

ESTUDO DA SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO DO COBALTO EM MEIO DE LÍQUIDO IÔNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (BMI.BF₄) CONTENDO CLORETO

Vinicius Aumond (IC)*, Fernanda Trombetta da Silva (PG), Emilse M. Agostini Martini (PQ)

*Vinicius_aumond@hotmail.com



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Química – Laboratório de Reatividade e Catálise



Introdução

Diversos equipamentos eletroquímicos, tais como pilhas, células a combustível, baterias, capacitores, eletrolisadores, utilizam eletrólitos para permitir a condução de eletricidade e seu pleno funcionamento, tanto na geração de energia quanto em seu armazenamento. Os eletrólitos líquidos aquosos são os mais utilizados porque possuem vantagens como alta condutividade eletrolítica, baixo impacto ambiental e baixo custo. Como desvantagens, os eletrólitos aquosos apresentam baixa voltagem de decomposição, estreita faixa de temperatura operacional e propriedades corrosivas que limitam a seleção de materiais eletródicos. Eletrólitos não aquosos podem apresentar um melhor desempenho, quando comparados a sistemas aquosos, porque possuem alta voltagem de decomposição e ampla faixa de temperatura operacional [1-3]. Dentre os eletrólitos não aquosos estão os líquidos iônicos (LI), que são sais fundidos à temperatura ambiente, formados por espécies iônicas. O objetivo do presente trabalho é investigar a suscetibilidade à corrosão do cobalto, um importante elemento de ligas metálicas, em meio do solvente γ -butirolactona contendo 2% de cloreto, proveniente do sal cloreto de tetra-n-butilamônio, e diferentes concentrações do LI BMI.BF₄, previamente sintetizado no laboratório.

Metodologia

Foram realizadas medidas polarização potenciodinâmica, avaliação dos parâmetros de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão, no momento e após 2 horas de imersão nas soluções de diversas concentrações de líquido iônico.

Resultados e discussão

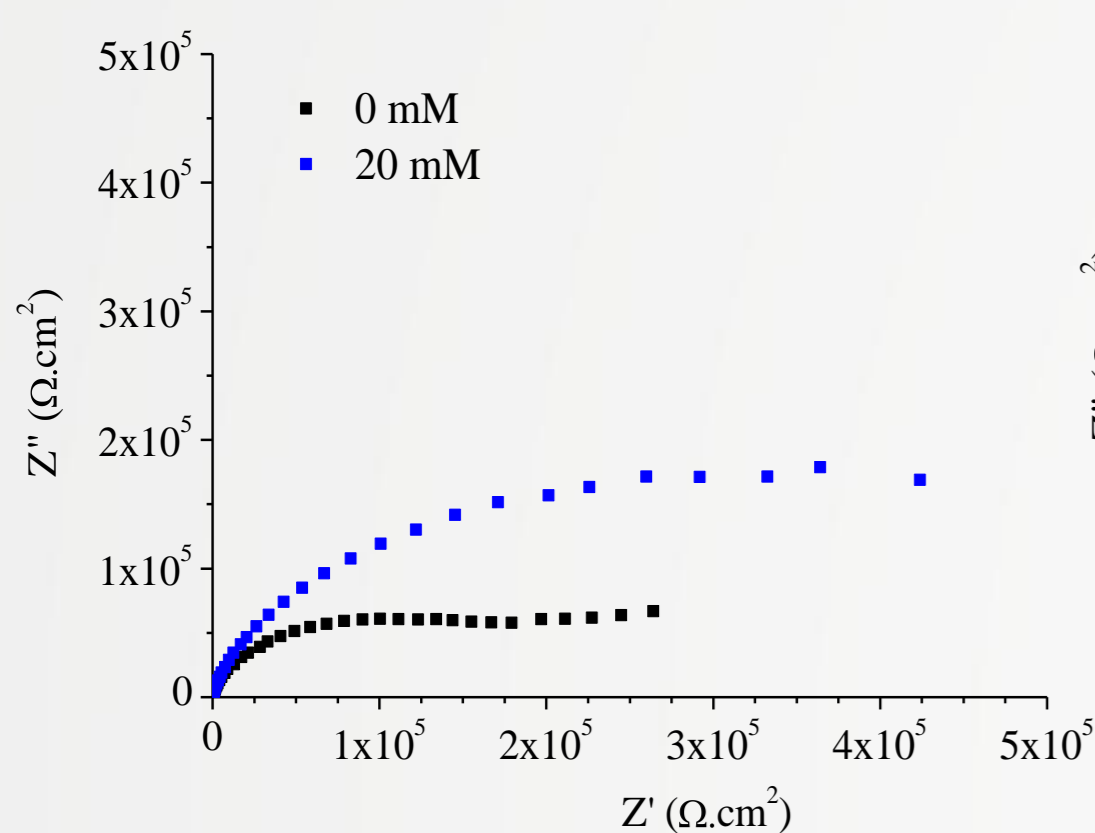


Figura 1: Diagramas de Nyquist para o Co no momento da imersão em solução de γ -butirolactona e cloreto com e sem líquido iônico, no E_{CORR}.

