meio contendo só borato. Parece haver uma competitividade entre os ânions borato e perclorato: o ânion borato se adsorve sobre a superfície do metal, dificultando sua dissolução, devido ao seu efeito tamponante, que evita acidificação local provocada pela hidrólise dos íons Fe^{2+} gerados durante a oxidação do eletrodo, no início da varredura do potencial:



MacDougall e Bardwell^{58,59} sugerem que a adsorção de ânions derivados do

borato, como H_3BO_3^- e HB_4O_7^- , sobre a superfície do metal, poderia aumentar a taxa de troca de lugar metal-íons oxigênio na superfície, de modo que os estágios iniciais da passivação seriam facilitados. Ao continuar a varredura do potencial, antes do filme de Fe(II), formado até o pico anódico II, se transformar no filme de Fe(III), no terceiro pico anódico, que levará à passivação, tal como nos experimentos realizados na solução contendo apenas borato, ocorre um processo deletério daquele filme inicial, provocado pelo perclorato. Como esse ânion não possui uma habilidade interativa com a superfície do metal, provavelmente o perclorato tenha a capacidade de dissolver parcialmente o filme até então formado, por reação eletroquímica e transformação em complexos solúveis. Nesse ponto, então, surgem evidências da competitividade dos dois ânions presentes: se o borato não consegue evitar a formação de tais sais, pelo menos dificulta-a, polarizando e diminuindo a taxa do processo que ocorre sob o pico anódico P_A (Fig. 33). Na segunda ciclagem, o efeito do ânion borato fica mais evidente. A varredura inversa não reduz todo o filme formado durante o primeiro ciclo, e este filme, mais envelhecido e mais resistivo, funciona como uma barreira física mais eficiente à ação do ânion perclorato. Por isso surge, após os picos I e II, o pico III, característico da solução contendo apenas borato. Ou seja, este pico sempre esteve presente, mas encontrava-se sob o pico anódico P_A . Enquanto na solução de perclorato as ciclagens contínuas mostram aumento de corrente, anódica e catódica, indicando dissolução do metal e aumento da rugosidade da superfície, a adição de borato ao meio estabiliza o filme passivo, de modo que na ciclagem seguinte há uma grande diminuição da corrente, e os processos provocados pelo perclorato parecem não ocorrer. Para concentrações aqui testadas até 2000 ppm de borato, a partir do terceiro ciclo, a corrente começa a aumentar novamente, e o pico anódico P_A inicia um processo de crescimento lento e contínuo, fazendo com que, a partir do quinto ciclo, o pico anódico III, característico dos experimentos em borato, acabe por ficar encoberto novamente. Tal comportamento ocorre porque a cada ciclo o óxido até então formado sofre uma ruptura parcial, quando o sentido da varredura é invertido, devido ao fenômeno da eletroestricção. Essa ruptura, aliada à rotação do eletrodo, permitiria o acesso dos ânions perclorato à superfície eletródica descoberta, provocando sua dissolução. Quando a concentração de bórax aumenta para 2500 ppm ou mais, essa ação não é mais observada. Apesar do primeiro ciclo voltamétrico apresentar ainda o pico anódico P_A , embora menor e deslocado para

valores mais positivos de potencial, os ciclos seguintes são semelhantes às curvas em borato puro, com diminuição das correntes anódica e catódica, ou seja, o filme não se reduz totalmente durante a varredura inversa, desidrata, envelhece e fica mais resistivo, e as ciclagens subsequentes o tornam mais espesso, de modo que nem a electroestricção devido à inversão da varredura, nem a ação deletéria do perclorato sobre o filme formado na presença de borato parecem causar sua ruptura.

O uso do eletrodo de anel de platina permite uma comparação dos processos dissolutivos do metal na ausência e na presença de borato. A Fig. 30 apresenta a curva do anel em função do potencial do disco para o experimento realizado em perclorato apenas, e a Fig. 34 mostra o mesmo experimento, mas com adição de borato ao meio. Este ânion parece impedir a dissolução de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em potenciais maiores que -400 mV, justamente quando há maior dissolução dessas espécies na solução de perclorato. Assim, o íon borato estabiliza o filme formado até o pico anódico II, e após o potencial deste pico, os processos eletroquímicos parecem ocorrer em estado sólido, por transformação do filme até então formado em outras espécies que levarão à passivação. O primeiro pico anódico no anel, durante a varredura do disco, ocorre em um potencial deste que parece ser característico do processo dissolutivo do metal como Fe^{2+} na solução de bórax, como pode ser comprovado pela comparação da Tabela 12 com a Tabela 2, mas com densidades de corrente um pouco maiores, quando na presença de perclorato. Na varredura inversa, a redução do filme também origina espécies Fe^{2+} solúveis, mas em quantidade um pouco maior e em potenciais um pouco mais negativos. Desse modo, os processos dissolutivos, tanto na formação do filme, como na sua redução, originando espécies Fe^{2+} em borato são acelerados quando na presença de perclorato. Mesmo assim, essa ação do perclorato diminui com o aumento da concentração de borato, embora os potenciais dos picos de corrente não sofram alterações. Para a solução contendo 1000 ppm de bórax, nos experimentos de disco e anel, foi visto que, com a ciclagem, há o aparecimento de um pico anódico no anel, mostrando a passagem de Fe^{2+} para o eletrólito em potenciais que, na ausência de perclorato, correspondem à zona passiva. Esse fato mais uma vez evidencia o fenômeno da electroestricção, com rompimento do filme passivo e formação de complexos solúveis com o perclorato. Também mostra que o

aumento da concentração de borato impede a dissolução do metal como Fe^{2+} nesta região de potencial, ou por restringir o fenômeno da eletroestricção, ou por competir com o perclorato, auxiliando na reformação do filme antes que o processo de dissolução inicie.

Quando o potencial do disco atinge o valor de -630 mV, durante a varredura direta, surge um pico de Fe^{3+} no anel. Esse potencial é mais negativo do que quando na presença de perclorato apenas, que, com já visto, é igual a -400 mV. A presença do borato despolariza e ao mesmo tempo inibe a dissolução deste metal como Fe^{3+} durante a oxidação, já que este pico diminui com o aumento da concentração de borato, acabando por desaparecer. A presença de Fe(III) nessa região de potencial pode ser explicada, como visto na primeira parte deste trabalho, pela oxidação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a Fe_3O_4 .

Durante o primeiro ciclo voltamétrico do disco o pico anódico P_A está sobreposto ao pico anódico III, característico dos experimentos em borato. Mas nessa região de potencial, pelo menos para soluções a partir de 1000 ppm de borato, não são captados íons Fe^{2+} e Fe^{3+} pelo anel, como ocorre nas soluções contendo apenas perclorato. Provavelmente os complexos solúveis formados no primeiro ciclo (P_A), devido à ação do perclorato, se mantêm dentro da camada de difusão, que gira junto com o eletrodo, e acabem por exceder o seu valor de K_{PS} , precipitando sobre a superfície do eletrodo. Esse fato também pode explicar porque não é observada variação da densidade de corrente do pico anódico P_A com a rotação do eletrodo de modo claro, como naqueles processos controlados por difusão na solução.

Para a solução contendo 1000 ppm de borato, a carga anódica total sob a curva do anel, mantido em 600 mV, durante a varredura direta, resulta em 0,0155 mC. Esse valor corresponde a $1,61 \cdot 10^{-10}$ mols de Fe^{2+} se oxidando a Fe^{3+} no anel, que dividido pelo fator de coleção, resulta em $6,18 \cdot 10^{-10}$ mols de Fe^{2+} dissolvidos no disco. Para produzir essa quantidade de íons solúveis a partir do ferro metálico, é necessária uma carga de $0,63 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. Fazendo o mesmo cálculo para o anel mantido em -800 mV, $9,12 \cdot 10^{-12}$ mols de Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{3+} no anel, ou seja, $3,51 \cdot 10^{-11}$ mols de Fe^{3+} deixaram o disco. Considerando que estes íons Fe^{3+} são

originados a partir de espécies Fe(II), no disco, é necessária uma carga de 0,0179 mC.cm⁻². Somando as duas cargas de dissolução, como Fe²⁺ e Fe³⁺, e dividindo pela carga anódica total, resulta em uma percentagem de 1,7%, que corresponde à fração da carga total utilizada nos processos de dissolução. O mesmo raciocínio aplicado aos experimentos na solução contendo 2000 ppm de borato mostra que esta fração diminui para 1,1%, mas permanece em 1,1% para a solução contendo 3000 ppm de borato. A comparação com o percentual da carga de dissolução no meio contendo só perclorato (5,4%), mostra que a ação inibidora do íon borato aos processos de dissolução são mais efetivos em baixas concentrações desse ânion, permanecendo depois aproximadamente constante.

Para uma concentração fixa de borato, o aumento do pH do meio provoca um afastamento dos picos anódico e catódico, isto é, um aumento da irreversibilidade do processo redox por eles representados, pois há polarização do processo de oxidação e do processo de redução. Então, a presença da OH⁻ no meio auxilia o íon borato contra a ação deletéria do perclorato, de dissolver o filme formado até o potencial de pico II, não só pela polarização, mas também pela diminuição da densidade de corrente do pico anódico (i_{PA}). Talvez isso ocorra porque o íon borato, em solução aquosa, tende a sofrer hidrólise, originando o ácido bórico (eq. 38) e OH⁻. Essa espécie, embora seja responsável pelo caráter tamponante do ânion borato, quando em excesso, evita a hidrólise desse ânion. Com isso diminui a concentração de ácido bórico molecular, mas aumenta a de ânion borato livre, que deve ser a espécie que se adsorve sobre a superfície metálica.

A Fig. 35 resume os efeitos da concentração de bórax e do pH sobre a densidade de corrente do pico anódico (i_{PA}) e do potencial de pico anódico (E_{PA}), e também sobre a densidade de carga anódica total. A Fig. 35-I apresenta o gráfico de $\log(i, \text{mA.cm}^{-2}) \times \log(C_{\text{bórax}}, \text{mol/L})$ para um potencial constante e igual a -100 mV, que corresponde à parte ascendente do pico anódico P_A (Fig. 33), e deve estar dentro da região de potencial de Tafel para este pico anódico. A reta obtida tem um coeficiente de correlação linear de 0,96, e uma inclinação igual a -0,31. Esta inclinação é definida como ordem de reação do processo de oxidação que ocorre naquela região de potencial, em relação ao ânion borato. O valor negativo da ordem

de reação mostra a diminuição da densidade de corrente com o aumento da concentração de borato, evidenciando o caráter inibidor deste ânion. A Fig. 35-I também apresenta o gráfico de $\log(i, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}) \times \text{pH}$, para o mesmo potencial de -100 mV. O coeficiente de correlação linear é de 0,98, e a inclinação é igual a -0,20. Este valor é definido como a ordem de reação do processo de oxidação naquele potencial, em relação ao pH. Novamente, seu valor negativo mostra que a densidade de corrente diminui com o aumento do pH, e portanto esse fator também auxilia no processo de inibição da oxidação do metal, mas de modo menos marcante que o borato. Além dessas relações, a Fig. 35-I apresenta a variação da carga anódica total com o logaritmo da concentração de borato, cuja reta tem um coeficiente de correlação linear igual a 0,96.

A Fig. 35-II mostra a variação da densidade de corrente do pico anódico P_A e do potencial do pico anódico E_{PA} com o logaritmo da concentração de borato. Os coeficientes de correlação linear para essas duas relações foram iguais a 0,98. O gráfico evidencia, como já discutido, a diminuição da densidade de corrente do pico anódico a medida que a concentração de borato aumenta, e o deslocamento do potencial deste pico para valores mais positivos. A Fig. 35-III apresenta a mesma variação, de i_{PA} e E_{PA} , mas com o pH. Nesse caso, os coeficientes de correlação linear foram 0,98 e 0,97, respectivamente. A Tabela 13 resume os valores dos parâmetros calculados a partir dos gráficos da Fig. 35.

