UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ACETATO E BENZOATO DE SÓDIO

Luís Roberto Brudna Hölzle

Químico Industrial

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Porto Alegre, fevereiro de 2000.

Orientadora: Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja

Co-orientadora: Profa Dra. Clarisse M. Sartori Piatnicki

Agradecimentos

À Profa. Denise S. Azambuja, pela brilhante orientação, pelo apoio e compreensão constantes e grande amizade.

À Profa. Clarisse M. Piatnicki, pelo valioso auxílio e relevantes sugestões apresentadas durante a execução deste trabalho.

Às Profas. Lourdes Müller e Emilse A. Martini, por suas valiosas sugestões, e por participarem da banca examinadora.

Aos meus pais Armindo Carlos Hölzle e Reni Brudna

Aos meus tios Milton e Erica Brudna, pelo imenso apoio e compreensão.

Aos meus primos Cristiano e Débora Brudna.

Aos meus amigos Eliane Evanovich, Vander Edier Ebling Samrsla e Marcelo Leandro Eichler.

À Anelise M. Schmidt pela amizade e compreensão.

Aos colegas de laboratório Adriano, Alzira, Carla, Carolina, Daniela, Jucelânia, Lavinia, Sheila e Vinicius.

Ao CNPq e a CAPES pelas bolsas concedidas, sem as quais não teria sido possível a realização deste trabalho.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram na realização e conclusão deste trabalho.

Índice Geral

1 - Introdução 1
2 - Objetivo
3 - Revisão bibliográfica
3.1 - Eletrodissolução do ferro
3.1.1 - Mecanismo de dissolução do ferro
3.1.2 -Dissolução do ferro em soluções aquosas contendo acetato e benzoato de sódio
3.1.3 - Inibidores de corrosão17
3.1.3.1 - Inibidores formadores de barreira
3.2 - Microeletrodos
3.2.1 - Transporte de massa
3.2.2 - Queda ôhmica
3.2.3 - Relação entre corrente faradaica e capacitiva
3.2.4 - Relação de densidade de corrente entre microeletrodo eeletrodo de tamanho convencional
3.2.5 - Microeletrodo rotatório
3.2.6 - Desvantagens do uso de microeletrodo27
4 - Material e métodos
4.1 - Corpos de prova
4.2 - Soluções

4.3 - Equipamentos	30
4.3.1 - Célula eletroquímica	30
4.3.2 - Eletrodo de referência	31
4.3.3 - Eletrodo auxiliar	31
4.3.4 - Aparelhos utilizados	31
4.4 - Métodos empregados	32
5 - Resultados e discussão	
5.1 - Medidas de potencial de circuito aberto	
5.1.1 - Eletrodo convencional	
5.1.2 - Microeletrodo	
5.2 - Voltametria cíclica	41
5.2.1 - Eletrodo convencional	41
5.3 - Superfície coberta	49
5.4 - Adição de cloretos	54
5.4.1 - Eletrodo convencional	54
5.4.2 - Microeletrodo	57
6 - Conclusões	63
7 - Referências bibliográficas	64
8 - Anexos	68

Índice de Figuras

Figura 1 - Determinação do potencial misto ε_{M} (ou potencial de circuito aberto) do metal em função das reações anódicas e catódicas. [1]

Figura 2 - Dependência do potencial misto com relação as curvas corrente-potencial das reações parciais. [1]

Figura 3 - Curva esquemática da polarização anódica do ferro em solução ácida, mostrando a transição ativo-passiva do metal. [7]

Figura 4 - Voltametria linear anódica para o ferro, com velocidade de varredura de $5mV.s^{-1}$ em pH7, solução com [Ac.] = 1M e 0,1M. [12]

Figura 5 - Efeito da concentração de benzoato de sódio na voltametria linear anódica do ferro, com velocidade de varredura de 5mV.s⁻¹, em pH 7. [12]

Figura 6 - Esquema de mecanismo de reação proposto por Takahashi et al, [12].

Figura 7 - Representação esquemática das linhas de fluxo no eletrodo de tamanho convencional e microeletrodo. [22]

Figura 8 - Desenho esquemático da célula eletroquímica empregada.

Figura 9 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. $\omega = 0$ rpm; (\blacksquare) 0,9M Ac. + 0,1M Bz., (\blacklozenge) 0,8M Ac. + 0,2M Bz., (\bigstar) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (\blacktriangledown) 0,5M Ac. + 0,5M Bz.

Figura 10 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. Solução 0,5M Ac. + 0,5M Bz.; (\blacksquare) $\omega = 0$ rpm, (\blacklozenge) $\omega = 500$ rpm, (\blacktriangle) $\omega = 1000$ rpm.

Figura 11 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. Eletrodo convencional, (\blacksquare) 0,9M Ac. + 0,1M Bz. ω = 0rpm, (\bullet) 0,9M Ac. + 0,1M Bz. ω = 1000rpm, (-) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 0rpm, (|) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 1000rpm, (\blacktriangle) 0,5M Ac. + 0,5M Bz. ω = 0rpm, (\blacklozenge) 0,5M Ac. + 0,5M Bz. ω = 1000rpm. Figura 12 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. Microeletrodo, (\blacklozenge) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 0rpm, (*) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 600rpm, (\blacktriangle) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 1000rpm, (\blacklozenge) 0,5M Ac. + 0,5M Bz. ω = 0rpm, (\blacksquare) 0,5M Ac. + 0,5M Bz. ω = 1000rpm, (\blacktriangledown) 0,3M Ac. + 0,7M Bz. ω = 600rpm.

Figura 13 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. Microeletrodo, concentração 0,3M Ac. + 0,7M Bz., (\blacksquare) ω = 0rpm, (\bullet) ω = 200rpm, (\blacktriangle) ω = 400rpm, (∇) ω = 600rpm.

Figura 14 - Efeito do oxigênio no potencial de circuito aberto *versus* tempo. Solução 0,5M Ac. + 0,5M Bz., $\omega = 0$ rpm, (**A**) eletrodo convencional em sistema deaerado, (**V**) eletrodo convencional em sistema aerado, (**O**) microeletrodo em sistema deaerado, (**I**) microeletrodo em sistema aerado.

Figura 15 - Influência da concentração de benzoato de sódio no voltamograma do ferro em misturas de acetato e benzoato, pH 6. ω = 0rpm e v=0,01Vs⁻¹. (_____) 0,9M Ac. + 0,1M Bz., (---) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (...) 0,5M Ac. + 0,5M Bz..

Figura 16 - Influência da velocidade de varredura no perfil da voltametria cíclica. $\omega = 0$ rpm, 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (____) v = 0,01 V.s⁻¹, (---) v = 0,08 V.s⁻¹.

Figura 17 - Gráfico da relação de j_{A2} *versus* v^{1/2}. ω = 0 rpm, (■) 0,8M Ac. + 0,2M Bz., (●) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (▲) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (▼) 0,3M Ac+ 0,7M Bz

Figura 18 - Gráfico da relação de j_{A2} *versus* $v^{1/2}$. $\omega = 0$ rpm, (\bullet) 0,8M Ac. + 0,2M Bz., (\blacktriangle) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (\blacktriangledown) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (\blacklozenge) 0,3M Ac. + 0,7M Bz..

Figura 19 - Influência da velocidade de rotação sobre o perfil da voltametria cíclica. Solução 0,5M Ac. + 0,5M Bz., eletrodo convencional, v=0,01V.s⁻¹, (___) ω = 0rpm, (---) ω = 1000rpm.

Figura 20 - Gráfico da densidade do pico A₂ *versus* velocidade de rotação do eletrodo $(\omega^{-1/2})$. $\nu = 0.01 \text{ V.s}^{-1}$, (\blacksquare) 0.9M Ac. + 0.1M Bz., (\blacklozenge) 0.8M Ac. + 0.2M Bz., (\bigstar) 0.7M Ac. + 0.3M Bz., (\blacktriangledown) 0.5M Ac. + 0.5M Bz., (\diamondsuit) 0.3M Ac. + 0.7M Bz..

Figura 21 - Voltametrias cíclicas em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio para eletrodo de tamanho convencional (---) e microeletrodo (___).

Figura 22 - Superfície coberta. $\omega = 0$ rpm, A = 0,196cm² (eletrodo de área convencional), (\bullet) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (\blacktriangle) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (\blacktriangledown) 0,3M Ac. + 0,7M Bz..

Figura 23 - Superfície coberta. $\omega = 0$ rpm, A = 0,00196 cm² (microeletrodo),(\blacksquare) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (\bullet) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (\blacktriangle) 0,3M Ac. + 0,7M Bz..

Figura 24 - Superfície coberta. $\omega = 1000$ rpm, A = 0,196 cm², (\blacksquare) 0,9M Ac. + 0,1M Bz., (\bullet) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (\blacktriangle) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (\blacktriangledown) 0,3M Ac. + 0,7M Bz..

Figura 25 - Superfície coberta. A = 0,196 cm², (\blacktriangle) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 0rpm, (\bigtriangledown) 0,7M Ac. +0,3M Bz. ω = 1000rpm.(\blacksquare) 0,3M Ac. + 0,7M Bz. ω = 0rpm, (\blacklozenge) 0,3M Ac. + 0,7M Bz. ω = 1000rpm,

Figura 26 - Influência da concentração de Bz. no potencial de rompimento (E_B), representado por (\blacksquare) e no potencial de repassivação (E_{RP}), representado por (\bigcirc). pH 6, 0,1M NaCl, $\omega = 1000$ rpm, $\nu = 0,01$ V.s⁻¹

Figura 27 - Influência da rotação do eletrodo (ω) nos voltamogramas do ferro em solução 0,5M Ac. + 0,5M Bz., pH 6, 0,1M NaCl e v = 0,01V.s⁻¹

Figura 28 - Influência da velocidade de varredura (v) no potencial de rompimento (E_B) do ferro, pH 6, 0,1M NaCl, $\omega = 1000$ rpm. (\blacksquare) v = 0,002V.s¹, (\blacklozenge) v = 0,01V.s⁻¹, (\blacktriangle) v = 0,05V.s⁻¹

Figura 29 - Voltametria cíclica em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio + 0,1M de NaCl, pH 6, $v = 0,01V.s^1$, $\omega = 1000rpm$. Eletrodo convencional (____) e microeletrodo (...).

Figura 30 - Comportamento oscilatório do eletrodo rotatório em pH6, em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio + 0,1M de NaCl, $v= 0,01V.s^{-1}$, $\omega= 1000$ rpm. Eletrodo convencional (____) e microeletrodo (...)

Figura 31 - Influência da rotação (ω) do eletrodo no potencial de rompimento (E_B). Dados obtidos de voltamogramas realizados em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio + 0,1M de NaCl, $\nu = 0,01$ V.s⁻¹. Sendo (\blacktriangle) o eletrodo de tamanho convencional e (\bigcirc) o microeletrodo.

Figura 32 - Influência da velocidade de varredura de potenciais (v) sobre o potencial de rompimento do filme (E_B). Dados obtidos de voltamogramas realizados em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio + 0,1M de NaCl, com velocidade de rotação do eletrodo igual a 1000rpm. Sendo (\bullet) o eletrodo de tamanho convencional e (\blacktriangle) o microeletrodo.