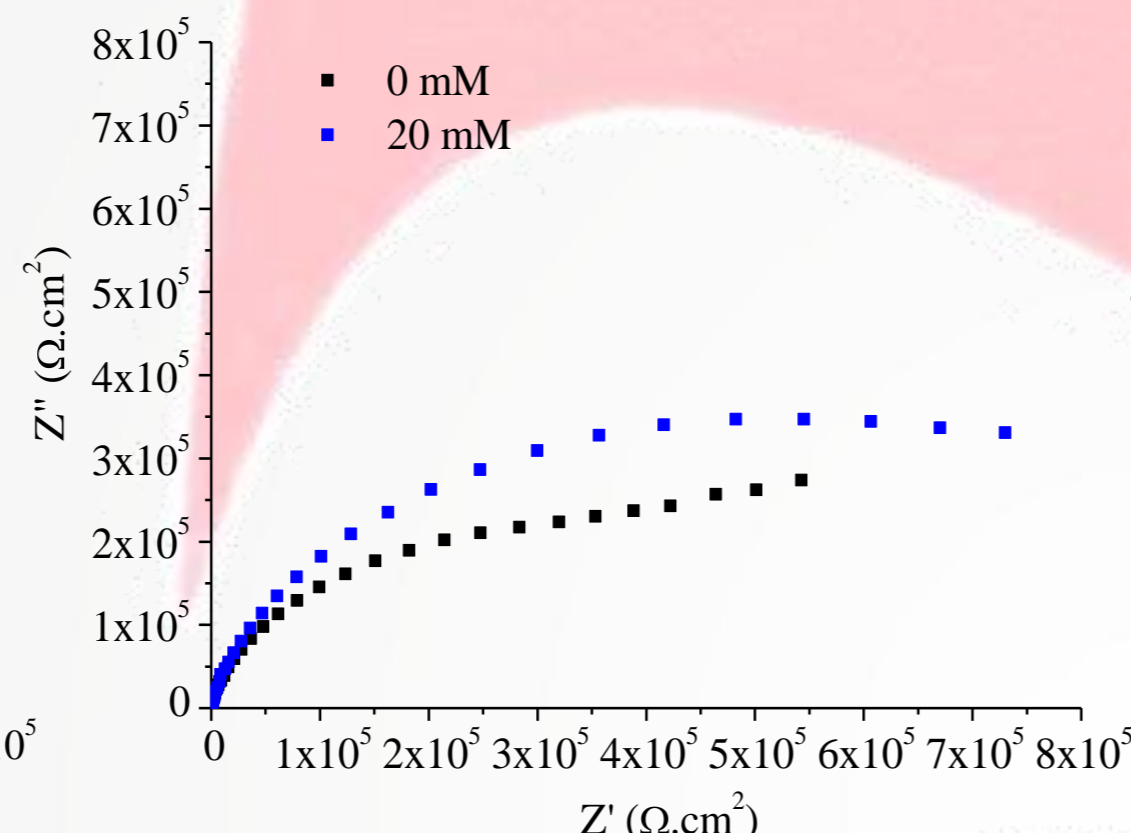


Figura 2: Diagramas de Nyquist para o Co após 2 horas de imersão em solução de γ -butirolactona e cloreto com e sem líquido iônico, no E_{CORR}.