Em vista dos resultados aqui expostos e discutidos, algumas conclusões podem ser retiradas. Nas soluções contendo apenas perclorato de sódio, a passivação é um processo pouco eficiente porque requer a passagem de uma grande quantidade de carga antes da diminuição da corrente anódica ser observada. Por isso, a passivação pode estar associada com a precipitação de um filme de sal. Com a adição de borato de sódio à solução, há uma significativa diminuição da carga anódica total, aumentando a eficiência da passivação. Quando, no experimento potenciodinâmico, o potencial do eletrodo é ciclado, o filme remanescente, que não foi totalmente reduzido na varredura anterior, torna o processo de passivação ainda mais eficiente, provavelmente porque sua presença funciona como germen de nucleação de um filme contínuo de óxido. Essa constatação experimental é contrária ao observado com a ciclagem do potencial do

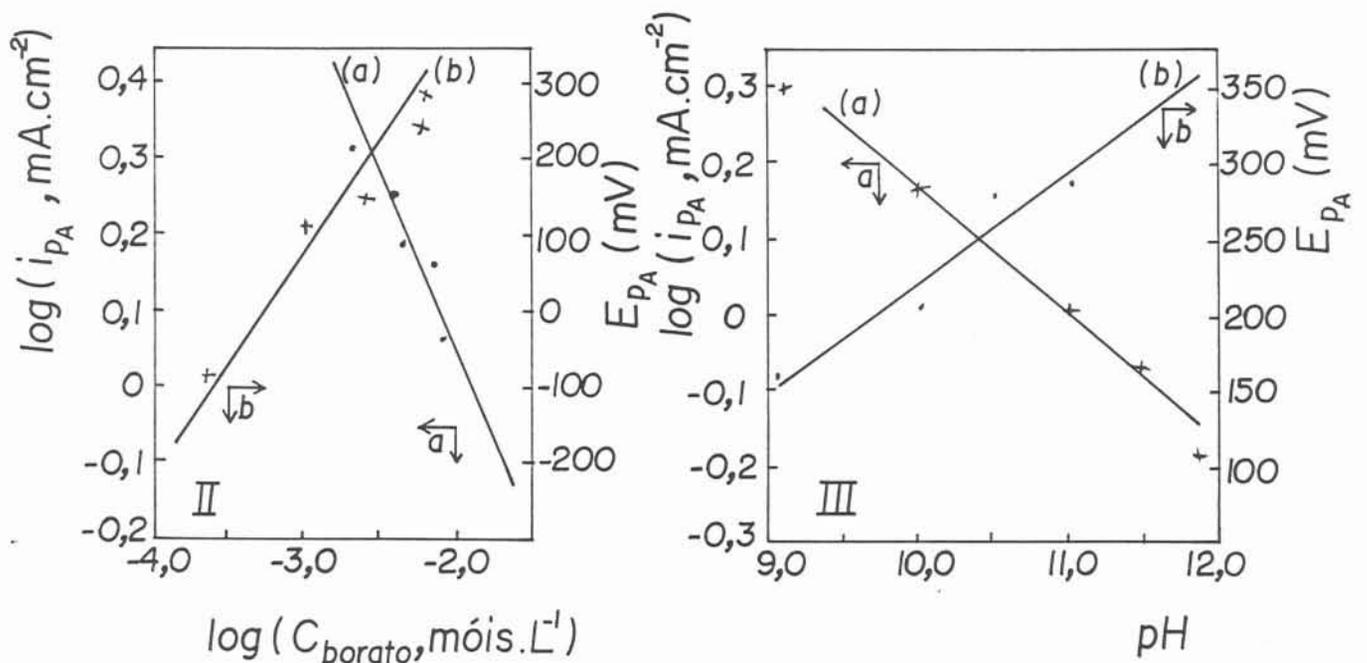
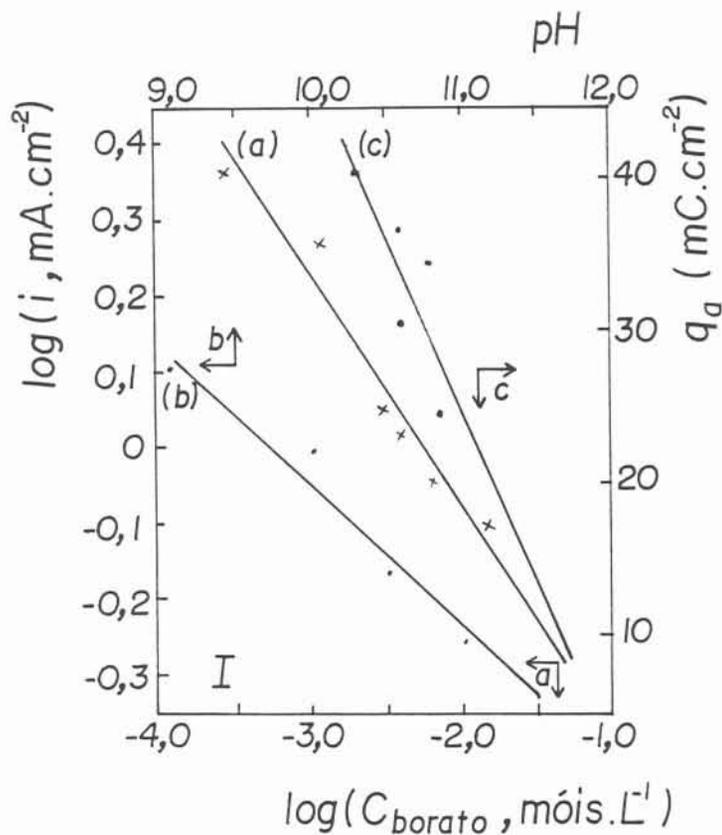


Fig. 35 - Variação da densidade de corrente em -100 mV e da carga anódica total com o pH e com a concentração de bórax (I); variação da densidade de corrente e do potencial de pico anódico P_A com a concentração de bórax (II) e com o pH (III)

TABELA 13

$$\left[\frac{\partial \log i}{\partial \log C_{\text{borato}}} \right]_{E, \text{pH}, v} = -0,31 \rightarrow \text{ordem de reação em relação ao borato}$$

$$\left[\frac{\partial \log i_{\text{PA}}}{\partial \log C_{\text{borato}}} \right]_{\text{pH}, v} = -0,47$$

$$\left[\frac{\partial E_{\text{PA}}}{\partial \log C_{\text{borato}}} \right]_{\text{pH}, v} = 289$$

$$\left[\frac{\partial q_a}{\partial \log C_{\text{borato}}} \right]_{\text{pH}, v} = -22$$

$$\left[\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}} \right]_{E, [\text{borato}], v} = -0,20 \rightarrow \text{ordem de reação em relação ao pH}$$

$$\left[\frac{\partial \log i_{\text{PA}}}{\partial \text{pH}} \right]_{[\text{borato}], v} = -0,17$$

$$\left[\frac{\partial E_{\text{PA}}}{\partial \text{pH}} \right]_{[\text{borato}], v} = 75$$

eletrodo em uma solução de perclorato sem borato, pois há aumento contínuo da carga anódica, por dissolução do metal e aumento da rugosidade da superfície. Os dados sugerem que o ânion borato, além de sua capacidade tamponante, interage com a superfície metálica, estimulando a formação de um filme de óxido passivo.

O uso da Isoterma de Langmuir ao sistema Fe em perclorato com adição de diferentes quantidades de borato mostra a interação desse ânion inibidor com a superfície eletródica. Esta isoterma é definida pela expressão:

$$\frac{C_{\text{borato}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{borato}} \quad (137)$$

onde C_{borato} é a concentração molar do ânion borato no meio; K_{ads} é a razão das constantes de velocidade dos processos de adsorção e dessorção, isto é, é a constante de equilíbrio destes processos, e θ é a fração da superfície do eletrodo coberta pelas espécies adsorvidas. Este pode ser definido como:

$$\theta = (i_o - i_i) / i_o \quad (138)$$

onde i_o é a densidade de corrente anódica na ausência da espécie adsorvida, ou seja, borato, e i_i é a densidade de corrente anódica em diferentes concentrações de borato, avaliada em um potencial constante, antes do pico anódico P_A .

Através dos diagramas da Fig. 32, as densidades de corrente para as diferentes concentrações de borato foram avaliadas em -200 mV. Para a mesma velocidade de varredura do potencial, mas na ausência de borato, i_o é 6,95 mA.cm⁻², nesse potencial. Com esses valores, foi construída a Tabela 14:

TABELA 14 - Valores da Isoterma de Langmuir para o sistema Fe em perclorato de sódio 0,1 mol/L, com adição de borato. E = -200 mV; $i_o = 6,95 \text{ mA.cm}^{-2}$

C_{borato} (ppm)	C_{borato} (mol/L)	i_i (mA.cm ⁻²)	$\theta = (i_o - i_i) / i_o$	$C_{\text{borato}} / \theta$
100	$2,6.10^{-4}$	1,72	0,752	$0,35.10^{-3}$
500	$13,0.10^{-4}$	1,11	0,840	$1,5.10^{-3}$
1000	$26,0.10^{-4}$	0,93	0,866	$3,0.10^{-3}$
1500	$39,0.10^{-4}$	0,87	0,875	$4,5.10^{-3}$
2000	$52,0.10^{-4}$	0,82	0,882	$5,9.10^{-3}$
2500	$66,0.10^{-4}$	0,72	0,896	$7,4.10^{-3}$
3000	$79,0.10^{-4}$	0,70	0,899	$8,8.10^{-3}$

A partir dos valores listados na Tabela 14 foi construído o gráfico $C_{\text{borato}} \times C_{\text{borato}}/\theta$, que é apresentado na Fig. 36. Este gráfico mostra um comportamento linear entre C_{borato} e C_{borato}/θ , tal como previsto pela equação da Isoterma de Langmuir, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9999. A inclinação da reta, 1,11, é próximo ao valor esperado teoricamente ($= 1$). O coeficiente linear, $1/K_{\text{ads}}$, permite o cálculo de K_{ads} , que é igual a $10,5.10^3$. A variação de energia livre para o processo de adsorção do ânion borato, definida como:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{ads}} \quad (139)$$

resultou, para as condições do presente trabalho, e na temperatura de 25°C, em -5,5 kcal/mol. Esse valor demonstra que a interação entre o íon borato e a superfície eletródica ocorre por adsorção química, onde as forças responsáveis pelo processo de ligação são de valência.

4.2.2 - Medidas do Potencial de Corrosão

Foi avaliado o potencial de corrosão do eletrodo de ferro imerso em uma solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L com diferentes adições de bórax, por um período médio de três horas, mantendo-se uma rotação de 1000 rpm, e em meio

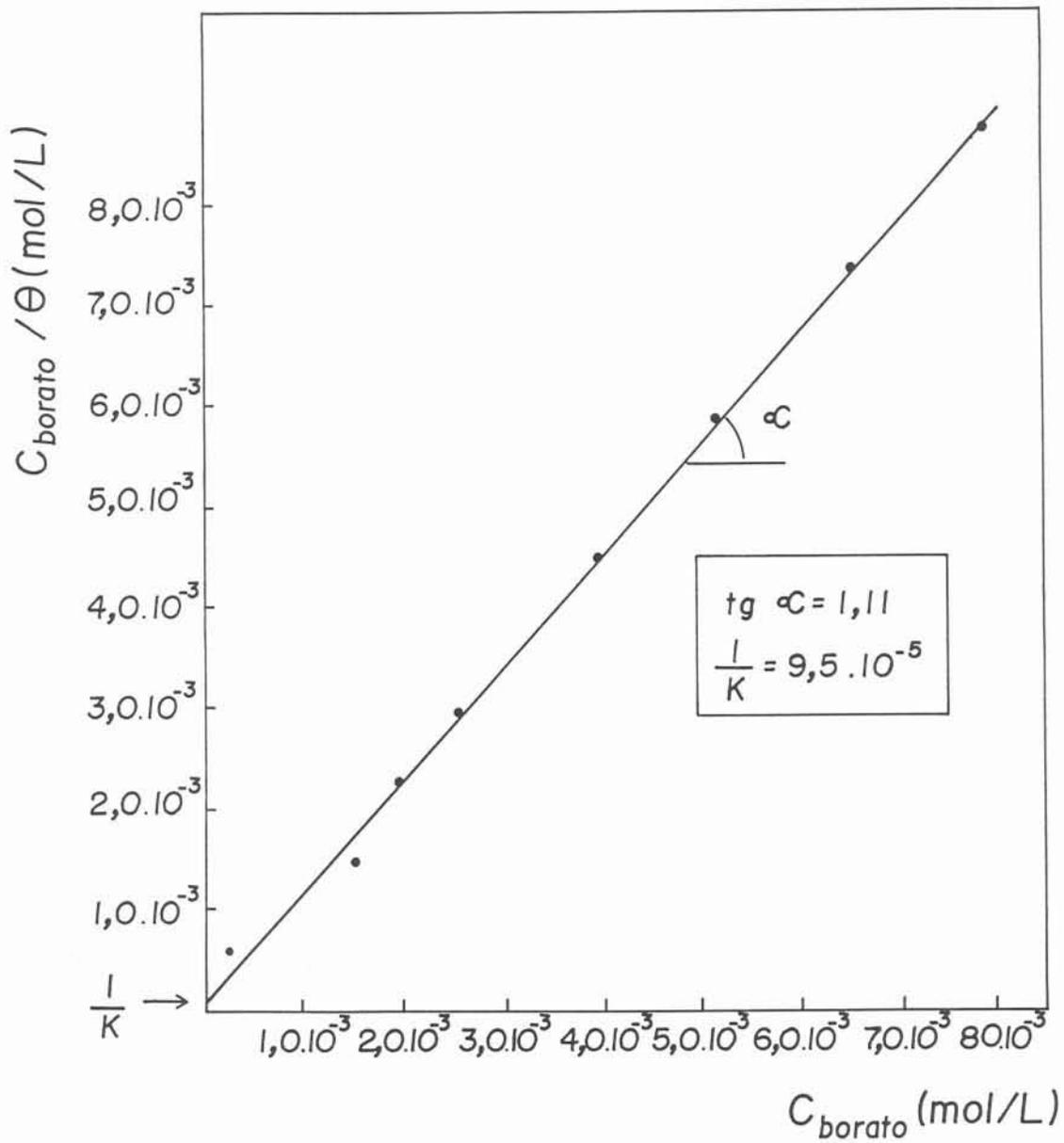


Fig. 36 - Isotherma de Langmuir para o Fe em solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L, com adição de diferentes quantidades de bórax. $E = -200$ mV; $v = 50$ mV.s⁻¹; $w = 1000$ rpm

desarejado por borbulhamento de N_2 . Esse experimentos, para uma mesma concentração de bórax, foram realizados com e sem redução potencioestática catódica do filme prévio formado ao ar. A Fig. 37 ilustra os resultados obtidos para adições de 1000, 2000 e 3000 ppm de bórax.