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado	Dimensão
δ	espessura da camada de difusão	m
ω	velocidade de rotação do eletrodo	s^{-1}
ν	velocidade de varredura de potencial	$V.s^{-1}$
θ	superfície coberta	-
γ	viscosidade cinemática	$\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$
ω _{ef}	velocidade de rotação efetiva	s^{-1}
С	concentração	mol
C _d	capacitância da dupla camada	F
D	coeficiente de difusão	$\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$
E	potencial	V
E _{corr}	potencial de circuito aberto	V
F	constante de Faraday	$C.mol^{-1}$
i	corrente	А
i _C	corrente capacitiva	А
i _F	corrente faradaica	А
i _{lim}	corrente limite	А
j	densidade de corrente	A.cm ²
m_0	coeficiente de transferência de massa	cm.s ⁻¹
r	raio	m
R	resistência da solução	Ω
t	tempo	S

Resumo

Estudou-se o comportamento eletroquímico do ferro em solução aquosa, de acetato e benzoato de sódio em diferentes concentrações, pH 6, mantida constante a força iônica.

Foram utilizados eletrodos rotatórios de Fe de tamanho convencional e microeletrodo, em condições estáticas e sob rotação. Medidas da variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão e ensaios voltamétricos foram realizados.

A forte interação do ânion benzoato com o ferro foi detectada nos ensaios com microeletrodos, onde o potencial de corrosão foi deslocado para valores correspondentes a região passiva do metal em curtos intervalos de tempo.

Constatou-se o papel preponderante da concentração de benzoato no processo dissolução e passivação do ferro.

A adição de 0,1M NaCl as soluções provoca o aparecimento de pites. O aumento da concentração de benzoato desloca o potencial de rompimento de filme e o potencial de repassivação para valores mais positivos.

Vantagens decorrentes do uso de microeletrodos em estudos de corrosão foram evidenciadas.

Abstract

The electrochemical behaviour of iron in pH 6 aqueous solutions of benzoate and acetate anions mixed in varying concentrations and constant ionic strength was investigated.

For that purpose open circuit measurements and voltammetric experimets were carried out at disc microelectrodes and of conventional size electrodes, either static and or rotating.

The strong interaction betweenn Fe and benzoate anions is more clearly observed at the microelectrode, the open circuit potential of which is shifted to the iron passive region at shorter times.

It was observed that benzoate concentration is the main factor determining the iron dissolution and passivation process.

The addition of 0.1M NaCl to the mixed electrolyte solutions containing increasing benzoate concentration shifts the breakdown and repassivation potential toward more positive values.

Advantages in the corrosion study emploing a small sized electrode were detected.

1 - Introdução

A inibição da corrosão do ferro apresenta grande interesse prático devido ao elevado impacto econômico resultante dos processos de degradação dos metais. A pesquisa nesta área visa a obtenção de informações referentes ao comportamento eletroquímico do ferro em diferentes meios, objetivando posterior aplicação na caracterização das propriedades inibidoras destes sistemas.

O uso de misturas de dois ou mais compostos no estudo da corrosão é importante na medida há um benefício das características protetoras de cada um dos componentes (efeito sinergético).

2 - Objetivo

O estudo da dissolução e passivação do ferro em soluções aquosas tem sido intensamente investigado, num amplo intervalo de composição, com diferentes técnicas experimentais.

Entre os métodos eletroquímicos mais utilizados, afora as técnicas estacionarias, destacam-se os ensaios potenciodinamicos e as medidas de impedância.

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar o comportamento eletroquímico do ferro em soluções aquosas contendo acetato e benzoato de sódio, pH 6 usando medidas de potencial de corrosão e voltametria cíclica com eletrodos de tamanho convencional e microeletrodo

Informações relativas a atuação do ânion benzoato no estabelecimento do estado passivo, e o efeito provocado pela adição de cloretos aos sistemas estudados foi avaliado.

Como objetivo secundário realizou-se um estudo comparativo da resposta eletroquímica obtida neste sistema quando se utilizam eletrodos de diferentes áreas. A utilização da técnica de microeletrodos objetivou avaliar o efeito do transporte de massa na eletrodissolução do Fe.

3 - Revisão bibliográfica

Este capítulo será dividido em duas partes distintas:

-Eletrodissolução do ferro, onde são apresentados alguns aspectos relativos ao comportamento eletroquímico do ferro em soluções aquosas neutras, o efeito da presença de inibidores e bem como ao estabelecimento do estado passivo.

-Fundamentos teóricos dos microeletrodos.

3.1 - Eletrodissolução do ferro

Na maior parte dos sistemas corrosivos aquosos o ferro passa para a solução através de um processo eletroquímico no qual atuam ânodos e cátodos. Nos sítios anódicos ocorre a reação de oxidação, e o metal se dissolve de acordo com, por exemplo, a reação:

$$Fe = Fe^{2+} + 2e^{-}$$
(1)

Nos sítios catódicos ocorre a reação de redução, sendo que as duas reações catódicas mais comuns são a redução de oxigênio dissolvido e a liberação de hidrogênio gasoso. Estas reações podem ser escritas como:

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$
 (2)

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$
 (3)

Considerando o sistema formado pelas reações (1) e (2), tem-se que a curva corrente-potencial resultante, indicada pela linha pontilhada da Figura 1, é composta pela adição das densidades de corrente parciais de cada uma das reações. O potencial correspondente ao zero de densidade de corrente é chamado usualmente de potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto. Portanto, o potencial eletroquímico do ferro em

circuito aberto não será um potencial de equilíbrio, mas sim um potencial misto, cujo valor está situado entre os potenciais de equilíbrio das reações anódica e catódica. Este valor dependerá de fatores tais como a maneira com que os potenciais variam com a corrente, as várias resistências no sistema e a difusão de reagentes e produtos de reação. Segundo **Vetter** [1] este potencial depende essencialmente da posição das curvas corrente-potencial, como é mostrado na Figura 2. Observa-se que o potencial misto, assim como as curvas corrente-potencial, dependem das propriedades superficiais do metal, enquanto que os potenciais de equilíbrio ($\varepsilon_{0.1}$ e $\varepsilon_{0.2}$) independem totalmente destas propriedades.



Figura 1 - Determinação do potencial misto ε_M (ou potencial de circuito aberto) do metal em função das reações anódicas e catódicas. [1]



Figura 2 - Dependência do potencial misto com relação as curvas corrente-potencial das reações parciais. [1]

Na maioria dos casos, o meio corrosivo consiste basicamente de água contendo substâncias dissolvidas que se ionizam em maior ou menor extensão, formando cátions e ânions. Essa solução aquosa pode conter também gases dissolvidos, tais como O_2 e CO_2 . As substâncias dissolvidas no meio podem afetar a velocidade de corrosão de várias maneiras. Quando presente em pequenas quantidades, o oxigênio pode aumentar a velocidade de corrosão; em concentrações suficientemente altas o oxigênio pode, no entanto, inibir a corrosão. Em vista de todas as possíveis interações do metal com o meio em que se encontra, a velocidade de corrosão de um metal não pode ser especificada, sem se mencionar as condições precisas do sistema que predominem durante a corrosão, tais como composição e pH do eletrólito, temperatura e pressão do meio, etc. [1]

A superfície de um metal exposta a um meio corrosivo pode, sob certas condições, apresentar ataque em sítios localizados. Se a área total destes sítios é muito menor em relação a área total, então podemos dizer que o metal está sofrendo uma corrosão localizada. A velocidade da dissolução nestas situações é, normalmente, muito maior do que a associada com a corrosão uniforme e uma conseqüente falha estrutural pode ocorrer em um curto intervalo de tempo. Portanto, este tema é de grande interesse prático.

Diversos tipos de corrosão localizada podem ser identificados; os quais são dependentes do tipo de metal que está sendo atacado, do meio em que o sistema se encontra e do tempo em que permanece em determinadas condições. Uma das formas mais destrutivas é a corrosão por pite, que é caracterizada pela presença de pequenos orifícios na superfície do metal. A geometria destes orifícios depende de muitos fatores, tais como composição do metal e orientação da superfície, por exemplo.

A natureza exata do(s) mecanismo(s) pelo(s) qual(is) ânions agressivos podem causar o rompimento localizado de um filme passivo e a subseqüente corrosão localizada por pites é extremamente controvertida. Muitas teorias têm sido propostas com o objetivo de explicar a interação dos íons cloreto com o filme passivo de metais ou ligas. Algumas são puramente especulativas, embora muitas tenham sido desenvolvidas com base em dados experimentais. [2]

3.1.1 Mecanismos de dissolução do ferro

Embora a reação anódica global de dissolução do ferro seja aquela dada pela equação (1), é pouco provável que essa reação ocorra em uma única etapa. Acredita-se então que a reação envolvendo a passagem de um átomo da rede cristalina para a solução envolva uma série de etapas.

As duas teorias fundamentais existentes na literatura sobre a dissolução do ferro são em ordem cronológica a de **Heusler** [3] que data de 1958 e a de **Bockris** et al [4] que surgiu poucos anos mais tarde. A maioria dos trabalhos experimentais publicados procura enquadrar o comportamento do ferro em diferentes eletrólitos num destes dois modelos. A distinção entre ambas teorias está baseada em evidências experimentais que incluem o valor da constante de Tafel e a ordem da reação em relação à concentração de H^+ ou OH^- .

Heusler [3] propôs o mecanismo de transferência de carga catalítico onde a espécie (FeOH)_{ads} atua cataliticamente na etapa determinante da velocidade de reação da dissolução do ferro. Por outro lado, **Bockris et al** [4] sugeriram que a dissolução do

ferro em solução ácida procede de acordo com um mecanismo de transporte de carga consecutivo não catalítico, sendo a formação da espécie intermediária adsorvida (FeOH)_{ads} a etapa inicial e a descarga deste intermediário, a etapa determinante da velocidade de reação. O esquema reacional de dissolução do ferro, segundo estas teorias pode ser descrito de acordo com as seguintes etapas:

$$Fe + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_{ad}$$
 (4)

 $Fe(H_2O)_{ad} \rightarrow Fe(OH^-)_{ad} + H^+$ (4b)

 $Fe(OH^{-})_{ad} \rightarrow (FeOH)_{ad} + e^{-}$ (4c)

$$Fe + H_2O \rightarrow (FeOH)_{ad} + H^+ + e^-$$
 (4d)

Mecanismo não catalítico:

$$(\text{FeOH})_{\text{ad}} \rightarrow \text{FeOH}^+ + e^-$$
 (5)

Mecanismo catalítico

 $Fe + (FeOH)_{ad} \rightarrow [Fe(FeOH)]$ (6)

 $[Fe(FeOH)] + OH^{-} \rightarrow FeOH^{+} + (FeOH)_{ad}$ (7)

 $FeOH^+ + H^+ \rightarrow Fe^{++}_{aq} + H_2O$ (8)

Lorenz et al [5] e Bech-Nielsen [6] mostraram que os dois mecanismos podem ocorrer, dependendo da estrutura do sólido. Diferentes atividades superficiais conduzem a diferentes caminhos reacionais. Foi observado que o ferro com baixa densidade de imperfeições cristalinas sofre dissolução através do mecanismo não catalítico de Bockris e o ferro com alta densidade de imperfeições dissolve-se pelo mecanismo de Heusler.

A baixos sobrepotenciais anódicos, a dissolução ativa do metal ocorre segundo o mecanismo de **Bockris** ou o de **Heusler**, seguida por uma faixa de transição caracterizada por um máximo I. Um acréscimo da corrente é observado na faixa prépassiva até um máximo II ser alcançado, após o qual o estado passivo é estabelecido (Figura 3).



