

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo voltamétrico dos sistemas Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹ e Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹ Gilberto A. de O. Brito^a, Janaína G. Giori^b

Abstract

Studies were performed using voltammetry with different scan speeds for the systems Fe/NaOH 0.10 mol L⁻¹ and Fe/NaOH 1.0 mol L⁻¹. For this, we used three different sets of experiments: the first involved a step in a potentiostatic cathodic potential followed by a voltammetric cycle; the second analogue by adding to the first stirring the solution; and the third, pre-treatment involving multiple cycles with a potentiostatic step in cathodic potential followed by a voltammetric cycle with stirring of the solution. In the first set of experiments, the voltammograms showed two anodic peaks, possibly associated with Fe(OH)₂ and α-FeOOH, respectively, and there were problems related to the formation of hydrogen bubbles. In the second set, the voltammograms showed no problems due to the formation of hydrogen bubbles, but lost reproducibility. Moreover, they had only one anodic peak. In the third set, the voltammograms were reproducible and showed no problems with the formation of hydrogen bubbles. They had at low scan speeds one anodic peak which evolved to larger speed for the presence of two anodic peaks.

Keywords: passivity, iron, NaOH, voltammetry.

Resumo

Foram realizados estudos empregando voltametria, com diferentes velocidades de varredura, aos sistemas Fe/NaOH 0,10 molL⁻¹ e Fe/NaOH 1,0 molL⁻¹. Para isto, foram utilizadas três diferentes conjuntos de experimentos: o primeiro envolvia uma etapa potenciostática em um potencial catódico seguida de um ciclo voltamétrico; o segundo, análogo ao primeiro com a adição de agitação da solução; e o terceiro, com um pré-tratamento envolvendo diversos ciclos com uma etapa potenciostática em potencial catódico seguida de um ciclo voltamétrico, com agitação da solução. No primeiro conjunto de experimentos, os voltamogramas apresentaram dois picos anódicos, possivelmente associados a Fe(OH)₂ e α-FeOOH, respectivamente, e houve problemas relativos à formação de bolhas de hidrogênio. No segundo conjunto, os voltamogramas não apresentaram problemas devido à formação de bolhas de hidrogênio, porém, perderam reprodutibilidade. Além disto, eles possuíam apenas um pico anódico. No terceiro conjunto, os voltamogramas tinham boa reprodutibilidade e não apresentaram problemas com a formação de bolhas de hidrogênio. Eles apresentavam a baixas

^a Doutor, Professor Universitário- CCA/UFES

^b Graduanda do curso de Licenciatura em Química – CCA/UFES

velocidades de varredura um único pico anódico e para maiores velocidades de varredura, dois picos anódicos.

Palavras-chave: passivação, ferro, NaOH, voltametria.

Introdução

O estudo da formação e crescimento de filmes de passivação sobre metais e suas ligas pode ser dividido fundamentalmente em duas grandes linhas [1, 2]: uma que utiliza técnicas de análise de superfície combinadas com técnicas eletroquímicas; outra que realiza estudos cinéticos com técnicas eletroquímicas, considerando modelos propostos na literatura.

No caso específico do ferro e suas ligas, são muitos os estudos utilizando técnicas de análise de superfície combinadas com técnicas eletroquímicas, que tratam da composição, estrutura de fase e processos de formação e crescimento do filme de passivação [3-10]. Tais estudos mostram que todos estes aspectos dos filmes da passivação do ferro e suas ligas dependem de fatores tais como pH, temperatura e condição redox [3], chegando a ocorrer resultados contraditórios. Isto é encontrado, por exemplo, nos estudos sobre o filme de passivação do ferro e suas ligas em soluções em pHs mais alcalinos (entre 12 e 14). Hugot Le Goff [3, 9] et al. propõem para o sistema aço-carbono/NaOH 1 mol L⁻¹, a partir dos resultados obtidos da combinação de voltametria cíclica e espectroscopia RAMAN, que a formação do filme de passivação e suas transformações durante a varredura anódica seriam: Fe a Fe(OH)₂ e Fe₃O₄; Fe(OH)₂ e Fe₃O₄ a FeOOH; e Fe(OH)₂ a γ -FeOOH e Fe(OH)₂ a Fe₃O₄. Já Gutierrez e Beden [10], utilizando voltametria cíclica e espectroscopia de reflectância diferencial de UV-Visível no estudo do sistema Fe/NaOH 0,1 mol L⁻¹, concluíram que o filme de passivação formado consiste em oxiidróxido de Fe(III), γ -Fe₂O₃ e α -Fe₂O₃.

Também são muitos os estudos de filmes de passivação em ferro e suas ligas, nos quais são utilizadas técnicas eletroquímicas, tendo em conta modelos de crescimento destes filmes propostos pela literatura [11-24]. Não há um consenso na literatura a respeito de qual modelo descreve mais adequadamente a formação e o crescimento de filmes de passivação. Por exemplo, Sato et al. [22] aplicaram o modelo de camada de transição para o estudo sobre o filme de passivação formado sobre Fe em soluções de H₃PO₄ (pH ácido) e de Borato (pH alcalino), em condição potencioestática. Já Amaral et al. [1] aplicaram o modelo Ohmico aos resultados de voltametrias dos sistemas Fe/Borax 0,1 mol L⁻¹ e Fe/NaOH 0,01 mol L⁻¹ + silicato de sódio (500 mg/L de SiO₂).

O presente trabalho apresentará resultados do estudo voltamétrico dos sistemas Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹ e Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹, aos quais será aplicado futuramente o modelo ôhmico.