Ao inserir o eletrodo de trabalho na solução de perclorato de sódio puro, com o pH ajustado para 9,4, após a sistemática de polimento adotada, mas sem proceder a redução do filme prévio formado ao ar, o potencial de corrosão, inicialmente, tem um valor ao redor de -400 mV, que decai com o tempo, acentuadamente nos primeiros 50 minutos, e depois mais lentamente. Quando é feita a redução do filme formado ao ar, por aplicação de um potencial constante e igual a $-1,6$ V por 10 minutos, ao se abrir o circuito, o potencial sobe nos primeiros 15 minutos, até o valor próximo de -400 mV, como no experimento em que havia um filme pré-existente sobre a superfície do metal, mas permanece nesse valor por um curto período de tempo, e depois decai, de modo semelhante ao experimento anterior. Então, tanto o filme formado ao ar como aquele formado dentro da solução de perclorato não são estáveis nesse meio, e acabam se dissolvendo ou sofrendo rupturas, o que provoca uma queda no potencial de corrosão, para valores localizados dentro da zona ativa de potenciais. Também foi observado um ataque generalizado da superfície do corpo de prova, após o término do experimento, comprovando o processo de corrosão.

Com a adição 1000, 2000 e 3000 ppm de bórax ao meio, e fazendo a redução potencioestática do filme formado ao ar antes da leitura do E_{corr} , a situação parece não mudar muito. O E_{corr} permanece ao redor de -700 mV, havendo um pequeno crescimento do seu valor com o aumento da concentração de bórax. Após os testes, a superfície do corpo de prova apresentou um ataque generalizado, mas em menor intensidade do que na ausência de bórax. Ainda assim, o E_{corr} se manteve na zona ativa de potenciais. Mas para aqueles experimentos em que não foi feito redução do filme formado ao ar, a situação foi diferente. O potencial de corrosão aumentou, com o aumento da concentração de bórax, e se manteve estável, em valores ao redor de -250 mV, que são semelhantes àqueles encontrados para o ferro em bórax puro, discutidos na primeira parte desse trabalho. Esses valores estão próximos ao potencial do pico anódico III, que levará à passivação, para

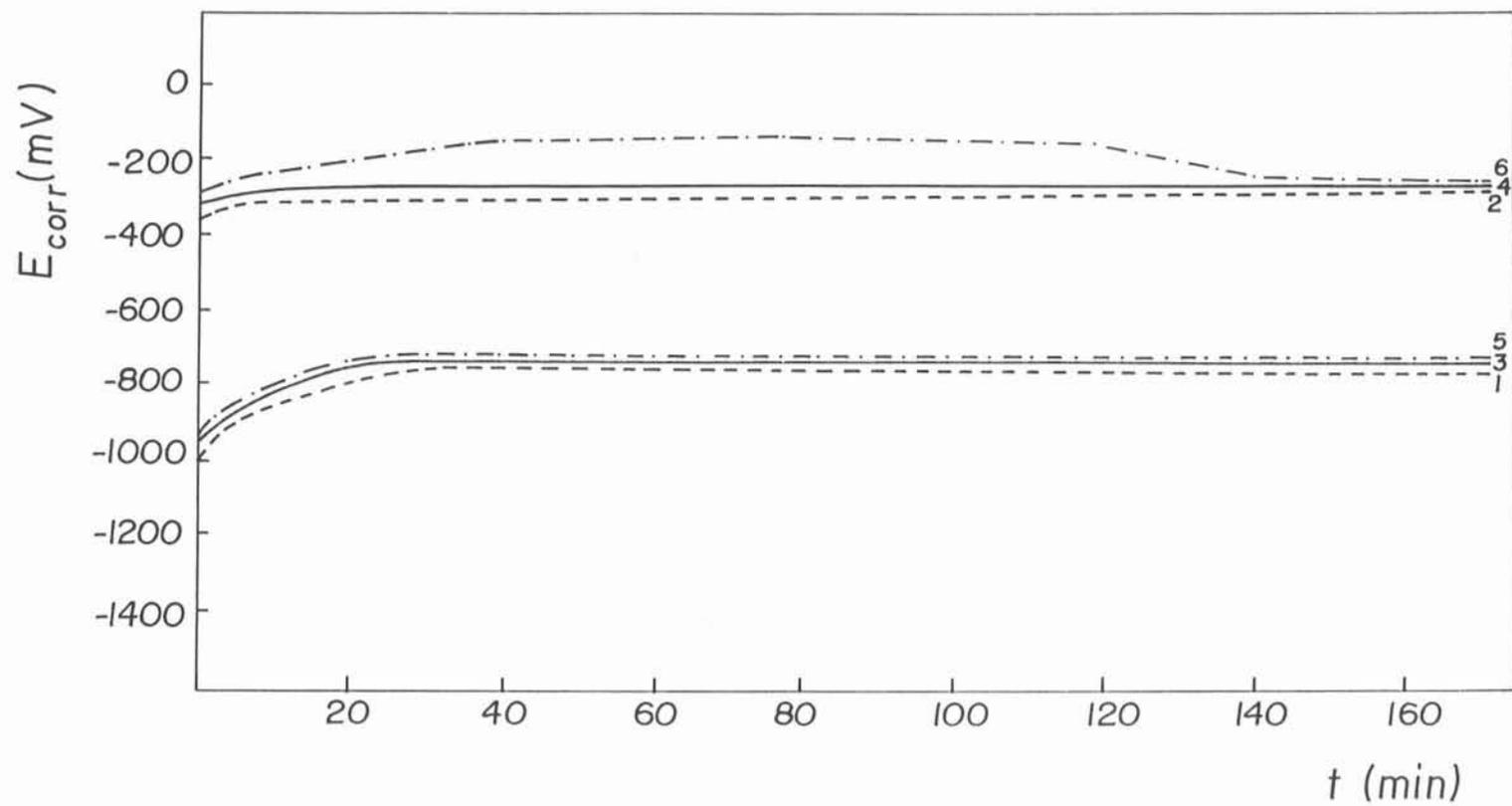


Fig. 37 - Variação do potencial de corrosão com o tempo para o Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com adição de diferentes quantidades de bórax:

⇒ 1000 (1), 2000 (3) e 3000 (5) ppm, com redução do filme prévio

⇒ 1000 (2), 2000 (4) e 3000 (6) ppm, sem redução do filme prévio

baixas velocidades de varredura do potencial, dos experimentos voltamétricos realizados em solução de bórax 0,1 mol/L, e também daqueles experimentos feitos em perclorato com adição de borato, mas a partir do segundo ciclo, quando já havia um filme anterior, eletroquimicamente formado e não reduzido totalmente após a inversão do sentido da varredura.

Portanto, de modo diferente do experimento realizado em perclorato, o filme formado ao ar é estabilizado pelo borato. Provavelmente o borato se adsorve sobre o filme prévio formado ao ar, impedindo sua dissolução provocada pelo perclorato, como parece acontecer quando não há borato no meio. Este fato vem a confirmar o caráter de inibidor de adsorção deste ânion.

Através dos resultados encontrados no ítem anterior e nesse ítem, pode ser sugerido que um método para estabelecer a passividade do ferro em soluções aproximadamente neutras de perclorato de sódio seria a presença de íon borato no meio aliada ou a um tratamento anódico prévio da superfície metálica, ou a manutenção do filme formado ao ar.

4.2.3 - Formação e Redução Galvanostática do Filme

Além da técnica potenciodinâmica, também foi utilizada a técnica de formação e redução galvanostática de filme sobre o ferro em solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L, acrescida de quantidades variáveis de borato. Para isso, foi preparada a superfície do corpo de prova de acordo com a sistemática adotada, e reduzido o filme formado ao ar, por aplicação de uma densidade de corrente igual a -10 mA.cm^{-2} , por um tempo de 10 minutos, mantendo a rotação em 1000 rpm e em meio desarejado. Após, a corrente foi alterada para $26,5 \text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$, registrando-se a variação do potencial do eletrodo com o tempo. Esse teste foi feito para soluções de perclorato contendo 0, 1000, 2000 e 3000 ppm de borato.

A Fig. 38 mostra os resultados obtidos. No meio contendo apenas perclorato de sódio de pH ajustado para 9,4, foi observado que, com a aplicação da corrente anódica, o potencial sobe e, a partir de 15 minutos de anodização, fica constante, formando um patamar de potencial em -730 mV , que tende ora a diminuir, ora a aumentar, numa variação de $\pm 10 \text{ mV}$. O experimento foi encerrado após 165

minutos de seu início, com o potencial mantendo o mesmo comportamento. Após o teste, a superfície do corpo de prova apresentou corrosão generalizada. Com a adição 1000 e 2000 ppm de bórax à solução, os resultados foram semelhantes. Nos primeiros quinze minutos a potencial aumenta e permanece constante e ao redor de -715 mV, ou seja, um pouco menos negativo do que na ausência de borato, durante 110 minutos, quando então começa a decair lentamente, com algumas oscilações, originando um patamar em $-730 \text{ mV} \pm 2 \text{ mV}$, que assim permaneceu até o fim do experimento, após 165 minutos do início da anodização. Não foi observada uma diferença marcante entre os resultados para 1000 e 2000 ppm de bórax, e após o teste, em ambos os casos, a superfície do eletrodo apresentou ataque generalizado. Já no meio contendo 3000 ppm de bórax, o resultado foi diferente dos anteriores. A Fig. 38 mostra que o potencial aumenta nos primeiros quinze minutos, formando um patamar em -710 mV durante os 110 minutos iniciais do experimento. Após esse tempo, ao invés de descer ou oscilar ao redor de um valor, como nos casos anteriores, o potencial sobe acentuadamente, formando outro patamar em -410 mV, durante 65 minutos, e então apresenta outro aumento brusco, até 240 mV. Quando atinge esse valor, o potencial passa a oscilar, ora diminuindo, ora aumentando novamente. Essa variação foi observada durante 30 minutos, e então o experimento foi encerrado. A superfície do corpo de prova estava brilhante e sem sinal de ataque após o término do experimento.

Como já foi dito, ao comparar os valores dos potenciais dos picos anódicos I, II e III que ficam descobertos a partir do segundo ciclo voltamétrico do ferro em meio contendo perclorato e borato (Fig. 33), com os valores listados na Tabela 3, obtidos em borato puro, pode ser visto que eles coincidem, mantida a velocidade de varredura constante e igual a 50 mV.s^{-1} . Agora, comparando novamente os valores dos potenciais dos patamares obtidos nesses experimentos de formação galvanostática do filme no meio contendo 3000 ppm de borato, com aqueles listados na Tabela 3, verifica-se que coincidem com os potenciais dos picos anódicos II e III, para baixas velocidades de varredura do potencial.