Figura 3 - Curva esquemática da polarização anódica do ferro em solução ácida, mostrando a transição ativo-passiva do metal. [7]

O surgimento do estado passivo é detectado na curva de polarização anódica através de uma região com inclinação negativa. Isto significa que o aumento do potencial é acompanhado por um correspondente aumento da resistência do metal à dissolução (corrosão).

A marcante diminuição na velocidade de corrosão dos metais caracteriza o estabelecimento do estado passivo, e define-se potencial de Flade como sendo aquele potencial a partir do qual o metal torna-se passivo. Este valor depende de um modo geral, do metal, da composição do meio e das condições experimentais em que este foi determinado.

Duas são as teorias comumente usadas para abordar o estabelecimento do estado passivo. Uma delas engloba a teoria da formação de uma camada muito fina de óxido sobre o metal, que constitui uma fase separada, atuando como camada barreira. A outra hipótese relaciona a passividade do metal com a adsorção através da formação de uma camada quimissorvida de oxigênio ou íons passivantes na superfície do mesmo. No entanto, a aplicação destas teorias está diretamente relacionado com as condições , dependendo do potencial elétrico, do pH e da composição da solução em contato com sua superfície. A formação do filme passivo envolve um conjunto de processos interligados e bastante complexos [8].

Em virtude da pequena espessura e, conseqüentemente, das pequenas quantidades de material disponível, algumas dificuldades são normalmente encontradas na determinação da composição química e da estrutura dos filmes passivos.

Uma variedade de métodos químicos, óticos, eletroquímicos e eletro-óticos tem sido usada para determinar a composição dos filmes passivos. Esses métodos apresentam certas limitações, e nem sempre apresentam resultados muito semelhantes, mesmo quando aplicados a idênticas condições experimentais em relação ao metal e ao meio reacional. Essas possíveis disparidades podem ser atribuídas ao próprio método utilizado. Por exemplo, técnicas tais como espectroscopia Auger, envolvem a retirada do filme do meio em que ele se encontra; isto pode significar, no entanto, que o material sob investigação não é mais o mesmo.

3.1.2 - Dissolução do ferro em soluções aquosas contendo acetato e benzoato de sódio

Estudos referentes a dissolução do ferro em meio aquosos contendo acetato e benzoato de sódio foram inicialmente realizados por **Pryor** et al[9] que observaram um aumento da eficiência de inibição destes ânions em sistemas aerados. **Gilroy** et al [10] relacionaram o efeito inibidor destes ânions com a sua capacidade de formar depósitos aderentes e insolúveis na superfície do Fe. Uma série de trabalhos sobre a dissolução do ferro em meio de acetato, na faixa de pH ácido e neutro foi realizada por **Nord** et al[11] utilizando técnicas galvanostáticas e potenciodinâmicas. Estes autores observaram que a transição ativo-passivo depende da concentração de acetato, da velocidade de varredura de potencial e do tratamento prévio da superfície do eletrodo.

Estudos mais recentes [12,13] mostraram que o filme passivo formado sobre o ferro apresenta-se constituído por duas camadas com características distintas. A primeira, envolve uma carga equivalente a uma monocamada (0,6 mC.cm⁻²) que está relacionada com a presença do pico anódico formado em potenciais mais negativos. A segunda, formada a potenciais mais positivos tem uma carga elevada (10 mC.cm⁻²) correspondente a uma estrutura quimissorvida, hidratada onde ocorre a incorporação do ânion acetato.

Por outro lado, estudos referentes ao comportamento eletroquímico do ferro em soluções aquosas contendo benzoato de sódio foram realizados por **Slaiman** et al [14,15] que observaram uma estreita dependência entre o potencial de corrosão do ferro, o pH solução e a presença de oxigênio. Estes verificaram que existe uma concentração mínima de oxigênio, para cada pH, abaixo da qual não ocorre o processo de inibição do Fe. Em solução 0,1N de benzoato de sódio, pH 6,88 a presença de 8,0ppm de oxigênio favorece a passivação do metal.[15]

A dissolução ativa e passivação do ferro em tampões neutros e levemente ácidos de acetato e benzoato de sódio foi inicialmente investigada por **Takahashi** et al [12]. Devido a importância deste trabalho para o presente estudo, será feito a seguir um detalhamento sobre as principais considerações feitas pelo autor.

O comportamento eletroquímico do ferro neste sistema foi avaliado através das técnicas de voltametria de varredura linear e de redução galvanostática do filme formado na superfície do eletrodo. O efeito do pH e da concentração de cada um dos ânions (acetato e benzoato) na solução foi avaliado.

A preparação do eletrodo de trabalho envolveu um eletropolimento em uma solução de ácido acético/ ácido perclórico na proporção 20:1, seguida de redução galvanostática durante 300 segundos em 20μ A.cm⁻².

Foi observada uma forte dependência entre o pH solução e a concentração de acetato presente: resultados reprodutíveis podem ser obtidos somente com capacidade tamponante adequada, limitando o intervalo de pH e as concentrações de acetato que podem ser utilizadas. Uma capacidade tamponante adequada é necessária durante a varredura de potencial pois em potenciais mais catódicos há liberação de hidrogênio causando uma escassez de H⁺ sobre a superfície do metal provocando uma basicidade localizada. Segundo os autores o pico A[×] (Figura 4) é devido a uma polarização basicamente induzida. Este comportamento é detectado em pH 7 quando a concentração de acetato é menor que 0,5M e em pH 6 para valores inferiores a 0,075M. É importante ressaltar que estas duas soluções tem quase o mesmo índice de tamponamento.



Figura 4 - Voltametria linear anódica para o ferro, com velocidade de varredura de 5mV.s⁻¹ em pH7, solução com [Ac.] = 1M e 0,1M. [12]

Nota-se a evidente origem do pico A` em situações de falha no tamponamento. O pico A` desaparece para baixas velocidades de varredura, indicando que se há tempo suficiente, um estado de pseudo-equilíbrio é alcançado na superfície do eletrodo. Por esta razão os testes voltamétricos foram executados somente em velocidade de varredura de potencial igual a 5mV.s⁻¹, considerada como sendo uma boa aproximação do estado estacionário.

O efeito da variação da concentração de benzoato de sódio sobre o perfil voltamétrico pode ser visualizado na Figura 5. Nota-se que a corrente no pico A é aproximadamente constante com a variação da concentração de benzoato, enquanto que o pico B tem a sua intensidade diminuída com o aumento desta. Estes resultados levaram os autores a concluir que a concentração de benzoato é a variável determinante da velocidade de dissolução do ferro. O ânion benzoato interage mais fortemente com a superfície do metal, causando decréscimo na intensidade de corrente do ferro. Por outro lado, o ânion acetato atua aumentando a condutividade do meio e conferindo capacidade tamponante ao sistema.



Figura 5 - Efeito da concentração de benzoato de sódio na voltametria linear anódica do ferro, com velocidade de varredura de 5mV.s⁻¹, em pH 7. [12]

O modelo reacional proposto pelos autores (Figura 6), avalia o efeito da concentração de benzoato de sódio nos resultados experimentais , admitindo que há formação competitiva entre espécies contendo benzoato adsorvido, tais como (FeB)_{ad} e as correspondentes espécies contendo hidroxila. A passivação é assumida como sendo conferida por uma fase Fe(OH)₃-óxido, que pode ser formada somente através da oxidação do [Fe(OH)₂]. No esquema reacional proposto (Figura 6), as setas em negrito indicam a direção preferencial na qual o equilíbrio está deslocado, ou seja para altos valores da constante termodinâmica de equilíbrio (K). As linhas grossas indicam o caminho de reação preferencial, obtido a partir dos resultados experimentais. A fração coberta de cada uma das espécies , simbolizada por θ , está representada no diagrama.



Figura 6 - Esquema de mecanismo de reação proposto por Takahashi et al, [12].

$$Fe + H_2O \xrightarrow[k_{-1}]{k_1} Fe(H_2O)_{ad}$$
(9)

$$Fe + HX \xleftarrow{k_2}{k_2} Fe(HX)_{ad}$$
(10)

$$\operatorname{Fe}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{ad} + \operatorname{HX} \xleftarrow{k_{3}}{k_{-3}} \operatorname{Fe}(\operatorname{HX})_{ad} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$
(11)

$$\operatorname{Fe}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{\operatorname{ad}} \xrightarrow{k_{4}} (\operatorname{FeOH})_{\operatorname{ad}} + \operatorname{H}^{+} + e^{-}$$
(12)

$$\operatorname{Fe}(\operatorname{HX})_{\operatorname{ad}} \xrightarrow{k_{5}} (\operatorname{FeX})_{\operatorname{ad}} + \operatorname{H}^{+} + e^{-}$$
(13)

$$(\text{FeX})_{ad} + H_2O \xrightarrow[k_{-6}]{k_{-6}} (\text{FeOH})_{ad} + HX$$
 (14)

$$(\text{FeOH})_{ad} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[k_{-9}]{k_{-9}} (\text{Fe(OH})_2)_{ad} + \text{H}^+ + \text{e}^-$$
(15)

$$\left(\text{FeOH}\right)_{\text{ad}} + \text{HX} \xrightarrow[k_{-10}]{k_{-10}} \left(\text{Fe(OH)}(X)\right)_{\text{ad}} + \text{H}^{+} + e^{-}$$
(16)

$$\left(\text{FeX}\right)_{ad} + H_2O \xrightarrow[k_{-11}]{k_{-11}} \left(\text{Fe}(OH)(X)\right)_{ad} + H^+ + e^-$$
(17)

$$\left(\text{FeX}\right)_{ad} + \text{HX} \xrightarrow[k_{-12}]{k_{-12}} \left(\text{Fe}(X)_{2}\right)_{ad} + \text{H}^{+} + e^{-}$$
(18)

$$\left(\operatorname{Fe}(X)_{2}\right)_{ad} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \xleftarrow{k_{13}}_{k_{-13}} \left(\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(X)\right)_{ad} + \operatorname{HX}$$
(19)

$$\left(\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(X)\right)_{\mathrm{ad}} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \xleftarrow{k_{14}}_{k_{-14}} \left(\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{2}\right)_{\mathrm{ad}} + \mathrm{HX}$$

$$(20)$$

$$\left(\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{2}\right)_{\mathrm{ad}} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \xleftarrow{k_{15}}_{k_{-15}} \left(\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{3}\right)_{\mathrm{ox}} + \operatorname{H}^{+} + e^{-}$$
(21)

$$(FeOH)_{ad} \xrightarrow{k_7} FeOH^+ + e^- \qquad (22)$$

$$(FeX)_{ad} + H_2O \xrightarrow{k_8} FeOH^+ + HX + e^- \qquad (23)$$

$$(Fe(OH)_2)_{ad} + HX \xrightarrow{k_{16}} FeOH^+ + H_2O + X^- \qquad (24)$$

$$Fe_M (Fe(OH)_2)_{ad} + X^- \xrightarrow{k_{17}} (FeOH)_{ad} + FeOH^+ + X^- + e^- \qquad (25)$$

$$Fe_M (Fe(OH)_2)_{ad} \xrightarrow{k_{18}} (FeOH)_{ad} + FeOH^+ + e^- \qquad (26)$$

Na seqüência reacional acima, a notação X pode ser substituída toda por A (acetato) ou toda por B (benzoato), não modificando em nada o esquema.