Metodologia

O eletrodo de trabalho foi Fe com pureza maior do que 99,9% em massa e área eletroativa de 0,28 cm². As soluções utilizadas foram NaOH 0,10 mol L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, desoxigenadas. O eletrodo de referência foi Hg/HgO/NaOH 0,10 mol L⁻¹.

Foram realizados três conjuntos de experimentos envolvendo voltametria. Abaixo, apresenta-se a descrição de cada um destes conjuntos:

(a) Experimentos sem pré-tratamento e solução não agitada.

Neste conjunto de experimentos, destaca-se que não era realizada o que será denominado por pré-tratamento, que será explicado no item (c), nem a agitação da solução.

Os procedimentos eram os seguintes. O eletrodo de trabalho era primeiramente lixado com lixa até grana 600. Então, ele era introduzido na solução e polarizado catodicamente no potencial -1,3 V, permanecendo neste potencial por cinco minutos. Por fim, era realizada a voltametria. Cada voltametria consistia em um único ciclo voltamétrico numa dada velocidade v , iniciando com uma varredura anódica de -1,3 V a 0,80 V, seguida de uma varredura catódica de 0,8 V a -1,3 V. As velocidades de varredura utilizadas foram: 10 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 250 mV s^{-1} e 500 mV s^{-1} .

(b) Experimentos sem pré-tratamento e com solução agitada.

Neste conjunto de experimentos, não era realizada o pré-tratamento, porém, era realizada a agitação da solução, para evitar a formação de bolhas de hidrogênio na superfície do eletrodo durante a etapa potencioestática catódica.

Os procedimentos eram os mesmos do item (a).

(c) Experimentos com pré-tratamento e solução agitada.

Neste conjunto de experimentos, era realizado o pré-tratamento, com agitação da solução.

Os procedimentos eram os seguintes. Primeiramente, o eletrodo era lixado com lixa de grana 600. Então se realizava o pré-tratamento de acordo com a descrição a seguir. O eletrodo de trabalho foi introduzido na solução e polarizado no potencial de -1,1 V e permaneceu neste valor por 5 minutos. Após esta etapa, realizou-se uma voltametria iniciando com uma varredura anódica de -1,1 V a 0,8 V, seguida de uma varredura catódica de 0,8 V a -1,1 V. Imediatamente depois da voltametria terminada, o eletrodo de trabalho foi catodicamente polarizado em -1,1 V por mais cinco minutos. Este ciclo, que envolve a etapa potencioestática, a voltametria e uma nova etapa potencioestática, foi repetido cinco vezes. O quinto ciclo era tomado como a medida voltamétrica de interesse. A idéia fundamental do pré-tratamento é garantir reprodutibilidade das medidas.

As velocidades utilizadas foram: 10 mVs^{-1} , 50 mVs^{-1} , 100 mVs^{-1} , 250 mVs^{-1} e 500 mV s^{-1} .

Resultados e discussão

Os resultados serão apresentados em três seções: (a) Experimentos sem pré-tratamento e com solução não agitada; (b) Experimentos sem pré-tratamento e com solução agitada; e (c) Experimentos com pré-tratamento e com solução agitada.

(a) Experimentos sem pré-tratamento e com solução não agitada.

Neste conjunto de experimentos, foram realizadas 3 voltametrias para cada velocidade de varredura estudada. Para as velocidades de 10 mVs^{-1} , 50 mVs^{-1} e 250 mVs^{-1} , os voltamogramas tiveram boa reprodutibilidade, como pode ser visto no caso da velocidade de 10 mVs^{-1} na solução NaOH $0,10 \text{ molL}^{-1}$ (Figura 1).

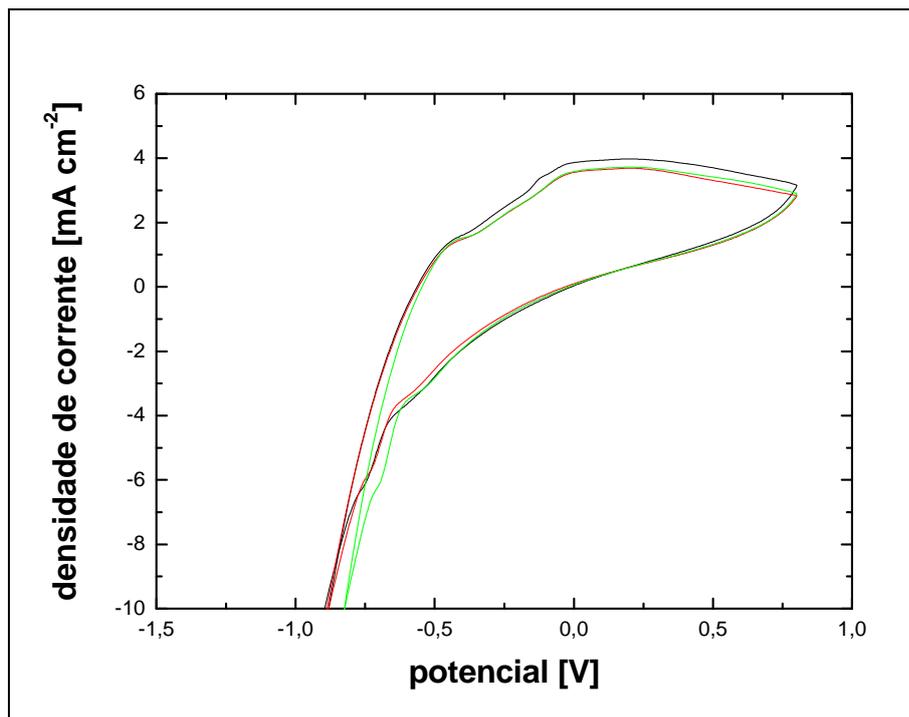


Figura 1 – Voltamogramas do sistema Fe/NaOH 0,10 molL⁻¹. Velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹.

