

**ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DE
IMERSÃO NA FORMAÇÃO DE FILMES PASSIVOS EM
NÍQUEL POR MÉTODOS ELETROQUÍMICOS**

Cilene Cristina Vara Vicente

*Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão de
Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química*

Orientada por

Professora Doutora Raquel Alexandra Galamba Duarte

Professora Doutora Ana Maria Queiroz da Silva

Professor Doutor António Pedro dos Santos Castela

**Bragança
2014**

AGRADECIMENTOS

Expresso a minha gratidão a todos que de alguma forma e em determinados momentos se relacionaram comigo, pela compreensão, confiança e entreatura demonstradas, permitiram concluir mais este ciclo de estudos, o Mestrado em Engenharia Química.

À Prof.^a Doutora Raquel Duarte, minha orientadora, agradeço a proposta do tema da dissertação, a partilha de conhecimento, o apoio e constantes incentivos ao longo da elaboração desta dissertação.

Ao Prof. António Castela, meu coorientador, os ensinamentos, sugestões, comentários, análise crítica dos resultados, bem como ter possibilitado a utilização sem restrições do laboratório para o desenvolvimento de todo o trabalho experimental.

À Prof.^a Doutora Ana Queiroz, minha coorientadora, a amabilidade demonstrada na aceitação do convite, bem como as pertinentes observações e correções.

À secção de Engenharia de Química e Biológica da Escola Superior de Tecnologia do Barreiro do Instituto Politécnico de Setúbal por me ter aceitado como aluna de mestrado de outra instituição de ensino.

Um reconhecimento de gratidão é também devido aos colegas e amigos pela amizade e motivação concedida na conclusão deste trabalho.

À Prof.^a Doutora Maria João Carmezim, agradeço a oferta de alguns reagentes utilizados neste estudo.

À Família pela paciência e carinho.

Por último, agradeço ao júri a disponibilidade na apreciação deste trabalho.

Obrigada e bem hajam!

RESUMO

O níquel é um metal muito utilizado industrialmente, sendo encontrado desde o processo produtivo de baterias até cunhagem de moedas. Na metalurgia, é largamente utilizado na produção de aços inoxidáveis, superligas metálicas, revestimentos protetores e em fundição.

Com este trabalho pretende-se estudar o efeito da composição da solução de imersão na formação de filmes passivos em níquel, particularmente a influência da concentração do ânion, do cátion e do pH da solução à temperatura de 25°C. Para tal, avaliou-se o comportamento eletroquímico do níquel metálico puro através da realização de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarizações cíclicas.

A interpretação dos dados de EIS foi realizada recorrendo à simulação dos dados experimentais por análise de circuitos equivalentes. Foi atribuída a existência de duas resistências a um filme de óxido passivo contendo camadas distintas, uma interna compacta, responsável pela resistência à corrosão e uma externa porosa, pouco resistente e “com defeitos pontuais”.

Nas curvas de polarização cíclicas, observou-se a existência de duas regiões distintas, uma região não linear, onde predomina a redução de H^+ seguida de uma região linear.

Os diagramas de impedância corroboraram esta diferença de comportamento. Duas diferentes tendências foram verificadas em função do pH da solução.

Com base na análise dos resultados experimentais e conclusões publicadas por outros autores, é possível afirmar e expor o princípio básico subjacente ao estudo cinético da formação de filmes passivos em que o crescimento do filme passivo sobre o níquel em meio alcalino é suscetível de corrosão por picada dependendo do potencial e da concentração de íons agressivos em solução.

PALAVRAS-CHAVE: filmes passivos, níquel, solução de imersão, EIS

ABSTRACT

Nickel is a metal widely used industrially, being found from the production process of the batteries until coinage. In metallurgy, is largely used in the production of stainless steel, super alloys, protective coatings and castings.

With this work it is intended to study the effect of the immersion solution composition in the formation of passive films on nickel, specially the influence of concentration the anion, and cation and pH of the solution at 25°C. In order to perform in this task, it was evaluated the electrochemical behaviour of pure nickel metal was evaluated by performing measurements of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization.

The interpretation of EIS data was performed using the simulation of the experimental data by analysis of equivalent circuits. The existence of two resistances with a passive oxide film containing distinct layers was attributed, one internal compact responsible for the corrosion resistance and another porous, little resistive and "with point defects".

In the polarization curves, it was observed the existence of two distinct regions, a nonlinear region, dominated by the H^+ reduction reaction followed by a linear region.

The impedance diagrams corroborated this difference in behaviour. Two different tendencies were observed depending on the solution pH.

Based on the analysis of the experimental results and conclusions published by other authors, it is possible to affirm and expose the basic principle subjacent the kinetic study of the formation of nickel passive is susceptible to pitting corrosion depending on the potential and the concentration of certain aggressive ions.

KEYWORDS: passive films, nickel, immersion solution, EIS

Índice Geral

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO	III
ABSTRACT.....	V
ÍNDICE GERAL	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIACÕES.....	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	1
1.2. ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	2
2. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO	3
2.1 NÍQUEL.....	3
2.1.1 <i>Propriedades e aplicações</i>	3
2.2 CORROSÃO – ASPETOS GERAIS.....	5
2.2.1 <i>Conceitos</i>	5
2.2.2 <i>Formas de corrosão</i>	8
2.2.3 <i>A natureza eletroquímica da corrosão</i>	12
2.2.4 <i>Passivação metálica</i>	15
2.2.5 <i>Diagrama de Pourbaix do níquel</i>	17
2.3 FORMAÇÃO DO FILME PASSIVO NO NÍQUEL.....	20
2.3.1 <i>Influência do íon agressivo no comportamento eletroquímico do níquel</i>	25
2.3.2 <i>Influência do pH no comportamento eletroquímico do níquel</i>	28
2.4 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS	31
2.4.1 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)</i>	32
2.4.2 <i>Polarização potenciodinâmica</i>	38
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	44
3.1 DESCRIÇÃO DO MÉTODO EXPERIMENTAL.....	44
3.1.1 <i>Célula eletroquímica e elétrodos</i>	45
3.1.2 <i>Eletrólitos</i>	46

3.1.3 Equipamento.....	47
3.1.4 Técnicas eletroquímicas.....	48
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SUA ANÁLISE.....	50
4.1 ESTUDO DO EFEITO DO ANIÃO DA SOLUÇÃO DE IMERSÃO	50
4.2 ESTUDO DO EFEITO DO CATION DA SOLUÇÃO DE IMERSÃO.....	57
4.2.1 Estudo a pH natural da solução.....	58
4.2.2 Estudo em soluções tamponizadas	70
4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	74
5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO	78
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
5.2 TRABALHOS FUTUROS: IDEIAS E EXPECTATIVAS	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
ANEXO	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de uma pilha eletroquímica [7]	5
Figura 2 – Processos de metalurgia e de corrosão, em termos energéticos	7
Figura 3 – (a) Minério de ferro (óxido de ferro); (b) Produtos de corrosão na forma de ferrugem (óxido de ferro numa amostra de aço que foi exposta à atmosfera. O ferro metálico presente no aço voltou ao seu estado original num estado de energia mais baixo [9].....	7
Figura 4 – (a) Representação esquemática da forma de corrosão uniforme [11] e (b) Exemplo de uma superfície corroída uniformemente [12]	9
Figura 5 - (a) Representação esquemática da forma de corrosão galvânica [11] e (b) Exemplo a nível microscópico de corrosão galvânica [12]	9
Figura 6 - (a) Representação esquemática da forma de corrosão intersticial [11] e (b) Exemplo de corrosão intersticial [12].....	10
Figura 7 - (a) Representação esquemática da forma de corrosão por picada [11] e (b) Exemplo de corrosão por picada [12].....	10
Figura 8 - (a) Representação esquemática da forma de corrosão intergranular [11] e (b) Exemplo de corrosão intergranular [12].....	11
Figura 9 - Representação esquemática da forma de corrosão por tensão [11].....	12
Figura 10 - Exemplo de uma placa com empolamento por hidrogénio [13].....	12
Figura 11 – Curva de polarização típica de um metal que sofre passivação em dado meio [7]	16
Figura 12 – Diagrama de Pourbaix do sistema níquel-água a 25 °C [23]	19
Figura 13 – Curva ilustrativa do método utilizado para determinar o potencial de picada (E_{picada}) a partir de curvas de polarização	25
Figura 14 – Variação de E_{picada} em função do logaritmo da concentração de Cl^- . O potencial de picada (E_{picada}) é obtido a partir das curvas de polarização obtidas para o níquel em solução de NaOH a concentração de 0.01; 0.05 e 0.1 mol L ⁻¹ e contendo diferentes concentrações de Cl^- [4].....	26

Figura 15 – Variação do potencial de picada (E_{picada}), em função do logaritmo da concentração de: (x) Cl^- , (Δ) Br^- e (\bullet) I^- . O E_{picada} é obtido a partir das curvas de polarização do níquel em solução de $Na_2B_4O_7$ (0.01 mol L^{-1} , pH 9.15) e contendo diferentes concentrações de I^- ou Br^- ou Cl^- [28].....	27
Figura 16 – Voltamogramas obtidos no níquel em diferentes soluções tampão (0.033 mol L^{-1} de H_3PO_4 a pH 1.5; 0.05 mol L^{-1} de NaH_2PO_4 a pH 4.5; 0.1 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 a pH 9.1; 0.1 mol L^{-1} de Na_3PO_4 a pH 12.6). Velocidade de varrimento = 50 mV min^{-1} [57].....	28
Figura 17 – Voltametria cíclica da liga Sn-Ni numa solução contendo 0.5 mol L^{-1} de NaCl (pH 6.6). Velocidade de varrimento = 20 mV s^{-1} [58].....	29
Figura 18 – Variação de E_{picada} em função do pH. O E_{picada} é deduzido das curvas de polarização obtidas da liga Sn-Ni em solução de NaCl (0.5 mol L^{-1}) a diferentes valores de pH [4, 28, 54-58].....	30
Figura 19 – Variação de E_{picada} em função do pH. O E_{picada} é obtido das curvas de polarização do níquel em solução tampão de boratos (0.01 mol L^{-1}) a diferentes valores de pH, e contendo $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl [28].....	30
Figura 20 – Diagrama de (a) Nyquist e (b) Bode.....	36
Figura 21 – Circuito equivalente de Randles.....	37
Figura 22 – Exemplo de voltametria de um metal com características de passivação.....	39
Figura 23 – Modelo da curva de polarização por extrapolação de Tafel [15].....	41
Figura 24 – Curva de polarização cíclica e parâmetros de suscetibilidade à corrosão por picada (adaptada de [63]).....	43
Figura 25 – Amostra utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	44
Figura 26 – Célula eletrolítica a três elétrodos.....	45
Figura 27 – Elétrodo de referência de platina.....	45
Figura 28 – Contra elétrodo de platina em espiral.....	46
Figura 29 – Elétrodo de trabalho de níquel.....	46
Figura 30 – Potencióstato/Galvanostato Reference 600 da empresa Gamry Instruments.....	48
Figura 31 – Esquema simplificado da montagem experimental.....	48

Figura 32 – Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaF 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	50
Figura 33 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	51
Figura 34 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaBr 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	51
Figura 35 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaI 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	51
Figura 36 – Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de lítio a 0.01M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	53
Figura 37 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de sódio a 0.01M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	53
Figura 38 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de potássio a 0.01M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	53
Figura 39 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de lítio a 0.5M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	54
Figura 40 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de sódio a 0.5M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	55
Figura 41 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de potássio a 0.5M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	55

Figura 42 – Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão em soluções de lítio, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M.....	56
Figura 43 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão em soluções de sódio, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M	56
Figura 44 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão em soluções de potássio, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M.....	57
Figura 45 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de LiCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	58
Figura 46 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	58
Figura 47 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de KCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	59
Figura 48 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de CsCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para a impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	59
Figura 49 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de LiCl 0.5M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para a impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist.....	60
Figura 50 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0.5M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para a impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist.....	61
Figura 51 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de KCl 0.5M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	61
Figura 52 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de CsCl 0.5M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist	62

Figura 53 – Imagem obtida ao microscópio ótico da superfície da amostra de níquel após 8 dias de imersão em solução de: (a) NaCl 0.5M (semelhante para LiCl 0.5M e KCl 0.5M) e (b) CsCl 0.5M	63
Figura 54 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de fluoretos 0.01M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	64
Figura 55 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de cloretos 0.01M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	64
Figura 56 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de brometos 0.01M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	64
Figura 57 - Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de iodetos 0.01M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	65
Figura 58 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de fluoretos 0.5M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	66
Figura 59 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de cloretos 0.5M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	66
Figura 60 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de brometos 0.5M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	66
Figura 61 – Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de iodetos 0.5M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	67
Figura 62 – Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão, em soluções de fluoretos, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M	68

Figura 63 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão, em soluções de cloretos, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M	68
Figura 64 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão, em soluções de brometos, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M	68
Figura 65 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão, em soluções de iodetos, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M	69
Figura 66 – Diagrama de Pourbaix para o níquel (adaptado [23]).....	70
Figura 67 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em solução de imersão de cloretos à concentração de 0.5M e a pH 9 (tampão de tetraborato de lítio) para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	71
Figura 68 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos para a variação da solução de imersão de cloretos à concentração de 0.5M e a pH 9 (tampão de tetraborato de sódio) para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias	71
Figura 69 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos para a variação da solução de imersão de cloretos à concentração de 0.5M e a pH 9 (tampão de tetraborato de potássio) para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias..	71
Figura 70 – Comparação das curvas de polarização cíclica obtidas em níquel em solução de cloretos 0.5M e solução tampão de tetraborato de sódio a: (a) pH 6 e (b) pH 9.....	73
Figura 71 – Circuitos equivalentes que descrevem o comportamento elétrico do níquel em solução de imersão de cloretos: (a) LiCl 0.5M, NaCl 0.5M, KCl 0.5M a pH da solução e em CsCl 0.5M a pH 9 e (b) CsCl 0.5M a pH da solução	75
Figura 72 – Valores dos parâmetros de R_1 (resistência dos poros do filme) e R_2 (resistência da zona ativa do filme) para a solução de cloretos a pH da solução de imersão e a pH 9	75
Figura 73 - Relação entre R_2 obtido por ajustes após 8 dias de imersão com a soma do raio do cátion e do ânion presente na solução de imersão.	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos resultados encontrados na literatura.....	21
Tabela 2 – Valores de a e b, encontrados para as diferentes concentrações de NaOH [4]	27
Tabela 3 – Caracterização das soluções de imersão utilizadas	47
Tabela 4 – Valores de potencial de proteção de picada obtidos a pH 6 e a pH 9	73

LISTA DE ABREVIACÕES

- CPE – elementos de fase constante
- EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica
- EPH – eléctrodo padrão de hidrogénio
- E_e – potencial do equilíbrio
- E_c – potencial do eléctrodo misto
- E_{CORR} – potencial de corrosão
- E_{PP} – potencial primário de passivação
- E_{PC} – potencial de passivação
- E_{picada} – potencial de picada
- E_{Pt} – potencial do eléctrodo de platina
- E_{repass} – potencial de repassivação
- i_a – densidade de corrente anódica
- i_b – densidade de corrente catódica
- i_c – densidade de corrente crítica
- i_{PC} – densidade de corrente passiva
- i_{CORR} – densidade de corrente de corrosão
- OCP – potencial de circuito aberto
- R_c – resistência do eletrólito
- R_p – resistência de polarização
- R_t – resistência de transferência de carga
- SEM – microscopia eletrónica de varrimento
- PIB – produto interno bruto
- V_{SCE} – potencial do eléctrodo de referência de calomelanos
- XPS – espectroscopia de fotoeletrão de raio X

Z – impedância

Z' – parte real da impedância

Z'' – parte imaginária da impedância

Z_w – impedância de Warburg

ω – frequência angular

θ – ângulo de fase

β_a – inclinação da reta de Tafel anódica

β_c – inclinação da reta de Tafel catódica

ΔE – variação de potencial

ΔI – variação da intensidade de corrente

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e Objetivos

O estudo da corrosão dos metais é de importância primordial, seja para aperfeiçoar os processos que utilizam os benefícios da corrosão, seja para minimizar os seus efeitos prejudiciais.

O níquel tem sido objeto de alguns estudos abordando aspectos de interesse tecnológico como também, de âmbito fundamental. Estes estudos têm sido conduzidos sob ampla variedade de condições experimentais, tanto no que diz respeito às técnicas eletroquímicas, como também à grande variedade na composição do eletrólito usado.

Tendo em vista a grande aplicabilidade industrial do níquel (Ni), o objetivo deste trabalho incide no estudo da influência da solução de imersão, no comportamento eletroquímico do níquel puro, para melhor compreender os mecanismos de corrosão e processos de passivação que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito.

Para o estudo do efeito dos aniões, foram utilizadas soluções aquosas com quatro cátions (lítio, sódio, potássio e célio), enquanto que para o estudo do efeito dos cátions, foram utilizadas soluções aquosas de fluoretos, cloretos, brometos e iodetos com diferentes concentrações.

No campo metodológico foram utilizadas diferentes técnicas eletroquímicas (espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica cíclica).

1.2 Estrutura e Organização do Trabalho

O corpo desta dissertação está organizado da seguinte forma:

- **Capítulo 1** – encontra-se a introdução, fazendo menção à motivação e principais objetivos deste trabalho experimental. E ainda, apresenta a estrutura e organização deste trabalho.
- **Capítulo 2** – consiste num estudo de revisão bibliográfica, contendo uma pequena discussão dos principais trabalhos encontrados na literatura acerca do processo de formação de filmes passivos em níquel e uma breve descrição teórica das técnicas eletroquímicas utilizadas no estudo, visando um melhor entendimento e enquadramento do assunto.
- **Capítulo 3** – descreve a metodologia experimental utilizada.
- **Capítulo 4** – apresentam-se os resultados experimentais obtidos, bem como as análises efetuadas a esses resultados e a sua discussão.
- **Capítulo 5** – refere as principais conclusões obtidas. Apresentam-se igualmente, algumas ideias para trabalhos futuros.

Finalmente, apresentam-se as referências bibliográficas consultadas conforme citadas no texto.

2. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

Para melhor compreender, situar e analisar o trabalho a desenvolver, apresentam-se os principais conceitos relativos à integração do tema em estudo. Descrevem-se ainda, alguns trabalhos considerados relevantes, possibilitando comparabilidade no domínio a que esta dissertação se dedica.

2.1 Níquel

O níquel é considerado um dos metais mais puro que pode ser obtido industrialmente. Pelo processo de Mond, ou seja, pela dissociação do carbonilo de níquel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ e por eletrólise, obtém-se industrialmente níquel com pureza entre 99.85 a 99.95% [1].

O níquel só foi descoberto em 1751, pelo químico e mineralogista sueco Axel Fredrik Crönstedt. Contudo, esta descoberta só viria a ser confirmada, em 1755, pelo químico sueco Torbern Bergman que finalmente isolou o níquel com maior grau de pureza. Ainda assim, foi apenas em 1804 que J. B. Richter produziu uma amostra com grau de pureza suficiente para que o próprio pudesse determinar as propriedades físicas do níquel com maior precisão [2].

O níquel é um elemento químico representado pelo símbolo Ni, de número atômico 28 e pertence ao grupo 10, grupo dos metais de transição, e 4º período da tabela periódica.

2.1.1 Propriedades e aplicações

O níquel é um metal branco prateado, levemente duro, maleável e resistente à corrosão. A concentração de níquel na crosta terrestre é de 0.008%. A maior parte deste níquel ocorre em minerais de rochas metamórficas e ígneas podendo ser encontrado nas formas naturais como: atividades vulcânicas e intemperismo [3].

O metal níquel é obtido por meio da exploração dos minérios sulfurados e lateríticos, ambos com reservas e depósitos conhecidos, suficientes a nível mundial, para a exploração por mais de 100 anos. Este metal possui larga utilização na produção de aços inoxidáveis, juntamente com o

crómio e o molibdénio e na produção de ligas especiais, dentre outras aplicações na área metalúrgica [3].

O níquel e as suas ligas apresentam excelente resistência à corrosão em meios aquosos, devido à formação de uma película passiva estável na superfície do metal [4].

Os compostos de níquel são conhecidos no estado de oxidação que vão de -1 até +4. O estado mais estável é o +2, apresentado pelo composto de níquel (II) $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+2}$. O potencial padrão de redução do par Ni(II)/Ni é -0.25 V relativamente ao elétrodo padrão de hidrogénio (EPH). Devido à proximidade com o potencial de redução do ião de hidrogénio, a sobretensão de redução deste ião sobre o níquel, não é muito grande e também não ocorre dissolução do níquel metálico em ácidos fortes.