3.1.3 Inibidores de corrosão

O termo inibidor de corrosão aplica-se a substâncias que, adicionadas em pequenas quantidades ao meio corrosivo, retardam, e em alguns casos interrompem quase que completamente, a corrosão de metais e ligas.

É muito importante salientar, que neste trabalho, as concentrações utilizadas de benzoato de sódio e acetato de sódio não estão na faixa das quantidades normalmente empregadas em misturas inibidoras de corrosão. Como dito anteriormente visou-se caracterizar o processo de dissolução e formação de filmes na superfície de um eletrodo de ferro em presença do ânions acetato e benzoato.

Existem muitos sistemas nos quais o uso de inibidores é a maneira mais econômica de controlar a corrosão. Há um número substancial de diferentes tipos de inibidores de corrosão, que são utilizados nas mais variadas aplicações, entre as quais se incluem: águas de refrigeração industrial, produção e refino de petróleo, limpeza ácida de superfícies metálicas, sistemas de geração de vapor, acondicionamento de produtos, sistemas de distribuição de água potável, etc.

Devido a grande diversidade da natureza química dos inibidores de corrosão e nas condições sob as quais eles são usados, é difícil encontrar uma classificação que tenha uma ampla aceitação. De um modo geral, os inibidores são classificados quanto ao comportamento e à composição. Quanto ao comportamento, pode-se citar os inibidores formadores de camada barreira, inibidores neutralizantes e os inibidores desativadores (*scavengers*). [16]

Nesta revisão serão comentados somente os inibidores formadores de camada barreira devido a importância na prevenção de processos corrosivos envolvendo o ferro e por permitirem uma maior compreensão dos aspectos abordados no presente estudo.

3.1.3.1 Inibidores formadores de barreira

Esta é a categoria mais ampla dos inibidores de corrosão, tendo os integrantes desta a habilidade de se depositar na superfície do metal e interferir com a reação de corrosão e portanto diminuir a velocidade do processo para valores aceitáveis. Nesta categoria se encontram os inibidores por adsorção, os inibidores catódicos e os anódicos.

a) Inibidores por adsorção

A reação de corrosão pode ser inibida por materiais que adsorvem fortemente na superfície do metal e que interferem com as reações catódica e/ou anódica que acontecem nos sítios da adsorção. Se o processo de adsorção é relativamente intenso e o recobrimento da superfície é 'total', então a velocidade da reação de corrosão pode ser diminuída em várias ordens de grandeza.

Substâncias tais como os álcoois acetilênicos atuam desta maneira sobre o aço em ácido clorídrico. Outros compostos orgânicos nitrogenados, como a quinolina, algumas aminas aromáticas e certos sais quaternários são muito efetivos em soluções fortemente ácidas.

A eficiência na inibição depende consideravelmente da estrutura e das propriedades químicas das camadas formadas. No caso de compostos heterocíclicos contendo nitrogênio em meios ácidos, a adsorção está relacionada com efeitos devido a existência de anéis aromáticos. A adsorção deste compostos é favorecida devido a presença de elétrons π fazendo com que a adsorção ocorra com os anéis aromáticos em posição paralela à superfície do metal. Assim sendo, a adsorção mostra-se dependente da estrutura eletrônica das moléculas e a eficiência na inibição cresce com o aumento no número de sistemas aromáticos. [17]

Das afirmações acima podemos traçar um paralelo com o ânion benzoato, já que este apresenta um anel aromático e o átomo de oxigênio, que juntos conferem uma elevada densidade eletrônica ao sistema, permitindo o seu uso como inibidor de corrosão.

b) Inibidores catódicos, anódicos ou mistos

Os inibidores podem ser também classificados como catódicos, anódicos e/ou mistos; dependendo de como afetam as reações eletroquímicas no sistema. Em geral, se o processo de inibição é acompanhado de um deslocamento do potencial de corrosão para uma região negativa, então o inibidor é dito catódico. Se o potencial é deslocado para a direção positiva, o inibidor é chamado anódico. E se não há deslocamento, ou ele é muito pequeno, ambas reações podem estar sendo inibidas e o inibidor é denominado misto.

Entre os inibidores anódicos usados para o Fe podem ser citados o molibdato, borato e acetato, entre outros. Como inibidores catódicos, estão o sulfato de Zn, de Mg e de Ni, cujos cátions formam com as hidroxilas, hidróxidos insolúveis que protegem o metal.

3.2 Microeletrodos

Considerando que as técnicas experimentais empregadas neste trabalho, quais sejam, medidas de potencial de circuito aberto e voltametria cíclica com eletrodo de disco rotatório (EDR) [18,19] são habitualmente usadas em trabalhos de corrosão, os fundamentos teóricos destas não serão abordadas. No entanto o emprego de microeletrodo, em estudos de corrosão, em condições estáticas ou sob rotação, é de uso mais restrito [20,21] merecendo aqui um maior detalhamento.

A literatura apresenta estudos teóricos e práticos para ultra e microeletrodos [22,23], já que estes possuem grande utilidade, principalmente no que diz respeito aos métodos eletroanalíticos.

A gama de utilização do microeletrodo é vasta e engloba processos tão diversos como; eletroanálise in vivo ou in natura, análises em soluções sem eletrólito suporte, eletrodeposições de núcleos isolados, voltametria em altas velocidades de varredura e em eletrólitos pouco condutores, entre outros. [22]

Grande interesse por ultramicroeletrodos deve-se principalmente a um comportamento eletroquímico particular, resultante de pelo menos uma de suas dimensões ser da ordem de micrômetros (entre 0,8. e 50,0 µm), esta característica resulta em propriedades vantajosas frente a eletrodos convencionais. Os microeletrodos por apresentam dimensões maiores que os ultramicroeletrodos, tem um campo de aplicação mais restrito. Contudo para estudos de corrosão, eletrodeposição, eletropolimerização os microeletrodos tem sido empregados na elucidação de mecanismos de reação [24, 25, 26].

3.2.1 - Transporte de massa

Os processos que empregam microeletrodos apresentam alta velocidade de transporte de massa, devido à forma esférica da camada de difusão criada ao seu redor, como pode ser visto na Figura 7, relativamente a eletrodos de tamanho convencional. O estudo de reações eletródicas rápidas sob condições de estado estacionário, é atingido em tempos mais curtos do que com eletrodos convencionais, constituindo-se numa vantagem da técnica.

Em um microeletrodo, se comparada ao transporte de massa por difusão, a velocidade de transporte de massa por convecção é negligenciável, o que torna possível realizar medidas em meios em movimento. [27,28]

Podemos evidenciar a importância do microeletrodo para o aumento da velocidade de transporte de massa, sabendo que para um raio de 5 μ m, o tempo necessário para alcançar um novo estado estacionário após uma perturbação é <10ms [29].



Figura 7 - Representação esquemática das linhas de fluxo no eletrodo de tamanho convencional e microeletrodo. [22]

3.2.2- Queda ôhmica

Microeletrodos apresentam baixa sensibilidade à queda ôhmica, possibilitando estudos eletroquímicos de sistemas redox em solventes com elevada resistência ou na ausência de eletrólito de suporte (devido à baixa intensidade de corrente fornecida pelos microeletrodos, o produto I.R (queda ôhmica) é desprezível para um amplo intervalo de valores de R.

3.2.3- Relação entre corrente faradaica e capacitiva

Em microeletrodos observa-se elevada relação corrente faradaica / corrente capacitiva, possibilitando o emprego de microeletrodos em velocidades de varredura maiores do que 10000V.s⁻¹, sem ocorrência de distorção nas respostas obtidas, tornando possível o estudo de reações eletródicas rápidas em condições de estado não-estacionário, ou seja, em altas velocidades de varredura.

Em regime transiente, a variação da velocidade de varredura de potencial altera a contribuição capacitiva, segundo a relação:

$$i = i_{C} + i_{F} = C_{d} \frac{dE}{dt} + i_{F} = vC_{d} + i_{F}$$
 (27)

,onde i_C é corrente capacitiva, i_F é corrente faradaica, C_d é capacitância da dupla camada, E é o potencial, t representa o tempo e v a velocidade de varredura de potencial.

O limite de velocidade de varredura em potencial que assegura um estado estacionário depende do tamanho do eletrodo: para um ultramicroeletrodo de 7 μ m de raio este limite é de 50mV.s⁻¹. Velocidades de varredura compreendidas entre 50mV.s⁻¹ e 200V.s⁻¹ podem ser usadas, visto que neste intervalo, o regime de difusão é intermediário entre estacionário e transiente, dependendo da dimensão do ultramicroeletrodo. [29]

3.2.4- Relação de densidade de corrente entre microeletrodo e eletrodo de tamanho convencional

Deve-se destacar ainda que a densidade de corrente em um microeletrodo é maior do que a obtida para um eletrodo clássico. A expressão da corrente limite, i_{lim} (corrente de eletrólise no estado estacionário em que o transporte de massa por difusão limita a velocidade da reação) em um ultramicroeletrodo a disco é [18]:

$$i_{lim} = 4nFDCr$$
 (28)

onde \mathbf{r} é o raio do microeletrodo, \mathbf{n} o número de elétrons envolvidos na reação redox, \mathbf{F} o Faraday e \mathbf{D} e \mathbf{C} respectivamente o coeficiente de difusão e a concentração da espécie eletroativa.

A razão das densidades de corrente entre um microeletrodo de disco e um eletrodo rotatório convencional (EDR) é dada por:

$$\frac{j_{ume}}{j_{EDR}} = \frac{\left(2,05D^{1/3}\gamma^{1/6}\right)}{\omega^{1/2}r}$$
(29)

,onde **j** representa a densidade de corrente, **D** o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em cm².s⁻¹, γ a viscosidade cinemática em cm².s⁻¹, $\boldsymbol{\omega}$ a velocidade de rotação do eletrodo rotatório em, s⁻¹ e **r** o raio do microeletrodo em cm. Vê-se que a razão da equação acima aumenta com a diminuição de **r**.

Em água, tem-se tipicamente $D \cong 10-5 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ e $\gamma = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$: considerando-se um microeletrodo de 1µm de raio e uma velocidade de 600rpm do eletrodo rotatório, ou seja 63s⁻¹, a densidade de corrente no microeletrodo será 25 vezes maior. Portanto a corrente de eletrólise por unidade de área e a relação corrente faradaica / corrente capacitiva são maiores em um microeletrodo relativamente aos eletrodos clássicos, favorecendo a análise de processos que envolvem baixas concentrações de espécies eletroativas.
Todas as considerações feitas acima podem ser vistas de forma esquematizada na Tabela 1.

Propriedades	Vantagens	Aplicações
Corrente na ordem de nA.	iR _s →0 V=[E _{trab.} -E _{ref.}]+IR _s	 Meios de baixa condutividade Eliminação do eletrólito suporte
Difusão esférica r<δ(μm)	- Estado estacionário estabelecido rapidamente	- Estudos de mecanismos complexos
J=DC/r (cm.s ⁻¹ .mol) $m_0=D/r (cm.s^{-1})$	- Alta velocidade de transporte de massa por difusão (convecção mínima)	 Elucidação de mecanismos Meios em movimento
Capacitância na ordem de pF	$\begin{array}{c} C {\propto} r {\rightarrow} \\ \\ i_f \! / i_c \; elevada \; {\rightarrow} \\ \\ regime \; transiente \; i_f \! / i_c {\propto} v^{-1/2} \end{array}$	- Reações muito rápidas (10 ⁻² m.s ⁻¹) ν>10 ⁵ V.s ⁻¹

Tabela 1 - Esquematização das propriedades dos ultramicroeletrodos

3.2.5 - Microeletrodo rotatório

A equação de difusão-convecção para um EDR proposta por Levich mostra que a corrente limite (**i**_{lim}) varia com a freqüência de rotação segundo a relação:

$$i_{\rm lim} = 0,62 n FAD_0^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6} C_0^*$$
 (30)

Esta equação mostra que para reações totalmente controladas por transporte de massa a corrente limite é diretamente proporcional a concentração das espécies na superfície do eletrodo e a $\omega^{1/2}$.