Porém, para as velocidades de 100 mV s⁻¹ e 500 mVs⁻¹, o mesmo não ocorreu, devido principalmente à formação de bolhas de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho. Isto pode ser verificado na Figura 2, onde estão representados voltamogramas para a velocidade de 500 mVs⁻¹, em NaOH 0,1 molL⁻¹.

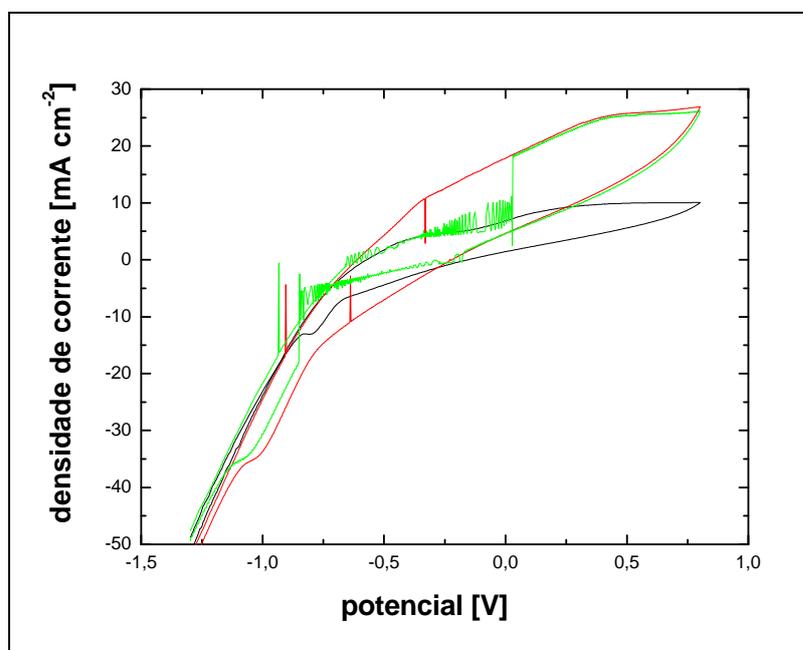


Figura 2 – Voltamogramas do sistema Fe/NaOH 0,10 molL⁻¹. Velocidade de varredura: 500 mVs⁻¹.

Quanto ao comportamento geral dos voltamogramas para os sistemas Fe/NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Fe/NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, este está representado nas Figuras 3 e 4. Observou-se que, em todos os voltamogramas obtidos, havia dois picos anódicos (p1 e p2), não sendo este número afetado pelas diferentes velocidades e concentrações do eletrólito. O único efeito importante foi que, conforme se aumentou a velocidade de varredura, os picos anódicos tornavam-se mais difíceis de serem observados.

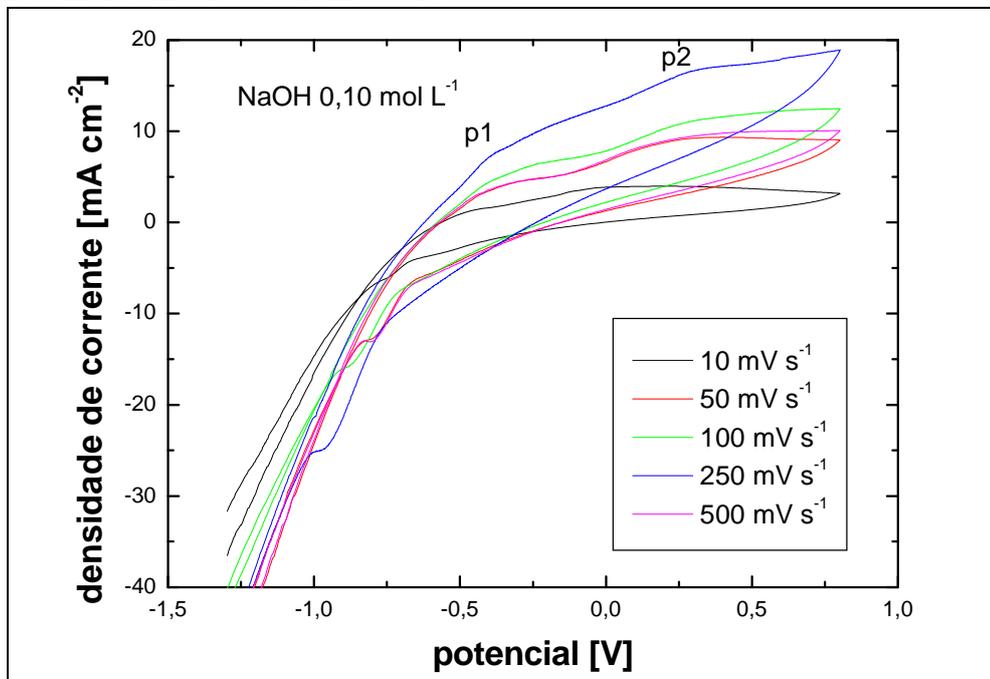


Figura 3 – Voltamogramas do sistema Fe/NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a diferentes velocidades de varredura.