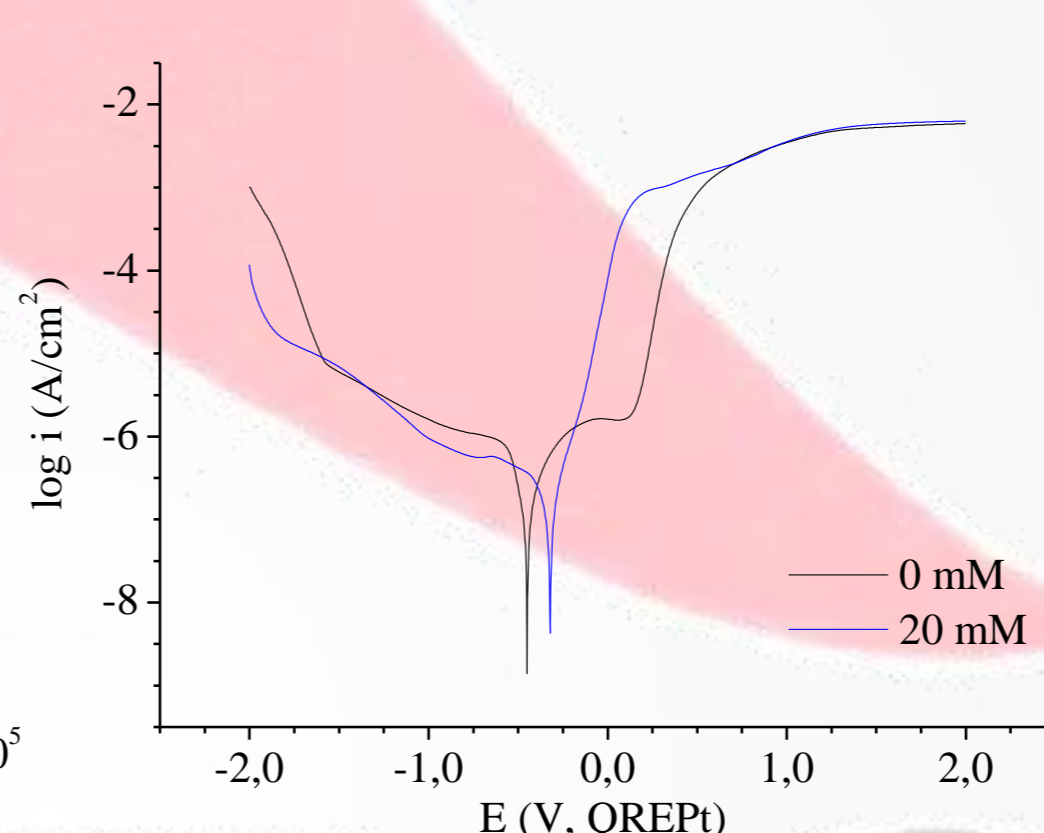


Figura 3: Gráficos de Tafel para o Co em solução de γ -butirolactona e cloreto com e sem líquido iônico, $v = 0,001$ V/s, logo após a imersão.

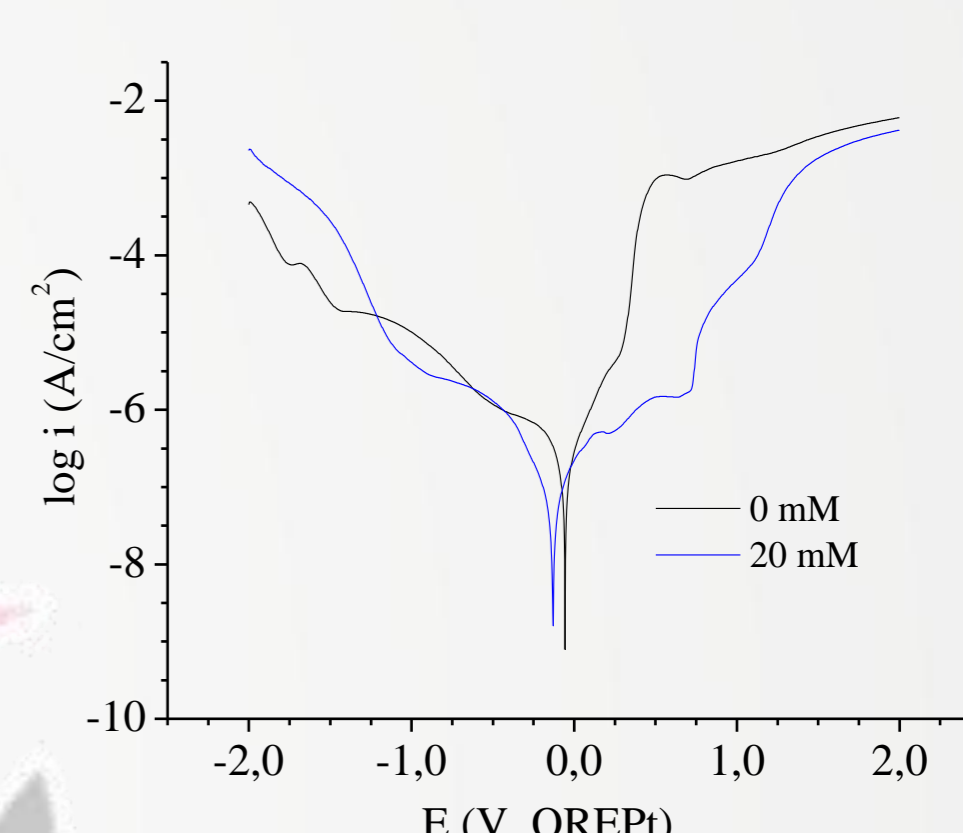


Figura 4: Gráficos de Tafel para o Co em solução de γ -butirolactona e cloreto com e sem líquido iônico, $v = 0,001$ V/s, após 2 horas de imersão.