Considerando que a corrente limite de difusão, no estado estacionário é dada por:

$$\mathbf{i}_{\lim} = \mathbf{n} \mathbf{F} \mathbf{A} \mathbf{m}_0 \mathbf{C}_0^* \tag{31}$$

Pode-se obter o coeficiente de transporte de massa m₀ para um EDR, fazendo-se:

$$m_0 = \frac{D_0}{\delta_0} = 0.62 D_0^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6}$$
(32)

onde a espessura da camada hidrodinâmica δ_0 é dada por :

$$\delta_0 = 1,61 D_0^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6}$$
(33)

A elevada taxa de transporte de massa no microeletrodo quando comparado a um EDR convencional, resulta em uma maior densidade de corrente também sob rotação, o que é atribuído a uma velocidade de rotação efetiva $\boldsymbol{\omega}_{ef}$ mais elevada do que no eletrodo convencional. Os microeletrodos rotatórios dão correntes diretamente proporcionais a $\omega^{1/2}$ e obedecem a uma equação de Levich modificada, [25, 26, 30]

$$i_{lim} = 0,62 n FAD_0^{2/3} \omega_{ef}^{1/2} v^{-1/6} C_0^*$$
 (34)

onde ω_{ef} corresponde a ω para um EDR convencional.

Assim sendo, as principais vantagens de um microeletrodo em relação a um eletrodo convencional são, portanto, a redução da queda ôhmica, o rápido estabelecimento do estado estacionário e a densidade de corrente elevada. Já a principal desvantagem é a diminuição da reprodutibilidade em virtude do aumento do erro de medida com a diminuição da corrente.[31]

3.2.6 - Desvantagens do uso de microeletrodos

A modelagem matemática é difícil para o caso de microeletrodos sendo necessário o uso de coordenadas esféricas para a resolução de equações complicadas; principalmente para eletrodos de disco, pois este não é uniformemente acessível devido ao fluxo de espécies reagentes ser desigual na seção da superfície, porque a eletrólise que ocorre na circunferência externa do disco diminui o fluxo do material para o seu centro. [32]

O lixamento da superfície de um eletrodo de disco de dimensões micrométricas revela dificuldades de se avaliar as condições da superfície após o procedimento.

Devido à pequena área do eletrodo, qualquer imperfeição resultante da manufatura e/ou trabalhos posteriores sobre o metal podem resultar em discrepâncias entre os valores teórico e experimental. Também por a área ser pequena, qualquer resíduo do tratamento prévio, como pó da lixa e/ou gordura podem afetar substancialmente os resultados.

4 - Material e métodos

4.1 - Corpos de prova

Eletrodos de trabalho, de diâmetros 0,5cm (área de 0,196cm²) e 0,05cm (área de 0,00196cm²) foram manufaturados com ferro de alta pureza (99,99% Aldrich) e embutidos em Teflon[®] (PTFE, politetrafuoretileno). Nenhuma espécie de tratamento térmico foi realizado com o metal durante a manufatura do eletrodo.

Antes de cada experimento, o eletrodo era lixado com lixas variando do grau 600 até 2000, depois cuidadosamente lavado com água bidestilada e álcool, e depois seco com o auxílio de um jato de ar morno.

4.2 - Soluções

As soluções de xM Ac. + yM Bz. (x + y = 1M), pH 6 foram preparadas com reagentes p.a. em água bidestilada.

Tabela 2 - Concentrações mais comumente usadas neste trabalho.

Benzoato de sódio (concentração em M) Acetato de sódio (concentração em M)

0,1	0,9
0,2	0,8
0,3	0,7
0,5	0,5
0,7	0,3

Nos casos em que há indicação de uso de cloretos no sistema, utilizou-se o cloreto de sódio em uma concentração de 0,1M.

4.3 - Equipamentos

4.3.1 - Célula eletroquímica



Figura 8 - Desenho esquemático da célula eletroquímica empregada.

A célula eletroquímica empregada neste trabalho apresenta o formato cilíndrico, com um volume de aproximadamente 250cm³ e quatro entradas, uma para cada um dos eletrodos (de trabalho, de referência e auxiliar) e uma para o "plug" de borbulhamento do nitrogênio (Figura 8).

4.3.2 - Eletrodo de referência

Como eletrodo de referência utilizou-se o de Calomelano em KCl saturado, cujo potencial em relação ao eletrodo normal de hidrogênio é +0,25V. Este eletrodo foi conectado à célula eletroquímica através de um capilar de Luggin, cuja extremidade inferior foi mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho.

Os valores de potencial no texto são referidos em relação ao eletrodo de calomelano saturado(ECS).

4.3.3 - Eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo)

Como eletrodo auxiliar empregou-se uma tela de platina, com aproximadamente 50cm² de área, disposta ao redor dos demais eletrodos, no interior da célula eletroquímica.

4.3.4 - Aparelhos utilizados

Para as medidas voltamétricas foram utilizados os seguintes aparelhos: bipotenciostato modelo 366 da marca Princeton Applied Research (PAR) acoplado a um registrador XY modelo 0150 marca PAR, potenciostato DEA 332 Digital Electrochemical Analyser interfaceado com um computador (processador "486") e rotor modelo 636 (marca PAR).

4.4 - Métodos empregados

Nos experimentos nos quais era necessário o desaeramento, este era feito mediante borbulhamento de N_2 por 15 minutos, permanecendo em leito durante o experimento.

Antes dos testes voltamétricos foi realizado um processo de eletroredução do Fe por 15 minutos em -1,2V. Durante este processo há uma conseqüente evolução de hidrogênio na superfície do eletrodo. Para evitar o bloqueio da superfície pela presença das bolhas do gás, o eletrodo era sempre submetido a uma rotação de 2000rpm.

Todas as medidas de voltametria cíclica foram realizadas entre -1,2V e 0,3V.

As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas com eletrodo estático e rotatório, sem redução prévia.

A quantidade de oxigênio ainda presente nas soluções, mesmo após a purga com nitrogênio, não foi controlada.

5 - Resultados e discussão

5.1 - Medidas de potencial de circuito aberto

Antes de iniciar cada experimento, no momento da imersão, o potencial de circuito aberto foi registrado durante alguns instantes (no máximo 30 segundos), afim de avaliar as condições do sistema, principalmente no que diz respeito ao lixamento do eletrodo e desaeramento da solução. A decisão quanto a adequação do potencial foi feita em relação a reprodutibilidade das medidas semelhantes realizadas anteriormente. Defeitos superficiais decorrentes do lixamento do eletrodo podem causar diferenças no valor do potencial de corrosão; e no caso dos valores de potencial medidos no início do experimento resultarem em valores muito diferentes dos normalmente encontrados, o procedimento de lixamento e limpeza do eletrodo eram repetidos.

Medidas da variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão (60 minutos) foram realizadas com os eletrodos de ferro de tamanho convencional e microeletrodo.

Os experimentos foram conduzidos sob condições estáticas e sob rotação ($0 < \omega$ < 1000rpm) em eletrólitos de diferentes composições, com e sem desaeramento.

5.1.1 - Eletrodo convencional

A Figura 9 apresenta a variação do E_{corr} (potencial de corrosão) com o tempo em função da composição da solução para o eletrodo convencional parado e em sistemas desaerados. Nesta, é possível perceber que o aumento da concentração de benzoato, desloca o potencial de corrosão para valores mais positivos, indicando a forte influência do benzoato de sódio sobre o sistema. Também é possível observar que a variação do E_{corr} é mais acentuada nos primeiros 10 minutos de imersão, indicando que a interação do benzoato com a superfície do metal acontece de maneira relativamente rápida, com a formação de uma camada de produtos insolúveis sobre a superfície do eletrodo, provavelmente um complexo ferro-benzoato, como descrito na literatura [14], o qual bloqueia a superfície do metal diminuindo o número de sítios ativos de dissolução. O lento deslocamento do potencial após os primeiros dez minutos de medida indica um provável processo de espessamento da camada formada, o que aumenta a resistência da mesma.



Figura 9 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. $\omega = 0$ rpm; (\blacksquare) 0,9M Ac. + 0,1M Bz., (\bullet) 0,8M Ac. + 0,2M Bz., (\blacktriangle) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (\blacktriangledown) 0,5M Ac. + 0,5M Bz.

O efeito da rotação do eletrodo foi avaliado nos diferentes sistemas, observandose um deslocamento do potencial de E_{corr} para valores mais positivos com o aumento da rotação, como pode ser observado na Figura 10 para uma solução equimolar de benzoato e acetato de sódio.

A provável razão para o deslocamento do potencial de circuito aberto, sob rotação do eletrodo pode estar relacionamento a um favorecimento do fluxo de moléculas de benzoato até a superfície do eletrodo. A possibilidade de entrada de traços de oxigênio até a superfície do eletrodo mediante a rotação, por razões experimentais também pode ser considerada. Esta influência do oxigênio no sistema será discutida mais adiante no texto.

O efeito conjunto da rotação do eletrodo e concentração de benzoato pode ser avaliado na Figura 11. Desta podemos evidenciar que o deslocamento de potenciais para uma mesma variação da velocidade de rotação é maior para concentrações mais elevadas de benzoato.



Figura 10 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. Solução 0,5M Ac. + 0,5M Bz.; (\blacksquare) $\omega = 0$ rpm, (\bullet) $\omega = 500$ rpm, (\blacktriangle) $\omega = 1000$ rpm.



Figura 11 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. Eletrodo convencional, (\blacksquare) 0,9M Ac. + 0,1M Bz. ω = 0rpm, (\bullet) 0,9M Ac. + 0,1M Bz. ω = 1000rpm, (-) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 0rpm, (|) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 1000rpm, (\blacktriangle) 0,5M Ac. + 0,5M Bz. ω = 0rpm, (\blacklozenge) 0,5M Ac. + 0,5M Bz. ω = 1000rpm.

Em todos os casos podemos observar que o E_{corr} permanece na região ativa de potenciais, indicando que ocorrem processos de dissolução do ferro nestes sistemas [33].

5.1.2 - Microeletrodo

A variação do E_{corr} com o tempo de imersão, em função da composição da solução, no microeletrodo de ferro sob condições estáticas é mostrado na Figura 12.



Figura 12 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. Microeletrodo, (\blacklozenge) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 0rpm, (*) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 600rpm, (\blacktriangle) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 1000rpm, (\blacklozenge) 0,5M Ac. + 0,5M Bz. ω = 0rpm, (\blacksquare) 0,5M Ac. + 0,5M Bz. ω = 1000rpm, (\blacktriangledown) 0,3M Ac. + 0,7M Bz. ω = 600rpm.