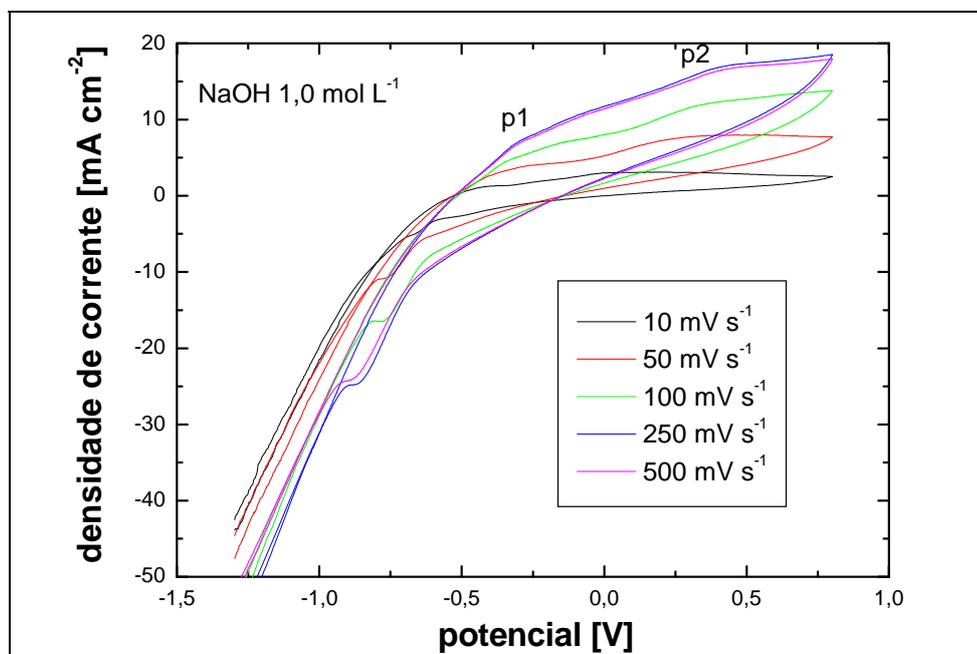


Figura 4 – Voltamogramas do sistema Fe/NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a diferentes velocidades de varredura.

Quanto à interpretação dos picos anódicos p1 e p2, estes poderiam representar, respectivamente, a formação dos seguintes compostos, segundo a literatura [1]: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\alpha\text{-FeOOH}$, respectivamente. Um último ponto importante é que, na literatura, em sistemas análogos aos estudados no presente trabalho, há voltamogramas apresentando três ou quatro picos anódicos [1].

(b) Experimentos sem pré-tratamento e com solução agitada.

A ideia deste conjunto de experimentos era eliminar o problema da formação de bolhas de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho. Com exceção dos ensaios realizados utilizando a velocidade de 500 mVs^{-1} , os problemas verificados nos voltamogramas e relacionados à formação de bolhas de hidrogênio foram resolvidos. Porém, como pode ser visto na Figura 5, houve pouca reprodutibilidade. Este problema não se deve à agitação da solução, pois, o filme de passivação formado é praticamente insolúvel nas soluções estudadas. É muito possível que isso se deva ao estado da superfície do eletrodo de trabalho.

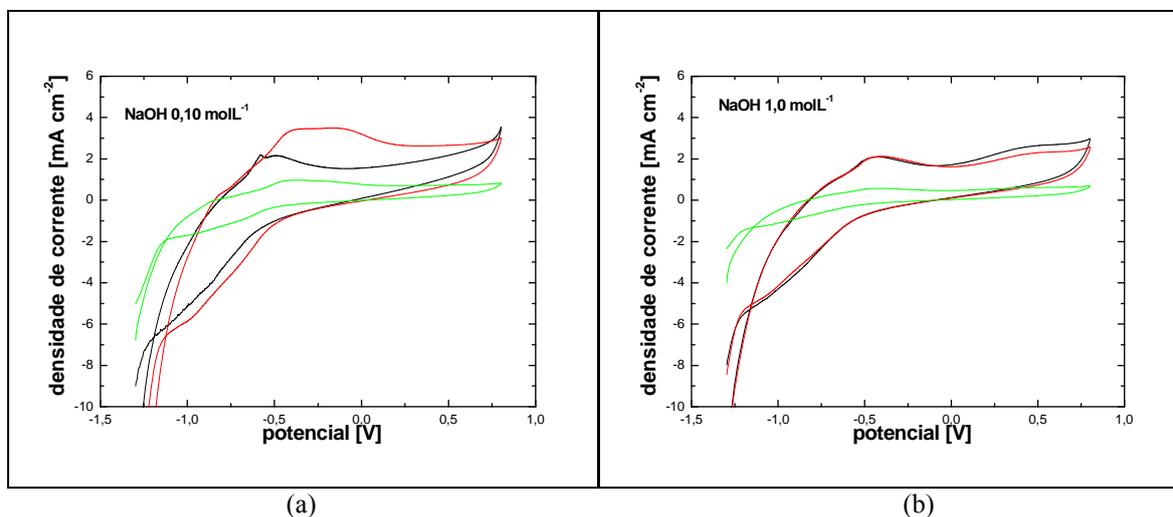


Figura 5 – Voltamogramas dos sistemas (a) Fe/NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) Fe/NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 250 mVs^{-1} (em ambos os casos).