Então, no primeiro patamar de potencial forma-se um filme de Fe(OH)_2 aliado à dissolução metálica, com a passagem de 175 mC.cm^{-2} . Na ausência do borato, ou na sua presença, até 2000 ppm, esse filme não é estável em perclorato,

ocorrendo dissolução, o que faz o potencial descer, e reforma, provocando novo aumento do potencial. Por isso, ocorre a oscilação do potencial, observada experimentalmente. Quando a concentração de borato aumenta para 3000 ppm, ao invés do potencial cair, após a passagem de 175 mC.cm^{-2} , seu valor sobe novamente, permanecendo em -410 mV por um período de tempo que permite a passagem de aproximadamente 100 mC.cm^{-2} . Nesse patamar de potencial, o filme de Fe(OH)_2 estaria se oxidando a FeOOH , que é a espécie que leva à passivação, após a desidratação a Fe_2O_3 . O fato de a carga passada durante o segundo patamar ser um pouco maior que a metade da carga passada durante o primeiro patamar, mesmo com a passagem de espécies Fe^{2+} para a solução, como esperado para a transformação de Fe(0) a espécies Fe(II) , e após a Fe(III) , respectivamente, em cada patamar, pode significar que ainda existe formação de Fe(II) durante o segundo patamar de potencial, o que faz com que o filme passivo tenha uma composição variável, mais enriquecido em Fe(II) , próximo à interface metal/filme, e com maior teor de Fe(III) , junto à interface filme/solução. Esse filme passivo, submetido à constante anodização por mais de 250 minutos, parece romper em potenciais aproximados a 240 mV . Esse valor coincide com o pico anódico P_A apresentado no primeiro ciclo voltamétrico do ferro em solução de perclorato mais 3000 ppm de borato (Fig. 32.6), não atingindo, pelo menos nos 30 minutos subsequentes, o patamar de potencial da reação de liberação de O_2 , tal como ocorre naquele meio contendo apenas bórax. A oscilação do potencial, ao redor de 240 mV , mostra o rompimento do filme, devido a esse alto valor de potencial requerido para manter a corrente de $26,5 \text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$, a sua reforma, o que faz o potencial subir novamente, e a quebra em outro ponto, com a conseqüente queda do potencial.

A ciclagem contínua do potencial, nos experimentos potenciodinâmicos, também demonstrou que para concentrações de bórax inferiores a 2500 ppm, ocorria rompimento do filme e aumento contínuo da corrente nessa faixa de potencial, mas que a partir de 2500 ppm, havia estabilização. Então parece haver uma concentração mínima de borato, abaixo da qual, apesar de as correntes anódicas serem menores que na sua ausência, o filme sobre o ferro é suscetível ao rompimento por eletroestricção e conseqüente ataque pelo perclorato, formando complexos solúveis, e acima da qual existe estabilização do filme.

Os experimentos com uso do ERDA, a ciclagem contínua do potencial e a formação de filme pelo método galvanostático mostram que pequenas adições de borato à solução de perclorato, até 2000 ppm, estimulam a formação de um filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Esse filme tem um caráter mais protetor do que na ausência de borato, pois polariza a reação de transferência de carga representada pelo pico anódico P_A e diminui sua taxa (Fig. 32 e 35), além de inibir a passagem de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na região de potencial desse pico anódico para a solução (Fig. 34). Mas esse filme parece não ser estável à eletroestricção e, por ciclagem contínua de potencial, ou por aplicação de corrente anódica por um período de tempo superior a aproximadamente duas horas (Fig. 38), rompe e faz ressurgir o fenômeno eletroquímico caracterizado por aquele pico anódico P_A , com formação de complexos solúveis contendo Fe^{2+} e talvez Fe^{3+} . Para concentrações a partir de 2500 ppm de borato, o filme atinge maior estabilidade e a ciclagem contínua do potencial parece não provocar rompimentos localizados ou, se o faz, a maior concentração de borato no meio permite que o filme seja reformado, de modo que na ciclagem seguinte as densidades de corrente continuem a cair. Do mesmo modo, a aplicação de uma corrente constante leva a potenciais altos, característicos da zona passiva, e oscilantes, demonstrando, mais uma vez, rupturas do filme e repassivação. Esses fatos parecem compatíveis com o comportamento do borato como um inibidor de adsorção, que tem a capacidade de interagir com a superfície do eletrodo, formando um filme inicial adsorvido, que permite, sob essa camada, a construção de um filme tridimensional, com pouca passagem de íons metálicos para a solução devido também ao seu efeito tamponante, que evita acidificação localizada. Mas para isso é necessário que esse ânion esteja presente em uma quantidade tal que garanta uma fração θ mínima de cobertura, a fim de evitar dissolução local devido à ação de ânions de ácidos fortes, como o perclorato, que não têm capacidade adsorvente e podem formar sais solúveis com os íons metálicos.

A redução catódica do filme galvanostaticamente formado sobre o ferro em soluções de perclorato com 0, 1000 e 2000 ppm de borato não apresentou patamares de potencial, mas uma queda contínua de seu valor, até aquele de liberação de H_2 (Fig. 39). Para soluções contendo 3000 ppm de borato, houve um

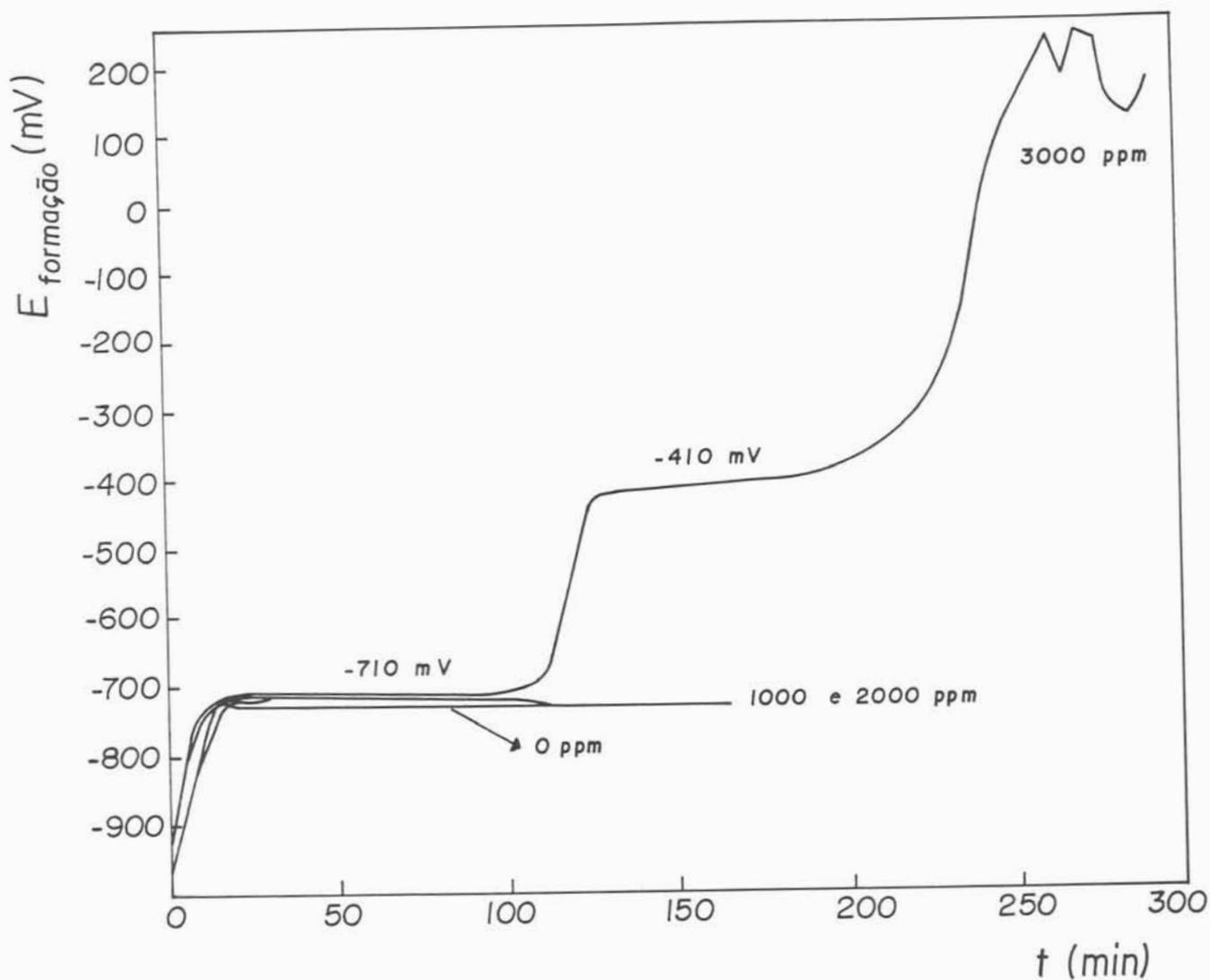


Fig. 38 - Variação do potencial com o tempo durante a formação galvanostática de filme sobre o Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com adição de 0, 1000, 2000 e 3000 ppm de bórax

pequeno patamar de potencial em -620 mV, e após, uma queda contínua, atingindo valores próximos aos das outras soluções, em um período de tempo semelhante. Isso demonstra que, se existe um filme de bicamada, os potenciais de redução de cada espécie são muito próximos, impossibilitando sua diferenciação. A carga passada durante a redução, menor do que durante a formação do filme, para qualquer quantidade de borato em perclorato, mostra que esse filme se reduz em potenciais tão negativos quanto o da reação de liberação de H_2 , como visto nos experimentos com o uso do ERDA, com passagem de íons de Fe^{2+} para a solução em quantidades que diminuem com o aumento da concentração de borato. Nesse caso, quanto maior a concentração de borato, menor a carga necessária para passivação, mais fino é o filme formado, e menor a carga para a sua redução, diminuindo a quantidade de íons Fe^{2+} gerados que passam para a solução.

4.2.4 - Avaliação do Filme por Impedância Eletroquímica

Foram realizadas medidas de impedância eletroquímica do filme anodicamente formado sobre o ferro em perclorato de sódio 0,1 mol/L, com diferentes adições de borato. Após a sistemática de polimento do corpo de prova adotada, incluindo redução catódica do filme formado ao ar na própria solução de trabalho, o potencial foi varrido a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ até 0 mV, e aí mantido por uma hora, sob desarejamento por borbulhamento de N_2 e rotação de 1000 rpm. Uma vez decorrido esse tempo, as medidas de impedância foram feitas, com eletrodo parado, na temperatura ambiente, na faixa de frequência de 100 kHz a 20 mHz, e com amplitude de 20 mV.

A Fig. 40 apresenta os gráficos de Bode ($\log |Z| \times \log w$ e $\log |Z| \times \phi$) obtidos para o ferro assim passivado em perclorato com 0, 1000, 2000 e 3000 ppm de borato. Também é mostrado o mesmo gráfico, obtido nas mesmas condições, mas em uma solução contendo apenas borato. Como discutido na primeira parte deste trabalho, a reta inclinada do gráfico de Bode pode indicar o grau de formação de filme. O sistema de menor impedância é aquele constituído pelo ferro anodizado em perclorato puro. A medida que aumenta a quantidade de borato, para uma frequência constante, diminui a capacitância do filme, aumentando a impedância total do sistema. Este aumento está relacionado ao maior grau de proteção do filme