As ligas metalúrgicas de níquel, como por exemplo, níquel-ferro, níquel-cobalto são resistentes à corrosão [4], apresentam uma ótima combinação de resistência mecânica e resistência da superfície em geral, não sendo por isso igualado a outros compostos metálicos.

Atualmente, as ligas metalúrgicas de níquel desempenham um papel extremamente importante no fabrico de motores. Além do seu uso em turbinas de avião, marinha e indústria, as ligas de níquel são usadas em aeronaves experimentais, reatores nucleares, submarinos, equipamentos de petroquímica e outras aplicações de alta temperatura.

O metal é muito usado sob a forma pura, para fazer a proteção de peças metálicas, pois apresenta grande resistência à oxidação. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel. Já o óxido de níquel é usado como catalisador em diversos processos industriais e, relativamente aos sais, o sulfato é o mais utilizado, destinando-se a banhos para niquelagem.

Também, no mundo atual, faz-se cada vez mais uso de revestimentos que apresentam uma alta resistência à corrosão, devido à agressividade do meio ambiente e às exigências do mercado consumidor. De entre os revestimentos metálicos, destacam-se os depósitos de Ni e suas ligas (ZnNi, ZnNiP, NiP, NiFe, NiCo) que constituem uma excelente alternativa e são amplamente utilizados por apresentarem excelentes propriedades anticorrosivas e magnéticas.

De realçar, que o comportamento do níquel em soluções aquosas é bastante complexo, pois depende da composição iónica do meio, da estrutura cristalina, tratamento térmico e do tipo de perturbação aplicada à interface metal/solução [5].

2.2 Corrosão – Aspectos Gerais

A corrosão é definida por Gentil [6] como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, devido a uma ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos.

A corrosão química dá-se através da exposição da superfície metálica a atmosferas gasosas oxidantes e elevada temperatura. O processo ocorre com formação de camadas de óxidos ou outros compostos mas sem corrente elétrica. É um processo que envolve uma reação química que ocorre a superfície e um fluido que não seja eletrólito, principalmente na presença de ar, que apresenta alta reatividade com quase todos os metais.

Por sua vez, a corrosão eletroquímica caracteriza-se pela exposição do metal a um meio que seja condutor de corrente. Essa corrente, surge devido a uma diferença de potencial entre materiais metálicos, ou entre o material e o meio corrosivo, quando elétrons são cedidos por um dos componentes e recebidos noutra região dando origem a uma pilha eletroquímica, como se exemplifica na Figura 1.

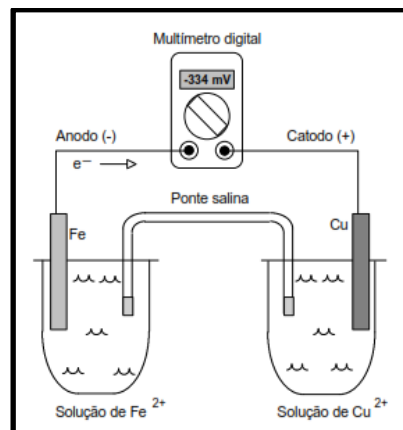


Figura 1 – Esquema de uma pilha eletroquímica [7]

2.2.1 Conceitos

A corrosão também pode ser definida como a destruição ou a deterioração de um material devido à reação com o seu meio [8].

Assim, a corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos, como o aço, ou não metálicos, como plásticos, cerâmica ou betão. Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, todos estes processos podem ser classificados em dois grandes grupos: Corrosão Eletroquímica e Corrosão Química, como referido anteriormente.

O fenômeno exato da corrosão é muitas vezes complexo e por vezes o seu mecanismo não é completamente entendido. Trata-se de um processo espontâneo, e sem o auxílio de alguns mecanismos protetores, ter-se-ia a destruição completa dos materiais metálicos, já que os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que se processam na superfície do metal e obedecem a princípios bem estabelecidos.

De forma geral, todos os metais (salvo raras exceções) têm uma grande tendência a reagir em presença do meio ambiente, formando óxidos, hidróxidos e outros compostos químicos.

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que envolvem troca de elétrons entre espécies químicas, consideram-se os processos de corrosão eletroquímica como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através da sua superfície. Quando os metais reagem, têm tendência a perder elétrons, sofrendo oxidação e assim corrosão.

As reações químicas ocorrem quando a variação de energia livre das mesmas é negativa. Por exemplo, considerando a reação de alguns metais com o oxigênio do ar e a água, para formar hidróxidos:



No primeiro caso, a variação de energia livre é positiva e o ouro (Au) não reage com o oxigênio e com a água para formar o hidróxido. Por sua vez, a reação ocorre com o magnésio (Mg), pois a variação de energia livre é negativa.

No entanto, destaca-se que a natureza transforma permanentemente a generalidade dos metais em compostos dos mesmos, por meio de reações espontâneas onde se liberta energia. Por isso, esses metais encontram-se na natureza na forma de óxidos, hidróxidos e sais desses metais. A siderurgia tem uma missão oposta: transformar esses minérios em metais mais ou menos puros ou em ligas dos mesmos. As reações na siderurgia são opostas às que ocorrem na natureza e, por esse motivo, não são espontâneas e precisam de energia para que possam ocorrer.

Naturalmente, esses metais e ligas obtidos na siderurgia tendem, com o tempo, a transformarem-se de maneira natural em compostos dos mesmos, e este processo é conhecido como corrosão (Figura 2).

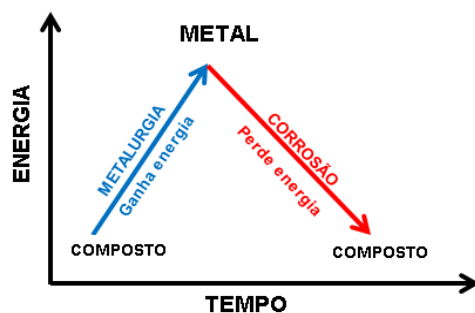


Figura 2 – Processos de metalurgia e de corrosão, em termos energéticos

A corrosão de metais pode ser considerada, na maioria dos casos, uma extração metalúrgica reversa. A maioria dos metais, que existe na natureza, está combinada, por exemplo, em forma de óxidos, sulfitos, carbonatos ou silicatos. Nesses estados combinados, as energias dos materiais são mais baixas. No estado metálico, as energias são mais altas e, assim, há uma espontaneidade dos metais reagirem para formar compostos. Por exemplo, óxidos de ferro existem comumente na natureza e são reduzidos termicamente a ferro, que é um estado de energia mais alto. Existe, todavia, uma tendência do ferro metálico de retornar espontaneamente a óxido de ferro por meio de corrosão (ferrugem), então ele, também pode existir num estado de energia mais baixo (Figura 3) [9].

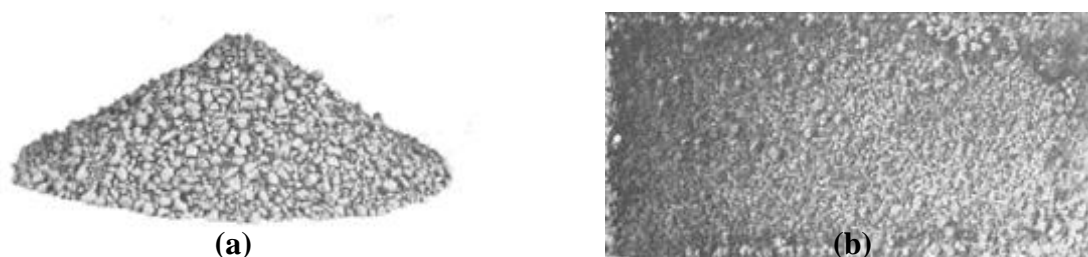


Figura 3 – (a) Minério de ferro (óxido de ferro); (b) Produtos de corrosão na forma de ferrugem (óxido de ferro numa amostra de aço que foi exposta à atmosfera. O ferro metálico presente no aço voltou ao seu estado original num estado de energia mais baixo [9]

Materiais não metálicos, como os cerâmicos e polímeros, não sofrem ataque eletroquímico, mas podem ser deteriorados por meio de ataque químico. Por exemplo, materiais cerâmicos refratários podem ser quimicamente atacados a altas temperaturas por sais fundidos. Polímeros orgânicos podem ser deteriorados por meio de ataque por solventes orgânicos [9].

Devido ao custo da corrosão, que em alguns países é considerado cerca de 3% do PIB, os investigadores trabalham desde há muito tempo, com a intenção de diminuir os custos, através da criação de barreiras contra a corrosão para, pelo menos, minimizar problemas, uma vez que é impossível eliminá-los.

A corrosão é portanto um processo destrutivo, de enorme preocupação em Engenharia e representa grande perda económica.

Algumas das formas encontradas, para tentar reduzir o fenómeno de corrosão consiste em utilizar revestimentos, tal como pintar as superfícies metálicas, fazer metalizações, entre outros. Outra maneira é desenvolver ligas, que por algum motivo, sejam mais resistentes à corrosão. O fenómeno pelo qual o metal ou a liga deixam de se corroer, quando termodinamicamente seria de esperar o contrário, é conhecido como passivação [10].

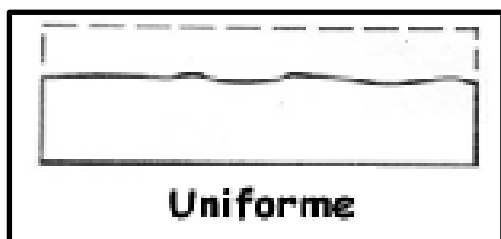
2.2.2 Formas de corrosão

Diante dos vários tipos de corrosão existentes, tornou-se conveniente classificá-las, de acordo com a maneira como se manifestam.

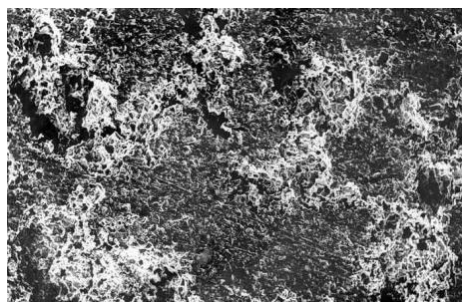
De acordo com Fontana [8], a corrosão de metais classifica-se como sendo dos tipos: uniforme, galvânica, intersticial, por picada, intergranular, seletiva, por erosão, por tensão e empolamento por hidrogénio.

- **Corrosão uniforme (Uniform corrosion)**

É uma forma de ataque eletroquímico que ocorre de forma uniforme em toda a superfície metálica (Figura 4), ou seja, as reações de oxidação e redução ocorrem aleatoriamente em toda a superfície. Como exemplos, pode-se citar a formação de ferrugem no ferro e o escurecimento em utensílios de prata.



(a)



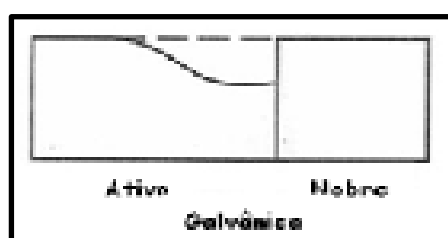
(b)

Figura 4 – (a) Representação esquemática da forma de corrosão uniforme [11] e (b) Exemplo de uma superfície corroída uniformemente [12]

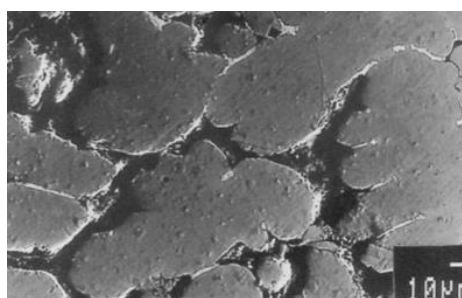
- **Corrosão galvânica (Galvanic corrosion)**

Este tipo de corrosão ocorre devido ao acoplamento galvânico entre metais diferentes que entram em contato direto, na presença de um meio do eletrólito corrosivo, Figura 5. Neste caso, o material menos nobre, sofre corrosão e atuará como ânodo onde ocorrerá a reação de oxidação, enquanto o material mais nobre, não corrói atuando como cátodo e sobre ele ocorrerá a reação de redução de alguma espécie existente no meio. Este fenômeno é utilizado em certos casos para proteger os metais do fenômeno da corrosão, denominando-se então de proteção galvânica.

Um exemplo comum é o caso do aço recoberto com uma camada de zinco (aço galvanizado). Quando a camada de zinco sofre, por exemplo, uma ranhura, o aço passa a estar em contato com o eletrólito, formando o par aço-zinco, uma pilha em que o ânodo é a camada de zinco e o aço é o cátodo.



(a)

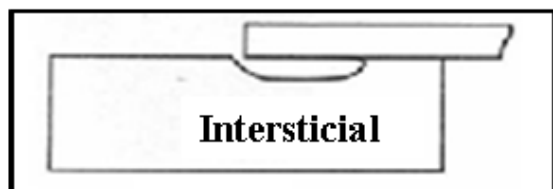


(b)

Figura 5 - (a) Representação esquemática da forma de corrosão galvânica [11] e (b) Exemplo a nível microscópico de corrosão galvânica [12]

- **Corrosão Intersticial (Crevice corrosion)**

Outra forma de corrosão localizada é a corrosão intersticial (Figura 6), que ocorre em áreas protegidas, onde a renovação de oxigénio é difícil. Por outro lado, num dado eletrólito, o metal e as ligas são ativadas mais rapidamente no interstício do que na zona descoberta.



(a)

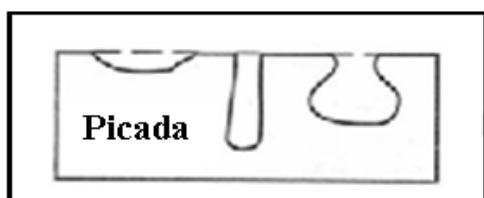


(b)

Figura 6 - (a) Representação esquemática da forma de corrosão intersticial [11] e (b) Exemplo de corrosão intersticial [12]

- **Corrosão por picada (Pitting corrosion)**

Trata-se de uma corrosão localizada, manifestando-se por picadas, ou seja, perfurações de pequeno diâmetro, na superfície do metal (Figura 7), usualmente observada em materiais passivados. O cátodo e o ânodo encontram-se manifestamente separados. O ânodo situa-se no interior da picada enquanto a superfície circundante funciona como cátodo.



(a)



(b)

Figura 7 - (a) Representação esquemática da forma de corrosão por picada [11] e (b) Exemplo de corrosão por picada [12]

- **Corrosão intergranular (Intergranular corrosion)**

Devido à natureza dos sítios mais reativos, a corrosão intergranular ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grãos, como ilustrado na Figura 8. Este tipo de corrosão tem origem na heterogeneidade da liga, e também em erros tecnológicos. Ocorre devido à difusão de espécies químicas até aos limites de grão, que agem como ânodos, em estruturas metálicas

originando fissuras. Estas fissuras podem crescer subitamente dando origem a falhas catastróficas dos materiais.

Como exemplo, temos a difusão de carbono em aços e a sensibilização dos aços inoxidáveis austeníticos.

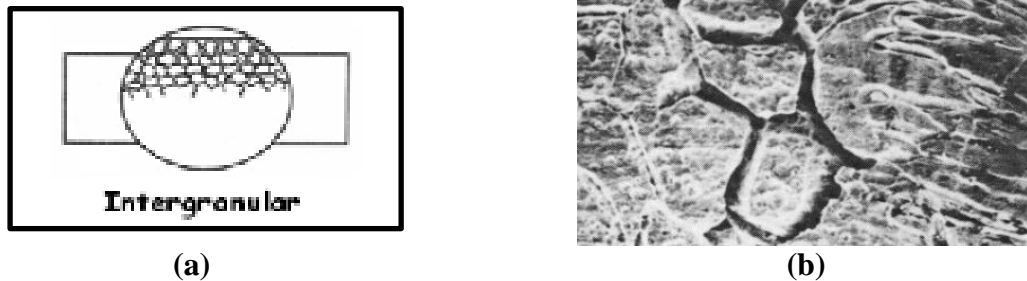


Figura 8 - (a) Representação esquemática da forma de corrosão intergranular [11] e (b) Exemplo de corrosão intergranular [12]

- **Corrosão seletiva (Selective corrosion)**

É encontrada em ligas e ocorre quando um elemento ou constituinte é preferencialmente removido como consequência do processo de corrosão.

As propriedades mecânicas da liga são significativamente fragilizadas, dado que permanece apenas uma massa porosa. Um dos casos mais comuns ocorre em ligas de zinco denominado de deszincificação do latão (liga de Cu-Zn 45%), na qual o zinco é seletivamente lixiviado. Esta forma de corrosão pode também ocorrer em ligas nas quais Al, Fe, Ca, Cr e outros elementos são vulneráveis à remoção superficial.

- **Corrosão por erosão (Erosion-corrosion)**

Este tipo de corrosão é uma sequência e combinação do ataque químico e movimento de um fluido sobre a peça metálica. Este tipo de corrosão é altamente prejudicial em peças que sofrem o processo de passivação, que acaba por ser removida, expondo a superfície do metal à corrosão. Metais que passam por este processo podem apresentar ranhuras na sua superfície e/ou ondulações, características do escoamento do fluido sobre a superfície.

- **Corrosão por tensão (Stress corrosion cracking)**

Esta corrosão resulta da ação combinada de uma tensão de tração aplicada em ambiente corrosivo, Figura 9. Pequenas irregularidades, como fendas e depressão, podem acelerar este

processo, levando a um comprometimento mecânico. Em ligas, é comum esta ocorrer no caso de os metais apresentarem coeficientes de expansão diferente, o que origina a tensão necessária para em ambiente corrosivo acarretar a corrosão da peça.



Figura 9 - Representação esquemática da forma de corrosão por tensão [11]

- **Fragilização por hidrogénio (Hydrogen embrittlement)**

Este fenómeno ocorre com formação de hidrogénio atómico na superfície da liga, com a conseqüente difusão na rede cristalina da liga e formação de hidrogénio gasoso no interior do metal, provocando a diminuição da sua ductilidade e levando ao empolamento, como exemplificado na Figura 10.

Um exemplo onde este tipo de corrosão é comum ocorrer é na decapagem de aços pelo ácido sulfúrico.

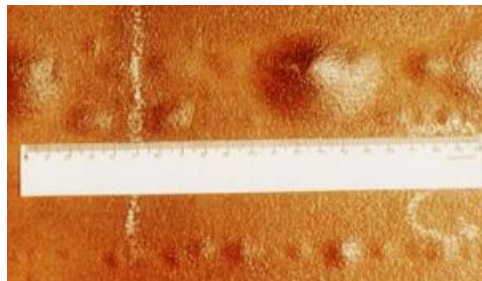


Figura 10 - Exemplo de uma placa com empolamento por hidrogénio [13]

Os vários tipos de corrosão podem ocorrer simultaneamente, sendo por vezes difícil de avaliar o tipo de corrosão predominante.

2.2.3 A natureza eletroquímica da corrosão

A imersão de um metal em dadas soluções eletrolíticas determina o estabelecimento de uma diferença de potencial entre duas fases, a sólida e a líquida. Esta diferença de potencial é,

simultaneamente, de natureza elétrica e de natureza química, e por isso denomina-se diferença de potencial eletroquímico.

Como relatado, uma reação é considerada eletroquímica quando ela está associada à passagem de corrente elétrica que envolve o movimento de partículas carregadas: íões, elétrons ou ambas.

A maioria das reações de corrosão são eletroquímicas por natureza, pelo que se justifica compreender os seus princípios básicos. O que fundamentalmente caracteriza o mecanismo eletroquímico é que ele só se verifica na presença de um eletrólito. Assim, a corrosão representa uma situação, em que duas ou mais reações eletroquímicas distintas ocorrem em simultâneo e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra de natureza catódica.

Sempre que se tem um metal em contato com um eletrólito, desenvolve-se entre o metal e o eletrólito uma diferença de potencial elétrico, como já referido. Contudo, esta diferença pode ser positiva, negativa ou nula, dependendo dos metais considerados e das espécies presentes no eletrólito.

Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Dessa forma, na maioria das reações que se manifestam na presença de uma superfície metálica, ocorre a passagem de corrente através do metal, e a reação, é por isso de natureza eletroquímica. Por outro lado, a neutralização de uma solução alcalina por um ácido não é eletroquímica, pois mesmo que a reação possa ser expressa em termos de íões, a reação entre H^+ e OH^- não envolve a passagem de corrente.

Se um metal (M) que não contenha qualquer heterogeneidade física ou química, de valência “n” é imerso numa solução, íões de M^{n+} vão passar para a solução deixando o metal com excesso de carga elétrica negativa. A passagem de íões de M^{n+} para a solução é limitada no tempo, pois, para deixar o metal, esses íões devem vencer a repulsão dos íões que já se encontram na solução e a atração dos elétrons em excesso que carregam negativamente o metal.