O comportamento geral das curvas está representado nas Figuras 6 e 7. Em todos os casos, o perfil dos voltamogramas nas mais baixas velocidades (10 mVs^{-1} e 50 mVs^{-1}) lembra aquele dos voltamogramas das Figuras 3 e 4. Porém, para velocidades de varredura mais altas (100 mVs^{-1} , 250 mVs^{-1} e 500 mVs^{-1}), há uma drástica mudança, com a observação de um único pico anódico. Além disto, este pico vai tornando-se mais fácil de ser detectado conforme aumenta a velocidade de varredura.

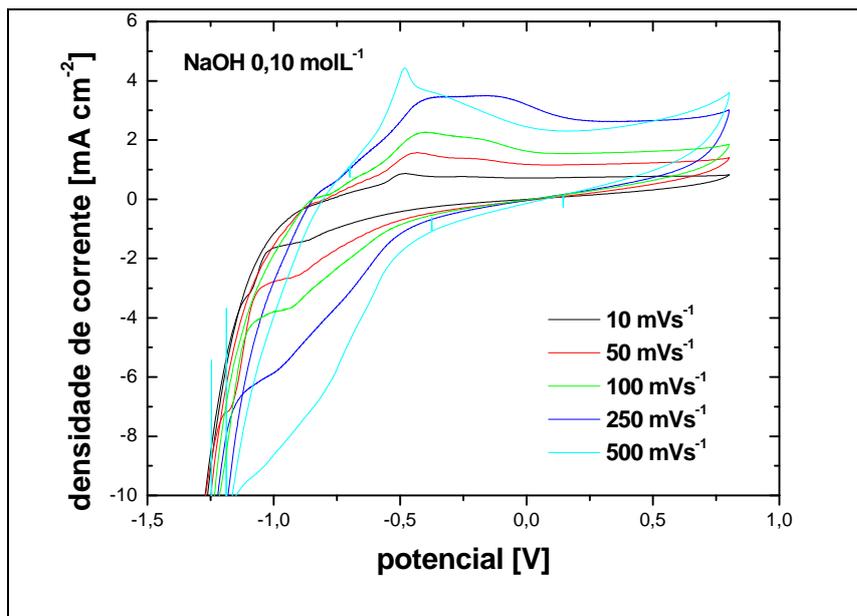


Figura 6 – Voltamogramas do sistema Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹. Diferentes velocidades de varredura.

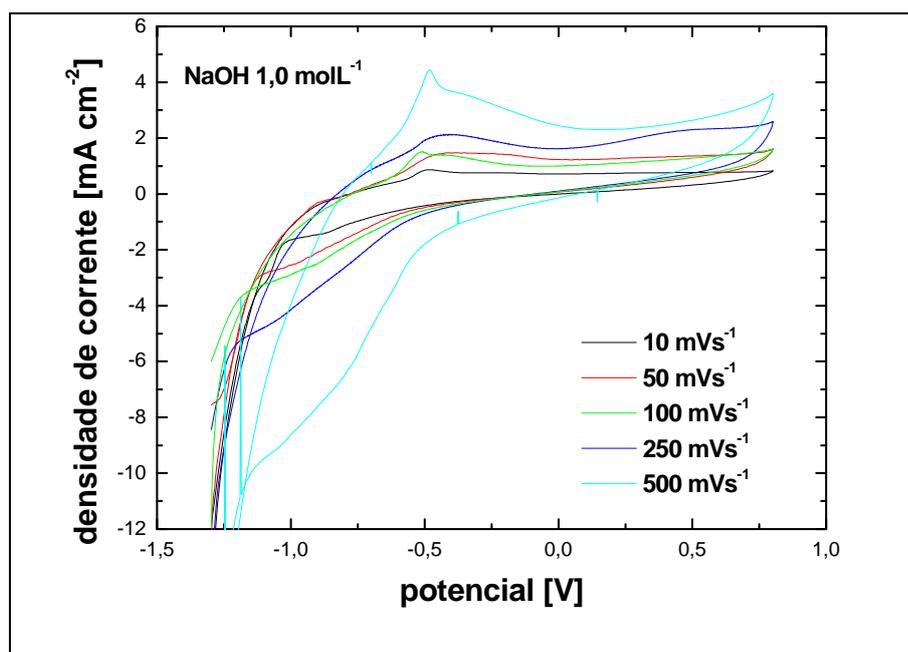


Figura 7 – Voltamogramas do sistema Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹ a diferentes velocidades de varredura.

(c) Experimentos com pré-tratamento e solução agitada.

Este conjunto de experimentos foi realizado para resolver o problema de reprodutibilidade surgido no conjunto de experimentos do item (b) da seção Resultados e discussão. Na Figura 8, estão representados os voltamogramas para dois conjuntos de medidas a mesma velocidade de varredura para o sistema Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹.