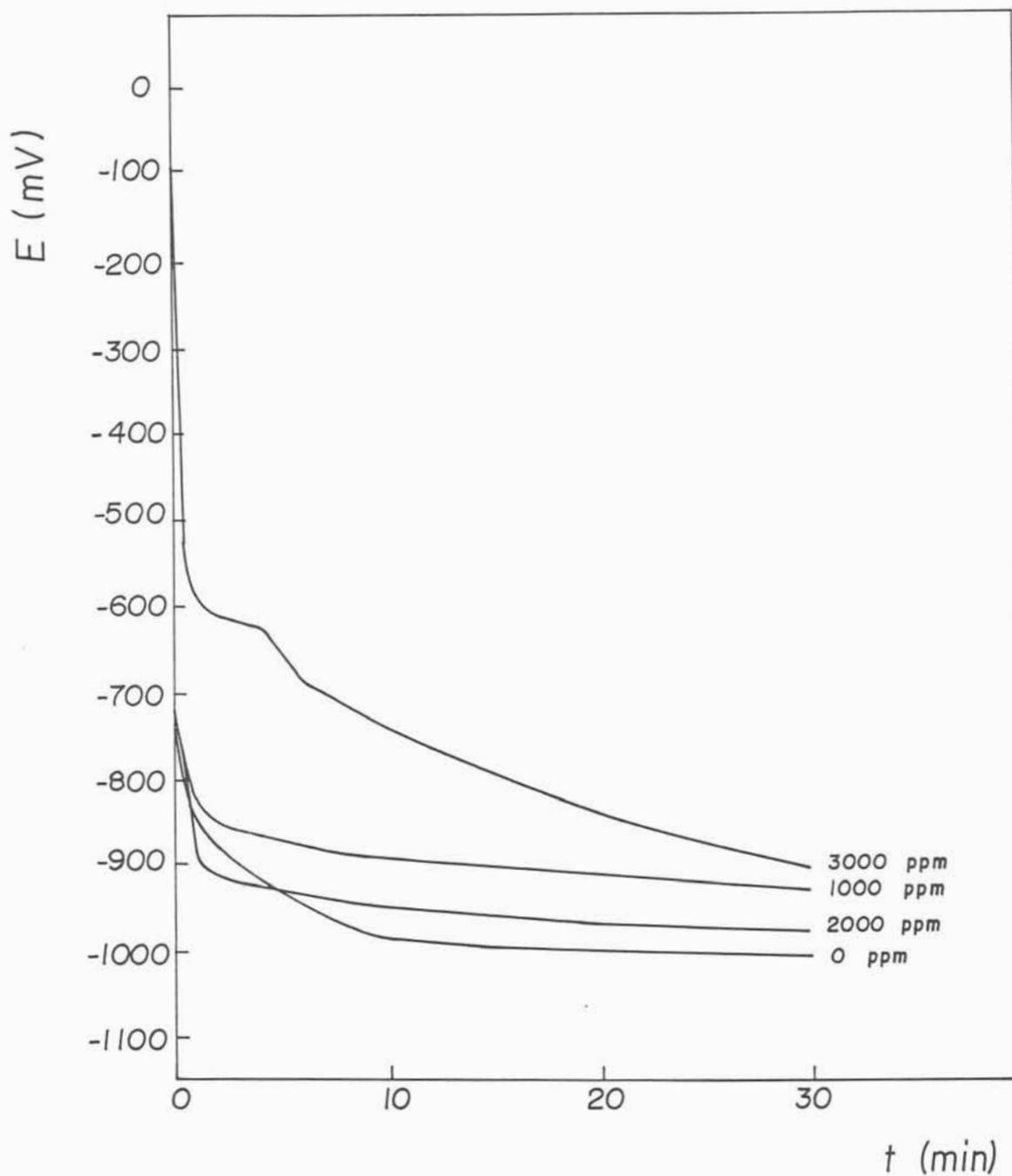


Fig. 39 - Variação do potencial com o tempo durante a redução galvanostática de filme sobre o Fe em solução 0,1 mol/L de perclorato de sódio com adição de 0, 1000, 2000 e 3000 ppm de bórax

passivo, em relação à oxidação do substrato e ao fluxo de cargas iônicas e eletrônicas através dessa camada de óxido. Entretanto, nenhum dos gráficos obtidos em perclorato com adições de borato, pelo menos na faixa de concentração aqui testadas, mostra uma impedância total, e mais especificamente, uma capacitância igual à do filme formado em borato puro. Provavelmente, em cada experimento, o potencial de 0 mV é alto o suficiente e é aplicado durante um tempo relativamente longo, para causar rupturas localizadas no filme, que tende a se reformar. Essas quebras do filme passivo devem ser detectadas pela técnica de impedância, de modo a produzir espectros diferentes daqueles obtidos em borato puro. Portanto, estabelecer comparações entre os resultados encontrados para o meio de perclorato com borato com o circuito equivalente proposto ao filme formado em borato puro levará a interpretações não pertinentes, pois elementos simples de circuito podem estar relacionados com processos localizados em algum ponto sobre o filme, quando este rompe, e não a processos globais de superfície coberta com um filme estável, como foi considerado na primeira parte deste trabalho.

A técnica de impedância mostra, tal como as outras técnicas utilizadas e discutidas, o caráter inibidor do íon borato, por elevar a impedância total do sistema ferro anodizado em perclorato, devido à formação de um filme mais protetor e com maior grau de cobertura, a medida que sua concentração aumenta.

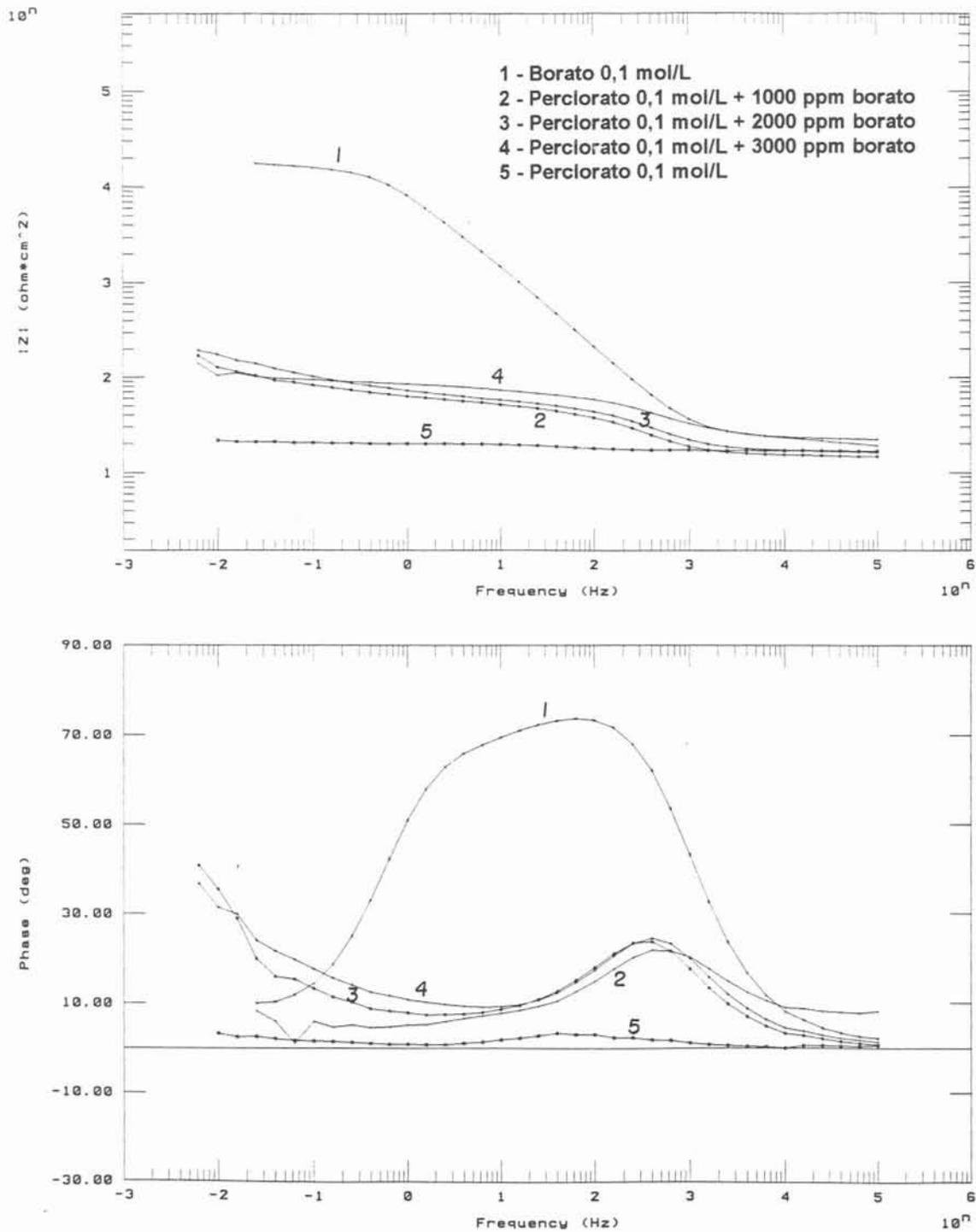


Fig. 40 - Diagramas de Bode para o Fe passivado em 0 mV, nos meios: borato de sódio 0,1 mol/L (1), perclorato de sódio 0,1 mol/L com diferentes quantidades de borato (2, 3 e 4) e perclorato de sódio 0,1 mol/L (5)

5 - CONCLUSÕES

1 - O voltamograma cíclico do ferro em solução 0,1 mol/L de borato de sódio apresenta três picos de corrente anódica, durante a varredura direta do potencial. O balanço de massa e de carga comprova a formação de um filme fino de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ no primeiro pico, que espessa no segundo e se transforma em FeOOH no terceiro. Esta última espécie, ao longo da parte descendente do terceiro pico e na zona passiva pode se desidratar e originar Fe_2O_3 .

2 - Ao inverter a varredura de potencial, os voltamogramas mostram que, para baixas velocidades, até $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, há o aparecimento de um pico de corrente catódica, associado aos picos anódicos II e III. Este pico também pode ser observado para potenciais de reversão maiores que o potencial do pico anódico II e menores ou iguais ao potencial do pico anódico III, isto é, $E_{\text{PII}} < E_{\lambda, \text{a}} \leq E_{\text{PIII}}$. Para maiores velocidades de varredura ou maiores potenciais de reversão, há aumento da irreversibilidade dos processos redox, o que provoca o deslocamento dos processos de redução para regiões mais negativas de potencial, sendo encobertos pela reação de H_2 .

3 - A ciclagem contínua do potencial provoca um espessamento do filme anódico, provavelmente por não haver redução completa durante a varredura inversa. O filme originado por ciclagem do potencial parece ser mais protetor do que aquele obtido no primeiro ciclo, atuando como barreira aos processos anódicos, pois as correntes originadas são menores e os potenciais de pico mais positivos. O aumento da carga catódica e o deslocamento dos potenciais de redução para valores menos negativos, com a ciclagem, mostram que o filme se torna mais condutor no sentido catódico.

4 - O uso do eletrodo rotatório de disco de ferro e anel de platina permite mostrar que durante a oxidação anódica do ferro em bórax há passagem de uma pequena quantidade de íons Fe^{2+} para a solução, em potenciais próximos ao do pico anódico II, a corrente de dissolução sendo menor que 2% da corrente total, na condição de pico. Também pode ser visto que durante a redução do filme passivo,

em potenciais tão negativos quanto o de liberação de H_2 , há passagem de íons Fe^{2+} do filme para a solução.

5 - A variação da velocidade de varredura do potencial mostra que, quanto maior v , menor a carga anódica total, maiores as densidades de corrente dos picos anódicos I, II e III, e maiores seus potenciais. Os resultados obtidos permitem aplicar o Modelo Ôhmico para formação do filme de $Fe(OH)_2$ na região de potenciais sob o pico anódico II, que o descreve com o comportamento de um gel. De acordo com o modelo, a cinética de crescimento segue uma lei pela qual o sobrepotencial no filme é igual ao produto de sua resistividade iônica pela sua espessura e pela densidade de corrente que flui através dele durante o experimento de polarização. A aplicação desse modelo também permite a avaliação de parâmetros cinéticos como o potencial de Flade, a densidade de corrente de troca na interface metal/filme e o coeficiente de transferência de carga para os íons metálicos através dessa interface.

6 - A variação do pH da solução de bórax 0,1 mol/L evidencia que a OH^- facilita, termodinamicamente, as reações de oxidação do ferro nesse meio, pois há despolarização dos processos eletroquímicos anódicos. Também é mostrado que essas reações de oxidação são de ordem negativa em relação ao pH.

7 - Quando 200 ppm de Cl^- são adicionados à solução de bórax 0,1 mol/L, os voltamogramas cíclicos são iguais aqueles obtidos na ausência do halogeneto, até o momento em que ocorre pite com aumento brusco da corrente e formação de um "loop". Os resultados encontrados são mais consistentes com o modelo de adsorção de Cl^- e formação de complexos solúveis do que com modelos de penetração do halogeneto ou ruptura do filme devido à tensão mecânica na sua superfície.

8 - As medidas de potencial de corrosão mostram que o ferro, quando imerso em solução de bórax 0,1 mol/L, está passivado mesmo na ausência de polarização. Essa situação não varia para meio arejado ou desarejado, eletrodo parado ou girando, ou com redução do filme formado ao ar ou não, o que vem a confirmar o caráter inibidor do íon borato.