Analisando a Figura 12 podemos ainda ver que para concentração 0,3M há uma dramática mudança de potencial depois de 50 minutos ($\omega = 1000$ rpm), enquanto que para a mesma condição de agitação, a mudança brusca com concentrações de 0,5M de benzoato ocorre com 20 minutos de experimento. Observa-se neste caso, mais claramente a influência do benzoato.

Estes resultados mostram que se consideradas as variações de potencial, não há uma diferença marcante entre o comportamento dos dois eletrodos de tamanhos diferentes para baixas velocidades de rotação e baixas concentrações de benzoato. Portanto, nestas condições experimentais, o passo determinante da velocidade parece ser a difusão dos reatantes do seio da solução para a interface produto de corrosão/eletrólito.

Altas concentrações de benzoato e altas velocidades de rotação acarretam deslocamento acentuado do potencial de corrosão no sentido anódico. A Figura 13 apresenta de forma mais detalhada o efeito da rotação do microeletrodo no valor do E_{corr} , em uma solução 0,3M Ac + 0,7M Bz.



Figura 13 - Potencial de circuito aberto *versus* tempo. Microeletrodo, concentração 0,3M Ac. + 0,7M Bz., (\blacksquare) $\omega = 0$ rpm, (\blacklozenge) $\omega = 200$ rpm, (\blacktriangle) $\omega = 400$ rpm, (\blacktriangledown) $\omega = 600$ rpm.

Esta evidente diferença de comportamento entre o eletrodo de tamanho convencional e o microeletrodo quando a velocidade de rotação e/ou concentração de benzoato aumentam, parece indicar um processo topoquímico ocorrendo na superfície do eletrodo, em um intervalo de tempo mais curto nos microeletrodos [34]. O perfil da

curva E_{corr} versus tempo nos microeletrodos nas soluções de Bz. $\geq 0,5M$ sob rotação evidencia a existência de dois patamares de potencial, situados em -0,5 e 0 V. De acordo com dados termodinâmicos [33], a presença destes dois patamares podem ser associados a ocorrência de oxi-hidróxidos, ricos em Fe⁺² em -0,5V e em Fe⁺³ no potencial de 0V. Esta observação se assemelha aos resultados obtidos mediante redução galvanostática a $20\mu A.cm^{-2}$ do filme de ferro crescido em meio de acetato, pH 7 apresentada na literatura [12,35]. Tal conclusão pode ser obtida somente nos microeletrodos pelo fato destes alcançarem um pseudo estado estacionário em intervalos de tempo muito curtos, o qual é inacessível para o eletrodo convencional nas condições experimentais usadas (60 minutos).

0 efeito acentuado da velocidade de rotação nos microeletrodos motivou o surgimento de estudos teóricos e práticos neste assunto. Conforme mostrado na revisão, a introdução do termo $\omega_{ef.}$. Na equação de Levich (30-34) visa relacionar a alta taxa de transporte de massa nos microeletrodos com a sua elevada densidade de corrente. No caso específico do sistema em estudo este efeito se reflete na rápida formação do filme, que atua como camada barreira provocando o deslocamento do E_{corr} para a região passiva do ferro.

Assim sendo, a redução do tamanho do eletrodo aumenta a velocidade de transporte de massa do seio da solução para a interface. Nesta linha de raciocínio é bom lembrar que sob condições de elevado transporte de massa conseguido em microeletrodos, traços de oxigênio dissolvido no eletrólito podem promover uma significativa variação de potencial. Estes resultados estão de acordo com o reportado na literatura, onde valores de potencial de corrosão mais nobres são obtidos em soluções contendo benzoato em meios arejados[9, 14].

Com o intuito de obter um melhor entendimento sobre o efeito do oxigênio, testes foram realizados com ambos os eletrodos em meios aerados e desaerados. Os resultados para solução equimolar com os eletrodos parados está representado na Figura 14. Nesta podemos ver que mesmo em presença de oxigênio o eletrodo de tamanho convencional continua com o potencial de circuito aberto na zona ativa durante todo o experimento; já no microeletrodo tanto em meio aerado quanto em meio desaerado há uma variação brusca na curva de potencial, sendo que este fenômeno é antecipado em meio arejado. Assim podemos confirmar a alta sensibilidade do sistema ao oxigênio, que é facilitada nos microeletrodos devido ao acentuado transporte de massa observado.



Figura 14 - Efeito do oxigênio no potencial de circuito aberto *versus* tempo. Solução
0,5M Ac. + 0,5M Bz., ω = 0rpm, (▲) eletrodo convencional em sistema deaerado, (▼)
eletrodo convencional em sistema aerado, (●) microeletrodo em sistema deaerado, (■)
microeletrodo em sistema aerado.

Power et al[36] propuseram o uso de E_{corr} na elucidação de mecanismos de reação de dissolução dos metais, baseado na dependência do E_{corr} em relação a rotação e a concentração de oxidante. Em reações de oxidação o ânion reage com a superfície metálica resultando em uma camada de produtos insolúveis que atua no sentido de bloquear a superfície do metal. Neste caso, o mecanismo global pode ser limitado seja pela velocidade de difusão dos reatantes em solução, pela difusão destes na camada formada ou pela simultaneidade dos processos de formação e dissolução desta camada. Os resultados apresentados neste estudo parecem indicar que a última alternativa é a que está ocorrendo nas condições experimentais deste trabalho, pois E_{corr} depende simultaneamente do tempo , da rotação do eletrodo e da concentração de benzoato de sódio em solução.

5.2 - Voltametria Cíclica

5.2.1 - Eletrodo convencional



Figura 15 - Influência da concentração de benzoato de sódio no voltamograma do ferro em misturas de acetato e benzoato, pH 6. ω = 0rpm e v=0,01Vs⁻¹. (_____) 0,9M Ac. + 0,1M Bz., (---) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (...) 0,5M Ac. + 0,5M Bz..

A Figura 15 mostra o efeito da concentração de benzoato no voltamograma do Fe, obtido entre $E_{rc} = -1,2$ V a $E_{ra} = 0,3$ V, sob condições estáticas a 0,01Vs⁻¹, pode-se observar que a baixas concentrações de benzoato existem dois picos anódicos, um em -0,67V (A₁) e outro em -0,38V (A₂). Estes picos apresentam a corrente bastante diminuída com o aumento da concentração de benzoato, tanto que o pico A₁ torna-se indefinido para [Bz.] $\geq 0,5$ M. Os potenciais dos picos anódicos são levemente deslocados para valores mais negativos, com o aumento da concentração de benzoato. Quando [Bz.] $\leq 0,2$ M a varredura na direção negativa de potencial mostra um processo de reativação anódico, em -0,45V, que está relacionado com o pico A₂.

Observa-se que dependendo da composição da solução, ocorre na varredura catódica uma redução parcial da camada anódica. Estes aspectos concordam com Takahashi et al [12] de que a concentração de benzoato determina o formato do voltamograma durante a varredura anódica. Os presentes dados mostram que esta afirmação pode ser estendida também para a varredura catódica, visto que ocorre variação do voltamograma cíclico com a concentração de benzoato.

Informações cinéticas sobre a transição ativa-passiva foram obtidos através de testes voltamétricos em diferentes velocidades de varredura de potencial (0,01 até 0,1 V.s⁻¹) para todas as soluções empregadas neste trabalho. A velocidade de 0,01V.s⁻¹ foi utilizada com o objetivo de se aproximar de condições de pseudo-estado estacionário. Velocidades de varredura de potencial mais lentas, no caso, podem gerar complicações adicionais devido a possível existência de processos de readsorção de produtos de reação [37]; e velocidades mais rápidas apresentam problemas relacionados com o carregamento da dupla camada elétrica, que não podem ser negligenciados em estudos de passivação do ferro [38].

O efeito da velocidade de varredura de potencial em solução 0,7M Ac. + 0,3M Bz. obtidas em ω = 0rpm é mostrado na Figura 16. Na região passiva, a corrente aumenta com o aumento da velocidade de varredura, o que pode estar relacionado com a estabilidade do filme formado. Este resultado está de acordo com estudos anteriores para o Fe em solução de 0,1M de benzoato de sódio [39]: a altas velocidades de varredura o filme formado não é tão protetor e altos valores de corrente no estado passivo são obtidos.

Este comportamento indica que o tempo de anodização influencia tanto na eletrodissolução do metal, quanto nas características da camada anódica formada, como já observado para o ferro [39, 40], e níquel [41] em meio aquoso.



Figura 16 - Influência da velocidade de varredura no perfil da voltametria cíclica. $\omega = 0$ rpm, 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (____) v = 0,01 V.s⁻¹, (---) v = 0,08 V.s⁻¹.

A relação obtida para densidade de corrente do pico A₂ *versus* raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, em ω = 0rpm, é mostrada na Figura 17 para as diferentes soluções. A altura do pico A₂ aumenta linearmente com v^{1/2} e as inclinações das retas apresentam valores aproximadamente constantes para todas as soluções. Além disso, o valor da intercessão com o eixo da ordenada diminui com o aumento da concentração de benzoato de sódio. Resultados praticamente idênticos foram observados para eletrodos submetidos a rotação (ω = 1000rpm) (Figura 18). Trabalhos anteriores da

eletrodissolução do ferro em meios alcalinos [42,43] mostraram também uma dependência linear da corrente anódica com o $v^{1/2}$, independente da rotação do eletrodo. A partir destes resultados, os autores propuseram que a cinética do processo deveria ser controlada por difusão através da camada passiva. Os dados obtidos neste estudo concordam com os acima citados [42,43] de que a cinética da camada anodicamente formada sobre o Fe é controlada por difusão.



Figura 17 - Gráfico da relação de j_{A2} versus $v^{1/2}$. $\omega = 0$ rpm, (■) 0,8M Ac. + 0,2M Bz., (●) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (▲) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (▼) 0,3M Ac+ 0,7M Bz



Figura 18 - Gráfico da relação de j_{A2} versus $v^{1/2}$. $\omega = 0$ rpm, (\bullet) 0,8M Ac. + 0,2M Bz., (\blacktriangle) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (\blacktriangledown) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (\blacklozenge) 0,3M Ac. + 0,7M Bz..

A baixa influência da rotação sobre o formato da curva voltamétrica pode ser facilmente evidenciado através da Figura 19, na qual é possível perceber que mesmo aumentando a rotação do eletrodo, o perfil da curva pouco se altera.

Neste ponto é possível indagar porque a rotação afeta amplamente o potencial de circuito aberto e na voltametria cíclica não há uma influência tão grande nas condições acima apresentadas. A justificativa para estas evidências possivelmente está no fato de que o tempo necessário para haver alguma influência no sistema com respeito a rotação, é maior nas medidas de $E_{corr}(60 \text{ minutos})$ do que o tempo de duração de uma voltametria cíclica (5 minutos na velocidade de varredura mais lenta). Além disso as duas técnicas fornecem informações diferentes do sistema, enquanto na primeira deles o filme formado sobre o eletrodo de ferro ocorre a potencial de circuito aberto, no segundo caso o filme e anodicamente formado e terá uma composição dependente não

somente do potencial aplicado como também do programa de variação de potencial imposto.



Figura 19 - Influência da velocidade de rotação sobre o perfil da voltametria cíclica. Solução 0,5M Ac. + 0,5M Bz., eletrodo convencional, v=0,01V.s⁻¹, (___) ω = 0rpm, (---) ω = 1000rpm.