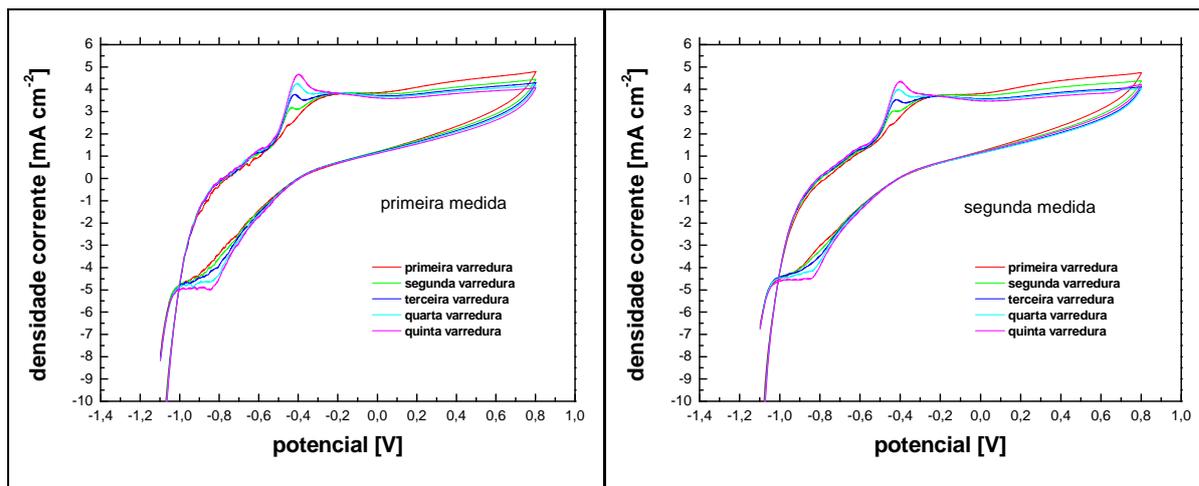


Figura 8. Voltamogramas de duas diferentes medidas, envolvendo pré-tratamento, do sistema Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 100 mVs⁻¹.

Eles representam o perfil geral dos voltamogramas para todas as velocidades estudadas nos sistemas Fe/NaOH 0,10 molL⁻¹ e Fe/NaOH 1,0 molL⁻¹. Em todos os casos, os voltamogramas da quinta varredura não apresentaram problemas devido à formação de bolhas de hidrogênio. Além disto, os voltamogramas parecem tender a um perfil estacionário. Isto se deveria à estabilização da superfície do metal devido ao pré-tratamento. Quando se comparam duas medidas para uma mesma velocidade de varredura, verifica-se que há uma boa reprodutibilidade (Figura 9).

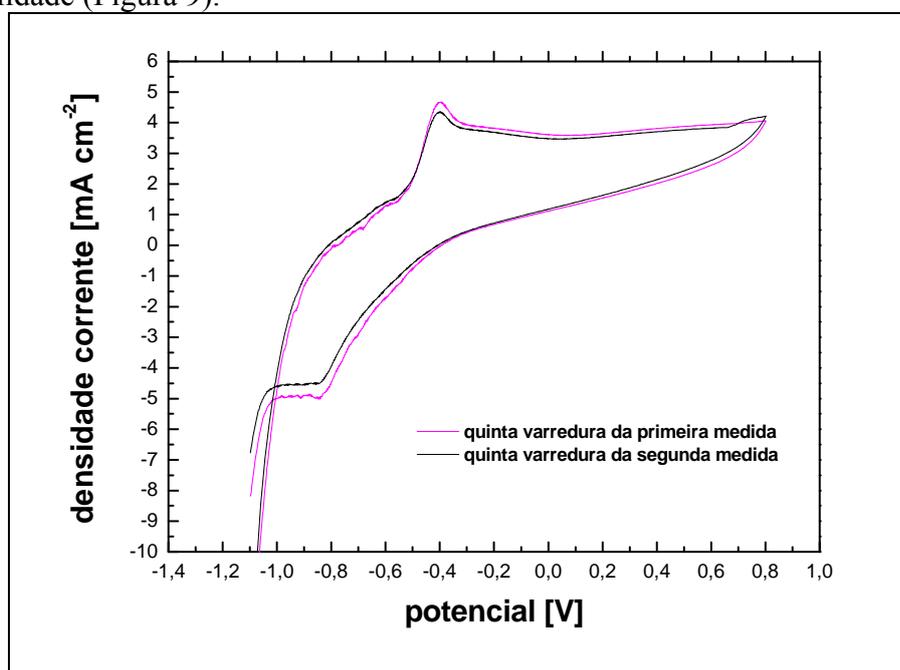


Figura 9 – Voltamogramas da quinta varredura de duas diferentes medidas, envolvendo pré-tratamento, do sistema Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 100 mVs⁻¹.

O comportamento geral dos voltamogramas dos sistemas Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹ e Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹ pode ser verificado nas Figuras 10 e 11.