9 - Os diagramas de impedância eletroquímica obtidas para o ferro passivado em solução de bórax 0,1 mol/L apresentam um arco capacitivo, que parece ter um bom ajuste com o circuito equivalente $R_{\Omega}CPE_1 (R_2CPE_2)$. Nesse circuito, R_{Ω} estaria relacionado à resistência da solução, CPE_1 é um elemento de fase constante que representaria o transporte de espécies iônicas através do filme, R_2 é a resistência às reações de transferência de carga através das interfaces, e CPE_2 estaria relacionado principalmente com a capacitância do filme.

10 - O filme passivo formado sobre o ferro em solução de bórax 0,1 mol/L é um semicondutor do tipo n, com comportamento próximo ao modelo de Mott-Schottky, isto é, apesar de apresentar linearidade na relação $1/C^2 \times E$, sua concentração de doadores é maior e seu comprimento de Debye é menor que o de um semicondutor clássico.

11 - Evidencia-se a existência de uma região de carga espacial no semicondutor, com entortamento das bandas de condução e de valência na junção com o eletrólito.

12 - A reação de liberação de O_2 , na interface filme/solução, parece ocorrer via estados doadores na região do gap de energia entre as bandas de condução e de valência, e não por tunelamento direto de elétrons. Em bórax, essa reação pode estar limitada por uma corrente de saturação dentro do semicondutor, próximo à interface filme/solução, e não por uma corrente limite devido ao transporte de massa das espécies envolvidas na solução.

13 - A formação galvanostática de filme sobre o ferro em bórax 0,1 mol/L produz três patamares de potencial no gráfico $E \times t$, os dois primeiros com valores próximos aos potenciais dos picos anódicos II e III, obtidos em baixas velocidades de varredura. Esses patamares podem estar envolvidos com a formação de um filme de Fe(II), a transformação desse para um filme de Fe(III), que leva à passivação, e com a reação de liberação de O_2 , respectivamente. Na redução galvanostática do filme assim formado não há patamares bem definidos, e a curva obtida pode estar relacionada com a redução do filme de Fe(III) a um filme de Fe(II) que permanece

sobre o eletrodo, podendo se reduzir em potenciais tão baixos quanto o da reação de H_2 .

14 - O voltamograma cíclico obtido para o ferro em solução de perclorato de sódio 0,1 mol/L de pH 9,4 apresentou um pico de corrente anódica, na varredura direta, e um pico de corrente catódica, na varredura inversa, que aumentam com a velocidade de varredura e com a ciclagem de potencial. O uso do eletrodo de anel mostra a passagem de íons Fe^{2+} para a solução ao longo da varredura anódica, e de Fe^{3+} na região de potenciais do pico anódico. Também mostra que durante a redução há dissolução do filme como Fe^{2+} . A alta carga passada antes do filme pressupõe um mecanismo de dissolução/precipitação para a formação do filme.

15 - Com a adição de pequenas quantidades crescentes de borato à solução de perclorato, até 3000 ppm, o pico de corrente anódica e o pico de corrente catódica, já citados, diminuem e seus potenciais se deslocam para valores mais positivos. Durante a ciclagem contínua de potencial, as correntes, tanto anódica como catódica, diminuem no segundo ciclo, e depois tendem a aumentar novamente, para concentrações de até 2000 ppm de borato, provavelmente devido ao fenômeno da eletroestricção, que provoca ruptura do filme passivo durante a inversão da varredura. Para concentrações acima de 2000 ppm, há uma contínua diminuição da corrente, com o desaparecimento dos picos anódico e catódico (P_A e P_C), característicos dos experimentos em perclorato, e o surgimento dos picos de corrente anódica I, II e III e da região catódica, característicos dos experimentos em borato. A quantidade de borato deve ser suficiente para reformar o filme, ou até evitar sua ruptura por eletroestricção.

16 - O uso do eletrodo rotatório de disco e anel mostra que o íon borato, quando adicionado à solução de perclorato, não só reduz a carga anódica total para a passivação, tornando esse processo mais eficiente, como também diminui significativamente a dissolução do metal como íons Fe^{2+} e Fe^{3+} durante o processo de oxidação. Mostra também que tanto a carga anódica total como as correntes no anel, detectoras das espécies solubilizadas, diminuem com o aumento da concentração de borato.

17 - Os resultados obtidos por métodos potenciodinâmicos bem como as medidas do potencial de corrosão com o tempo para o ferro em solução de perclorato com adição de borato, confirmam o caráter inibidor deste ânion, devido tanto ao seu efeito tamponante, que evita a acidificação localizada da superfície do eletrodo, ocasionada pela hidrólise dos íons ferrosos produzidos durante a oxidação, quanto ao seu poder de interagir com a superfície metálica, através de adsorção, formando um filme prévio que vem a facilitar o crescimento de um filme contínuo de óxido passivante. O uso da Isoterma de Langmuir comprova a adsorção química do borato sobre a superfície eletródica, uma vez que a energia livre envolvida no processo é da ordem de - 5,5 kcal/mol.

18 - A reação de oxidação que ocorre no potencial do pico anódico, E_{PA} , característico dos experimentos do ferro anodizado em perclorato, tem uma ordem negativa, tanto em relação à concentração de borato quanto em relação ao pH.

19 - A utilização dos métodos de formação e redução galvanostática de filme passivo e de impedância eletroquímica também confirmam a melhora na eficiência de passivação e na estabilidade do filme formado sobre o ferro em solução de perclorato, com o aumento da concentração de borato.

20 - A partir dos resultados dos experimentos de voltametria cíclica e de medida do potencial de corrosão, é sugerido que um método para estabelecer a passividade do ferro em soluções de perclorato de sódio aproximadamente neutras seria a presença de borato no meio aliada ou a um tratamento anódico prévio da superfície metálica, ou a manutenção do filme formado ao ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARMSTRONG, R. D.; BAURHOO, I. Solution soluble species in the operation of the iron electrode in alkaline solution. J. Electroanal. Chem., Lausanne, v. 34, p. 41-46, 1972.
2. ARMSTRONG, R. D.; BAURHOO, I. The dissolution of iron in concentrate alkali. J. Electroanal. Chem., Lausanne, v. 40, p. 325-338, 1972.
3. MACDONALD, D. D.; OWEN, D. The electrochemistry of iron in 1 M lithium hydroxide solution at 25° and 200°C. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 120, n. 3, p. 316-324, Mar. 1973.
4. GEANA, D.; EL MILIGY, A. A.; LORENZ, W. J. Electrochemical behaviour of iron in alkaline solutions. J. Appl. Electrochem., Londres, v. 4, p. 337-345, Abr. 1974.
5. ARMSTRONG, R. D.; COATES, A. C. The passivation of iron in carbonate/bicarbonate solutions. J. Electroanal. Chem., Lausanne, v. 55, p. 303-313, 1974.
6. ANDERSSON, B.; ÖJEFORS, L. Slow potentiodynamic studies of porous alkaline iron electrodes. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 123, n.6, p. 824-828, Jun. 1976.
7. ÖJEFORS, L. SEM studies of discharge products from alkaline iron electrodes. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 123, n. 11, p. 1691-1693, Nov. 1976.
8. MACDONALD, D. D.; ROBERTS, B. The cyclic voltammetry of carbon steel in concentrated sodium hydroxide solution. Electrochim. Acta, Oxford, v. 23, p. 781-786, 1978.
9. SCHREBLER-GUZMÁN, R. S.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. The potentiodynamic behaviour of iron in alkaline solutions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 24, p. 395-403, 1979.
10. VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. El comportamiento electroquímico del hierro en medios acuosos alcalinos. Efectos de envejecimiento. Acta Cient. Venezolana, Caracas, v. 31, p. 408-414, 1980.

11. SCHREBLER-GUZMÁN, R. S.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. Transient response of the Fe/KOH_(aq) interface under complex potentiodynamic perturbations. Anales Asoc. Quim. Argentina, Argentina, v. 70, p. 999-1020, 1982.
12. VALENTINI, C. R.; MOINA, C. A.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. El comportamiento potenciodinámico del hierro policristalino en soluciones de carbonato-bicarbonato. Anales Asoc. Quim. Argentina, Argentina, v. 71, p. 555-570, 1983.
13. VALENTINI, C. R.; MOINA, C. A.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. The electrochemical behaviour of iron in stagnant and stirred potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 0 - 75°C temperature range. Corros. Sci. Oxford, v. 25, n.11, p. 985-997, Nov. 1985.
14. CASTRO, E. B.; VALENTINI, C. R.; MOINA, C. A.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. The influence of ionic composition on the electrodisolution and passivation of iron electrodes in potassium carbonate-bicarbonate solution in the 8.4 - 10.5 pH range at 25°C. Corros. Sci., Oxford, v. 26, n. 10, p. 781-793, Out. 1986.
15. ALBANI, O. A.; ZERBINO, J. O.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. A comparative electrochemical and ellipsometric study of iron electrodes in different alkaline electrolytes. Electrochim. Acta, Oxford, v. 31, n. 11, p. 1403-1411, Nov. 1986.
16. JUANTO, S.; ZERBINO, J. O.; MIGUEZ, M. I.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. Ellipsometry of polycrystalline iron electrodes in alkaline solutions containing chloride ions under different electrochemical conditions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 32, n. 12, p. 1743-1749, Dez. 1987.
17. ALBANI, O. A.; GASSA, L. M.; ZERBINO, J. O.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. Comparative study of the passivity and the breakdown of passivity of polycrystalline iron in different alkaline solutions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 35, n. 9, p. 1437-1444, Set. 1990.
18. CASTRO, E. B.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. Iron dissolution and passivation in K₂CO₃ - KHCO₃ solutions, rotating ring disc electrode and XPS studies. Corros. Sci., Oxford, v. 32, n. 1, p. 37-50, Jan. 1991.
19. SCHREBLER-GUZMÁN, R. S.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline solutions. J. Appl. Electrochem., Londres, v. 11, p. 551-561, 1981.

20. JUANTO, S.; SCHREBLER, R. S.; ZERBINO, J. O.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. The influence of different cations on the electrochemical and ellipsometric behaviour of iron in alkaline media. Electrochim. Acta, Oxford, v. 36, n. 7, p. 1143-1150, Jul. 1991.
21. HAUPT, S.; STREHBLOW, H. H. Combined electrochemical and surface analytical investigations of the formation of passive layers. Corros. Sci., Oxford, v. 29, n.2/3, p. 163-182, Mar. 1985.
22. HUGOT-LE GOF, A.; FLIS, J.; BOUCHERIT, N.; JOIRET, S.; WILINSKI, J. Use of Raman spectroscopy and rotating split ring disk electrode for identification of surface layers on iron in 1M NaOH. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 37, n. 9, p. 2684-2690, Set. 1990.
23. SILVA, J. M. Crescimento de filmes anódicos sobre o ferro em soluções de bicarbonato. São Carlos, 1994. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade de São Carlos.
24. RANGEL, C. M.; FONSECA, I. T.; LEITÃO, R. A. Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 31, n. 12, p. 1659-1662, Dez. 1986.
25. RANGEL, C. M.; LEITÃO, R. A.; FONSECA, I. T. Voltammetric studies of the transpassive dissolution of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 34, n. 2, p. 255-263, Fev. 1985.
26. JOVANCICEVIC, V.; KAINTHLA, R. C.; TANG, Z.; YANG, B.; BOCKRIS, J. O'M. The passive film on iron: an ellipsometric - spectroscopic study. Langmuir, v. 3, p. 388-395, 1987.
27. KOZLOWSKI, W.; FLIS, J. An ellipsometric study of anodic films formed on iron-phosphorus alloys in borate solution. Corros. Sci., Oxford, v. 28, n.8, p. 787-798, Ago. 1988.
28. TAKAHASHI, K.; BARDWELL, J. A.; MACDOUGALL, B.; GRAHAM, M. J. Mechanism of anodic dissolution and passivation of iron - I. Behaviour in neutral acetate buffer solutions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 37, n. 3, p. 477-487, Mar. 1992.