Um metal submerso em eletrólito origina o aparecimento de uma interface metal/eletrólito, constituído por duas camadas elétricas de sinais contrários, designados como dupla camada [14].

Na maioria das reações eletroquímicas, os íons movimentam-se através do eletrólito líquido, normalmente aquoso. No entanto, em reações de oxidação (por exemplo, reação que ocorre a temperatura elevada entre um metal e o oxigênio atmosférico) não se tem eletrólito líquido e o movimento de íons ocorre através da película de óxido metálico que se forma na superfície do metal. Este óxido funciona como um eletrólito sólido e garante a natureza eletroquímica da reação [15].

A grande maioria dos processos de corrosão dos metais é o resultado de reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal. Para que a reação eletroquímica ocorra, são necessários quatro fatores principais:

- Um ânodo (onde ocorre o processo anódico ou de oxidação em que um átomo metálico é oxidado, passando para a solução sob a forma de íon positivo deixando elétrons na superfície metálica);
- Um cátodo (onde ocorre a reação catódica, através da redução de espécies presentes no meio agressivo);
- Um eletrólito (a solução de imersão responsável pelo transporte de espécies iônicas, de e para, a superfície metálica);
- Um circuito elétrico (para conduzir os elétrons produzidos na reação anódica).

Desta forma, é possível concluir, que se um metal é suscetível de se corroer, isso só se verifica se os processos anódicos e catódicos ocorrerem simultaneamente, sendo o número de elétrons libertados pela reação anódica (oxidação) igual ao número de elétrons captados na reação catódica (redução) e desde que não exista nenhuma barreira ao transporte de elétrons ou ao movimento de íons.

Assim, um determinado metal será tanto mais oxidável, ou apresentará maior tendência à perda de elétrons, quanto mais negativo for o valor do potencial, tais metais dissolvem-se com facilidade. Ao contrário, quanto mais positivo for o valor do potencial do metal, maior será a tendência de sofrer redução, ou de receber elétrons, ou de sofrer deposição de íons, esses metais são menos solúveis, menos oxidáveis e são considerados metais nobres.

Tem-se como um dos mais importantes princípios da corrosão: a densidade de corrente de oxidação e a densidade de corrente de redução devem ser iguais, o que define o compromisso em que ambas as situações não podem ocorrer uma sem a outra.

2.2.4 Passivação metálica

O fenómeno da passividade foi descoberto no século XVIII e descreve o facto de uma reação de dissolução metálica pode ser esperada em determinadas condições, considerando a vertente termodinâmica do processo, mas ser retardada em algumas ordens de grandeza devido a fatores cinéticos.

A passivação de um metal é caracterizada pela formação de um filme de óxido fino e rigidamente aderente sobre a superfície do metal em determinadas condições, o qual tende a proteger o metal contra o avanço da corrosão [16]. Nesta situação os metais e ligas tornam-se essencialmente inertes nessas condições, e parecem atuar como metais nobres, tal como o ouro e a platina [6].

O fenómeno da passivação metálica corresponde à formação, quando em contacto com o eletrólito, de uma camada superficial protetora que resulta da oxidação do metal e que impede que essa reação prossiga. Por outras palavras, a passivação dos metais está relacionada com a perda de reatividade na presença de uma determinada condição ambiental, devida ao efeito de barreira dessa camada superficial [17].

A ocorrência da passividade está intimamente relacionada à natureza do metal, composição, e estrutura cristalina (propriedades da fase metálica), bem como à composição da fase líquida ou gasosa em contato com o mesmo, ou seja, a quantidade dos aniões presentes e o pH da solução [18].

Muitos metais em dados meios aquosos, corroem ativamente, no entanto, quando acima de um dado valor de potencial, passam a apresentar uma corrente anódica reduzida, o que corresponde a uma corrosão pequena ou irrelevante, diz-se então, que o metal está passivo. Este fenómeno pode ser analisado pela forma da curva de polarização anódica, a qual pode ser representada esquematicamente como se apresenta na Figura 11.

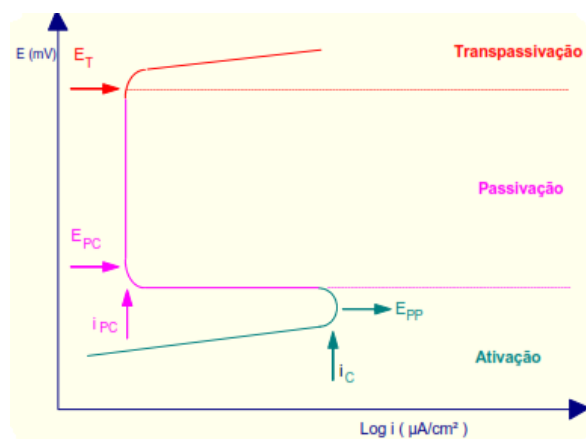


Figura 11 – Curva de polarização típica de um metal que sofre passivação em dado meio [7]

Tendo por base a curva de polarização anódica, observa-se que a potenciais relativamente baixos, o metal sofre dissolução crescente com o aumento do valor do potencial. Na região ativa (ativação), o metal é corroído naturalmente e a taxa de corrosão aumenta rapidamente com o aumento da quantidade de agente oxidante no meio (ou com o aumento do potencial aplicado), até um determinado ponto. A partir de um dado potencial a densidade de corrente passa por um máximo, densidade de corrente crítica (i_C). A corrente crítica de corrosão corresponde ao potencial primário de passivação (E_{PP}). Logo a seguir, há uma diminuição apreciável do valor da densidade de corrente, a taxa de corrosão repentinamente diminui, o que corresponde ao início da passivação (E_{PC}). A causa mais comum deste comportamento é a formação de uma camada de óxido que se estabiliza na superfície do metal, constituindo-se como uma barreira protetora que persiste durante uma considerável gama de potencial aplicado. A partir daí, para um intervalo de potenciais maior ou menor, a densidade de corrente mantém-se praticamente constante, densidade de corrente passiva (i_{PC}). Para potenciais mais elevados, de uma maneira geral, acontece um novo aumento de densidade de corrente, atribuído a vários fenómenos como por exemplo, corrosão localizada, pois a camada é destruída quando se tem uma solução oxidante (potenciais muito elevados), ocorrendo então, a região transpassiva. O início de uma nova reação anódica, como a libertação de O_2 (oxidação da água), ou a transpassividade propriamente dita que corresponde à transformação de um óxido formado sobre o metal durante a passividade e que se transforma em ião solúvel [19].

A densidade de corrente crítica (i_C) mede a facilidade com que o material tende a passivar-se, ou ainda, o quanto o material vai corroer antes de começar a passivar-se. Assim, será

importante que o material tenha a menor densidade de corrente crítica, pois assim o metal sofrerá menor dissolução antes de ocorrer a passivação. Por sua vez, o potencial de passivação (E_{PP}) expressa a tendência do material em formar o filme passivo, quanto menor for este valor, mais fácil será a formação do filme passivo. No que se refere à densidade de corrente de passivação (i_{PC}) é desejável que tenha um valor muito reduzido, já que este fator está diretamente relacionado com a taxa de corrosão no estado de passivação. No potencial de picada (E_{picada}) há condições para ocorrer a ruptura da camada do filme passivo devido à instabilidade deste, levando a um aumento da densidade de corrente circulante na superfície da amostra. A taxa de corrosão é diretamente proporcional à densidade de corrente de corrosão (i_{CORR}), assim, quanto menor o valor da densidade de corrente de corrosão, menor a taxa de corrosão com que o material irá deteriorar-se. O potencial de corrosão (E_{CORR}) quanto mais anódico, menor a tendência do material ser suscetível à corrosão.

O conhecimento do comportamento eletroquímico é importante porque um metal que possui a transição ativa-passiva pode tornar-se passivo. Muitas teorias existem para explicar a passivação, contudo a mais aceita atribui este fenómeno à formação, na superfície do metal, de um filme de óxidos metálicos (com espessuras da ordem dos nanómetros) que sendo compactos, aderentes e isolantes, constituem uma barreira física entre o metal e o meio ambiente, baixando a velocidade da reação [20].

A passividade é um fator crucial na determinação da capacidade dos metais para resistirem à corrosão. Estudos eletroquímicos em metais passivados podem revelar não só a estrutura e composição, mas também o comportamento do filme passivo à corrosão [21].

Alguns estudos, em diversos materiais, determinaram que o facto de a zona da picada ficar extremamente ácida leva a que ocorra um aumento a densidade de corrente anódica e uma diminuição da estabilidade do filme passivo, dificultando o processo de repassivação [21].

2.2.5 Diagrama de Pourbaix do níquel

O níquel é um elemento incluído em muitas ligas, tais como os aços inoxidáveis, com o objetivo de aumentar a sua resistência à corrosão, para além de melhorar outras características. O níquel é também o metal de base quando utilizado em ligas altamente especializadas e sujeitas a altas temperaturas, empregues por exemplo nos reatores nucleares. Devido à resistência do níquel em soluções fortemente alcalinas e à sua atividade catalítica é também usado como elétrodo, por exemplo, em pilhas alcalinas e células de combustível. A

resistência à corrosão em ambientes diferentes está intimamente relacionada com o seu comportamento passivo. O conhecimento dos limites e da boa resistência à corrosão é importante, e como tal, é indispensável conhecer e considerar as relações de equilíbrio (termodinâmicas) estabelecidas e resumidas no diagrama de Pourbaix, um diagrama de potencial-pH [22].

Os diagramas de Pourbaix indicam o comportamento eletroquímico de um determinado metal com relação à sua reação em meio aquoso a 25°C, sob pressão padrão de 1 atm, em diferentes pHs e potenciais. Tais diagramas expressam o equilíbrio eletroquímico do sistema como retas de um gráfico pH versus potencial, exibindo neste, zonas características pela passivação, corrosão ou imunidade do metal no meio.

O diagrama de Pourbaix é uma representação do potencial de equilíbrio do metal e dos seus possíveis compostos em função da atividade dos íons hidrogênio (H^+) em solução. As linhas do diagrama que dividem as áreas de estabilidade das diferentes fases são derivadas da equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{2.3 RT}{nF} \log C \quad (3)$$

onde E é o potencial do eletrodo, E^0 é o potencial de redução padrão do metal, isto é, o potencial quando a concentração deste em solução é igual a 1 mol L⁻¹, R é a constante dos gases (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura da solução (em Kelvin), F é o Faraday (96 500 C), n é a valência do cátion, C é a atividade dos cátions em solução, no entanto, é mais comum serem consideradas as respectivas concentrações.

Estas linhas estabelecem as zonas de estabilidade termodinâmica do metal e dos vários compostos que podem ser formados, tais como óxidos e hidróxidos, e auxiliam na compreensão da termodinâmica da transição do estado ativo ao passivo.

As reações que somente dependem do pH são indicadas por retas paralelas ao eixo das ordenadas, assim como, as reações que dependem apenas do potencial são indicadas por retas paralelas ao eixo das abscissas. As reações eletroquímicas são identificadas por retas inclinadas do diagrama.

As linhas (a) e (b) da Figura 12 representam a estabilidade da água. Acima da linha (b) ocorrem reações de libertação de oxigênio e na região abaixo da linha (a) há a libertação do gás hidrogênio.

O diagrama de Pourbaix fornece informações sobre as zonas de imunidade (sem corrosão), da dissolução e/ou de passivação de um metal num determinado intervalo de potencial e pH. Entretanto, com relação às zonas de dissolução nenhuma previsão pode ser feita sobre taxas de corrosão.

A Figura 12 apresenta o diagrama potencial-pH para o sistema níquel-água à temperatura de 25°C.

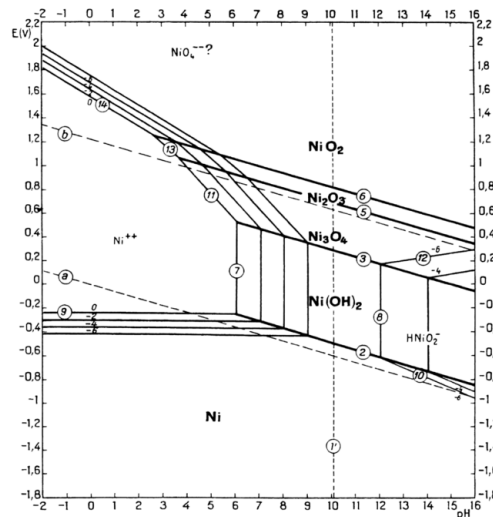


Figura 12 – Diagrama de Pourbaix do sistema níquel-água a 25 °C [23]

O diagrama apresentado acima é válido apenas para soluções aquosas que não contêm substâncias com as quais o níquel pode formar complexos solúveis ou sais insolúveis.

Ainda de acordo com a Figura 12, o hidróxido de níquel Ni(OH)_2 é uma substância termodinamicamente estável em água ou em soluções neutras ou levemente alcalinas, livres de agentes oxidantes ou redutores. Em soluções muito alcalinas, esta substância dissolve-se em íons HNiO_2^- . A oxidação destes íons, em meio alcalino, pode formar Ni_3O_4 , Ni_2O_3 e NiO_2 .

O diagrama de Pourbaix (Figura 12) indica que o Ni_3O_4 pode ser facilmente dissolvido em soluções ácidas com pH menor que 6, enquanto os íons Ni^{2+} podem originar NiO_2 na presença de H_2 e com valores de pH inferiores a 4.

Ainda segundo este diagrama, em soluções sem agentes complexantes e oxidantes, o níquel não deve sofrer corrosão em meios neutros e alcalinos e deve corroer levemente em soluções ácidas. Já em soluções ácidas ou muito alcalinas contendo agentes oxidantes, o níquel é bastante corroído. Soluções neutras oxidantes ou levemente alcalinas formam uma camada de óxido sobre a superfície do níquel.

2.3 Formação do Filme Passivo no Níquel

O fenómeno da passividade é estudado desde há muito tempo, e com diversas interpretações sobre a natureza e estrutura dos filmes passivos formados em níquel.

A dissolução e a passividade do níquel têm sido assuntos de alguns estudos eletroquímicos. Entretanto, muitas questões sobre o comportamento passivo são, ainda hoje, motivos de controversas discussões [20].

A formação de filmes passivos é comumente observada em substratos metálicos de metais de transição e suas ligas. Filmes passivos de ligas Fe-Cr e em especial de aços inoxidáveis tem sido atribuído à formação de um filme de óxido rico em crómio [24].

A composição exata de filmes passivos tem sido difícil de determinar. Contudo, parece claro, que ele é constituído por combinações químicas de oxigénio e é chamado simplesmente de óxido.

A natureza dos filmes passivos tem efeito crítico na corrosão de materiais. Assim, para entender a proteção conferida aos materiais metálicos devido à presença destes filmes é importante o conhecimento das propriedades que determinam o efeito protetor. Entretanto, até ao momento, a grande dificuldade encontrada nos estudos realizados destas propriedades é separar as propriedades dos filmes passivos do comportamento do substrato metálico e as diferentes condições de formação dos filmes passivos [25]. Tais condições têm influência sobre as características dos filmes, como por exemplo, espessura, estrutura e composição química. Portanto, para realizar o estudo sobre as propriedades intrínsecas dos filmes é conveniente desenvolver sistemas que utilizem filmes com espessuras, composição química e estrutura bem definida [24]. Visando relacionar a resistência à corrosão com a composição química e com as propriedades eletrónicas dos filmes de óxidos metálicos, alguns trabalhos têm vindo a utilizar filmes artificiais (obtidos por técnicas de deposição essencialmente física) com a pretensão de contribuir para o avanço dos estudos de passivação do ferro e suas ligas, modelando experimentalmente estes filmes [26, 27].

A formação de filmes passivos ocorre quando reações espontâneas das superfícies metálicas com o meio resultam na precipitação de um sólido, levando à formação de um filme que funcione como uma barreira protetora entre o substrato metálico e o meio. Além disso, estes filmes passivos podem também ser obtidos utilizando diferentes métodos, como por exemplo, deposição física (filmes designados como artificiais), térmico (filmes de oxidação a baixa e alta temperatura), misto (deposição seguida de tratamento térmico), químico e eletroquímico.

Conforme *cit. in* [28], os resultados obtidos por MacDougall e Cohen [29] no estudo da formação da película passiva do níquel em soluções de sulfatos, dentro de uma gama de pH entre 2.0 e 8.4, permitiram concluir que o filme passivo era composto por NiO, com propriedades físicas e químicas independentes do potencial e pH. Sato e Kudo [30] estudaram o comportamento eletroquímico do níquel em soluções tampão de boratos a pH 8.42 e também indicaram que o filme passivo formado na superfície do eletrodo é composto exclusivamente por NiO.

Okuyama e Haruyama [31], *cit. in* [28], investigaram a passividade do níquel a pH 8.39 em soluções tampão de boratos, com recurso à técnica de potencial de polarização e perceberam que o filme passivo era constituído por uma estrutura dupla de NiO e Ni₃O₄. A potenciais elevados foi produzido NiO₂, na parte superior da película inicial. Nishimura [32], estudou o filme passivo em soluções de boratos e fosfatos, com pH 8.42 e 11.5, confirmando que o filme passivo consiste em Ni(OH)₂ (exterior) e NiO (interior). Estudos de Paik e Szklarska-Smialowska [33] consistiram no estudo do comportamento do níquel em soluções alcalinas, tendo constatado que a espessura do filme não era apenas função do potencial, mas também do tempo de imersão em solução. Concluíram ainda que o filme passivo consistia de Ni(OH)₂ parcialmente desidratado. Finalmente, Chao e Szklarska-Smialowska [34] descobriram que a película formada em solução tampão de fosfato é de Ni(OH)₂, que a potenciais elevados o filme previamente formado sofreu desidratação e redução da espessura [28].

Tabela 1 – Resumo dos resultados encontrados na literatura.

<i>Referências</i>	<i>Meio</i>	<i>pH</i>	<i>Natureza do filme passivo</i>
MacDougall e Cohen [29] <i>cit. in</i> [28]	sulfatos	2.0 – 8.4	NiO
Sato e Kudo [30] <i>cit. in</i> [28]	tampão de boratos	8.42	NiO
Okuyama e Haruyama [31] <i>cit. in</i> [28]	tampão de boratos	8.39	NiO e Ni ₃ O ₄
Nishimura [32] <i>cit. in</i> [28]	boratos e fosfatos	8.42 e 11.5	Ni(OH) ₂ e NiO
Paik e Szklarska-Smialowska [33] <i>cit. in</i> [28]	soluções alcalinas		Ni(OH) ₂
Chao e Szklarska-Smialowska [34] <i>cit. in</i> [28]	tampão de fosfato		Ni(OH) ₂

As propriedades dos óxidos de níquel variam com as condições de preparação e com o tempo de imersão em solução [35]. No entanto, o óxido de níquel (II) (NiO) é geralmente aceite como o componente principal do filme passivo, em ambos os ambientes, ácido e alcalino [36].

Os filmes passivos são extraordinariamente finos (nos aços inoxidáveis são filmes de uma espessura aproximada de 30 a 50 Ångströms), daí existir grande dificuldade na interpretação definitiva sobre a forma e a natureza dos mesmos. No entanto, de acordo com os trabalhos discutidos, pode-se notar a relevância destas propriedades no comportamento de filmes passivos face à corrosão.

Estudos relacionados com o comportamento eletroquímico de níquel puro em ácido sulfúrico foram conduzidos por diversos pesquisadores. Epelboin e Keddam [17] identificaram a presença de três picos com elevada densidade de corrente em voltametrias realizadas sobre níquel puro em eletrólitos contendo ácido sulfúrico. O estudo deste fenómeno revelou que os primeiros dois picos estão relacionados com a passivação do material, enquanto o terceiro pico, encontrado a potenciais próximos do potencial de libertação do oxigénio, demonstra a transpassividade do elemento. Este estudo também demonstrou que mudanças no pH influenciam diretamente o potencial onde ocorre a transpassividade deste metal, sendo que para valores mais baixos de pH ocorre deslocamento do potencial de transpassividade para valores mais positivos. Entretanto, os autores também verificaram que a concentração de SO_4^{2-} no eletrólito não tem efeitos sobre o potencial onde ocorre a transpassividade do material [17].

Feller *et al.* [37] também se dedicaram ao estudo do comportamento eletroquímico do níquel em H_2SO_4 . Neste caso, os autores associaram a presença de um pico de transpassividade, demonstrando através de voltametrias a oxidação do filme passivo originado em baixos potenciais: $\text{NiO} \longrightarrow \text{NiO}_2$.