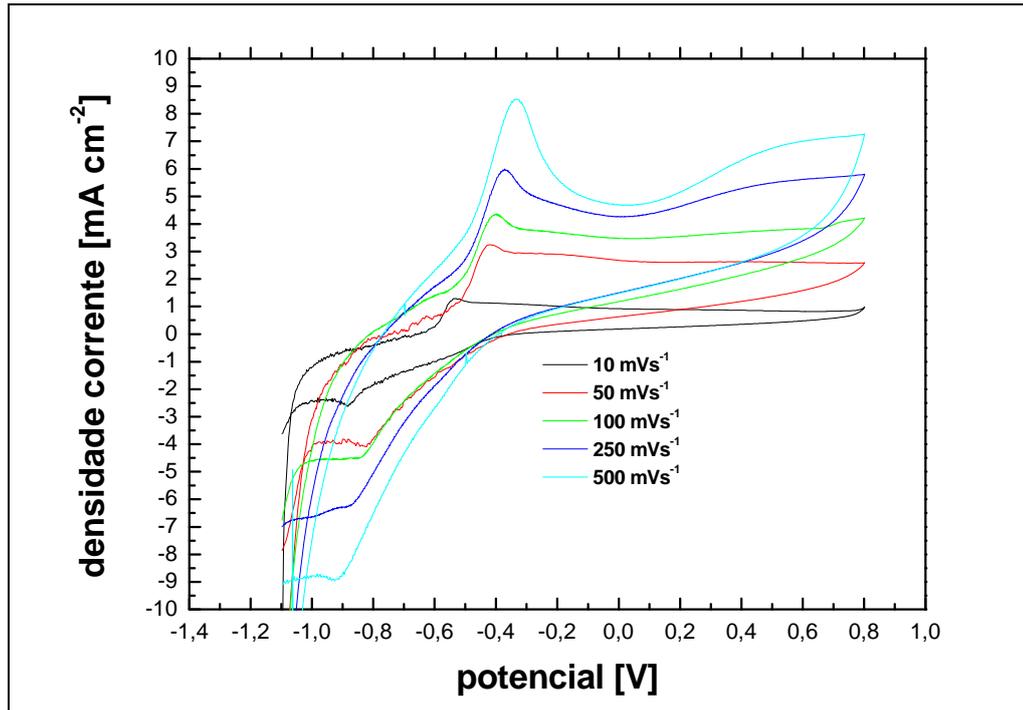


Figura 10. Voltamogramas do sistema Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹ a diferentes velocidades de varredura.

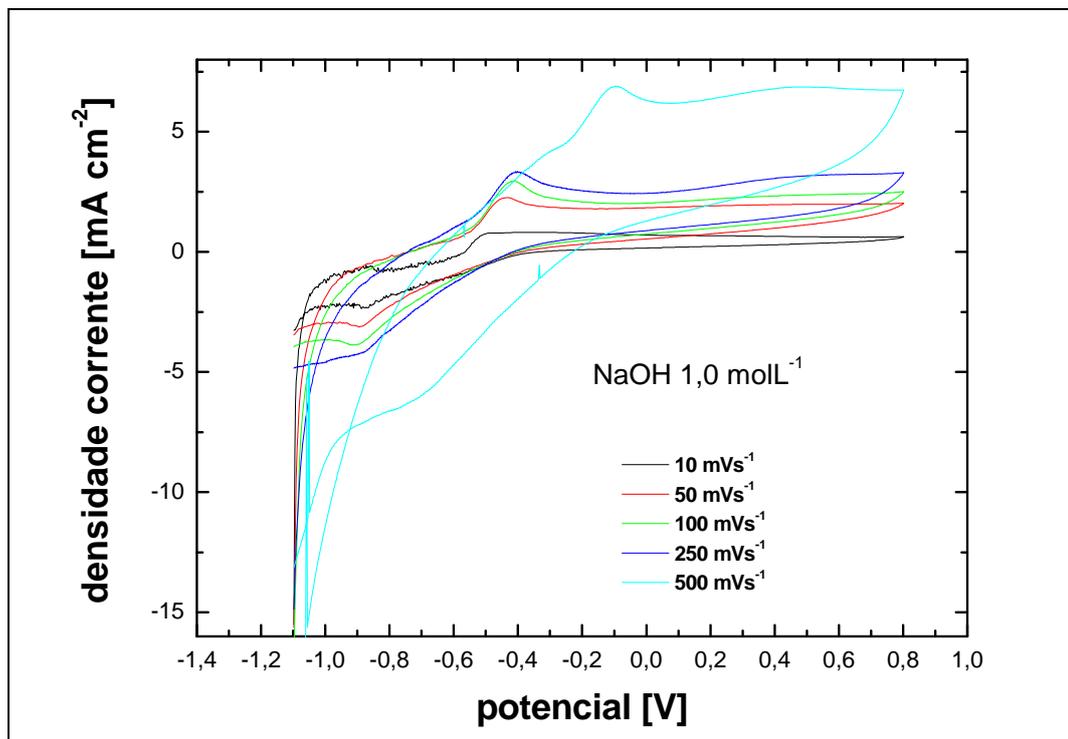


Figura 11. Voltamogramas do sistema Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹ a diferentes velocidades de varredura.

Em ambos os casos, verifica-se que os voltamogramas lembram aqueles das Figuras 6 e 7. Porém, há duas diferenças importantes. A primeira é que, conforme, aumenta o valor da

velocidade de varredura, vai surgindo um segundo pico anódico. A outra diferença é que o primeiro pico anódico é mais pronunciado. É muito provável que, se as varreduras forem levadas a valores de potencial mais anódicos e o número de ciclos do pré-tratamento for aumentado, serão obtidos voltamogramas com dois picos anódicos reprodutíveis. Quanto à interpretação deste comportamento, serão necessárias mais investigações.

Outro aspecto interessante é que o potencial de pico aumenta conforme aumenta a velocidade de varredura. Este fato não foi verificado nos outros dois conjuntos de experimentos.

Por último, uma diferença importante em relação aos voltamogramas das Figuras 3, 4, 6 e 7 é que aparece um pronunciado pico catódico, relativo à redução do filme de passivação formado na varredura anódica.

Conclusões

Foi realizado estudo voltamétrico dos sistemas Fe/NaOH 0,10 molL⁻¹ e Fe/NaOH 1,0 molL⁻¹, utilizando diferentes conjuntos de procedimentos.

No primeiro conjunto de experimentos, que envolvia um ciclo voltamétrico após uma etapa potencioestática catódica, verificou-se a presença de dois picos anódicos, possivelmente associados a Fe(OH)₂ e α-FeOOH, respectivamente. Os picos anódicos ficavam mais difíceis de serem detectados conforme aumentava a velocidade de varredura. Os voltamogramas apresentavam boa reprodutibilidade, porém, havia problemas em alguns casos estudados devido à formação de bolhas de hidrogênio.

No segundo conjunto de experimentos, que envolvia um ciclo voltamétrico após uma etapa potencioestática catódica, com agitação da solução, os problemas devidos à formação de bolhas foram resolvidos, porém, os voltamogramas passaram a ser irreprodutíveis. Os voltamogramas apresentavam um único pico anódico.

