

Estudo voltamétrico do Fe em soluções de NaOH

Giori, J. G.¹; Brito, G. A. O.¹

¹ Departamento de Química e Física, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, Brasil

Resumo

Foram realizados estudos empregando voltametria, com diferentes velocidades de varredura, aos sistemas Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹ e Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹. Para isto, foi realizado o seguinte procedimento: um pré-tratamento envolvendo diversos ciclos com uma etapa potencioestática em potencial catódico seguida de um ciclo voltamétrico (considerada como a medida do experimento), com agitação da solução. Através da carga anódica total calculada a partir dos voltamogramas obtidos, verificou-se alta reprodutibilidade com diferença de carga total menor do que 3% entre a voltametria considerada como medida e a última voltametria do pré-tratamento. Os voltamogramas considerados como medidas apresentaram a baixas velocidades de varredura um único pico anódico e evoluíram para maiores velocidade para a presença de dois picos anódicos.

Palavras chaves: ferro, hidróxido de sódio, voltametria

1. 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 [3-7]. 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.

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 [1, 8-12]. 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 Ôhmico 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 ppm 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.

2. Materiais e Métodos

O eletrodo de trabalho foi Fe com pureza maior do que 99,9% em massa, com área eletroativa de 0,28 cm². Soluções utilizadas: NaOH 0,10 mol L⁻¹ e Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹, desoxigenadas. Eletrodo de referência: Hg/HgO/NaOH 0,10 mol L⁻¹. Contra-eletrodo e eletrodo auxiliar: bastão de grafite. O procedimento para as medidas voltamétricas foi o seguinte. Primeiramente, o eletrodo de trabalho era polido com lixa 600. Então era realizado um pré-tratamento: o eletrodo de trabalho era introduzido na solução polarizado catodicamente no potencial -1,1 V e permanecia neste potencial por 5 minutos; após esta etapa, realizava-se uma voltametria

iniciando com uma varredura anódica de -1,1 V a 0,80 V, seguida de uma varredura catódica de 0,80 V a -1,1 V; imediatamente depois, o eletrodo de trabalho era catodicamente polarizado em -1,1 V por mais cinco minutos; este ciclo, que envolvia a etapa potencioestática, a voltametria e uma nova etapa potencioestática, era repetido dez vezes; o décimo primeiro ciclo era tomado como a medida voltamétrica de interesse. As velocidades de varredura utilizadas foram: 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mVs^{-1} .

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1, estão representados os voltamogramas dos 10 ciclos de estabilização e da medida de interesse para o sistema Fe/NaOH 0,10 mol L^{-1} (a) e dos 9 ciclos de estabilização e da medida de interesse para o sistema Fe/NaOH 1,0 mol L^{-1} (b) (velocidade de varredura 50 mV s^{-1}). Em todos os casos, o voltamograma da medida de interesse não apresentou problemas devido a formação de bolhas de hidrogênio. Além disto, os voltamogramas tenderam a um perfil estacionário. Isto se deveria à estabilização da superfície do metal devido ao pré-tratamento. Ao comparar o penúltimo e o último voltamograma em cada um dos casos representados na Figura 1, verifica-se que a diferença de carga anódica total destas varreduras é de 3%, mostrando a estabilização da superfície, o que garante a reprodutibilidade das medidas. Estes resultados representam o comportamento observado nas demais velocidades para ambos os sistemas.