Itagaki *et al.* [38] associaram o estudo do comportamento eletroquímico do níquel, obtido por eletrodeposição num eletrólito do tipo Watts, a medidas de perda de massa obtidas numa microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. Neste estudo foram verificadas quatro regiões distintas no voltamograma obtido para o níquel em H_2SO_4 , identificadas pelos autores como: região ativa, região pré-passiva, região passiva e transpassiva. As análises do transiente de corrente, associadas à perda de massa medidas durante ensaios de polarização potencioestática permitiram a identificação de Ni^{2+} como produto final das reações de dissolução na região ativa e pré-passiva. Os transientes de corrente também revelaram um mecanismo duradouro de dissolução do níquel a potenciais na região ativa, conclusão a que chegaram pela análise do sistema estacionário de corrente e taxa de dissolução apresentado pelo material quando polarizado sob tais potenciais. Em contraste, quando potenciais dentro da região pré-passiva foram utilizados em ensaios de polarizações potencioestáticas, resultaram

num transiente de corrente com altos valores de densidade de corrente num período inicial, sofrendo um grande decréscimo de corrente a partir de um determinado intervalo de tempo, assumindo assim, um comportamento passivo com densidades de correntes tendentes a valores baixos [38].

Já o modelo proposto para a dissolução do níquel na região transpassiva reforça o modelo proposto por Keddam *et al.* [39], supondo a formação de Ni^{3+} nesses potenciais.

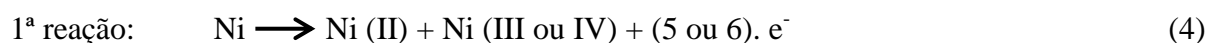
Kawashima *et al.* [40] estudaram a composição química das camadas de óxido formadas sobre níquel comercialmente puro em diferentes eletrólitos [40]. Medidas de XPS revelaram que, através de polarizações potenciostáticas a 0.5 V_{SCE} em soluções de 0.33M de H_3PO_4 , forma-se uma camada com a seguinte composição: $\text{Ni}(\text{PO}_4)_{0.08}\text{O}_{0.54}(\text{OH})_{0.65}0.21\text{H}_2\text{O}$. Os autores enfatizaram que os principais constituintes dos filmes passivos sobre níquel são oxi-hidróxidos hidratados de níquel com composição do tipo: $\text{NiO}_y(\text{OH})_{2-2y}m\text{H}_2\text{O}$. Entretanto, os filmes formados em potenciais pertencentes à zona ativa do material podem ser considerados como hidróxidos de níquel do tipo: $\text{NiO}(\text{OH})_2$.

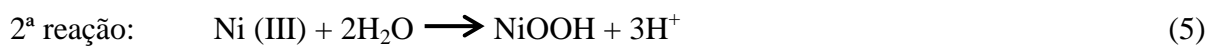
Betova *et al.* [41] estudaram a oxidação de níquel a potenciais transpassivos. Os óxidos produzidos em tais condições foram considerados como óxidos hidratados de níquel com incorporações de fosfatos. Os autores afirmam que a presença de tais aniões contribui para a dissolução transpassiva do metal [41].

Através de polarizações potenciostáticas em HCl 1M realizadas sobre amostras de níquel comercialmente puro, Kawashima *et al.* [40] detetaram, utilizando técnicas de XPS, a formação de camadas passivas com a seguinte composição: $\text{NiCl}_{0.02}\text{O}_{0.12}(\text{OH})_{1.70}$.

Embora este material tenha apresentado densidades de corrente muito superiores às verificadas noutros eletrólitos os autores afirmam que as camadas passivas obtidas utilizando polarizações, a potenciais pertencentes à região passiva, apresentam espessuras similares. A proposta de constituição principal da camada de óxido formada em HCl é a mesma que foi proposta pelos autores para outros eletrólitos, como o caso dos óxidos em soluções de 0.33M de H_3PO_4 citado anteriormente.

Barral *et al.* [42] estudaram a oxidação eletroquímica de elétrodos de níquel em eletrólitos à base de Na_2SO_4 utilizando potenciais na ordem de 1 V_{SCE} . As suas experiências e argumentações a respeito das espécies e mecanismos envolvidos no processo de oxidação deste metal versam sobre a produção de NiOOH por dois meios distintos [42]:





ou



Segundo os autores, a única espécie de níquel estável em solução aquosa seria Ni(II), no entanto, o tratamento eletroquímico aplicado permite a formação de espécies solúveis como o Ni(III) e Ni(IV), as quais são instáveis. A formação de tais espécies pode ser dada diretamente pela primeira reação demonstrada anteriormente, ou pela formação de Ni(II) e a sua subsequente oxidação. Já a formação de NiOOH pode ser realizada por uma reação ácido-base entre Ni(III) e água (2ª reação) ou por uma reação de redução entre Ni(IV) e água (2ª* reação).

A cinética de crescimento de filmes contínuos em condições estacionárias ou quase-estacionárias foi estudada por Macdonald e colaboradores [43-45] utilizando o “modelo de defeitos pontuais”, que considera que as lacunas de oxigênio são os transportadores iônicos de carga dentro do óxido, que as interfaces estão em equilíbrio e que o transporte iônico através do filme ocorre por migração e difusão simultaneamente. O transporte por difusão de iões através de defeitos do filme é a etapa determinante da velocidade de crescimento do filme [43-45]. Contudo, também é sabido que esta camada passiva pode ser severamente danificada quando sujeita a elevado potencial elétrico [46].

Do ponto de vista do mecanismo as temperaturas elevadas promovem a difusão iônica, assim a formação do óxido pode ocorrer numa extensão muito maior do que às baixas temperaturas [47].

A natureza das espécies iônicas móveis foi questionada durante muito tempo. Inicialmente considerava-se os catiões como espécies móveis, o que era razoável, sendo o seu volume iônico muito menor que o volume dos aniões. Mais tarde, pesquisas importantes indicam que efeitos de distribuição de carga são mais importantes que propriedades iônicas individuais, como tamanho ou polarizabilidade [18, 48-50].

Assim, têm-se que o crescimento e as propriedades do filme formado dependem, em grande parte, da sua condutividade elétrica e do mecanismo de condução. O filme pode ser um condutor preponderantemente iônico ou eletrônico ou ainda, não ser condutor.

2.3.1 Influência do íon agressivo no comportamento eletroquímico do níquel

A presença de elementos agressivos no meio ambiente onde se encontra o metal modifica o seu comportamento eletroquímico. Quando a solução contém íons agressivos (Br^- , Cl^- , F^- , entre outros), estes podem induzir ruturas locais no filme passivo o que conduz a corrosão localizada [51], se a tensão aplicada e a concentração de íons agressivos for suficientemente elevada. Isso pode ser constatado, através das curvas de polarização havendo um aumento súbito da dissolução anódica ao potencial de picada (E_{picada}). Geralmente, a interseção da tangente à corrente medida (ligada à corrosão localizada) com o eixo de potencial é definido de E_{picada} (Figura 13).

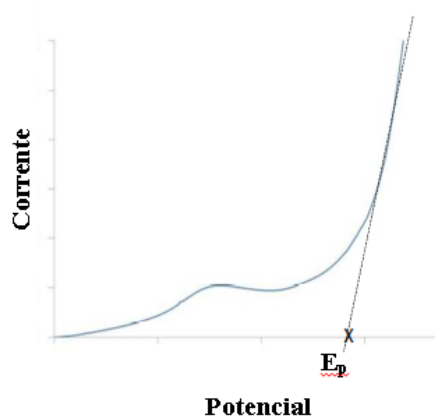
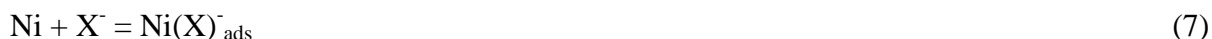


Figura 13 – Curva ilustrativa do método utilizado para determinar o potencial de picada (E_{picada}) a partir de curvas de polarização

Nguyen et Foley [52] descreveram a rutura do filme passivo por íons agressivos, tais como o Cl^- , propondo as seguintes etapas:

- Adsorção competitiva entre os íons agressivos e as espécies H_2O e OH^- que favorecem a formação do filme passivo. Dependendo da natureza da solução, outras espécies podem igualmente estar em adsorção competitiva com os íons agressivos;
- Os íons agressivos penetram na camada de óxidos provavelmente através de defeitos e atacam a superfície do metal;
- Os íons agressivos difundem-se através da rede cristalina da camada de óxido.
- Os íons agressivos adsorvem sobre a camada de óxido. Eles podem, em seguida, formar complexos com os íons de metal da camada de óxido que conduzem a uma dissolução química.

Tantawi e Al Kharafi [53] e Abd El Aal [28] têm usado essas premissas para determinar o seguinte mecanismo:



Em que, $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- ou I^-



e/ou



Isto mostra claramente que o aumento da concentração de halogenetos X^- aumenta a solubilidade da camada de óxidos provavelmente na formação de espécies solúveis em água tais como o $\text{Ni}(\text{X})(\text{OH})$ ou NiX_2 .

Diferentes estudos, sobre a influência do Cl^- no comportamento eletroquímico do níquel em soluções aquosas foram realizados, incluindo a identificação do potencial de picada. Um aumento do potencial de picada foi detetado através do aumento da concentração de Cl^- . Estes estudos mostram existir uma evolução logarítmica entre a concentração de Cl^- e o potencial de picada (E_{picada}). De seguida elencam-se e descrevem-se alguns dos mais importantes:

- a) El Haleem e El Wanees [4] estudaram o comportamento eletroquímico do níquel em soluções alcalinas (0.01; 0.05 e 0.1 mol L⁻¹ de NaOH) contendo diferentes concentrações de Cl^- a uma velocidade de varrimento de 25 mV s⁻¹. Eles encontraram uma variação linear do potencial de picada (E_{picada}) em função do log (NaCl), como apresentado na Figura 14. Esta variação é da forma: $E_{\text{picada}} = a - b \log (\text{Cl}^-)$.

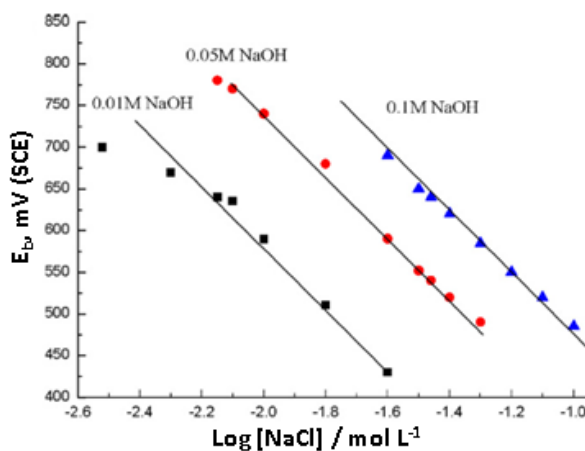


Figura 14 – Variação de E_{picada} em função do logaritmo da concentração de Cl^- . O potencial de picada (E_{picada}) é obtido a partir das curvas de polarização obtidas para o níquel em solução de NaOH a concentração de 0.01; 0.05 e 0.1 mol L⁻¹ e contendo diferentes concentrações de Cl^- [4]

A Tabela 2 mostra os valores de (a) e (b) encontrados para as diferentes concentrações de NaOH. Note-se que a inclinação obtida é da ordem de 0.35 V década⁻¹, seja qual for a concentração de íons cloreto.

Tabela 2 – Valores de a e b, encontrados para as diferentes concentrações de NaOH [4]

NaOH / M	a / V _{SCE}	b / V _{SCE} década ⁻¹
0.01	-0.198	0.393
0.05	-0.130	0.379
0.1	-0.145	0.336

b) Abd El Aal [28] estudaram o comportamento eletroquímico do níquel em tampões de borato (10^{-2} mol L⁻¹ de Na₂B₄O₇, pH 9.15) contendo diferentes concentrações de íons agressivos X⁻ (Cl⁻, Br⁻ ou I⁻). Em qualquer um dos casos, observa-se uma variação linear do potencial de picada (E_{picada}) em função do logaritmo da concentração de íons agressivos encontrados (Figura 15). Esta variação, é da forma E_{picada} = a – b log (X⁻).

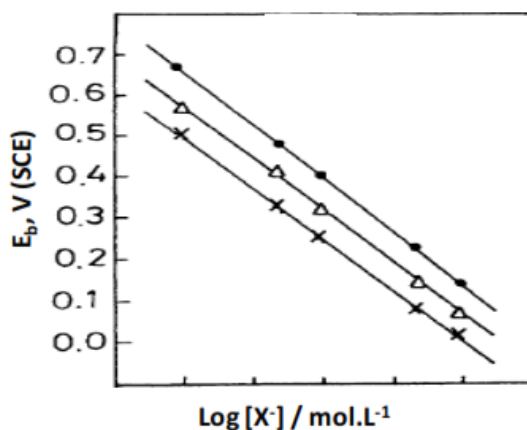


Figura 15 – Variação do potencial de picada (E_{picada}), em função do logaritmo da concentração de: (x) Cl⁻, (Δ) Br⁻ e (●) I⁻. O E_{picada} é obtido a partir das curvas de polarização do níquel em solução de Na₂B₄O₇ (0.01 mol L⁻¹, pH 9.15) e contendo diferentes concentrações de I⁻ ou Br⁻ ou Cl⁻ [28]

O declive (b) obtido a partir das linhas paralelas é igual a 0.25 V década⁻¹. No entanto, a constante (a) depende da natureza do íon no ambiente agressivo e toma os valores de -0.25, -0.18 e -0.1 V para Cl⁻, Br⁻ e I⁻, respetivamente.

c) Kosec e Milosev [54] também encontraram em solução tampão de borato (0.022 mol L⁻¹ de Na₂B₄O₇, pH 9.2) contendo diferentes concentrações de Cl⁻, um E_{picada} com variação linear em função do logaritmo da concentração de Cl⁻ de acordo com a forma: E_{picada} = 0.1 – 0.2 log (Cl⁻).

- d) Susseck e Kesten [55] relatam que em soluções de K_2SO_4 e KOH em pH 8 e 9,6, respectivamente, o declive (b) obtido, para a evolução de E_{picada} em função do logaritmo de Cl^- , são semelhantes e têm um valor próximo de 0.24 V.
- e) Strehblow e Titze [56] demonstraram que, em solução tampão de fosfato a pH 5, a variação linear em função do logaritmo de E_{picada} é da forma: $E_{picada} = 0.1 - 0.22 \log(Cl^-)$.

Ao realizar a síntese dos diversos resultados obtidos pelos diferentes autores, conclui-se que o declive (b) da curva $E_{picada} = f(\log(Cl^-))$ varia ligeiramente e assume um valor médio de $0.3 \pm 0.1 \text{ V década}^{-1}$, considerando que a constante (a) é a mais afetada pelas condições experimentais. No entanto, esta lei logarítmica comumente aceita para o níquel, não foi claramente justificada pelos autores.

2.3.2 Influência do pH no comportamento eletroquímico do níquel

O comportamento eletroquímico e a passivação do níquel foram estudados por Chao *et al.* [57] numa larga gama de pH em diferentes meios de tampão de fosfatos. A Figura 16 mostra o efeito do pH nas curvas de polarização obtidas no níquel numa gama de pH entre 1.5 e 12.6. Todas as medidas foram realizadas para uma velocidade de varrimento de 50 mV min^{-1} .

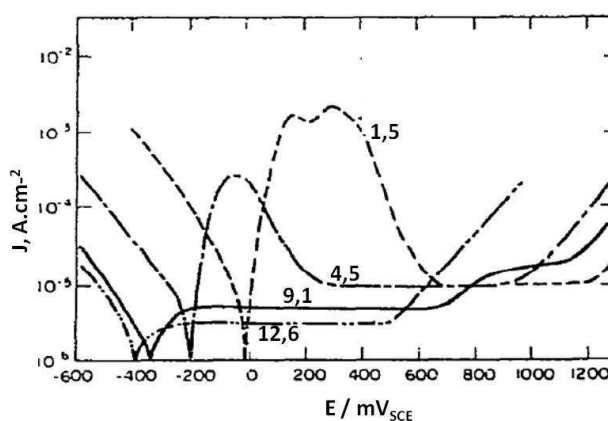


Figura 16 – Voltamogramas obtidos no níquel em diferentes soluções tampão (0.033 mol L^{-1} de H_3PO_4 a pH 1.5; 0.05 mol L^{-1} de NaH_2PO_4 a pH 4.5; 0.1 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 a pH 9.1; 0.1 mol L^{-1} de Na_3PO_4 a pH 12.6). Velocidade de varrimento = 50 mV min^{-1} [57]

Os resultados apresentados na Figura 16 mostram que o pH da solução tem uma forte influência sobre o comportamento eletroquímico do níquel, assim:

- Em solução fortemente ácida (pH 1.5) o voltamograma mostra dois picos de oxidação;
- Em solução moderadamente ácida (pH 4.5) apenas um único pico é observado;
- Em soluções básicas (pH 9.1 e pH 12.6) um ramo anódico plano é observado sem aparecimento de qualquer pico.

Refaey *et al.* [58] estudaram o comportamento eletroquímico da liga Sn-Ni em solução de 0.5 mol L⁻¹ de NaCl [58]. A descrição do comportamento desta liga nesta solução aquosa (NaCl 0.5 mol L⁻¹) é aqui referido, para conhecer o comportamento eletroquímico do níquel em condições experimentais próximas às condições experimentais em estudo.

A parte anódica da voltametria cíclica obtida por Refaey *et al.* [58] mostra três picos de dissolução (Figura 17).

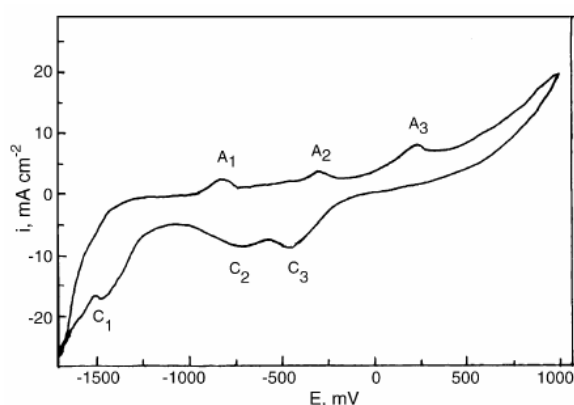


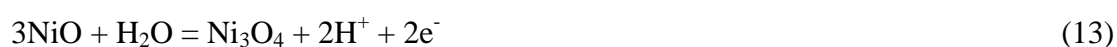
Figura 17 – Voltametria cíclica da liga Sn-Ni numa solução contendo 0.5 mol L⁻¹ de NaCl (pH 6.6). Velocidade de varrimento = 20 mV s⁻¹ [58]

O aparecimento dos picos A₂ e A₃ justifica-se da seguinte forma:

- O segundo pico (A₂) a -300 mV_{SCE} é atribuído à dissolução anódica da liga de níquel, de acordo com as seguintes reações [59]:



- O terceiro pico anódico (A₃) a 250 mV_{SCE} é atribuído à transformação de NiO em Ni₃O₄, de acordo com a seguinte reação [59]:



Ao aumentar o potencial do ânodo, Refaey *et al.* [58] notaram um aumento súbito da intensidade de corrente devido à corrosão localizada da liga após o ataque do ião Cl⁻.

O aparecimento do pico C₃ no ramo catódico justifica-se na redução de Ni₃O₄ a NiO e o pico C₂ é devido à redução de NiO a Ni [58].

Refaey *et al.* [58] também estudaram o efeito do pH no comportamento eletroquímico da liga tendo concluído que a intensidade dos três picos anódicos diminui com o aumento do pH. Além disso, o potencial de picada (E_{picada}) diminui linearmente com a diminuição do pH (Figura 18), ou seja, $E_{picada} = a + b \text{ pH}$ com $b = 0.021 \text{ V década}^{-1}$

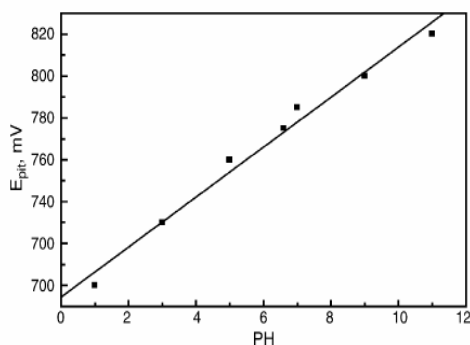


Figura 18 – Variação de E_{picada} em função do pH. O E_{picada} é deduzido das curvas de polarização obtidas da liga Sn-Ni em solução de NaCl (0.5 mol L^{-1}) a diferentes valores de pH [4, 28, 54-58]

Refaey *et al.* [58] interpretaram os resultados e concluíram que o aumento do pH favorece a formação de uma película mais estável e mais resistente ao ataque provocado pelo íon Cl⁻.