29. TAKAHASHI, K.; BARDWELL, J. A.; MACDOUGALL, B.; GRAHAM, M. J. Mechanism of anodic dissolution and passivation of iron - II. Comparison of the behaviour in neutral benzoate and acetate buffer solutions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 37, n. 3, p. 489-494, Mar. 1992.
30. BENZAKOUR, J.; DERJA, A. Electrochemical passivation of iron in phosphate medium. Electrochim. Acta, Oxford, v. 38, n. 17, p. 2547-2550, 1993.
31. OGURA, K.; SATO, K. Cathodic dissolution of the passive film on iron - I. Kinetics and mechanism. Electrochim. Acta, Oxford, v. 25, p. 857-862, 1980.
32. DOIG, P.; FLEWITT, P. E. Electrochemical dissolution behaviour of iron in dilute sodium hydroxide solution. Corr. Sci., Oxford, v. 17, p. 369-375, 1977.
33. BURSTEIN, G. T.; DAVIES, D. H. The electrochemical behaviour of scratched iron surfaces in aqueous solutions. J. Electrochem Soc., Pennignton, v. 128, n. 1, p. 33-39, Jan. 1981.
34. BURSTEIN, G. T.; ASHLEY, G. W. Early steps in the anodic oxidation of iron in aqueous solution. Corrosion, Houston, v. 39, n. 6, p. 241-247, Jun. 1983.
35. RAUSCHER, A.; KONNO, H.; NAGAYAMA, M. Effect of cathodic pretreatment on the passivation of iron in neutral solution. Electrochim. Acta, Oxford, v. 22, p. 823-827, 1977.
36. RILEY, A. M.; SYKES, J. M.; HAMNETT, A. The cathodic reduction of passive films on low alloy steel in carbonate solutions. Corros. Sci., Oxford, v. 28, n. 8, p. 799-809, Ago. 1988.
37. BLENGINO, J. M.; KEDDAM, M.; LABBES, J. P.; ROBBIOLA, L. Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment. Corros. Sci., Oxford, v. 37, n. 4, p. 621-643, Abr. 1995.
38. HORVAT-RADOSEVIC, V.; KVASTEK, K.; HODKO, D.; PRAVDIC, V. Impedance of anodically passivated Fe₈₀B₂₀ over potentials from passive state to oxygen evolution. Electrochim. Acta, Oxford, v. 39, n. 1, p. 119-130, Jan. 1994.
39. CAHAN, B. D.; CHEN, C. T. The nature of the passive film on iron. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 129, n. 3, p. 474-480, Mar. 1982.

40. MACDONALD, D. D. Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy. Electrochim. Acta, Oxford, v. 35, n. 10, p. 1509-1525, Out. 1990.
41. CASTRO, E. B. Analysis of the impedance response of passive iron. Electrochim. Acta, Oxford, v. 39, n. 14, p. 2117-2123, Mar. 1994.
42. CASTRO, E. B.; GERVASI, C.; VILCHE, J. R.; FONSECA, C. Electrochemical characterization of passive layers on cobalt. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 6, n. 1, Jan./Mar. 1995.
43. CASTRO, E. B.; VILCHE, J. R. Investigation of passive layers on iron and iron-chromium alloys by electrochemical impedance spectroscopy. Electrochim. Acta, Oxford, v. 38, n. 11, p. 1567-1572, Nov. 1993.
44. CASTRO, E. B.; REAL, S. G.; MOLOCCO, R. H.; VILCHE, J. R. The application of electrochemical impedance spectroscopy and identification procedures to the investigation of the dissolution and passivation of iron in carbonate/bicarbonate buffers at 25° C. Electrochim Acta, Oxford, v. 36, n. 1, p. 117-126, Jan. 1991.
45. COTTON, F. A.; WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 1988. 1455 p.
46. BHARDWAJ, R. C.; GONZÁLEZ-MARTIN, A.; BOCKRIS, J. O'M. In situ scanning tunneling microscopy studies on passivation of polycrystalline iron in borate buffer. J. Electrochem. Soc., Pennington, v. 138, n. 7, p. 1901-1908, Jul. 1991.
47. ROZENFELD, I. L. Corrosion Inhibitors. New York: McGraw-Hill International Book Company, 1981. 327 p.
48. ACOSTA, C. A.; SALVAREZZA, R. C.; VIDELA, H. A.; ARVÍA, A. J. The pitting of mild steel in phosphate-borate solutions in the presence of sodium sulphate. Corros. Sci., Oxford, v. 25, n. 5, p. 291-303, Mai. 1985.
49. VELA, E. M.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. The dissolution and passivation of polycrystalline iron electrodes in boric acid-borate buffer solutions in the 7.5 - 9.2 pH range. J. Appl. Electrochem., Londres, v. 16, p. 490-504, 1986.
50. SEO, M.; SATO, N. In-depth profiles of anodic oxide films on Fe-Ni alloy in boric acid-sodium borate solutions. Corros. Sci., Oxford, v. 18, n. 7, p. 577-589, Jul. 1978.

51. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; KOZLOWSKI, W. Electrochemical and ellipsometric investigations of passive films formed on iron in borate solutions. I - The kinetics of film growth on iron at constant anodic potentials. J. Electrochem Soc., Pennignton, v. 131, n. 2, p. 234-241, Fev. 1984.
52. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; KOZLOWSKI, W. Electrochemical and ellipsometric investigations of passive films formed on iron in borate solutions. II - Cathodic reduction of passive films on iron. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 131, n. 3, p. 499-505, Mar. 1984.
53. KOZLOWSKI, W.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Electrochemical and ellipsometric investigations of passive films on iron in borate solutions. III - The kinetics of film growth on iron at transpassive potentials. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 131, n. 4, p. 723-726, Abr. 1984.
54. KOZLOWSKI, W.; FLIS, J. An ellipsometric study of the effect of phosphate anions in borate solution on anodic films grown on iron. Corros. Sci., Oxford, v. 32, n. 8, p. 861-875, Ago. 1991.
55. RUBIM, J. In situ Raman and reflectance spectra of iron electrodes in borate buffer solution containing 2,2'-bipyridine. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 140, n. 6, p. 1601-1605, Jun. 1993.
56. RUBIM, J.; DUNNWARD, J. Enhanced Raman scattering from passive films on silver-coated iron electrodes. J. Electroanal. Chem., Lausanne, v. 258, p. 327-344, 1989.
57. BARDWELL, J. A.; MACDOUGALL, B. Pitting of iron by chloride in borate buffer solution. Role of the anodic oxide film. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 135, n. 9, p. 2157-2161, Set. 1988.
58. MACDOUGALL, B.; BARDWELL, J. A. Passivation of iron in sulphate, perchlorate and borate solutions. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 135, n. 10, p. 2437-2441, Out. 1988.
59. HURLEN, T.; GUNVALDSEN, S.; BLAKER, F. Effects of buffers on hydrogen evolution of iron electrodes. Electrochim. Acta, Oxford, v. 29, n. 8, p. 1163-1164, Abr. 1984.

60. FISCHER, M.; GRUNER, W.; REINHARDT, G. Zum Einfluss des Borat-anions auf die Elektrochemischen Eigenschaften des Eisens in Wässrigen Lösungen. Corros. Sci., Oxford, v. 15, n. 5, p. 275-293, Mai. 1975.
61. OGURA, K. Iron passivation in various buffer solutions. J. Electroanal. Chem., Lausanne, v. 79, p. 149-157, 1977.
62. GOETZ, R.; MITCHELL, D. F.; MACDOUGALL, B.; GRAHAM, M. J. Stability and growth of passive films on pure iron in borate buffer as investigated by ^{18}O /SIMS. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 34, n. 3, p. 535-539, Mar. 1987.
63. SEO, M.; SATO, M.; LUMSDEN, J. B.; STAEHLE, R. W. Auger analysis of the anodic oxide film on iron in neutral solution. Corros. Sci., Oxford, v. 17, p. 205-217, 1977.
64. GREEF, R. Instrumental Methods in Electrochemistry. New York: John Wiley & Sons, 1985. 442 p.
65. POURBAIX, M. Atlas d'équilibres électrochimiques. Paris: Gaultier-Villares, 1963. 644 p.
66. MISAWA, T. The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25° C. Corros. Sci., Oxford, v. 15, n. 11, p. 659-676, Nov. 1973.
67. D'ALKAINE, C. V. Cinética de crescimento de filmes de passivação. In: Congresso Iberoamericano de Eletroquímica, 9., 1990, La Laguna, Tenerife, Espanha. Resumos.
68. D'ALKAINE, C. V. The growth kinetics of passivation films through the hopping motion model. In: Research Trend. Council of Scientific, Research Integration, 1993, Índia.
69. D'ALKAINE, C. V.; DE SOUZA, L. M. M.; NART, F. C. The anodic behaviour of niobium. III - Kinetics of anodic film growth by potentiodynamic and galvanostatic techniques - general models, equations and their applications. Corros. Sci., Oxford, v. 34, n. 1, p. 129-149, Jan. 1993.
70. MACDONALD, D. D.; URQUIDI-MACDONALD, M. Theory of steady-state passive films. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 137, n. 8, p. 2395-2403, Ago. 1990.

71. MACDONALD, D. D. The point defect model for passive state. J. Electrochem. Soc., Pennington, v. 139, n. 12, p. 3434-3449, Dez. 1992.
72. GOETZ, R.; MACDOUGALL, B.; GRAHAM, M. An AES and SIMS study of the influence of chloride on the passive oxide film on iron. Electrochim. Acta, Oxford, v. 31, n. 10, p. 1299-1303, Out. 1986.
73. GUI, J.; DEVINE, T. M. A SERS investigation of the passive films formed on iron in mildly alkaline solutions of carbonate/bicarbonate and nitrate. Corros. Sci., Oxford, v. 37, n. 8, p. 1177-1189, Ago. 1995.
74. SEARSON, P. C.; LATANISION, R. M.; STIMMING, U. Analysis of the photoelectrochemical response of the passive film on iron in neutral solutions. J. Electrochem. Soc., Pennington, v. 135, n. 6, p. 1358-1363, Jun. 1988.
75. KURODA, K.; CAHAN, B. D.; NAZRI, G.; YEAGER, E.; MITCHELL, T. E. Electron diffraction study of the passive film on iron. J. Electrochem. Soc., Pennington, v. 129, n. 10, p. 2163-2168, Out. 1982.
76. HANNAY, N. B. Semiconductors. New Jersey: Murray Hill, Reinhold Publics. Corporation, 1959. 753 p.
77. JÜTTNER, K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. Electrochim. Acta, Oxford, v. 35, n. 10, p. 1501-1508, Out. 1990.
78. DESLOUIS, C.; LAFONT, M. C.; PEBERE, N.; YOU, D. Corrosion inhibition of pure iron in neutral solutions by electrochemical techniques. Corros. Sci., Oxford, v. 34, n. 10, p. 1567-1579, Out. 1993.
79. SUKHOTIN, A. M.; GRILIKHES, M. S.; LISOVAYA, E. V. The influence of passivation on the kinetics of de dissolution of iron. I - Outer layer of passivating film as a heavy doped thin semiconductor and Mott- Schottky equation. Electrochim. Acta, Oxford, v. 34, n. 2, p. 109-112, Fev. 1989.
80. SUKHOTIN, A. M.; GRILIKHES, M. S.; LISOVAYA, E. V. The influence of passivation on the kinetics of the dissolution of iron. II - Proton transfer and the pulse effect on passive iron. Electrochim. Acta, Oxford, v. 34, n. 2, p. 113-115, Fev. 1969.
81. ALBERY, J; HITCHMANN, M. L. Ring Disc Electrode. Oxford: Clarendon Press, 1971, p. 95.

82. WIECKOWSKI, A.; GHALI, E. On the interpretation of cyclic voltammograms of iron electrode in alkaline solution at elevated temperatures. Electrochim. Acta, Oxford, v. 30, n. 11, p. 1423-1431, Nov. 1985.
83. HUANG, Z. Q.; ORD, J. L. An optical study of the iron electrode in alkaline electrolyte. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 132, n. 1, p. 24-28, Jan. 1985.
84. FLIS, J.; ORANOWSKA, H.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. An ellipsometric study of surface films grown on iron and iron-carbon alloys in 0.05 M KOH. Corros. Sci., Oxford, v. 30, n. 11, p. 1085-1099, Nov. 1990.
85. NEUGEBAUER, H.; NAUER, G.; BRINDA-KONOPIK, N.; GIDALY, G. The in situ determination of oxidation products of iron electrodes in alkaline electrolytes using multiple internal reflection Fourier transform infrared spectroscopy. J. Electroanal. Chem., Lausanne, v. 122, p. 381-385, 1981.
86. DRAZIC, D. M.; HAO, C. S. The anodic dissolution process on active iron in alkaline solutions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 17, n. 10, p. 1409-1415, Oct. 1982.
87. KALMAN, E.; RAONAI, T.; PALINKAS, G.; HAJDU, F.; VERTES, A. Hydration of iron (II) ion in aqueous solutions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 33, n. 9, p. 1223-1228, Sep. 1988.
88. KRUGER, J. The nature of the passive film on iron and ferrous alloys. Corros. Sci., Oxford, v. 29, n. 2/3, p. 149-162, Mar. 1989.
89. GERISCHER, H. Remarks on the electronic structure of the oxide film on passive iron and the consequences for its electrodes behaviour. Corros. Sci., Oxford, v. 29, n. 2/3, p. 191-195, Mar. 1989.
90. ZAKROCZYMSKI, T.; FAN, C. J.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Kinetics and mechanism of passive film formation on iron in 0.05 M NaOH. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 132, n. 12, p. 2862-2867, Dez. 1985.
91. BOCKRIS, J. O'M. Spectroscopic observations on the nature of passivity. Corros. Sci., Oxford, v. 29, n. 2/3, p. 291-312, Mar. 1985.
92. ELDRIDGE, J.; HOFFMAN, R. W. A Mössbauer spectroscopy study of the potential dependence of passivated iron films. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 136, n. 4, p. 955-961, Apr. 1989.
93. WEST, J. M. Corrosion. London: William Clowes and Son, 1970. 206 p.