O efeito da rotação do eletrodo sobre o pico A_2 foi analisado em diferentes concentrações de benzoato. A construção de um gráfico de $\omega^{-1/2}$ versus densidade de corrente no pico A_2 (Figura 20), resulta em retas paralelas ao eixo das abcissas, com coeficientes lineares positivos. Disto é possível perceber que para valores de $\omega \rightarrow \infty$, um aumento da concentração de benzoato no meio resulta em uma diminuição nos valores de corrente. Estes dados mostram que na presença de ânions benzoato a eletrodissolução do ferro é governada por controle cinético[19]. Este comportamento é bastante diferente do observado para ferro em solução 1M acetato de sódio, em ausência de benzoato de sódio e em condições experimentais similares, no qual a eletrodissolução ocorre sob controle misto (transporte de massa e cinético). [13]



Figura 20 - Gráfico da densidade do pico A₂ *versus* velocidade de rotação do eletrodo ($\omega^{-1/2}$). $\nu = 0.01$ V.s⁻¹, (\blacksquare) 0.9M Ac. + 0.1M Bz., (\blacklozenge) 0.8M Ac. + 0.2M Bz., (\blacktriangle) 0.7M Ac. + 0.3M Bz., (\blacktriangledown) 0.5M Ac. + 0.5M Bz., (\blacklozenge) 0.3M Ac. + 0.7M Bz..

Comparando voltamogramas realizados em condições experimentais idênticas, para o microeletrodo e eletrodo convencional, percebemos pela Figura 21 que no caso do microeletrodo há uma resposta favorecida em termos de densidade de corrente pois a velocidade de difusão neste caso é maior. Percebe-se também que não há proporcionalidade nos valores de densidade de corrente em relação a proporcionalidade de área do eletrodo, pois no caso do microeletrodo processos de natureza diferenciada ocorrem na superfície do metal (dissolução, formação de filme e adsorção).



Figura 21 - Voltametrias cíclicas em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio para eletrodo de tamanho convencional (---) e microeletrodo (___).

5.3 - Superfície coberta

O grau de recobrimento (θ) da superfície do eletrodo convencional e microeletrodo, foi calculado seguido a equação:

$$\theta = \frac{j_{Ac} - j_{Bz/Ac}}{j_{Ac}}$$
(35)

,onde \mathbf{j}_{Ac} é a densidade de corrente em uma solução 1M de acetato de sódio e $\mathbf{j}_{Bz/Ac}$ é a densidade de corrente nas misturas realizadas de acordo com as condições experimentais empregadas neste trabalho (xM Ac. + yM Bz. = 1M). A varredura anódica foi realizada entre -1,2V à 0,3V, a ω = 0 e ω = 1000rpm, sendo a velocidade de varredura de 0,01V.s⁻¹.

A Figura 22 mostra valores de θ em função da concentração de benzoato para um eletrodo de tamanho convencional calculado entre -0,7 á 0,3V. Altos valores de θ , que decrescem para potenciais mais positivos devido a processos dissolutivos do ferro, foram encontrados na região referente ao pico A₁ do voltamograma (ver Figura 15). Na região de potenciais correspondente ao pico A₂, o grau de recobrimento se aproxima da unidade ($\theta \cong 1$) para as soluções mais concentradas em benzoato de sódio.

Estes resultados indicam que o benzoato de sódio participa já nos primeiros instantes de formação do filme, estando isto de acordo com a literatura[14,15, 45]. Após a região do pico A₁, a superfície coberta cai gradualmente para [Bz.] > 0,5M e cai mais rapidamente para [Bz.] < 0,3M, aumentando até a região do pico A₂ em potenciais mais positivos, portanto isto confirma que altas concentrações de benzoato favorece o bloqueio da superfície.



Figura 22 - Superfície coberta. $\omega = 0$ rpm, A = 0,196cm² (eletrodo de área convencional), (•) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (•) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (•) 0,3M Ac. + 0,7M Bz..

Quando medidas iguais as que resultaram na Figura 22 são realizadas com o microeletrodo, os resultados presentes na Figura 23 são obtidos. Analisando esta, podemos observar que todas as curvas apresentam praticamente o mesmo comportamento, o que pode estar relacionado com o fato de que em microeletrodos, os estados estacionários são alcançados mais rapidamente.

O tempo necessário para alcançar um estado estacionário voltamétrico em eletrodos em forma de disco depende da condição $(\pi Dt)^{1/2}$ >r [34]. Portanto, a relação de tempo entre o eletrodo convencional e o microeletrodo que é necessária para alcançar estados estacionários depende do quadrado do raio do disco, que visto pela relação abaixo é 100 vezes maior para o eletrodo de tamanho convencional:

$$\frac{t_{ee,c}}{t_{ee,m}} = \frac{r_c^2}{r_m^2} = 100$$
 (36)

onde os subscritos **ee, c** e **m** referem-se a estado estacionário, eletrodo convencional e microeletrodo, respectivamente.

Através da análise da Figura 23 na região de -0,64V, percebe-se que para a concentração de 0,7M de benzoato de sódio a superfície coberta apresenta um valor menor quando comparamos a mesma região na Figura 22. Isto pode ser explicado pelo fato de que a velocidade do processo de formação de filme e de dissolução são favorecidos para o caso do microeletrodo [46].



Figura 23 - Superfície coberta. $\omega = 0$ rpm, A = 0,00196 cm² (microeletrodo),(\blacksquare) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (\bullet) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (\blacktriangle) 0,3M Ac. + 0,7M Bz..



Figura 24 - Superfície coberta. $\omega = 1000$ rpm, A = 0,196 cm²,(■) 0,9M Ac. + 0,1M Bz., (●) 0,7M Ac. + 0,3M Bz., (▲) 0,5M Ac. + 0,5M Bz., (▼) 0,3M Ac. + 0,7M Bz..

A Figura 24 apresenta gráficos de θ *versus* E para eletrodos submetidos a rotação de 1000rpm, nesta novamente podemos perceber que o aumento da concentração de benzoato de sódio no sistema propicia uma maior fração coberta.

Se reunirmos experimentos realizados em ω = 0rpm e 1000rpm em um único gráfico obtemos a Figura 25, pela qual percebemos que um aumento da velocidade de rotação do eletrodo causa um aumento da superfície coberta que somente é significativo para baixas concentrações de benzoato. Este efeito pode ser explicado tendo em vista que a cinética de dissolução do ferro em 1M Ac. é dependente da rotação do eletrodo. Assim, aumentando a concentração de acetato de sódio no sistema o mecanismo muda de um controle puramente cinético para um controle misto.



Figura 25 - Superfície coberta. A = 0,196 cm², (\blacktriangle) 0,7M Ac. + 0,3M Bz. ω = 0rpm, (\bigtriangledown) 0,7M Ac. +0,3M Bz. ω = 1000rpm.(\blacksquare) 0,3M Ac. + 0,7M Bz. ω = 0rpm, (\blacklozenge) 0,3M Ac. + 0,7M Bz. ω = 0rpm, (\blacklozenge) 0,3M Ac. + 0,7M Bz. ω = 1000rpm,

5.4 - Adição de cloretos

5.4.1- Eletrodo convencional

A adição de 0,1M NaCl nos sistemas estudados, mostra que ocorre corrosão localizada em todo o intervalo de composição das soluções empregadas. Contudo, o aumento da concentração de benzoato de sódio desloca o potencial de rompimento do filme e o potencial de repassivação para valores mais positivos, evidenciando as características protetoras deste ânion (figura 26).



Figura 26 - Influência da concentração de Bz. no potencial de rompimento (E_B), representado por (\blacksquare) e no potencial de repassivação (E_{RP}), representado por (\bigcirc). pH 6, 0,1M NaCl, $\omega = 1000$ rpm, $\nu = 0,01$ V.s⁻¹.

Através da Figura 27 é possível verificar que a velocidade de rotação do eletrodo não apresenta influência no aparecimento dos pites. Portanto, pode-se observar que não é possível fazer uma avaliação quantitativa destes efeitos. Considerando que a formação e o crescimento de pite são processos estocásticos [2,47] não foi feita uma analise aprofundada destes resultados.



Figura 27 - Influência da rotação do eletrodo (ω) nos voltamogramas do ferro em solução 0,5M Ac. + 0,5M Bz., pH 6, 0,1M NaCl e v = 0,01V.s⁻¹.



Figura 28 - Influência da velocidade de varredura (v) no potencial de rompimento (E_B) do ferro, pH 6, 0,1M NaCl, $\omega = 1000$ rpm. (\blacksquare) v = 0,002V.s¹, (\bigcirc) v = 0,01V.s⁻¹, (\blacktriangle) v = 0,05V.s⁻¹

O efeito de v no E_B para diferentes concentrações de benzoato de sódio em ω = 1000 rpm é mostrado na Figura 28; através desta é possível verificar que aumentos de velocidade de varredura levam a um deslocamento de E_B para valores mais positivos, o que está acordo com a idéia de que processos de nucleação de pite dependem do tempo de indução [47, 48,49]. O efeito da velocidade de varredura no aparecimento de pites tem sido bastante estudado, pois revela o caráter competitivo do processo de rompimento e reparação do filme, o qual esta diretamente ligado ao programa de variarão de potencial estabelecido.

5.4.2 - Microeletrodo

A Figura 29 mostra voltamogramas para eletrodos de disco de ferro de tamanho convencional e microeletrodo em 0,5M acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio em pH 6 contendo 0,1M NaCl, realizado em velocidade de varredura de potencial de $0,01V.s^{-1}$ e a uma rotação do eletrodo de 1000 rpm, entre -1,2V e 0,3V. Esta curva exibe um aumento abrupto de corrente anódica, correspondente ao potencial, de rompimento do filme (E_B). A Figura 30 mostra uma ampliação da região próxima ao potencial de rompimento do filme. Observa-se que, que para o microeletrodo E_B vale 0,09V e para o convencional 0,02V. **Burnstein** et al[24] encontraram que para o aço inoxidável um decréscimo no tamanho do eletrodo provoca um deslocamento do E_B para valores mais positivos entretanto, uma comparação destes dados não é simples visto que o aço apresenta inclusões que podem modificar os valores de potenciais. Além disto os testes voltamétricos foram feitos em velocidades de varreduras menores que as usadas no presente trabalho, o que dificulta uma analogia.



Figura 29 - Voltametria cíclica em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio + 0,1M de NaCl, pH 6, $v=0,01V.s^1$, $\omega=1000$ rpm. Eletrodo convencional (_____) e microeletrodo (...).

A varredura catódica evidencia a histerese devido a corrosão localizada que ocorre no eletrodo. Em cerca de -0,3V observa-se a repassivação que ocorre no Fe, sendo este potencial o mesmo para os dois eletrodos; seguido de um pico em -0,50V atribuído ao processos de reativação anódica. A intensidade desta reativação no microeletrodo indica que o filme apresenta sítios de pequena área não cobertos, onde ocorre a dissolução do metal. Estes resultados evidenciam mais uma vez, as vantagens do microeletrodo na detecção de processos corrosivos.



Figura 30 - Comportamento oscilatório do eletrodo rotatório em pH6, em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio + 0,1M de NaCl, $v=0,01V.s^{-1}$, $\omega=$ 1000rpm. Eletrodo convencional (_____) e microeletrodo (...)