Abd el Aal [28] estudou a influência do pH no comportamento eletroquímico do níquel numa solução tampão de boratos ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) contendo $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl tendo concluído que para uma gama de pH entre 9 e 12, o potencial de picada (E_{picada}) aumentou ligeiramente com o pH (Figura 19), de acordo com a expressão, $E_{picada} = a + b \text{ pH}$ com $a = -1.46 \text{ V}$ e $b = 0.16 \text{ V década}^{-1}$.

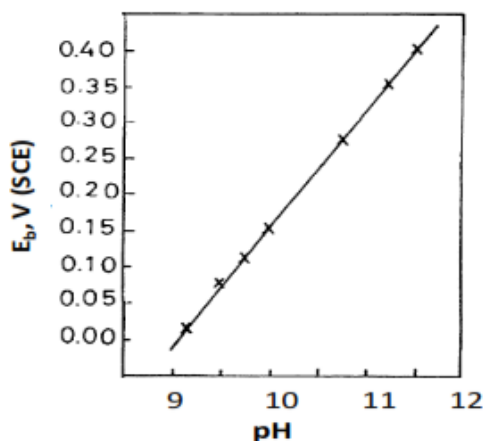


Figura 19 – Variação de E_{picada} em função do pH. O E_{picada} é obtido das curvas de polarização do níquel em solução tampão de boratos (0.01 mol L^{-1}) a diferentes valores de pH, e contendo $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl [28]

A influência do pH sobre o E_{picada} foi interpretada da mesma forma que Refaey *et al.* [58], pelo que, um aumento do valor de pH promove a formação da película passiva mais resistente ao ataque do ião Cl^- .

Os resultados obtidos pelos diferentes autores, sobre a influência do pH no comportamento anódico do níquel, podem ser resumidos da seguinte forma:

- Em meio ácido, a intensidade da corrente de dissolução do níquel no domínio “ativo-passivo” é mais elevada em comparação com a encontrada em meio neutro e alcalino, isto porque os meios ácidos promovem a dissolução do níquel;
- O aumento do pH favorece a formação do filme passivo mais estável e mais resistente ao ataque dos iões agressivos, como por exemplos os iões Cl^- ;
- O potencial de picada (E_{picada}) apresenta evolução linear com o pH.

2.4 Métodos Eletroquímicos

A corrosão dos metais manifesta-se em diferentes tipos de meios porém, o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo de corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, as técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais, para os diferentes tipos de corrosão. São os casos, por exemplo, da medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada, ou da determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por picada através da determinação do potencial de picada por meio de curvas de polarização anódica [15].

O comportamento eletroquímico de um material pode ser determinado através da imposição de potenciais e correntes diferentes dos apresentados por este no seu estado livre, ou seja, forçando-o a assumir potenciais diferentes do seu potencial de corrosão. Desta forma, o conhecimento da resposta do metal nessas condições fornece informação sobre o seu comportamento.

V. Guiñón-Pina *et al.* [21] estudaram os efeitos da temperatura, potencial aplicado e a produção de hidrogénio no comportamento passivo do níquel em solução de brometo de lítio aquoso, utilizando para o efeito diferentes técnicas eletroquímicas: potencial de circuito aberto (OCP), medidas potenciodinâmicas e potencioestáticas e por espectroscopia de

impedância eletroquímica (EIS). Da análise das curvas de polarização observa-se que a resistência à corrosão localizada diminui com a temperatura, a repassivação do níquel é mais difícil a 75°C e a reação de libertação de hidrogénio é favorecida pelo aumento da temperatura. Os resultados de impedância mostraram que o mecanismo de corrosão mais adequado do níquel em soluções de LiBr inclui a dupla camada e a camada passiva formada sobre a superfície de níquel e ainda que a película passiva de níquel parcialmente desaparece quando um potencial catódico baixo é aplicado [21].

KyungJin Park *et al.* [14] estudaram os efeitos da temperatura da solução na cinética da formação do filme passivo do Ni, tendo utilizado para esse efeito técnicas de polarização e Mott-Schottky utilizou a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), tendo verificado que a resistência à corrosão do Ni é degradada com o aumento da temperatura da solução e pelo aumento da densidade de corrente passiva [14].

2.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os sistemas eletroquímicos também podem ser estudados a partir de métodos baseados na determinação da impedância do elétrodo de trabalho, tendo como princípio a imposição de uma perturbação sobre um estado estacionário, aplicando-se um sinal sinusoidal de potencial de pequena amplitude (aproximadamente 10 mV), de modo a que haja uma resposta unívoca com a perturbação, descrita por equações diferenciais lineares, o que evita a dependência entre a resposta e a amplitude da perturbação aplicada. Esta perturbação gera uma resposta que, depois de analisada e tratada, permite analisar os processos físicos, químicos e eletroquímicos que ocorrem na superfície do elétrodo de trabalho. O desfasamento verificado entre as sinusoidais descritas pelo potencial aplicado e corrente medida é utilizado na quantificação da impedância do sistema.

Quando um circuito elétrico é percorrido por uma corrente alternada, o impedimento à passagem de corrente no sistema é dado pela impedância (Z), sendo esta uma função de transferência definida da seguinte forma:

$$E = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (14)$$

onde $V(t)$ é a perturbação de potencial e $I(t)$ a resposta em corrente, sendo ambas sinusoidais.

Se se introduzir uma pequena perturbação sinusoidal ao potencial aplicado a um sistema, $V = V_0 \sin(\omega t)$, este responderá com uma variação na intensidade de corrente,

$I = I_0 \text{sen}(wt + \Phi)$, em que, $w = 2\pi f$ é a frequência angular do sinal aplicado, Φ é a diferença de fase da resposta a esse sinal e f é a frequência linear.

Assim, a expressão (15), pode ser reescrita:

$$Z = \frac{V_0 \text{sen}(wt)}{I_0 \text{sen}(wt + \Phi)} \quad (15)$$

A relação entre a perturbação imposta e a resposta em corrente, irá depender da frequência da sinusoidal aplicada e define uma função de transferência denominada impedância, que é representada por um número complexo, contendo assim uma componente real e uma componente imaginária.

A resposta sinusoidal em corrente pode diferir do sinal de potencial aplicado em fase e amplitude. A impedância pode ser determinada pela medida da diferença de fase e de amplitude decorrente da perturbação, ou por outras palavras, como sendo a relação entre uma perturbação do potencial (ΔE) e a resposta em variação de corrente (ΔI).

Os ensaios de impedância podem ser realizados na forma potenciostática, em torno do potencial de corrosão estacionário, por exemplo, ou de forma galvanostática, quando a perturbação imposta é em corrente.

Métodos não estacionários, como a impedância eletroquímica, podem ser empregues em estudos de caracterização de processos da interface metal/solução. Nestes estudos, alguns aspetos, devem ser considerados quando ocorre formação de filme de passivação sobre o metal:

- O transporte de massa entre a interface metal/solução;
- A adsorção das espécies químicas ativas na superfície do metal;
- A transferência de carga na interface metal/solução;
- A formação de filmes superficiais como filme de passivação;
- A queda óhmica no eletrólito e/ou no filme.

Adicionalmente é importante considerar, que duas condições essenciais devem ser verificadas para validação e interpretação correta das medidas, que são:

- a) Estacionaridade do sistema durante o tempo de medida;
- b) Linearidade.

A análise dos gráficos de impedância permite estudar, por exemplo, fenômenos que envolvem transporte de massa e o efeito capacitivo da dupla camada, além da obtenção de valores de resistência do eletrólito e resistência de polarização.

Numa célula eletroquímica a corrente elétrica é transportada por elétrons (parte metálica) e por íons (parte eletrolítica). Na interface metal/eletrólito processa-se a transferência de elétrons do metal para um ou mais componentes do eletrólito ou vice-versa. A remoção ou captação de elétrons gerará uma carga do lado metálico, prontamente neutralizada por carga idêntica e de sinal oposto do lado da solução, constituindo-se a dupla camada. Esta tem um comportamento perante a corrente alternada semelhante ao de um condensador. Por outro lado, a transferência de carga na interface metal/eletrólito depende da resistência à transferência eletrônica propriamente dita (cinética de transferência de carga) e da resistência ao transporte de massa dos reagentes que participam no processo.

Os cálculos e a representação da impedância, podem ser facilitados se esta for expressa no domínio dos números complexos. Atendendo à relação de Euler, $e^{j\omega t} = \cos \omega t + j \sin \omega t$, a expressão (16) pode ser rescrita:

$$Z = \frac{V_0}{I_0} \frac{e^{j\omega t}}{e^{j(\omega t + \Phi)}} = |Z| e^{-j\Phi} \quad (16)$$

Assim, a impedância pode ser separada numa parte real e numa parte imaginária,

$$Z = Z' + jZ'' \quad (17)$$

onde Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária.

E podem obter-se os valores:

$$\text{Módulo da impedância:} \quad |Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (18)$$

$$\text{Ângulo de fase:} \quad \Phi = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad (19)$$

$$\text{Parte real da impedância:} \quad Z' = |Z| \cos \Phi \quad (20)$$

$$\text{Parte imaginária da impedância:} \quad Z'' = |Z| \sin \Phi \quad (21)$$

Os dados obtidos por EIS são, em maioria, representados por dois tipos de diagramas (Figura 20): o diagrama de Nyquist ou de plano complexo, onde se representa a componente imaginária da impedância (Z'') versus a componente real da impedância (Z') e o diagrama de Bode, que inclui o módulo da impedância ou do ângulo de fase versus do logaritmo da frequência.

O diagrama de Nyquist relaciona a componente imaginária (Z'') versus a componente real (Z'), tendo as frequências (ω) como parâmetro. A análise destes diagramas permite a obtenção dos seguintes parâmetros:

- R_C , resistência do eletrólito, definida como $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z$. Pode ser interpretada como sendo a resistência à capacidade de condução iônica através da solução;
- R_t , resistência à transferência de carga, definida como $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z$. Está relacionada com a dificuldade de se polarizar o metal em condições onde predominam os fenômenos de transferência de carga;
- R_p , resistência de polarização, definida como $\lim_{\omega \rightarrow 0} Z$. Assim, quanto maior o valor de R_p , menor será a taxa de corrosão, em diversos sistemas.
- $\omega = \theta = \omega_{\max Z}$, sendo a frequência característica do arco, ou seja, a frequência dada pelo valor máximo da componente imaginária.

A impedância total (Z_T) está relacionada com dois componentes básicos: (1) impedância farádica (Z_F) – associado aos fenômenos que ocorrem na interface metal/solução que seguem as Leis de Faraday (passivação, dissolução ativa), e (2) impedância não farádica (Z) – associados a fenômenos que ocorrem na dupla camada ou no eletrólito e que não se relacionam com as Leis de Faraday.

Para mecanismos simples, pode considerar-se que a formação de arcos capacitivos significa a presença de um filme sobre a superfície metálica, enquanto a presença de um arco indutivo está relacionada com a libertação de íons e conseqüente dissolução ativa do eletrodo metálico.

O diagrama de Bode apresenta o logaritmo do módulo da impedância versus o logaritmo da frequência ($\log |Z|$ vs. $\log \omega$), e a diferença de fase versus o logaritmo da frequência (Φ vs. $\log \omega$), Figura 20. O interessante do diagrama de Bode é que relativiza a possibilidade de se acompanhar a frequência a cada ponto.

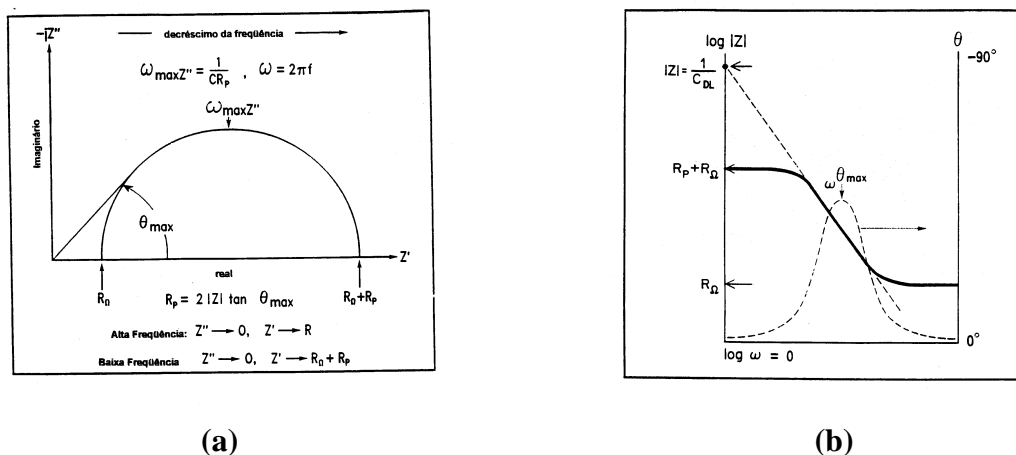


Figura 20 – Diagrama de (a) Nyquist e (b) Bode

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos por EIS tem sido habitual a utilização de modelos de circuitos elétricos equivalentes através da combinação de resistências, capacidades, elementos de fase constante (CPE) ou elementos de Warburg.

O comportamento de um circuito elétrico, formado por vários elementos passivos (resistências, condensadores e bobinas), é função do comportamento de cada um dos elementos constituintes e do modo como estes se inserem no circuito.

Para cada elemento, a corrente que passa (em amperes), sujeita a um potencial sinusoidal de frequência w (rad s^{-1}) e amplitude máxima V_0 (em volts), será:

- a) para o caso de uma resistência

$$I(t) = \frac{V_0}{R} \text{sen } wt \quad (22)$$

- b) para o caso de um condensador

$$I(t) = wCV_0 \text{sen} \left(wt + \frac{\pi}{2} \right) \quad (23)$$

onde C é a capacidade do condensador.

- c) para o caso de uma bobina

$$I(t) = \frac{V_0}{wL} \text{sen} \left(wt + \frac{\pi}{2} \right) \quad (24)$$

em que L é o coeficiente de autoindução da bobina

As impedâncias de uma resistência (R), de um condensador (C), e de uma bobina (L), são respetivamente:

$$Z_R=R, \quad Z_C=\frac{1}{j\omega C}, \quad Z_L=j\omega L \quad (25)$$

A impedância total do circuito pode ser conhecida através das leis de Kirchoff:

Para elementos em paralelo:
$$Z = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (26)$$

Para elementos em série:
$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (27)$$

em que, Z_1 e Z_2 são as impedâncias dos elementos presentes.

Na Figura 21, apresenta-se o circuito modelo de Randles para a impedância global de um eletrodo.

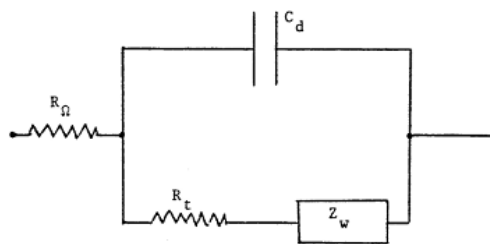


Figura 21 – Circuito equivalente de Randles

Onde R_Ω é a resistência do eletrólito+metal (sendo esta última desprezável, em geral), C_d é a capacidade da dupla camada, a qual é função da natureza do metal e do eletrólito, bem como do potencial imposto, R_t é a resistência à transferência de carga e Z_w é a impedância de Warburg, traduzindo a resistência à difusão cíclica dos reagentes e produtos no processo de eletrodo, na interface metal/eletrólito.

Numa célula eletroquímica a corrente elétrica é transportada por elétrons (parte metálica) e por íões (parte eletrolítica). Na interface metal/eletrólito processa-se a transferência de elétrons do metal para um ou mais componentes do eletrólito ou vice-versa. A remoção ou captação de elétrons gerará uma carga do lado metálico, prontamente neutralizada por carga idêntica e de sinal oposto do lado da solução, constituindo-se a dupla camada. Esta tem um comportamento perante a corrente alternada semelhante ao de um condensador. Por outro lado, a transferência de carga na interface metal/eletrólito depende da resistência à transferência eletrônica, propriamente dita (cinética da transferência de carga) e da resistência ao transporte por difusão dos reagentes que participam no processo.

Para estimar as capacidades dos filmes passivos utiliza-se a parte imaginária da impedância (Z'') correspondente ao ângulo de fase máximo (θ_{max}) na região em que estes parâmetros se manifestam, ou seja, a capacidade do filme a altas frequências e a capacidade da dupla camada a frequências intermédias-baixas [60].

$$C = \frac{1}{2 \pi \text{freq}_{\theta_{\max}} Z''} \quad (28)$$

Onde $\text{freq}_{\theta_{\max}}$ é a frequência correspondente ao θ_{\max} .

Para estimar a resistência do filme e a resistência de transferência de carga pode utilizar-se o valor do módulo da impedância quando o ângulo de fase é mínimo na região do espectro onde estes parâmetros se manifestam, ou seja, às altas e às baixas frequências, respetivamente [60].

$$R = |Z|_{\text{freq}_{\theta_{\min}}} \quad (29)$$

A impedância farádica (Z_F) é definida como a soma das impedâncias ligadas à cinética do eléctrodo propriamente dita, isto é, impedâncias correspondentes à transferência de carga e à difusão, assim: $Z_F = R_t + Z_W$. A impedância Z_W pode considerar-se constituída por uma capacidade e uma resistência.

As principais vantagens decorrentes deste método são:

- O uso de sinais pequenos que não perturbam as propriedades do eléctrodo;
- A possibilidade de estudar reacções mesmo em meios de baixa condutividade;
- A possibilidade de determinar na mesma medida a resistência de polarização e a capacidade da dupla camada do sistema em estudo.

2.4.2 Polarização potenciodinâmica

A interface de um metal imerso numa dada solução pode ser caracterizada por uma relação corrente-potencial. Por essa razão, o estudo electroquímico desta interface pode ser analisado pelas curvas de polarização (curvas E vs. i) do sistema, em condição estacionária. Estas curvas representam o registo da corrente resultante de variações do potencial (ou vice-versa) aplicado a um dado material [15].

O método de polarização potenciodinâmica, ou voltametria, consiste na aplicação de um potencial externo ao sistema electroquímico, através de uma fonte de potencial que polariza os eléctrodos pertencentes à célula electroquímica, tendo como referência um terceiro eléctrodo (eléctrodo de referência), durante um período de tempo previsto. Os potenciais utilizados, são geralmente escolhidos, com base no favorecimento de reacções electroquímicas interessantes ao sistema, como pode ser verificado no processo também conhecido por anodização.

A polarização dá-se a partir de um potencial inicial imposto ao sistema, variando a uma velocidade pré-determinada. Ao registrar-se a corrente que percorre este sistema em função do potencial aplicado tem-se a formação do voltamograma.

A Figura 22 mostra o diagrama típico de um material com características de passividade no meio ao qual está submetido.

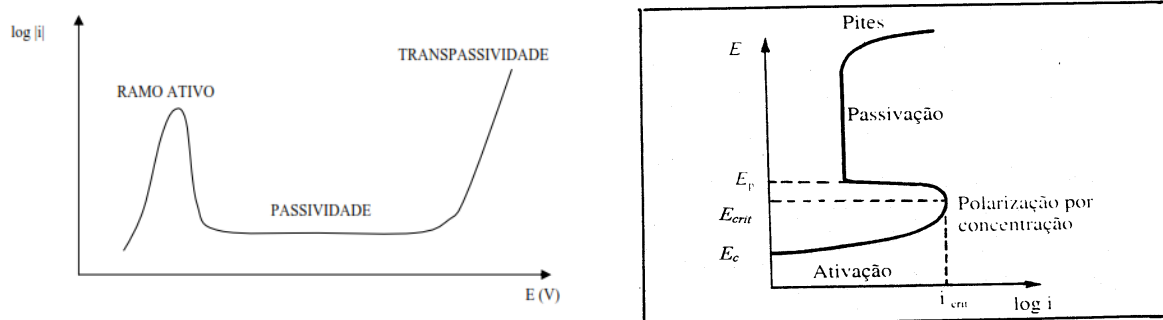


Figura 22 – Exemplo de voltametria de um metal com características de passivação.

Desta representação muitas informações características do sistema, as quais representam o seu comportamento eletroquímico, podem ser extraídas, tais como:

- Potencial de corrosão – identificado pelo potencial onde a corrente é nula, ou inverte o seu sentido de catódico para anódico, ou vice-versa;
- Potencial de pico ou de pico ativo – potencial onde se identifica um aumento seguido de uma diminuição na corrente do sistema, associando-se a este a formação de uma camada passiva que passa a proteger o metal;
- Potenciais passivos – potencial onde a corrente verificada é extremamente baixa, isto deve-se ao fato, do metal estar protegido por uma camada passiva;
- Potencial de transpassivação – potencial onde ocorre a quebra da passividade gerada pelo óxido passivo permitindo a corrosão do metal.

Segundo Pourbaix a voltametria é um método importante no estudo da corrosão de um metal, pois através desta é possível saber se está a ocorrer corrosão, passivação, transpassivação, corrosão por picada, entre outros processos de degradação ou modificação superficial [61].