94. SHREIR, L. L. Corrosion Control. London: Newnes Butterworths, 1976. V. 2, cap. 18.2 e 18.3.
95. VETTER, K. J. Electrochemical Kinetics. New York: Academic Press, 1967. 789 p.
96. BARD, A.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, 1980. 718 p.
97. MACDONALD, D. D. Transient Techniques in Electrochemistry. New York: Plenum Press, 1977. 329 p.
98. BIGNOLD, G. J. Cyclic voltammetry at the iron electrode in high temperature aqueous sodium hydroxide solutions. Corros. Sci., Oxford, v. 12, p. 145-154, dez. 1972.
99. LORBEER, P.; LORENZ, W. J. The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. Electrochim. Acta, Oxford, v. 25, p. 375-381, 1980.
100. LORBEER, P.; LORENZ, W. J. The kinetics of iron dissolution and passivation depending on temperature and ionic strength. Corros. Sci., Oxford, v. 20, p. 405-412, 1980.
101. OGURA, K.; SATO, K. Electrochemical reduction of chemically passivated iron. Electrochim. Acta, Oxford, v. 25, p. 913-917, 1980.
102. ARAMAKI, K.; MIZOGUCHI, M.; NISHIHARA, H. Relationship between the HSAB principle and effects of various anions and a tetra-n-butylammonium ion on passive film of iron in a borate buffer. J. Electrochem. Soc., Pennington, v. 138, n. 2, p. 394-398, Fev. 1991.
103. ZECEVIC, S.; DRAZIC, D. M.; GOJKOVIC, S. Oxygen reduction on iron. V - Processes in boric acid-borate buffer solutions in the 7.4 - 9.8 pH range. Corros. Sci., Oxford, v. 32, n. 5/6, p. 563-576, Jun. 1991.
104. CASTLE, J. E.; CLAYTON, C. R. The use of X-ray photoelectron spectroscopy in the analysis of passive layers on stainless steel. Corros. Sci., Oxford, v. 17, n. 1, p. 7-26, Jan. 1973.
105. ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. The photoelectron spectra of several oxides of iron and chromium. Corros. Sci., Oxford, v. 17, n. 7, p. 559-570, Jul. 1977.

106. SARASOLA, C.; FERNANDEZ, T.; JIMENEZ, Y. Potentiodynamic passivation of iron in KOH solution. Application of the layer-pore resistance model. Electrochim. Acta, Oxford, v. 33, n. 10, p. 1295-1301, Out. 1988.
107. DEVILLIERS, D.; LANTELME, F.; CHEMLA, M. Surface processes: effect of ohmic polarization on potentiodynamic V/I curves. Electrochim. Acta, Oxford, v. 31, n. 10, p. 1235-1245, Out. 1986.
108. CALANDRA, A. J.; TACCONI, N. R.; PEREIRO, R.; ARVÍA, A. J. Potentiodynamic current/potential relations for film formation under ohmic resistance control. Electrochim. Acta, Oxford, v. 19, p. 901-905, 1974.
109. MANSFELD, F.; KENDING, M. W.; TSAI, S. Corrosion kinetics in low conductivity media. I - Iron in natural waters. Corros. Sci., Oxford, v. 22, n. 5, p. 455-471, Mai. 1982.
110. EL MILIGY, A. A.; GEANA, D.; LORENZ, W. J. A theoretical treatment of the kinetics of iron dissolution and passivation. Electrochim. Acta, Oxford, v. 20, p. 273-281, 1975.
111. VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. Los modelos de reaccion relacionados con la transicion estado activo-estado pasivo en los metales de la familia del hierro. Anales Acad. Nac. Ex. Fis. Nat., Buenos Aires, v. 33, p. 33-60, 1981.
112. FORKER, W.; REINHADT, G.; RAHNER, D. Mechanism of the action of weak acids and their salts on the passivation of iron by oxygen. Corros. Sci., Oxford, v. 19, p. 745-751, 1979.
113. SANTANA, M. A. Comportamento eletroquímico de níquel em NaOH 1 M. São Carlos, 1993. Tese de Doutorado - Departamento de Química - Universidade de São Carlos, USP.
114. MERCER, A. D. Some aspects of corrosion inhibitors mechanisms in neutral solutions. Environment Treatment & Control, v. 45-49, Jun. 1990.
115. SILVERMAN, S.; CRAGNOLINO, G.; MACDONALD, D. D. An ellipsometric investigation of passive films formed on Fe-25Ni-xCr in borate buffer solution. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 129, n. 11, p. 2419-2424, Nov. 1982.

- 116.** HLADKY, K.; CALLOW, L. M.; DAWSON, J. L. Corrosion rates from impedance measurements: an introduction. Br. Corros. J., London, v. 15, n. 1, p. 20-25, Jan 1980.
- 117.** MANSFELD, F.; KENDIG, M. W.; TSAI, S. Recording and analysis of a. c. impedance data for corrosion studies. II - Experimental Approach and results. Corrosion, Houston, v. 38, n. 11, p. 570-580, Nov. 1982.
- 118.** ANNERGREEN, I.; KEDDAM, M. M.; TAKENOUTI, H.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy and rotating ring-disc measurements on Fe-Cr alloys. Electrochim. Acta, Oxford, v. 38, n. 6, p. 763-771, Jun. 1993.
- 119.** SIKORA, E.; SADKOWSKI, A.; FLIS, J. Impedance study of effect of phosphorus on anodic behaviour of iron in carbonate/bicarbonate solutions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 38, n. 16, p. 2443-2447, Mai. 1993.
- 120.** GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. New trends in the investigation of electrochemical systems by impedance techniques: multi-transfer function analysis. Electrochim. Acta, Oxford, v. 35, n. 10, p. 1553-1557, Out. 1990.
- 121.** MANSFELD, F. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. Electrochim Acta, Oxford, v. 35, n. 10, p. 1533-1544, Out. 1990.
- 122.** ZHANG, S. H.; LYON, S. B. Anodic processes on iron covered by thin, dilute electrolyte layers. II - a. c. impedance measurements. Corros. Sci., Oxford, v. 36, n. 8, p. 1309-1321, Ago. 1994.
- 123.** YOU, D.; PEBERE, N.; DABOSI, F. An investigation of the corrosion of pure iron by electrochemical techniques and in situ observations. Corros. Sci., Oxford, v. 34, n. 1, p. 5-15, Jan. 1993.
- 124.** RAMMELT, U.; REINHARDT, G. Impedance analysis of conversion layers on iron. Electrochim. Acta, Oxford, v. 40, n. 4, p. 505-511, Abr. 1995.
- 125.** FLIS, J.; SIKORA, E. Impedance and transient study of iron and iron-phosphorus alloy in carbonate-bicarbonate solution with phosphate anions. Electrochim. Acta, Oxford, v. 39, n. 8/9, p. 1145-1149, Ago. 1994.

- 126.** KURZWEIL, P.; OBER, J.; WABNER, D. W. Method for extracting kinetic parameters from measured impedance spectra. Electrochim. Acta, Oxford, v. 34, n. 8, p. 1179-1185, Ago. 1989.
- 127.** STOYNOV, Z.; Impedance modelling and data processing: structural and parametrical estimation. Electrochim. Acta, Oxford, v. 35, n. 10, p. 1493-1499, Out. 1990.
- 128.** STOYNOV, Z. Structural spectral analysis of electrochemical impedance. Electrochim. Acta, Oxford, v. 34, n. 8, p. 1187-1192, Ago. 1989.
- 129.** MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: old problems and new developments. Electrochim. Acta, Oxford, v. 35, n. 10, p. 1483-1492, Out. 1990.
- 130.** CHERCHIRLIAN, S.; EICHENER, P.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. A specific aspect of impedance measurements in low conductivity media. Artefacts and their interpretations. Electrochim. Acta, Oxford, v. 35, n. 7, p. 1125-1131, Jul. 1990.
- 131.** HARRINGTON, D. A.; CONWAY, B. E. a. c. impedance of faradaic reactions involving electrosorbed intermediates - 1. Kinetic theory. Electrochim. Acta, Oxford, v. 32, n. 12, p. 1703-1712, Dez. 1987.
- 132.** MARTINI, E. M. A.; AMARAL, S. T.; MULLER, I. L. Voltammetric study of iron in sodium borate/perchlorate solutions. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 6, n. 1, p. 77-82, Jan/Mar. 1995.
- 133.** AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A.; MULLER, I. L. Electrochemical behaviour of iron in alkaline solution in the presence of silicate and sulphate. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 6, n. 1, p. 71-76, Jan/Mar. 1995.
- 134.** OBLONSKY, L. J.; DEVINE, T. M. A surface enhanced Raman spectroscopy study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel. Corros. Sci., Oxford, v. 37, n. 1, p. 17-41, Jan. 1995.
- 135.** YAMAGUCHI, M.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K. The inhibition of pit growth on an iron surface in a borate buffer solution containing chloride ion by inhibitors classified as soft bases in the HSAB principle. Corros. Sci., Oxford, v. 37, n. 4, p. 571-585, Abr. 1995.

136. OHTSUKA, T.; JU, J. C.; ITO, S.; EINAGA, H. The composition of Fe(III) oxyhydroxide film anodically deposited in borate solution. Corros. Sci., Oxford, v. 36, n. 7, p. 1257-1266, Jul. 1994.
137. DAVENPORT, A.; SANSONE, M. High resolution in situ XANES investigation of the nature of the passive film on iron in a pH 8.4 borate buffer. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 142, n. 3, p. 725-730, Mar. 1995.
138. DAVENPORT, A.; BARDWELL, J.; VITUS, C. In situ XANES study of galvanostatic reduction of the passive film on iron. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 142, n. 3, p. 721-724, Mar. 1995.
139. DEVENPORT, A.; SANSONE, M.; BARDWELL, J.; ALDYKIEWICZ, A.; TAUBE, M.; VITUS, C. In situ multielement XANES study of formation and reduction of the oxide film on stainless steel. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 141, n. 1, p. L6-L8, Jan. 1994.
140. VUKOVIC, M. The formation and growth of hydrous oxide film on stainless steel in alkaline solution by potential cycling. Corros. Sci., Oxford, v. 37, n. 1, p. 111-120, Jan. 1995.
141. ZHANG, S. H.; LYON, S. B. Anodic processes on iron covered by thin, dilute electrolyte layers. I - Anodic polarization. Corros. Sci., Oxford, v. 36, n. 8, p. 1289-1307, Ago. 1994.
142. MEISSNER, D.; MEMMING, R. Analysis of current-potential characteristics at n and p - type semiconductor electrodes. Electrochim. Acta, Oxford, v. 37, n. 5, p. 799-809, Mai. 1992.
143. DRAZIC, D. M.; VRACAR, L. J.; DRAZIC, V. J. The kinetics of inhibitor adsorption on iron. Electrochim. Acta, Oxford, v. 39, n. 8/9, p. 1165-1170, Set. 1994.
144. ZHANG, H.; PARK, S. M. Rotating ring-disk electrode and spectroelectrochemical studies on the oxidation of iron in alkaline solution. J. Electrochem. Soc., Pennignton, v. 141, n. 3, p. 718-724, Mar. 1994.
145. MARKOVIC, T. The free energy correlation for Fe-H₂O system at 25° C and the thermodynamic consideration of the mechanisms on active iron. Electrochim. Acta, Oxford, v. 26, n. 6, p. 735-745, Jun. 1981.

146. SCHMUKI, P.; BUCHLER, M.; VIRTANEN, S.; BOHNI, H.; MULLER, R.; GAUCKLER, L. J. Bulk metal oxides as a model for the electronic properties of passive films. J. Electrochem. Soc., Pennington, v. 142, n. 10, p. 3336-3342, Oct. 1995.