Tabela 1: Resistência à polarização e capacitância para o Co em solução com e sem líquido iônico.

[LI]	0 h		2 h	
	R _p (kΩ.cm ²)	C (μF/cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	C (μF/cm ²)
0 mM	32,52	16,27	100,45	21,04
20 mM	138,95	39,30	228,80	30,59

Tabela 2: Parâmetros de Tafel para o Co em solução com e sem líquido iônico.

[LI]	0 h			2 h		
	E _{corr} (mV)	b _a (mV/dec)	b _c (mV/dec)	E _{corr} (mV)	b _a (mV/dec)	b _c (mV/dec)
0 mM	-449	227,9	328,8	-55,6	165,4	139,0
20 mM	-321	134,2	112,7	-130	174,2	144,7

Tabela 3: potencial de rompimento da passivação para o Co em solução com e sem líquido iônico, após 2 horas de imersão.

[LI]	E (V, QRE Pt)		
	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
0 mM	0,12	0,19	0,24
20 mM	0,17	0,44	1,04

A Figura 1 apresenta o diagrama de Nyquist do Co no E_{CORR} no momento da imersão, e a Figura 2, após 2 horas de imersão em solução com e sem BMI.BF₄. Na ausência do LI, o diagrama mostra um arco capacitivo seguido de uma reta de Warburg, indicando um processo de oxidação do Co controlado por transporte de massa. Em meio de LI, os diagramas apresentam um único arco incompleto nas baixas frequências. A Tabela 1 apresenta os valores de resistência à polarização e de capacitância obtidos nos experimentos de impedância. A resistência à polarização é maior na presença de LI, e aumenta com o tempo de imersão. A capacitância também é maior e diminui com o tempo de imersão. Os altos valores de R_p indicam a presença de um filme formado pela adsorção do LI sobre a superfície do metal que o protege contra o ataque de cloreto.

As Figuras 3 e 4 mostram os gráficos de Tafel no momento e após 2 horas de imersão em solução com e sem LI. No momento da imersão (Tabela 2), as inclinações anódica e catódica são menores na presença de LI, provavelmente devido ao aumento da condutividade do meio, que auxilia o transporte de massa. Após 2 horas, seus valores diminuem para a solução sem LI, mostrando o efeito agressivo do cloreto, mas aumentam na presença do LI, indicando que sua adsorção aliada aos produtos de corrosão forma uma camada protetora contra o ataque do cloreto.

Os experimentos de voltametria cíclica indicam que o Co está inicialmente passivado devido ao óxido formado ao ar, mas este quebra com a aplicação de potencial anódico, permitindo a formação de pites (Figura 5). Na presença de LI (Figura 6), o potencial de rompimento da passividade (Tabela 3) é maior e aumenta com a ciclagem, confirmando que há interação entre o LI e os produtos de corrosão que estabilizam a superfície do Co, dificultando os processos corrosivos. Após os experimentos de polarização, as soluções apresentaram cor azul, característica do complexo [CoCl₄]²⁻, mostrando o ataque da superfície pelo cloreto.