Quando um eléctrodo metálico está em equilíbrio ou em estado estacionário, as reações de oxidação e redução ocorrem com a mesma velocidade, com formação da camada eléctrica através da qual se estabelece um potencial de equilíbrio (E_e) ou um potencial de eléctrodo misto (E_c) característico da interface do material. Se o potencial de equilíbrio ou o potencial de eléctrodo misto sofre alteração, diz-se que o eléctrodo sofreu polarização, sendo chamada de sobretensão (η) a diferença entre potencial inicial e o novo potencial do eléctrodo. Quando a

sobretensão é positiva, a polarização é chamada de anódica, enquanto os valores negativos de sobretensão geram polarização catódica. O estudo da cinética da corrosão passa pela análise da polarização dos eletrodos.

Nas avaliações de processos de corrosão eletroquímica por ensaios de polarização, o potencial inicial é um potencial misto, sendo geralmente denominado de potencial de corrosão (E_{corr}). Nessa condição, há um equilíbrio em termos de carga na interface metal/solução, porém não se verifica um equilíbrio em termos de balanço de massa, havendo uma etapa de oxidação irreversível do metal que se corrói. O que os ensaios eletroquímicos buscam é a determinação da intensidade dessa oxidação irreversível.

A curva de polarização (entendível através dos Diagramas de Evans) é o recurso experimental que determina a resposta à polarização (anódica ou catódica) de um eletrodo, relacionando cada potencial imposto a uma corrente associada.

Uma melhor visualização da polarização em função da densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo versus densidade de corrente (i). As curvas obtidas são chamadas de curvas de polarização [62].

As curvas de polarização podem ser ilustradas através da representação das curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que a densidade de corrente anódica (i_a) apresenta valores positivos e densidade de corrente catódica (i_c) apresenta valores negativos. Contudo, a maneira mais conveniente de compreender a representação das curvas de polarização é efetuada através das equações de Tafel, definidas para a condição de elevadas polarizações, sendo estas funções logarítmicas (E vs. $\log |i|$) [15]. A vantagem de tal representação é que a parte das curvas onde estas são válidas permitem analisar separadamente as semirreações anódicas e catódicas, para além de que é possível linearizar as equações de Tafel desde que esta seja representada no diagrama de Evans, ou seja, a densidade de corrente seja representada na forma logarítmica.

O método da extrapolação da reta de Tafel envolve a determinação da inclinação de Tafel, β_a (beta anódico) e do β_c (beta catódico) bem como, o potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (i_{corr}) através de uma única curva de polarização, conforme Figura 23.

A partir da curva de polarização anódica, poderá haver condições de potencial nas quais determinado eletrodo sofra dissolução dita ativa, ou se encontre passivo ou sofra corrosão localizada, sendo possível determinar valores característicos tais como o potencial crítico de

passivação (E_{crit}), a densidade de corrente crítica de passivação (i_{crit}) e o potencial de picada (E_{picada}).

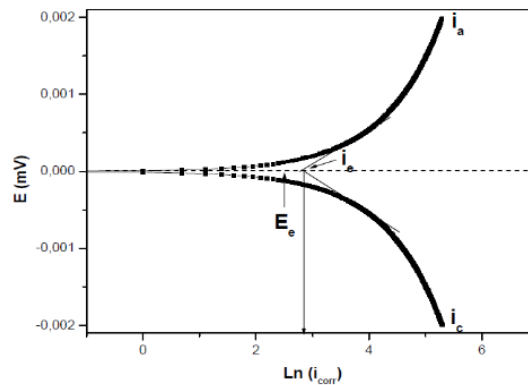


Figura 23 – Modelo da curva de polarização por extrapolação de Tafel [15]

Quando um potencial E , diferente de potencial de corrosão (E_{corr}), é imposto a um metal por uma fonte externa e a velocidade da reação é controlada pela etapa eletroquímica lenta que requer energia de ativação, tem-se uma sobretensão (η):

$$\eta = E - E_{corr} \quad (30)$$

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação (η) foi verificada empiricamente por Tafel (Lei de Tafel):

$$\eta = a + b \log i \quad (31)$$

Sejam i_a e i_c as densidades de corrente anódica e catódica, respectivamente, correspondentes ao potencial (E) e β_a e β_c as constantes de Tafel correspondentes, respectivamente, então:

$$\eta_a = a_a + \beta_a \log i_a \quad (32)$$

$$\eta_c = a_c + \beta_c \log i_c \quad (33)$$

Sendo as constantes de Tafel:

$$a_a = -\beta_a \log i_{corr} \quad (34)$$

$$a_c = -\beta_c \log i_{corr} \quad (35)$$

e

$$\beta_a = 2.303 RT / \alpha nF \quad (36)$$

$$\beta_c = 2.303 RT / (1-\alpha)nF \quad (37)$$

Onde R é a constante dos gases ideais, F a constante de Faraday, α é o coeficiente de transferência de carga, T é a temperatura de trabalho e n é o número de oxidação da espécie eletroativa.

O diagrama apresentado anteriormente (Figura 23), é conhecido como o diagrama de Evans e é uma ferramenta para avaliação de parâmetros cinéticos da corrosão.

A técnica das curvas de polarização cíclica é usada para avaliar a tendência que os materiais apresentam ao sofrer ataque localizado na forma de corrosão por picada. Este ensaio consiste de um varrimento potenciodinâmico partindo de um potencial mais anódico, cerca de 25 mV, abaixo do potencial de corrosão, atingindo-se valores de potencial desejado, ou então, um certo valor de densidade de corrente, pré-programados. Quando o varrimento alcançar o valor de densidade de corrente programada, o varrimento é revertido e inicia-se o varrimento na direção anódica. Quanto maior for o valor da velocidade de varrimento, menor será a duração do teste, porém, os valores de densidade de corrente obtidos tornam-se deslocados para a direita na curva potencial versus densidade de corrente. Logo, um varrimento de polarização cíclica fornece uma análise qualitativa do mecanismo de corrosão por picada.

Neste tipo de ensaio os parâmetros eletroquímicos são:

- Potencial de picada (E_{picada}) - neste potencial ocorre a quebra do filme passivo. É o limite de potencial acima do qual se inicia a formação de picada:
- Potencial de repassivação (E_{repass}) – refere-se ao limite de potencial abaixo do qual o metal permanece passivo em qualquer circunstância, delimitando a fronteira entre a passividade estável e instável, podendo também ser chamado de potencial crítico de picada (E_{CP}).

Esta técnica é útil para avaliar a resistência à picada, no entanto é um ensaio destrutivo.

A Figura 24 mostra a localização esquemática destes potenciais em relação ao potencial de corrosão.

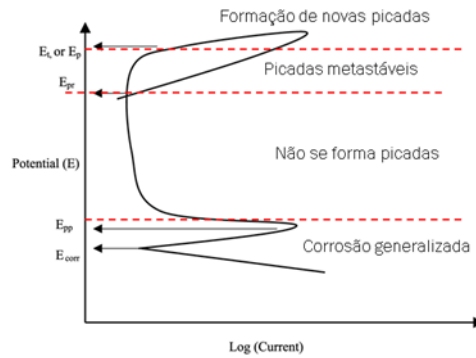


Figura 24 – Curva de polarização cíclica e parâmetros de suscetibilidade à corrosão por picada (adaptada de [63])

Na Figura 24 tem-se que:

- Quanto maior a diferença entre E_{picada} e E_{corr} maior é a resistência à formação da picada e menos provável é o seu aparecimento;
- Se o potencial de repassivação (E_{repass}), for maior que o potencial de corrosão (E_{corr}), o metal apresentará a tendência de regeneração da camada de passivação do material frente a uma eventual rutura da mesma, e a repassivação será mais fácil quanto maior for a diferença entre estes potenciais;
- Se o potencial de repassivação (E_{repass}) for menor que o potencial de corrosão (E_{corr}), o metal permanecerá no estado ativo, e uma vez destruída a camada de passivação, as picadas formadas continuarão a crescer, sem interrupções.

Esta técnica foi utilizada neste estudo como uma ferramenta no estudo da modificação química e morfológica do metal níquel. A corrente verificada no sistema no decorrer do tempo de polarização pode trazer informações relevantes com relação aos mecanismos cinéticos de dissolução e passivação.

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo faz-se uma descrição detalhada dos procedimentos experimentais adotados na preparação da superfície da amostra de níquel em estudo, dando a conhecer os elétrodos e a célula eletroquímica utilizada, bem como os reagentes e soluções preparadas.

3.1 Descrição do Método Experimental

As amostras utilizadas nos ensaios eletroquímicos consistem em pequenos discos, obtidos por corte de um varão de níquel de alta pureza 99.98% da Goodfellow. O contacto elétrico foi conseguido através da colagem de um fio de cobre com cola de prata na parte posterior das amostras. Estas foram embutidas com resina epoxídica e curadas a frio, gerando amostras com o aspeto final ilustrado na Figura 25.



Figura 25 – Amostra utilizada nos ensaios eletroquímicos

Antes de cada ensaio, a superfície do elétrodo de trabalho foi tratada com uma sequência de lixas de água de diferentes granulometrias (#400, #600, #1000 e #1200). Este procedimento foi realizado para retirar a camada oxidada e efetuar o polimento.

O polimento foi finalizado em pano de alumina de 3 μm , tendo-se utilizado alumina em pó hidratada com água destilada de maneira a que a amostra apresentasse um aspeto final liso e brilhante. Após o tratamento, as amostras foram levadas ao «ultrassons» (Série USC da VWR), imersas em álcool etílico para lavagem da superfície e remoção de qualquer resíduo.

Para limitar a área e prevenir o aparecimento de corrosão intersticial na interface resina/amostra, a superfície de ensaio foi delimitada com cera de abelha.

Após a preparação da superfície, o elétrodo de trabalho foi imerso na solução de ensaio e em tempos pré-estabelecidos de 1 e 3 horas e 1, 2, 5 e 8 dias, efetuaram-se medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização cíclica aquando da imersão.

A temperatura dos ensaios eletroquímicos foi controlada e mantida constante a $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

3.1.1 Célula eletroquímica e eletrodos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando uma configuração de célula eletroquímica convencional a três eletrodos, sendo estes: eletrodo de trabalho (amostra de níquel metálico), contra eletrodo (fio de platina em espiral) e eletrodo de referência (eletrodo de platina).

A Figura 26 ilustra a célula eletroquímica usada nos ensaios. Esta era constituída por um copo de vidro de capacidade aproximadamente de 250 mL e o fecho consiste numa borracha com três orifícios, onde eram posicionados o eletrodo de trabalho (ET) no orifício central e nos orifícios laterais, o eletrodo de referência (ER) e o contra eletrodo (CE).

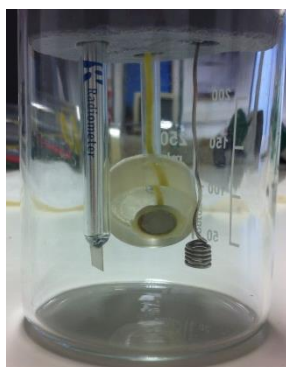


Figura 26 – Célula eletrolítica a três eletrodos

O eletrodo de referência usado foi um eletrodo de Platina (E_{Pt}) comercial da marca Radiometer com referência B35M140, conforme apresentado na Figura 27. Todos os valores de potenciais doravante apresentados serão em relação ao eletrodo de referência de platina.



Figura 27 – Eletrodo de referência de platina

A validação da utilização do eletrodo de platina como eletrodo de referência encontra-se no Anexo I.

Como contra eletrodo (Figura 28) foi utilizado um fio de platina da Goodfellow com pureza de 99.99% em espiral, garantindo-se que a área deste eletrodo seja aproximadamente o dobro da área do eletrodo de trabalho.



Figura 28 – Contra eletrodo de platina em espiral

No eletrodo de trabalho (Figura 29) foi construído com níquel de pureza 99.98% da Goodfellow e com área exposta aproximadamente de 1.130 cm².



Figura 29 – Eletrodo de trabalho de níquel

3.1.2 Eletrólitos

Para o desenvolvimento deste trabalho, a escolha da solução de imersão a ser estudada é fundamental. Partindo deste tipo de análise, os eletrólitos utilizados como solução de imersão (Tabela 3) para o estudo da formação de filmes passivos consistiram em soluções de concentrações de 0.01M e 0.5M de LiF (sem solubilidade a 0.5M), NaF, KF, LiCl, NaCl, KCl, CsCl, LiBr, NaBr, KBr, NaI e KI. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e o pH monitorizado em algumas delas.

Tabela 3 – Caracterização das soluções de imersão utilizadas

Sais	Marca, Pureza	Concentração (M)	pH solução
LiF	Panreac [®] , p.a.	0.01	---
		sem solubilidade a 0.5M	---
NaF	Merk [®] , p.a.	0.01	---
		0.5	---
KF	Fluka [®] , p.a.	0.01	---
		0.5	---
LiCl	Panreac [®] , p.a.	0.01	6.26
		0.5	6.82
NaCl	Panreac [®] , p.a.	0.01	5.92
		0.5	5.78
KCl	Merck [®] , p.a.	0.01	5.44
		0.5	5.60
CsCl	Fluka [®] , 99%	0.01	5.68
		0.5	5.70
LiBr	Panreac [®] , p.a.	0.01	---
		0.5	---
NaBr	Panreac [®] , p.a.	0.01	---
		0.5	---
KBr	V. Reis Lda [®] , puro	0.01	---
		0.5	---
NaI	Panreac [®] , p.a.	0.01	---
		0.5	---
KI	Panreac [®] , p.a.	0.01	---
		0.5	---

Por forma a evitar variações no valor de pH da solução, especialmente para condições de elevadas polarizações, as soluções de imersão foram tamponizadas com tetraborato de lítio, sódio e potássio, de modo a obter soluções de pH 6 e pH 9.

3.1.3 Equipamento

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados num potencióstato/galvanostato Reference 600 da empresa Gamry Instruments, (Figura 30) conectado a um computador controlado por um programa da mesma empresa Framework versão 5.20 que é composto por técnicas de eletroquímica DC105.



Figura 30 – Potenciostato/Galvanostato Reference 600 da empresa Gamry Instruments

Após montagem da célula foi feita a conexão dos elétrodos ao potenciostato, conforme mostra o esquema da Figura 31.

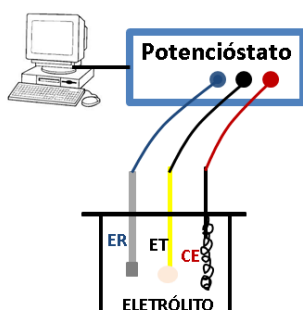


Figura 31 – Esquema simplificado da montagem experimental

3.1.4 Técnicas eletroquímicas

Os espectros de impedância foram obtidos a potencial de circuito aberto, na gama de frequências de 100 KHz a 5 mHz com uma amplitude de perturbação de 10 mV e com aquisição de dados de 7.13 pontos década⁻¹. Todos os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram efetuados dentro de uma gaiola Faraday. As amostras permaneceram em imersão durante 8 dias e as medidas de impedância efetuadas à 1 e 3 horas, 1, 2, 5 e 8 dias. Para ajuste dos resultados experimentais a um circuito elétrico equivalente, foi utilizado o software ZView 3.3c.

Neste trabalho realizaram-se ainda, polarizações cíclicas para avaliar o comportamento eletroquímico do níquel em solução de cloretos a pH 6 e pH 9. Esta técnica permite a identificação dos parâmetros caracterizadores (potencial e corrente) dos processos a que o elétrodo de trabalho está sujeito, tais como corrosão e passivação. Por sua vez, também é

possível determinar, ainda que indiretamente, a facilidade com que dado componente se degrada em determinado meio.

Na realização de polarizações cíclicas, as amostras de níquel foram imersas em solução de cloretos tamponizadas. Este ensaio foi realizado num gama de potenciais -0.3V a 0V em relação ao potencial de circuito aberto com uma velocidade de 10 mV s^{-1} . Esta gama de valores de potencial foi suficiente para que as regiões de passivação e transpassivação, na curva de polarização catódica fossem identificadas.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SUA ANÁLISE

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a base do estudo proposto neste trabalho que tem como principal fundamentação o estudo sobre a formação e estabilidade de filmes passivos em níquel em soluções eletrolíticas de sais de halogenetos de íons alcalinos. Os parâmetros analisados foram do tipo de aniões (F^- , Cl^- , Br^- e I^-), de catiões (Li^+ , Na^+ , K^+ e Cs^+), às concentrações de 0.01M e 0.5M e o efeito do pH da solução (\approx pH 6), nomeadamente a do pH 9 com solução tampão de tetraborato de lítio ou tetraborato de sódio ou tetraborato de potássio.

4.1 Estudo do efeito do anião da solução de imersão

O estudo do efeito do anião da solução de imersão consistiu em utilizar diferentes soluções de sais de lítio (LiF, LiCl e LiBr), sódio (NaF, NaCl, NaBr e NaI), potássio (KF, KCl, KBr e KI) de concentração 0.01M e 0.5M a pH da solução, tendo sido efetuadas medidas de impedância eletroquímica para diferentes tempos de imersão (1hr, 3hr, 1d, 2d, 5d e 8d).

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos em solução de NaF, NaCl, NaBr e NaI à concentração 0.01M a pH natural da solução (Tabela 3) encontram-se representados nas Figuras 32, 33, 34 e 35, respetivamente.

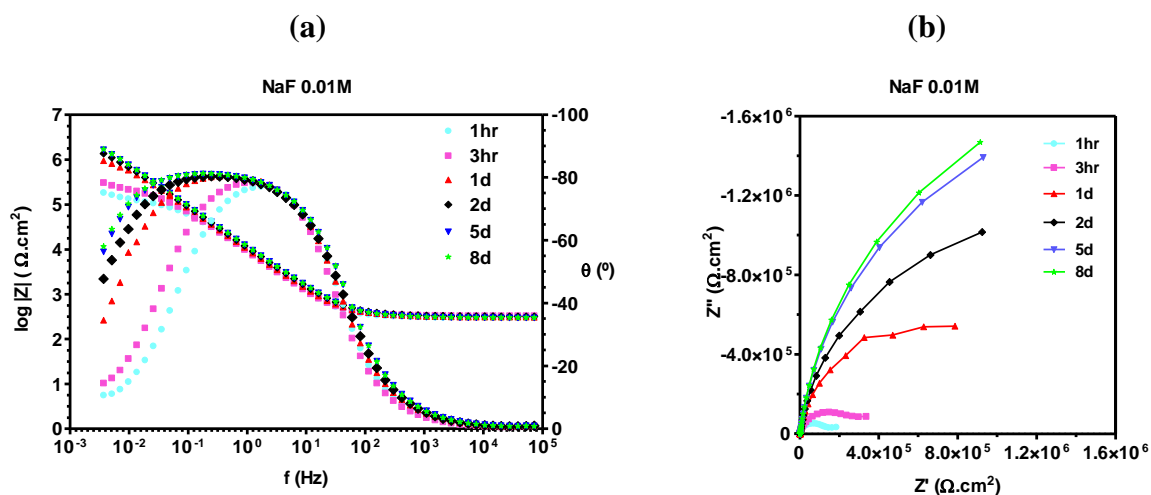


Figura 32 – Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaF 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