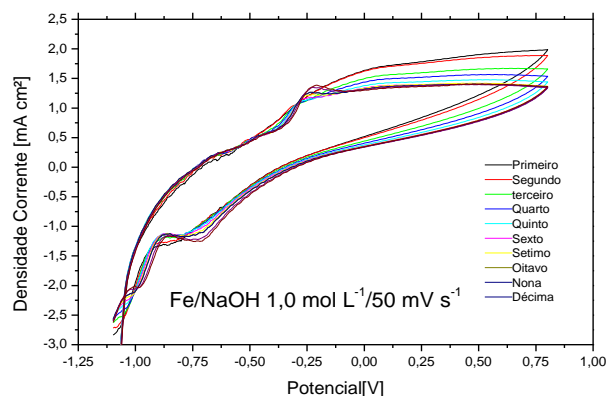
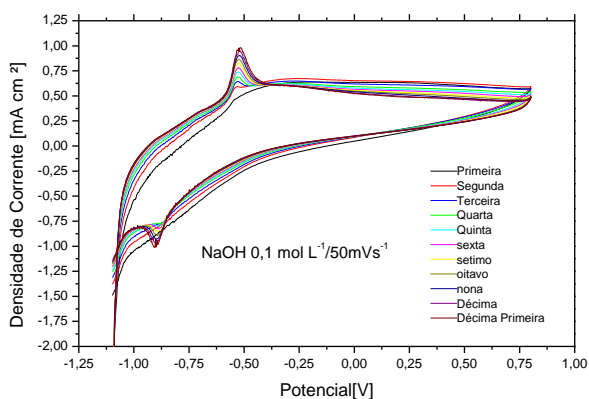


Figura 1: Voltamogramas dos sistemas (a) Fe/NaOH 0,10 mol L^{-1} e (b) Fe/NaOH 1,0 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 50 mVs^{-1} .

Nas Figuras 2 e 3, estão representados os voltamogramas das medidas de interesse para os sistemas Fe/NaOH 0,10 mol L^{-1} e Fe/NaOH 1,0 mol L^{-1} . Para o sistema Fe/NaOH 0,10 mol L^{-1} , nas velocidades de varredura 10, 20, 50 e 100 mV s^{-1} , há a presença de um único pico anódico nos voltamogramas. Já para a velocidade de varredura 250 mV s^{-1} , há dois picos anódicos. Quanto ao sistema Fe/NaOH 1,0 mol L^{-1} , nas velocidades de varredura 10, 20 e 50 mV s^{-1} , há um pico anódico no voltamograma. Para este mesmo sistema, nas velocidades 100, 250 e 500 mV s^{-1} , há dois picos anódicos. Para os casos em que o voltamograma apresentou um pico anódico, nos dois sistemas estudados, uma possível interpretação é que esteja associada à formação e crescimento de um filme de Fe(OH)_2 [1]. Quanto aos casos em que no voltamograma havia dois picos anódicos, a interpretação do primeiro pico seria a formação e crescimento de um filme de Fe(OH)_2 e o segundo pico seria a passagem de Fe(OH)_2 a $\alpha\text{-FeOOH}$ [1].

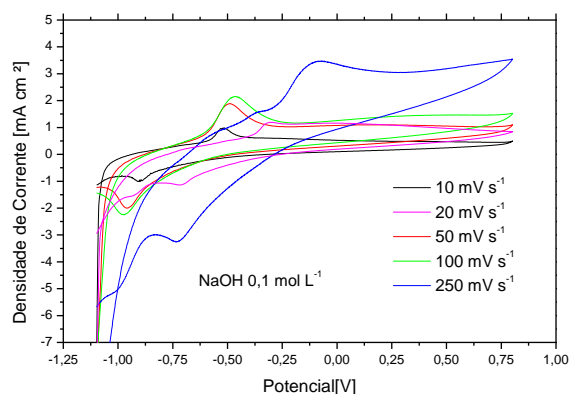


Figura 2: Voltamogramas para diferentes velocidade de varredura do sistema Fe/NaOH 0,10 mol L^{-1} .

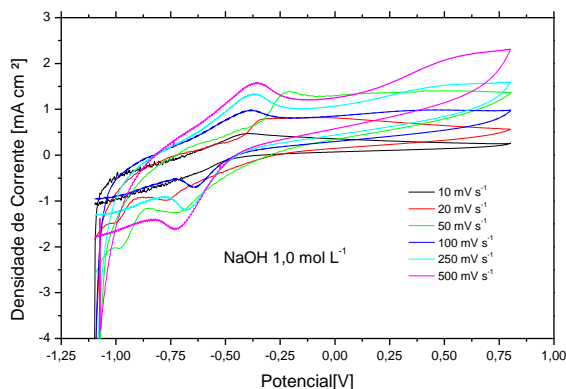


Figura 3: Voltamogramas para diferentes velocidade de varredura do sistema Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹.