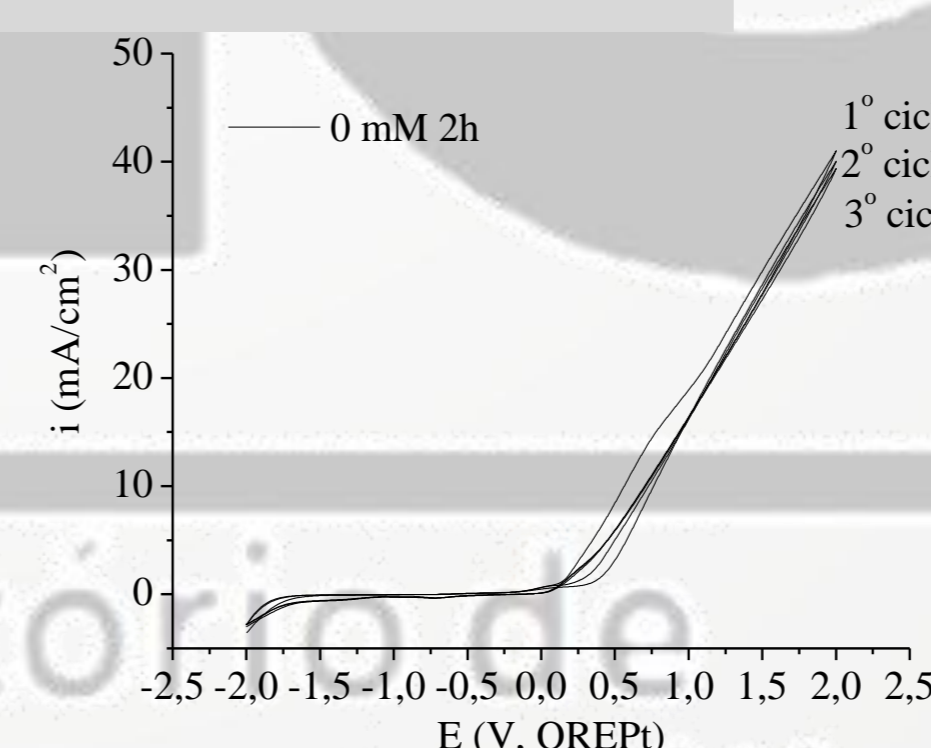


Figura 5: Voltamograma cíclico para o Co após 2 horas de imersão em solução de γ -butirolactona e cloreto, na ausência de líquido iônico, $v = 0,001$ V/s.

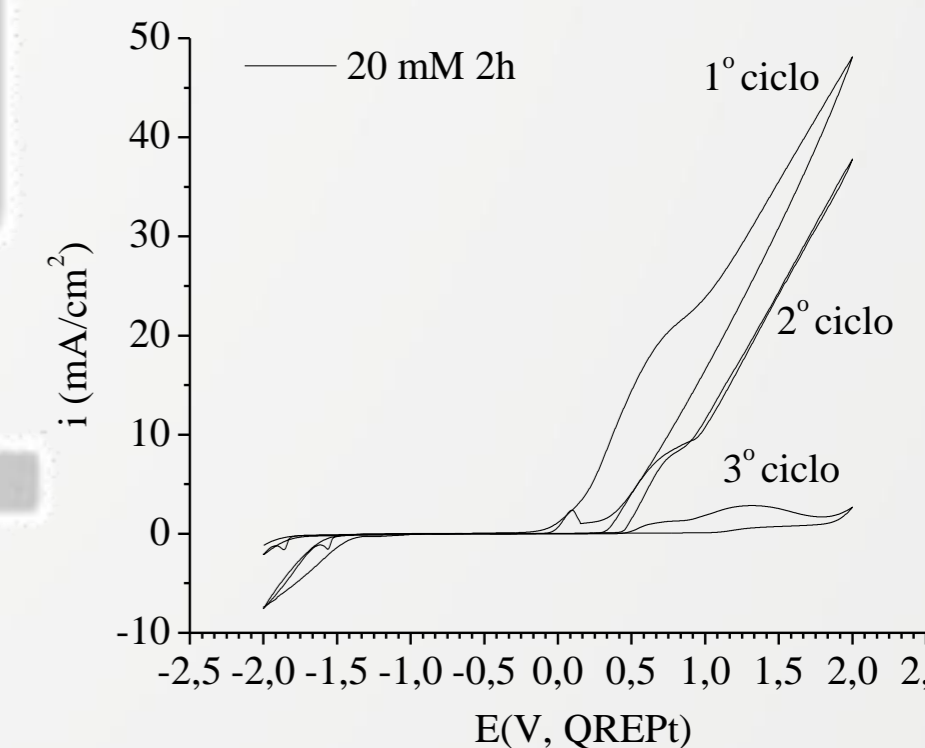


Figura 6: Voltamograma cíclico para o Co após 2 horas de imersão em solução de γ -butirolactona e cloreto, na presença de líquido iônico, $v = 0,001$ V/s.

Conclusão

A corrosão do Co em meio de cloreto foi atenuada pela presença do líquido iônico BMI.BF₄. Pites foram observados em potenciais anódicos, que aumentaram em meio de LI e tenderam à repassivação com a ciclagem do potencial, indicando que os produtos de corrosão formam com o LI uma camada protetora contra o ataque de cloreto.

Referências

1. UE, M. Current Topics in Electrochemistry 7 (2000).
2. BANDRÉS I., MONTAÑO D.F., GASCÓN I., CEA P., LAFUENTE C. Electrochimica Acta 55 (2010) 2252.
3. MARTINI, E.M.A., AMARAL, S.T. e MULLER, I.L. Corrosion Science 46 (2004) 2097.