A Figura 31 apresenta o efeito da rotação do eletrodo no valor de E_B para os dois eletrodos de Fe em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio em pH 6 contendo 0,1M NaCl a 0,01V.s⁻¹, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo ($0 \le \omega \le 3000$ rpm). Observa-se nesta figura que para uma mesma velocidade de rotação do eletrodo o valor de E_B , é menor para o microeletrodo, o que deve estar relacionado com a elevada taxa de transporte de massa alcançada neste. eletrodo. Estes resultados estão de acordo com os obtidos na Figura 30. Observa-se também que para o eletrodo de tamanho convencional, E_B independente da rotação, permanecendo praticamente constante. No caso do microeletrodo, aumentando a velocidade de rotação, E_B , se desloca para valores mais positivos. Estudos prévios mostraram que existe uma relação entre o tamanho do eletrodo e o potencial de rompimento do filme e que a medida que o tamanho do eletrodo diminui o espalhamento de dados aumenta, o que dificulta a sua exata determinação [24]. Considerando a complexidade deste sistema, onde ocorre um processo competitivo de adsorção do ânion benzoato na superfície do eletrodo, e do ânion cloreto que atua no sentido de destruir a camada passiva, aliado também a presença de traços de oxigênio disssolvido, não e possível fazer uma generalização dos efeitos observados. Seria necessário um maior número de ensaios em diferentes velocidades de rotação afim de melhor avaliar o efeito do transporte de massa neste sistema.



Figura 31 - Influência da rotação (ω) do eletrodo no potencial de rompimento (E_B). Dados obtidos de voltamogramas realizados em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio + 0,1M de NaCl, $\nu = 0,01$ V.s⁻¹. Sendo (\blacktriangle) o eletrodo de tamanho convencional e ($\textcircled{\bullet}$) o microeletrodo.
O efeito da velocidade de varredura sobre o E_B foi também avaliado. Na Figura 32 são apresentados dados obtidos em voltametrias cíclicas realizadas em concentração 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio + 0,1M de NaCl, $\omega = 1000$ rpm , com um intervalo de velocidades de 0,002V.s⁻¹ a 0,05V.s⁻¹ para o eletrodo de tamanho convencional, e de 0,002V.s⁻¹ a 0,15V.s⁻¹ para o microeletrodo. Velocidades maiores de varredura para um eletrodo convencional resultam em valores pouco precisos de E_B , na medida em que é necessário um certo tempo para o sistema alcance um pseudo estado estado estacionário, afim de se obter resultados acurados.

Avaliando a Figura 32, que mostra os resultados de E_B *versus* log v, vemos que o aumento de v causa um deslocamento de E_B para valores mais positivos confirmando o fato de que processos de nucleação de pite dependem do tempo de polarização [2, 47, 49]. Contudo, esta influência diminui quando o tamanho do eletrodo é diminuído. Isto se deve provavelmente ao fato de que há uma competição de processos de adsorção, entre os íons acetato e benzoato de sódio e o íon cloreto na superfície do metal [50,51] já comentados anteriormente.



Figura 32 - Influência da velocidade de varredura de potenciais (v) sobre o potencial de rompimento do filme (E_B). Dados obtidos de voltamogramas realizados em solução 0,5M de acetato de sódio + 0,5M de benzoato de sódio + 0,1M de NaCl, com velocidade de rotação do eletrodo igual a 1000rpm. Sendo (●) o eletrodo de tamanho convencional e (▲) o microeletrodo.

6 - Conclusões

1) O comportamento eletroquímico do Fe em solução aquosa de acetato e benzoato de sódio é dependente da concentração de benzoato.

2) Medidas do potencial de corrosão realizadas com eletrodos de tamanho convencional e microeletrodos, em condições estáticas e sob rotação, mostram a forte interação do ferro com o ânion benzoato.

3) O emprego da técnica do microeletrodo evidencia a influência da rotação, da concentração de benzoato e da presença de oxigênio, no estabelecimento do estado passivo, o qual é atingido em tempos menores nestes eletrodos.

4) O deslocamento do potencial de corrosão com o tempo para valores correspondentes a região passiva do Fe é um processo controlado inicialmente por difusão. Aumentando o tempo de imersão, um processo competitivo de dissolução e formação de filme ocorre na superfície do metal.

5) Experimentos voltamétricos mostram que a transição ativo-passiva do Fe neste meio depende da velocidade de varredura e independente da rotação do eletrodo.

6) A adição de 0,1M NaCl provoca corrosão por pites em todas as soluções usadas neste trabalho. O aumento da concentração de benzoato desloca o potencial de rompimento do filme o potencial de repassivação para valores mais positivos.

7) O potencial de rompimento do filme depende do programa de polarização anódica, deslocando-se para valores mais positivos a medida que aumenta a velocidade de varredura.

8) O potencial de rompimento do filme, potencial de repassivação e o potencial de Flade independem da rotação do eletrodo.

9) A técnica de microeletrodo permitiu a obtenção de informações cinéticas relativas a dissolução e passivação do Fe neste meio, evidenciando o efeito da velocidade de transporte de massa e de transferencia de carga no processo.

7 - Referências Bibliográficas

1 - Vetter, K.J.; Electrochemical Kinetics. New York, Academic Press, 1967.

2 - Sharland, S.M.; Corrosion Sci. 27 (3) 289 (1987)

3 - Heusler, K.E.; Z. Elektrochem., 62, 582 (1958), in: J. Electrochem.Soc., **112** (2), 124-31 (1965)

4 - Bockris, J.O` M.;Drazic, D.; Despic, C.A.R.; *Electrochim Acta.* 4, 325 (1961)

5 - Hilbert, F.; Miyoshi, Y.; Eichkorn,G.; Lorenz, W.J.; *J. Electrochem.Soc.* **119** (12) 1919 (1971)

6 - Bech-Nielsen, G.; Electrochim. Acta 19, 821 (1974)

7 - Lobeer, P.; Lorenz, W.J.; Electrochim. Acta 25, 375 (1980)

8 - Ries, L.A.S.; Comportamento eletroquímico do aço carbono em meio de acetato na presença de cloreto, P-Graduação Química da UFRGS, 1996. Mestrado.

9 - Pryor, M.J.; Cohen, M.; J. Electrochem. Soc. 100 (5) 204 (1953)

10 - Gilroy, D.; Mayne, J.E.O.; Brit. J. Corros. 1, 107 (1965)

11 - Nord, H.; Bech-Nielsen, G.; Electrochim. Acta 16, 849 (1971)

12 - Takahashi, K.; Bardwell, J.A.; MacDoughall, B.; Graham, M.J.; *Electrochim. Acta* **37**, 477 (1992)

13 - Azambuja, D.S.; Muller, I.L.; Corros. Sci. 36, 1835 (1994)

14 - Slaiman, Q.J.; Davies, D.E.; Corros. Sci. 11, 671 (1971)

15 - Slaiman, Q.J.; Davies, D.E.; Corros. Sci. 11, 683 (1971)

16 - Dean, Jr.S.W.; Derby, R.; Von Dem Busche, G.T.; *Materials Performance* **37**, 47 (1981)

17 - Granese, S.L.; Rosales, B.M.; Oviredo, C.; Zerbino, J.O.; *Corros. Sci.* **33** (9) 1439 (1992)

18 - Brett, C.M.A.; Brett, A.M.O.; Electrochemistry. Principles, Methods and Applications. Oxford University. Oxford, 1993.

19 - Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; Electrochemical Methods. Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, New York (1993)

- 20 Kazimierz, W.; Osteryoung, J.; J. Electrochem. Soc. 135 (8) 1915 (1998)
- 21- Scharifker, B.R.; Modern Aspects of Electrochemistry", 22, edites by J.O.Bockris et al., Plenum Press, New York (1992)

22- Correia, A.N.; Mascaro, L.H.; Machado, S.A.S.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A.; *Química Nova* **18** (5) 475 (1995)

- 23 Wightman, R.M.; Analytical Chemistry 53 (9) 1125 (1981)
- 24 Burnstein, G.T.; Ilevbare, G.; Corros. Sci., 38, (12) 2257 (1996)
- 25 Galus, Z.; Golas, J.; Osteryoung, J.; J.Phys.Chem., 92, 1103 (1988)
- 26 Mallouk, T.E.; Cammarata, V.; Crayston, J.A.; J.Phys. Chem., 90, 2150 (1986)
- 27 John, W.; Wallace, G.G.; J. Electroanal. Chem.; 87, 283 (1990)
- 28- Gao, X.; Lee, J.; White, H.S.; Anal. Chem. 67, 1541 (1995)
- 29 Howell, J.O.; Wightman, R.M.; Anal. Chem. 56, 524 (1984)
- 30 Wang, J.; J.Electroanal. Chem. 140, 141 (1982)
- 31 Bond, A.M.; Analyst 119, R1 (1994)

32 - Wightman, R.M.; Wipf, D.O.; Voltammetry at Ultramicroelectrodes A.J. Bard, Ed.; Electroanalytical Chemistry; Marcel Dekker; New York, **15**, 270 (1989)

33. Pourbaix

- 34 K. Oldham; J.Electroanal. Chem., 122 1 (1981)
- 35 Takahashi, K.; MacDougall, B.; Graham M.J.; *J. Electrochem. Soc.* **137** (10) 3023 (1990)
- 36 Power, G.P.; Ritchie, I.M.; *Electrochim. Acta* **26** (8) 1073 (1981)
- 37 Bockris, J. O.; Surface Electrochemistry, Plenum Press, (1993)
- 38 Sarasola, C.; Fernandez, T.; Jimenez, Y.; *Electrochim. Acta* **33** (10) 1295 (1988)

39 - Otieno-Alego, V.; Hope, G.A.; Flitt, H.J.; Cash, G.A.; Schweinsberg, D.P.; *Corros.Sci.* **33** (11) 1719 (1992)

- 40 Guzmán Schrebler, R.S.; Vilche, J.R.; Arvia, A.J.; Electrochim. Acta 24 395 (1979)
- 41 Calandra, A.J.; de Taconi, N.R.; Pereiro, R.; Arvia A.J.; *Electrochim. Acta.* **19** 901 (1974)
- 42 Bohé, A.E.; Vilche, J.R.; Arvia A.J.; Corros. Sci. 34 (1) 151 (1992)

43 - Wiecckowski, A.; Ghali, E.; *Electrochim.Acta* **30** (11) 1423 (1985)

44 - Salvarezza, R.C.; Moll, D.V. Vasquez; Arvia, A.J.; *Electrochim. Acta* **32** (10) 1421 (1987)

45 - Putilova, I.N.; Balenzin, S.A.; Barannick, V.P.; in: Metallic Corrosion In Inhibitors, Pergamon Press, 1960, p.59.

46 - D.S.Azambuja, C.M.S. Piatnicki, I.L. Muller, L.R. Hölzle, *Material Science Forum*, **289**,203 (1998).

47-Sato, N.; Corros. Sci. 31 1 (1991)

48- Moore, W.; Shen, C.; Shirn, G.; Corrosion 40 (12) 644 (1984)

49 - Galvele, J.R. in, Frankental, R.P.; Kruger, J.; Passivity of Metals; Princeton, New Jersey.

50 - D.S.Azambuja, I.L. Muller, L.A.Feris, F.U.Ladeira, L.A. S.Ries, *Corros. Sci.* 38 (8)1235 (1996.)

51 - D.S.Azambuja, C.M.S. Piatnicki, I.L. Muller, L.R. Hölzle, *Corros. Sci.* **41** ,2083 (1999.)

8 - Anexos



Eletroredução em -1,2V. Eletrodo convencional



Eletroredução em -1,2V. Microeletrodo