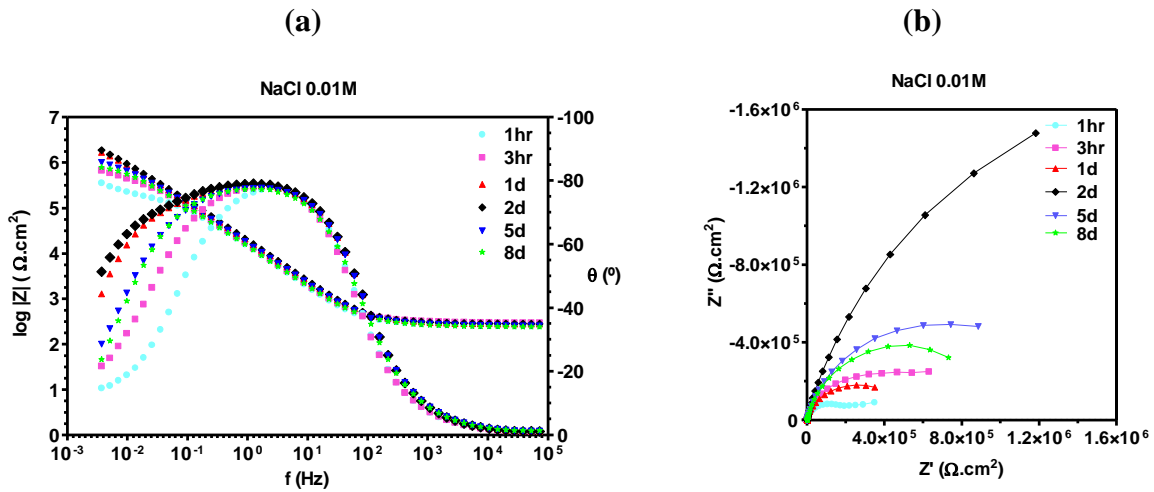


Figura 33 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

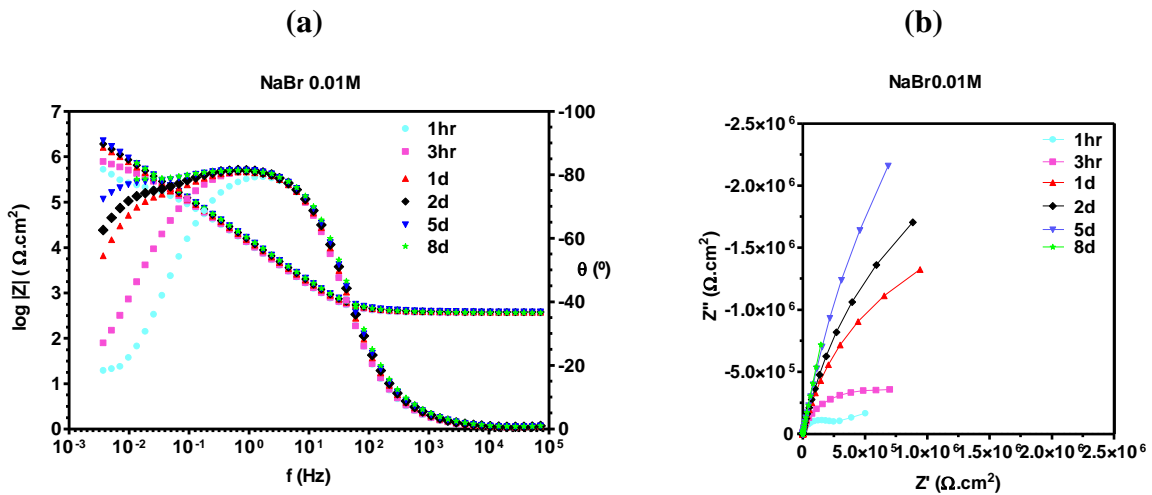


Figura 34 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaBr 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

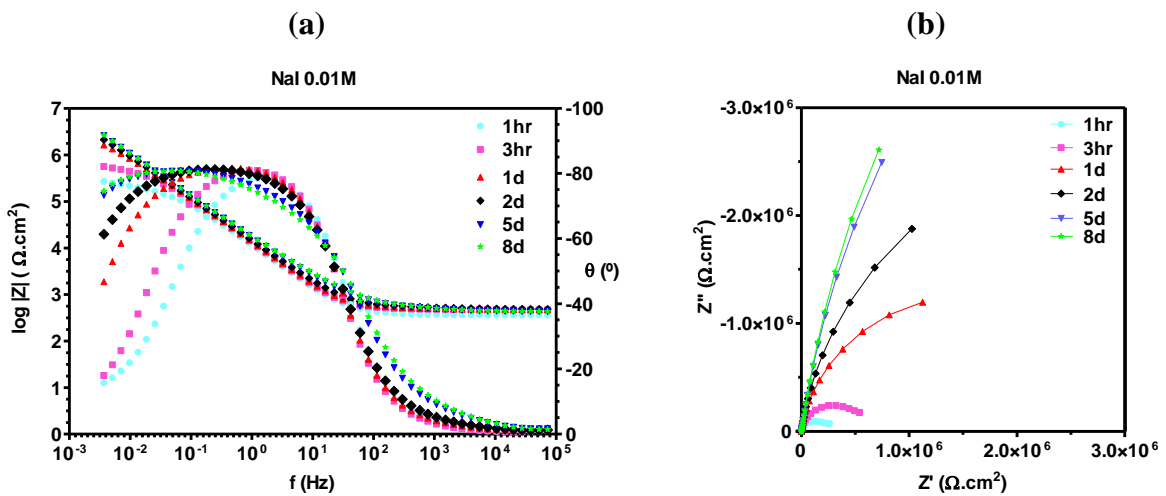


Figura 35 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaI 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

Os dados constantes nos espectros de impedância apresentados revelam que o níquel imerso em soluções de sódio apresenta um comportamento similar ao lítio e ao potássio com o tempo de imersão (1hr, 3hr, 1d, 2d, 5d e 8d). Assim, pode observar-se, um alargamento do ângulo de fase na zona intermédia de frequências (0.01Hz a 10Hz), revelando que existe uma constante de tempo que normalmente é associada a um comportamento típico de filme passivo.

Relativamente à resistência de solução, esta apresenta um valor próximo de 200 Ω , sendo este um valor razoável para uma solução com baixa concentração iónica (0.01M).

Nas baixas frequências em todos os espectros obtidos ao fim de uma hora de imersão os valores de ângulo de fase aumentam e aproximam-se de zero, o que sugere a deteção de um processo resistivo ou menos capacitivo. Considerando a região de frequências em questão, tal comportamento poderá estar associado à resistência do poro do filme passivo, embora haja outros processos que também podem ocorrer nesta região, nomeadamente processos associados à difusão de espécies eletroativas. Assim, este valor descreve o comportamento global do sistema, embora nalguns casos possa ser o valor apropriado para estimar a qualidade da camada passiva.

Os espectros obtidos para tempos de imersão mais longos, especialmente para 8 dias de imersão, têm andamentos semelhantes para a região das altas e intermédias frequências. No entanto, para a região das baixas frequências e na generalidade dos casos, verifica-se uma diminuição do ângulo de fase a que corresponde um aumento significativo do comportamento capacitivo do sistema com o tempo de imersão, independentemente do tipo de anião presente na solução de imersão. Este comportamento pode ser interpretado como uma atividade metal-solução mais dificultada, o que origina um aumento global do valor da impedância do sistema, podendo nesses casos até existir uma melhoria da passivação deste metal nestes meios.

A comparação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos em solução de sais de lítio, sódio e potássio à concentração 0.01M para 1 hora e 8 dias de imersão encontram-se representados nas Figuras 36, 37 e 38, respetivamente.

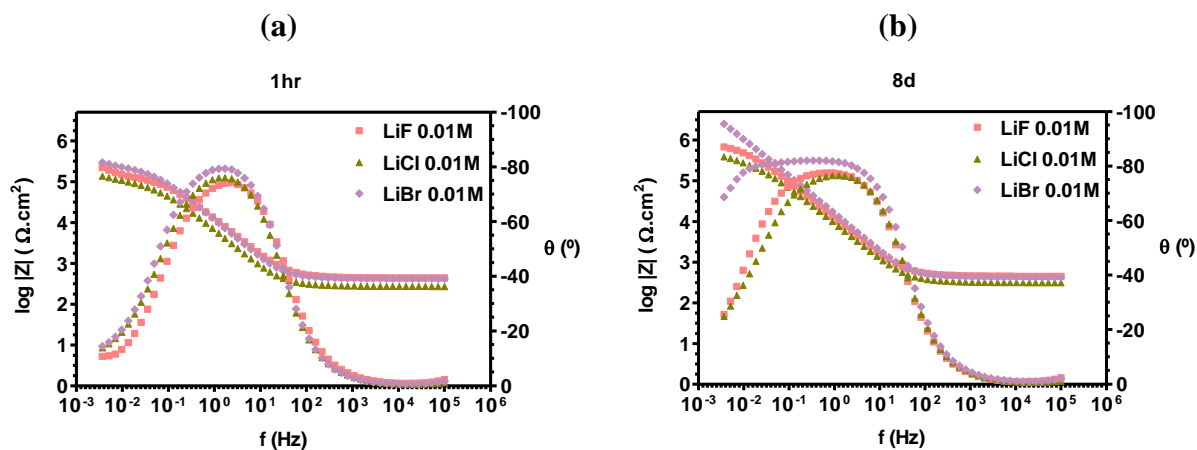


Figura 36 – Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de lítio a 0.01M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

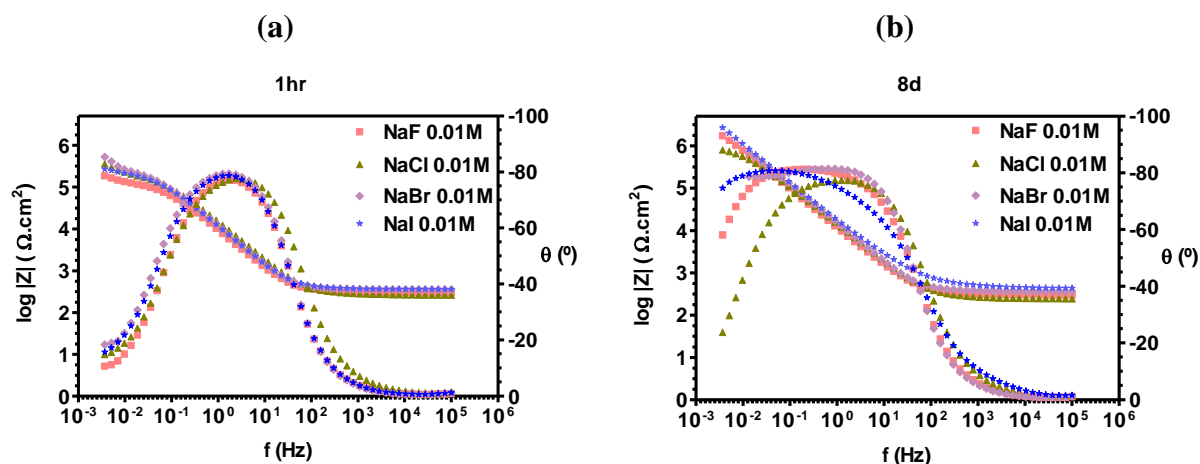


Figura 37 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de sódio a 0.01M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

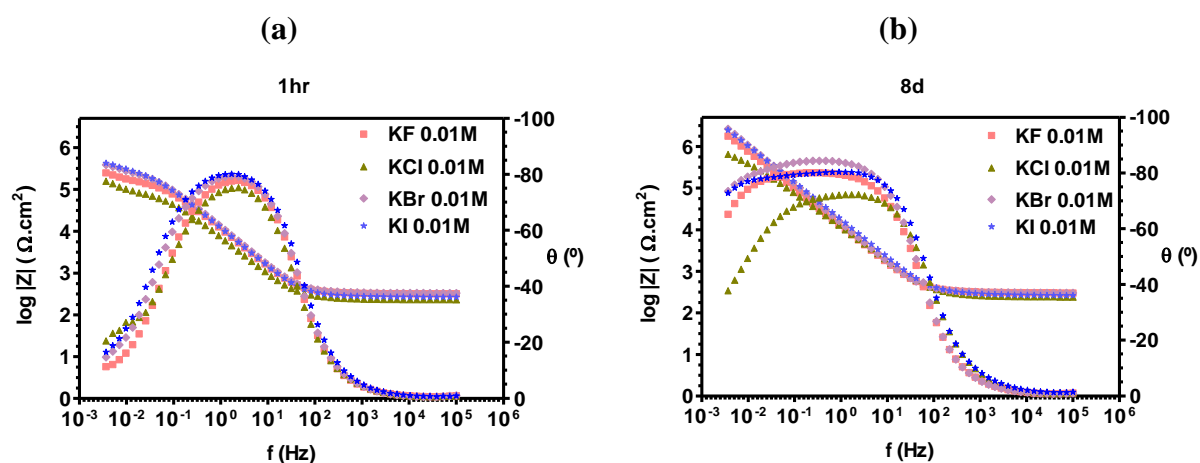


Figura 38 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de potássio a 0.01M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

Para os ensaios realizados ao fim de 1 hora de imersão (Figura 36a-38a), em soluções de concentrações iônicas reduzidas, não se detetam influências significativas do anião presente na solução de imersão nos resultados de EIS obtidos. Contudo, para longos tempos de imersão (8 dias) há algumas diferenças que podem ser relevantes, nomeadamente, nas soluções de brometos, quando se encontra presente o ião lítio, já que a impedância global do sistema parece aumentar de forma mais eficaz. Considerando as Figuras 36b-38b observa-se um efeito contrário por parte do ião cloreto, já que em ambos os casos apresentam valores de impedância mais baixos e ângulos de fase maiores nas baixas frequências. Estes resultados podem ser interpretados considerando que a influência do anião poderá ter efeitos perniciosos sobre essa melhoria, e conseqüentemente, sobre a resposta global do sistema. Conclui-se assim, que a influência do anião cloreto sobre o níquel, mesmo quando este tem uma elevada pureza, está de acordo com resultados obtidos por outros autores [28, 64]. Esse efeito é maior quando está presente o ião sódio e especialmente o ião potássio.

Pode também afirmar-se que a atividade dos aniões sobre o comportamento do níquel é um fenómeno com grande especificidade, não sendo clara a relação entre características dos aniões, nomeadamente raio e mobilidade iónica e este comportamento já que o anião fluoreto tem um comportamento semelhante ao brometo e ao iodeto. Este resultado é oposto ao apresentado na literatura, no entanto, nesses artigos o anião fluoreto nunca é estudado.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos em solução de sais de lítio, sódio, potássio e céσιο à concentração 0.5M encontram-se representados nas Figuras 39, 40 e 41, respetivamente.

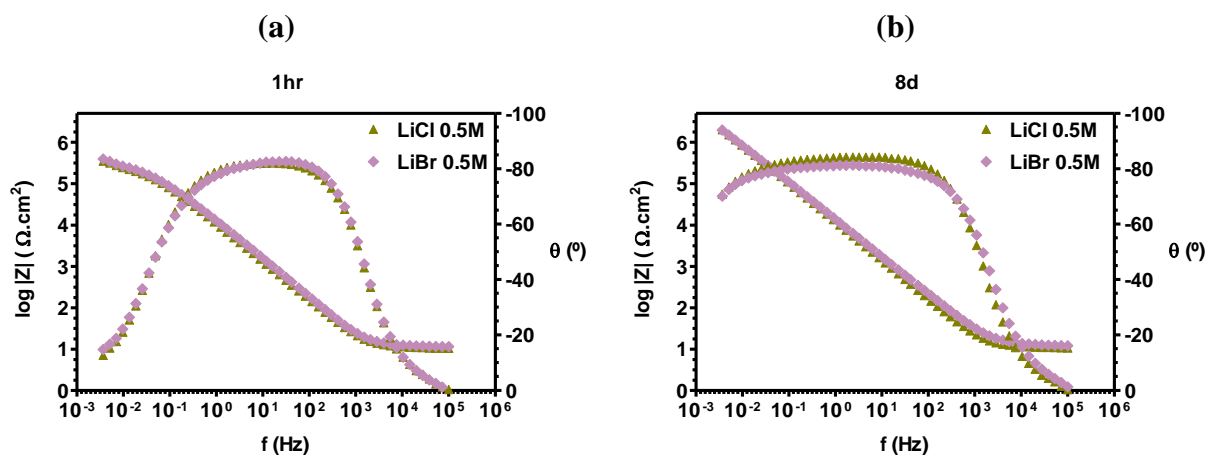


Figura 39 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de lítio a 0.5M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

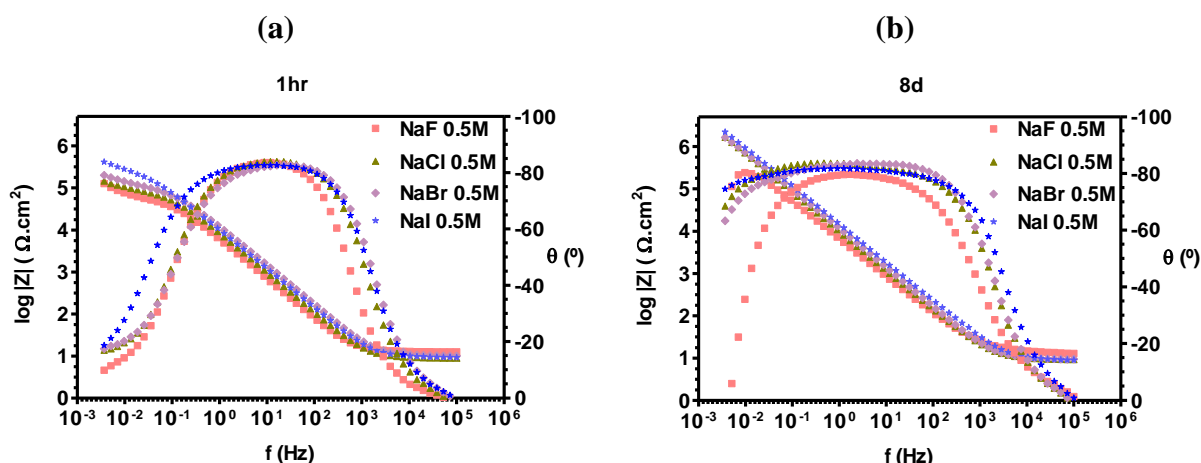


Figura 40 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de sódio a 0.5M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

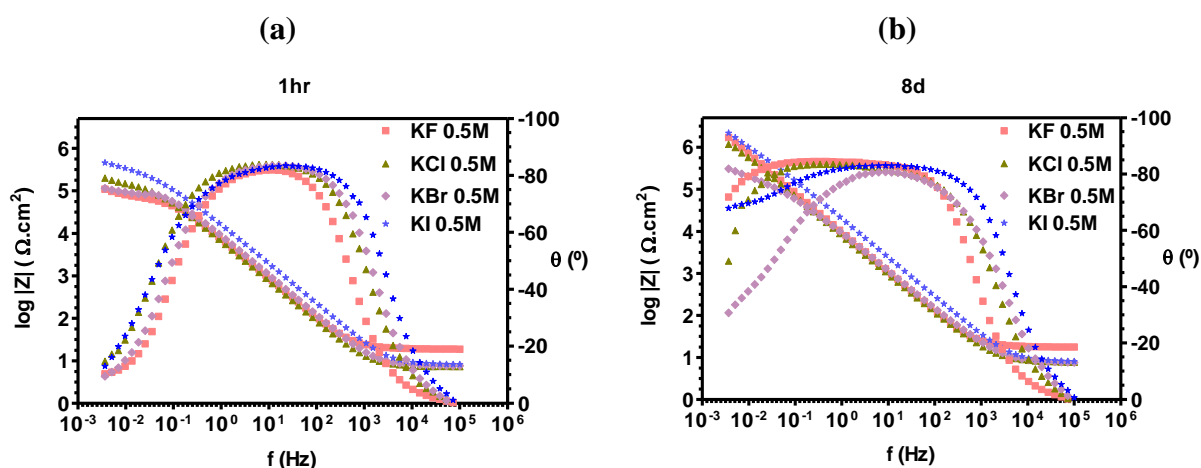


Figura 41 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em diferentes soluções de potássio a 0.5M e a pH da solução, para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

Os espectros de impedância eletroquímica obtidos para a concentração de 0.5M apresentam um andamento idêntico aos obtidos para a concentração de 0.01M, sendo por isso interpretados de forma muito semelhante aos anteriormente apresentados.

Relativamente à resistência de solução, esta apresenta um valor bem menor ($\sim 20 \Omega$) o que é esperado considerando a elevada concentração iônica destas soluções. No entanto, algumas diferenças podem ser observadas para os espectros obtidos para 8 dias de imersão (Figuras 39b-41b), nomeadamente pode observar-se um alargamento da zona capacitiva detetada na zona intermédia de frequências (0.1Hz a 1000Hz). Neste caso os processos eletroquímicos que surgem nesta região do espectro são mais evidentes, mesmo para o início da imersão quando este está imerso em soluções concentradas, o que demonstra que essa atividade

depende de alguma forma da força iônica do meio. Talvez esse efeito advinha de uma maior atividade superficial do metal no início da imersão, o que acelera a atividade do níquel e provavelmente a formação mais célere e eficiente da camada de passivação.

Quanto à influência comparativa dos diferentes sais, verifica-se que para concentrações mais elevadas existem alterações na especificidade dos íons, já que os resultados obtidos após 8 dias de imersão demonstram que o fluoreto de sódio e o brometo de potássio apresentam um efeito negativo sobre a atividade deste metal, enquanto para soluções diluídas era o cloreto que surtia tal efeito.

A evolução do módulo da impedância com o tempo de imersão, parâmetro associado à resistência do filme, para as soluções de lítio, sódio e potássio para as concentrações de 0.01M e 0.5M está representada na Figura 42, 43 e 44, respectivamente.