Ainda em relação às Figuras 2 e 3, há que chamar a atenção para a presença de picos catódicos. Para o sistema Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹, nas velocidades de varredura 10, 20, 50 e 100 mV s⁻¹, há a presença de um único pico catódico nos voltamogramas. Já para a velocidade de varredura 250 mV s⁻¹, há dois picos catódicos. Quanto ao sistema Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹, nas velocidades de varredura 10, 20, 50 e 100 mV s⁻¹, há um pico catódico no voltamograma. Nas velocidades 250 e 500 mV s⁻¹, há dois picos catódicos. Possível interpretação: para os casos com um único pico catódico, estaria ocorrendo a redução do filme de Fe(OH)₂ a Fe; nos casos com dois picos catódicos, o primeiro pico corresponderia à passagem de α-FeOOH a Fe(OH)₂ e o segundo pico seria redução de Fe(OH)₂ a Fe.

4. Conclusões

Nos dois sistemas estudados, Fe/NaOH 0,10 mol L⁻¹ e Fe/NaOH 1,0 mol L⁻¹, o voltamograma da medida de interesse não apresentou problemas devido a formação de bolhas de hidrogênio. Além disto, os voltamogramas tenderam a um perfil estacionário, sendo a diferença de carga anódica total das duas últimas varreduras de 3%. Para as velocidades abaixo de 100 mV s⁻¹, verificou-se, para ambos os sistemas estudados, que há a presença de um único pico anódico nos voltamogramas, o qual corresponderia à formação e crescimento de um filme de Fe(OH)₂. Já para as velocidades acima de 100 mV s⁻¹, há dois picos anódicos, sendo o primeiro pico atribuído à formação e crescimento de um filme de Fe(OH)₂ e o segundo à passagem de Fe(OH)₂ a α-

FeOOH. Também foram detectados nos voltamogramas a presença de picos catódicos. Para as velocidades até 100 mV s⁻¹, para os dois sistemas estudados, observou-se a presença de um único pico catódico nos voltamogramas. Já para velocidades de varredura acima de 250 mV s⁻¹, houve dois picos catódicos. A interpretação destes picos seria: para os casos com um único pico catódico, estaria ocorrendo a redução do filme de Fe(OH)₂ a Fe; nos casos com dois picos catódicos, o primeiro pico corresponderia à passagem de α-FeOOH a Fe(OH)₂ e o segundo pico seria redução de Fe(OH)₂ a Fe.

5. Agradecimentos

Um dos autores (J. G. Giori) agradece à UFES pelo financiamento da bolsa de Iniciação Científica.

6. Referências

- [1] AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A.; MÜLLER, I. L. Corrosion Science, v. 43, p. 853-879, 2001.
- [2] MAURICE, V.; MARCUS, P. Electrochimica Acta, v. 84, p. 129-138, 2012.
- [3] KURODA, K. et al. Journal of the Electrochemical Society, v. 129, p. 2163-2169, 1982.
- [4] GOFF, A. et al. Journal of the Electrochemical Society, v. 137, p. 2684-2690, 1990.
- [5] GUTIÉRREZ, C.; BEDEN, B. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 293, p. 253-259, 1990.
- [6] TONEY, M. L. J. et al. Physical Review Letters, v. 79, p. 4282-4285, 1997.
- [7] Xu, W. et al. Electrochimica Acta, v. 54, p. 5727-5738, 2009.
- [8] SATO, N.; NODA, T.; KUDO, K. Electrochimica Acta, v. 19, p. 471-475, 1974.
- [9] MacDONALD, D. D.; ROBERTS, B. Electrochimica Acta, v. 23, p. 781-786, 1978.
- [10] OGURA, K. Electrochimica Acta, v. 25, p. 335-339, 1980.
- [11] D'ALKAINE, C. V.; DA SILVA, J. M. Corrosion Science, v. 31, p. 661-666, 1990.
- [12] MacDONALD, D. D. Electrochimica Acta, v. 56, p. 1761-1772, 2011.