No terceiro conjunto de experimentos, que envolvia um pré-tratamento e agitação da solução, os voltamogramas não apresentaram problemas devidos à formação de bolhas de hidrogênio e tiveram boa reprodutibilidade. Isto se deveria à recuperação sempre da mesma superfície do metal no início da medida voltamétrica. Os voltamogramas neste caso apresentavam, para baixas velocidades, apenas um pico anódico e, conforme aumentava a velocidade, passavam a ter dois picos anódicos. Serão necessários mais investigações para esclarecer a natureza destes picos e desta evolução.

Referências bibliográficas

- [1] AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A.; MÜLLER, I. L. “An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth”, *Corrosion Science*, 43 (2001) 853-879.
- [2] MAURICE, V.; MARCUS, P. “Passive films at the nanoscale”, *Electrochimica Acta*, 84 (2012) 129-138.
- [3] XU, W.; DAUB, K.; ZHANG, X.; NOEL, J.J.; SHOESMITH, D.W.; WREN, J.C. “Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions”, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5727–5738.

- [4] NAGAYAMA, M; COHEN; M. "The anodic oxidation of iron in a neutral solution: I. The nature and composition of the passive film", *Journal of the Electrochemical Society*, 109 (1962) 781-790.
- [5] FOLEY, C.L.; KRUGER, J; BECHTOLDT, C. J. "Electron diffraction studies of active, passive, and transpassive oxide films formed on iron", *Journal of the Electrochemical Society*, 114 (1967) 994-1001.
- [6] KURODA, K; CAHAN, B. D.; NAZRI, Gh.; YEAGER, E.; MITCHELL, T. E. "Electron diffraction study of the passive film on iron", *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (1982) 2163-2169.
- [7] OBLONSKY, L. J.; DEVINE, T. M. "A surface enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel", *Corrosion Science*, 37 (1994) 17-41.
- [8] TONEY, M. L. J.; DAVENPORT, A. J.; OBLONSKY, L. J.; RYAN, M. P.; VITUS, C. M. "Atomic Structure of the passive oxide film formed on iron", *Physical Review Letters*, 79 (1997) 4282-4285.
- [9] GOFF, A. H-le; FLIS, J.; BOUCHERIT, N.; JOIRET, S.; WILINSKI, J. "Use of Raman spectroscopy and rotating split ring disk electrode for identification of surface layers on iron in 1 M NaOH", *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 2684-2690.
- [10] GUTIÉRREZ, C.; BEDEN, B. "UV-Visible differential reflectance spectroscopy of the electrochromic oxide layer on iron in 0.1 M NaOH", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 293 (1990) 253-259.
- [11] OGURA, K. "Iron passivation in various buffer solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 79:1 (1977) 149-157.
- [12] OGURA, K; MAJIMA, T. "Formation and reduction of the passive film on iron in phosphate-borate buffer solution", *Electrochimica Acta*, 23:12 (1978) 1361-1365.
- [13] OGURA, K; MAJIMA, T. "Stimulation of the passivation of iron by tungstate, molybdate and chromate ions", *Electrochimica Acta*, 24:3 (1979) 325-329.
- [14] OGURA, K. "A dissolution-precipitation model for metal passivation", *Electrochimica Acta*, 25 (1980) 335-339.
- [15] D'ALKAINE, C. V.; GARCIA, C. M.; BRITO, G. A. O.; PRATTA, P. M. P.; FERNANDES, F. P. "Disruption processes in films grown and reduced electrochemically on metals", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 1575-1583.
- [16] MacDONALD, D. D. "The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects", *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1761-1772.
- [17] D'ALKAINE, C. V.; TULIO, P. C.; BERTON, M. A. C. "Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films. The voltammetric case", *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1989-1997.
- [18] D'ALKAINE, C. V.; TULIO, P. C.; BRITO, G. A. O.; SALVADOR, J. A. "Simulation of ionic resistivity of ultra-thin passivating films on metals during their galvanostatic transient growth", *Journal of Brazilian Chemical Society*, 13 (2002) 535-539.
- [19] D'ALKAINE, C. V.; DE SOUZA, L. M. M.; IMPINNISI, P.R.; DE ANDRADE; J. "Processes involved in charging of discharged lead-acid battery electrodes by pulse methods: I. Qualitative analysis for flat negative electrodes", *Journal of Power Sources*, 158:2 (2006) 535-539.
- [20] D'ALKAINE, C. V.; DE SOUZA, L. M. M.; BRITO; G. A. de O. "Solid state reactions at metal/film interfaces: The case of the Pb/PbSO₄ interface", *Journal of Power Sources*, 210 (2012) 218-223.

- [21] D'ALKAINE, C. V.; DA SILVA, J. M. "The application of the Hopping motion theory to the reduction of Fe(III) oxide in the iron/bicarbonate solution system", *Corrosion Science*, 31 (1990) 661-666.
- [22] SATO, N.; NODA, T.; KUDO, K. "Thickness and structure of passive films on iron in acidic and basic solution", *Electrochimica Acta*, 19 (1974) 471-475.
- [23] MacDONALD, D. D.; ROBERTS, B. "The cyclic voltammetry of carbon steel in concentrated sodium hydroxide solution", *Electrochimica Acta*, 23 (1978) 781-786.
- [24] CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MacDONALD, D. D. "A point defect model for anodic passive films. III. Impedance response.", *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (1982) 1874-1879.