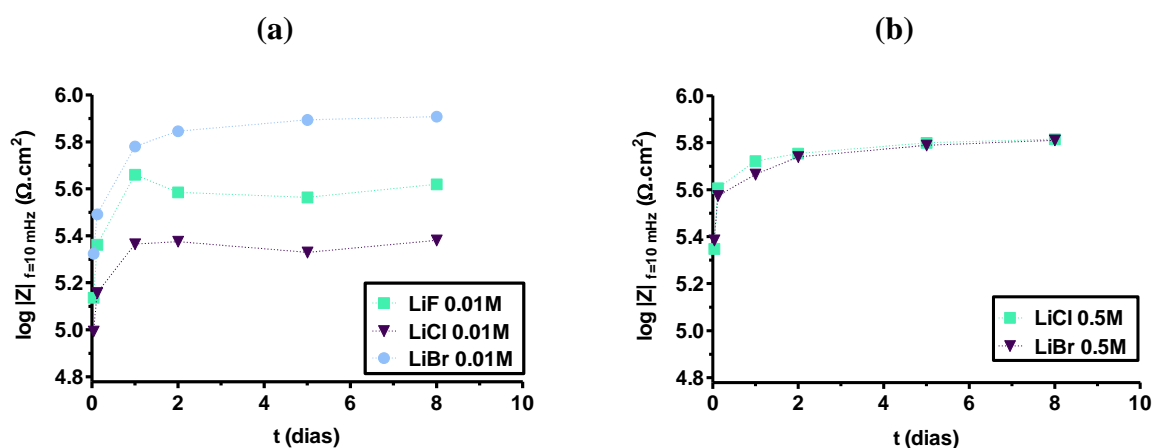


Figura 42 – Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão em soluções de lítio, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M

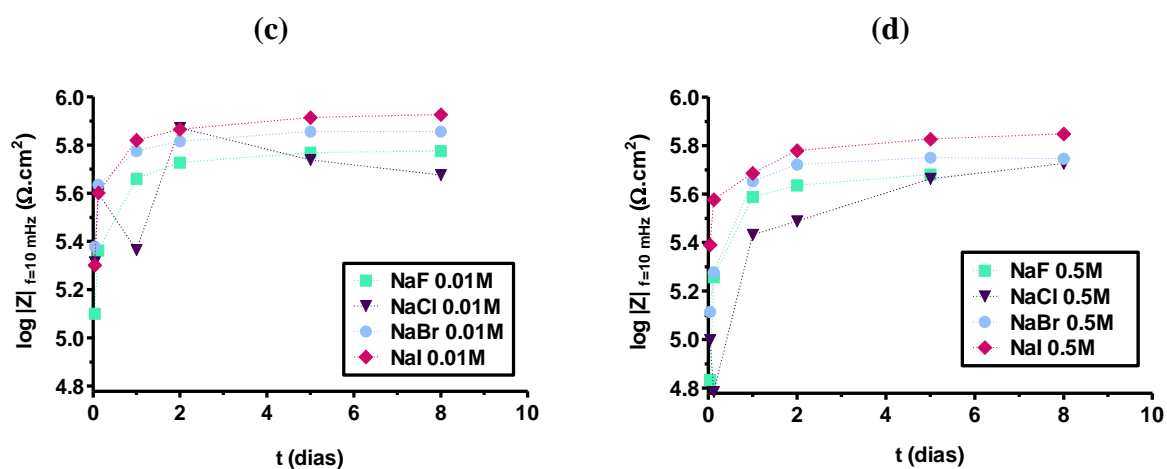


Figura 43 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão em soluções de sódio, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M

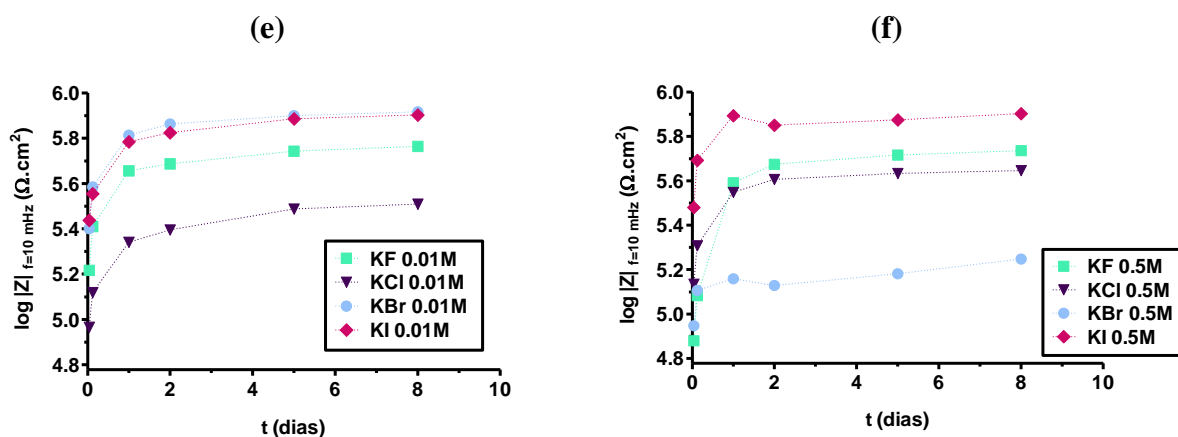


Figura 44 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão em soluções de potássio, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M

Ao observar as figuras anteriores e de uma maneira geral, verifica-se e confirma-se o que anteriormente foi referido. Nestas figuras é claro o aumento com o tempo do módulo da impedância obtido às mais baixas frequências, para ambas as concentrações. Assim, conclui-se que os processos eletroquímicos que ocorrem no níquel vão ser mais dificultados com o tempo de imersão, mesmo em soluções salinas concentradas de 0.5M. Todavia, para o ião lítio pode observar-se que, com um aumento da concentração da solução de imersão, existe uma constância dos valores de impedância total do sistema para as diferentes soluções, enquanto que para soluções mais diluídas (0.01M), o efeito do tipo de anião presente na solução de imersão é mais notório. Para as restantes soluções, importa salientar o efeito negativo da solução de brometo de potássio no níquel. Uma explicação plausível pode ser devida ao efeito iónico entre a solução de imersão e outros fenómenos de transferência iónica entre o filme e a solução [60]. De qualquer forma também nestes gráficos é possível verificar a existência de fenómenos específicos de determinados sais.

4.2 Estudo do efeito do catião da solução de imersão

O estudo do efeito do catião na solução de imersão foi efetuado em diferentes soluções de sais de fluoretos (LiF, NaF, KF), cloretos (LiCl, NaCl, KCl e CsCl), brometos (LiBr, NaBr e KBr) e iodetos (NaI, KI) à concentração de 0.01M e 0.5M a pH da solução e a pH 9 através de medidas de impedância a diferentes tempos de imersão (1hr, 3hr, 1d, 2d, 5d e 8d) e curvas de polarização cíclica instantâneas.

4.2.1 Estudo a pH natural da solução

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos em solução de LiCl, NaCl, KCl e CsCl à concentração 0.01M a pH natural da solução (Tabela 3) encontram-se representados nas Figuras 45, 46, 47 e 48, respectivamente.

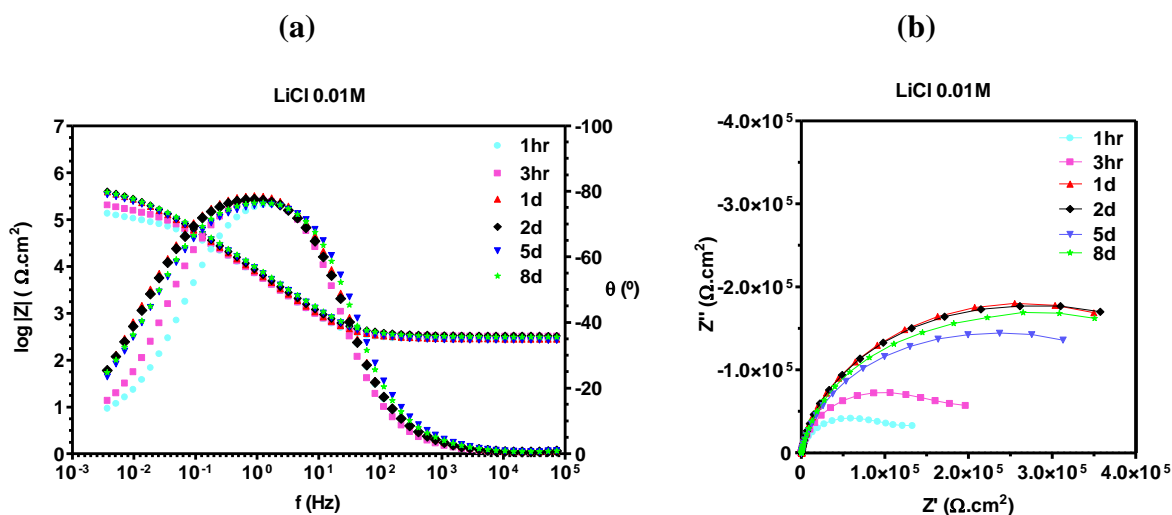


Figura 45 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de LiCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

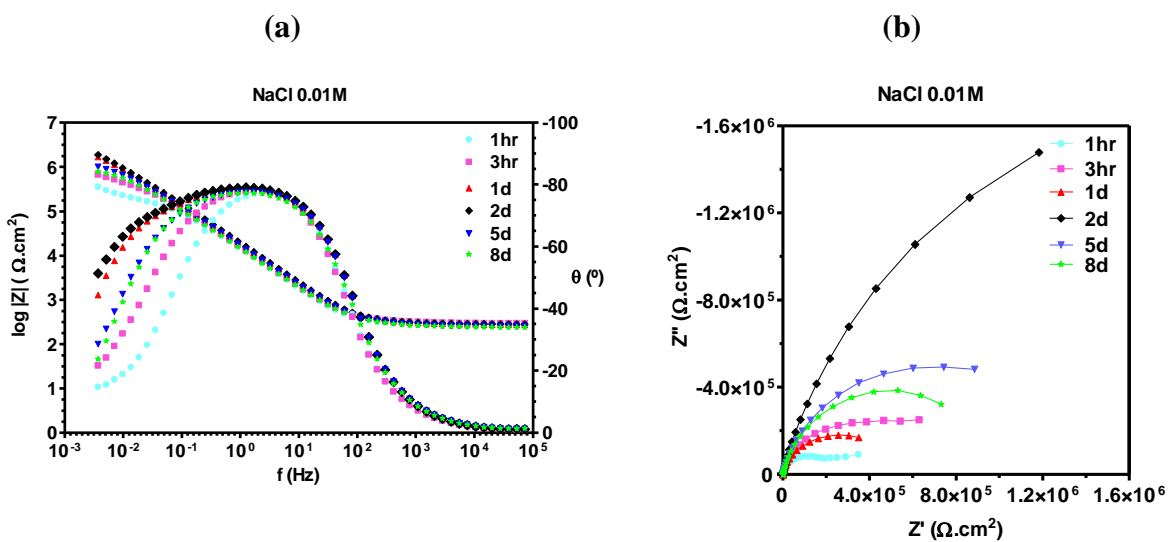


Figura 46 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

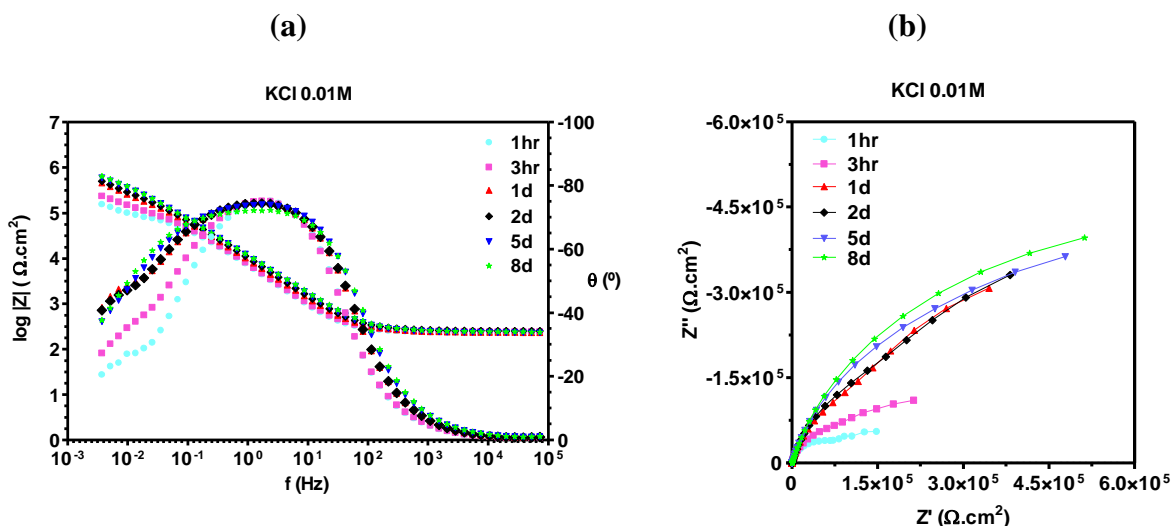


Figura 47 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de KCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

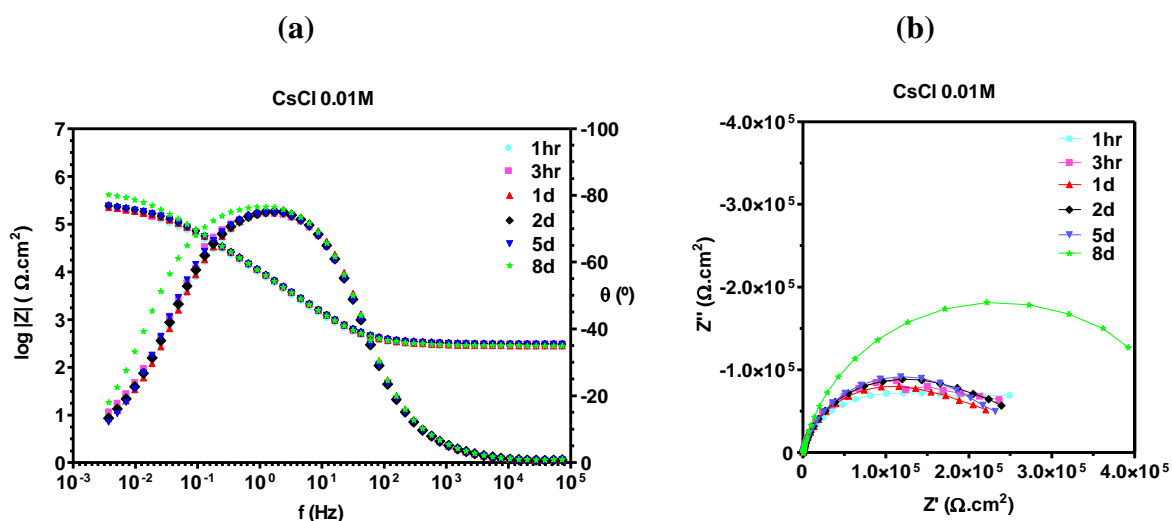


Figura 48 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de CsCl 0.01M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para a impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

Da análise dos espectros de impedância resulta que o níquel imerso em soluções de cloretos quando imersos em soluções diluídas apresenta às baixas frequências ângulos de fase próximos de zero, o que corresponde a um comportamento resistivo, à semelhança do estudo anterior. Esta evidência pode ser associada à resistência não compensada ou de solução, já que o valor típico em todas as situações é baixo ($\sim 200 \Omega$), considerando que a solução tem baixa concentração iônica, não se tendo utilizado eletrólito de suporte.

Na zona intermédia de frequências (0.1Hz a 10Hz) a constante de tempo surge numa gama semelhante à dos casos anteriores para concentrações de solução semelhantes. Na generalidade das situações não se encontra definido um patamar longo de ângulo de fase nessa região do espetro, para o início da imersão, havendo uma tendência para aumentar a zona de frequência de influência desta constante de tempo e para tempos de imersão longos.

Também é possível observar, um aumento do módulo da impedância, na zona das baixas frequências, com o tempo de imersão, independentemente do tipo de catião presente na solução de imersão. Uma comparação entre os diferentes catiões parece mostrar que o sal de sódio induz um aumento da impedância às baixas frequências, parecendo que este ião tem um efeito específico sobre o comportamento eletroquímico do metal, no entanto, a diferença é diminuta, sendo por isso necessário um estudo mais detalhado para concluir algo sobre o assunto.

Outro comportamento específico de um outro ião reporta-se ao Cs^+ , que parece não influir grandemente no espetro de impedância, não introduzindo aumento significativo do módulo de impedância às baixas frequências.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos em solução de LiCl, NaCl, KCl e CsCl à concentração 0.5M encontram-se representados nas Figuras 49, 50, 51 e 52, respetivamente.

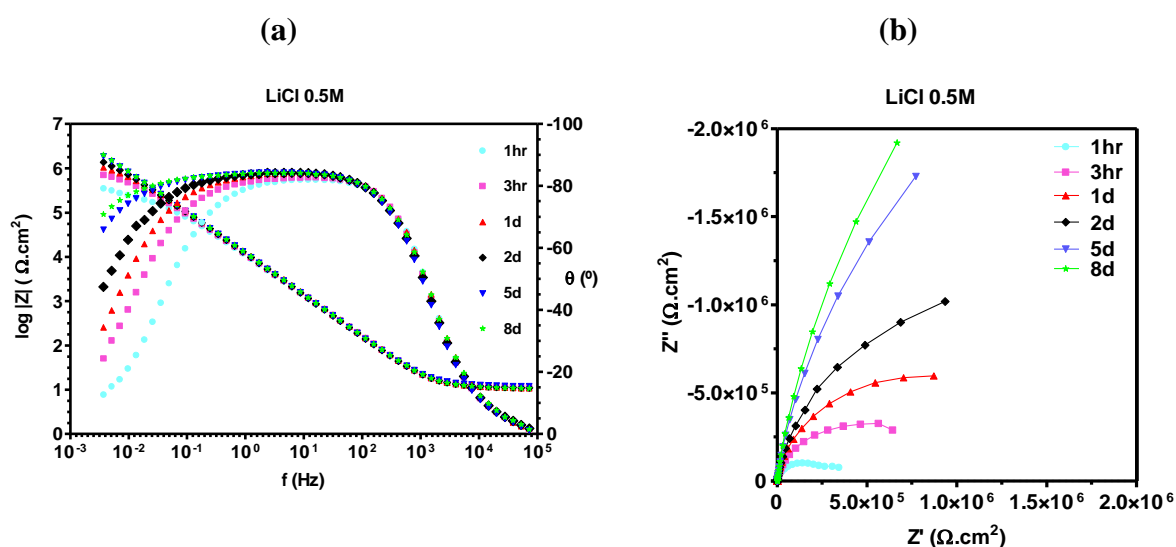


Figura 49 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de LiCl 0.5M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para a impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

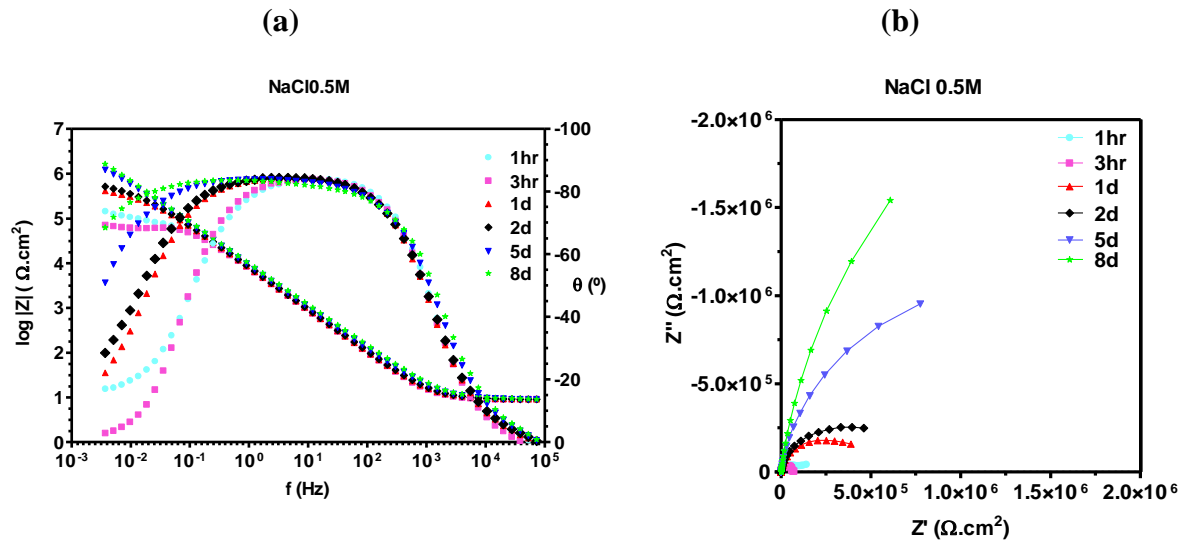


Figura 50 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0.5M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para a impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

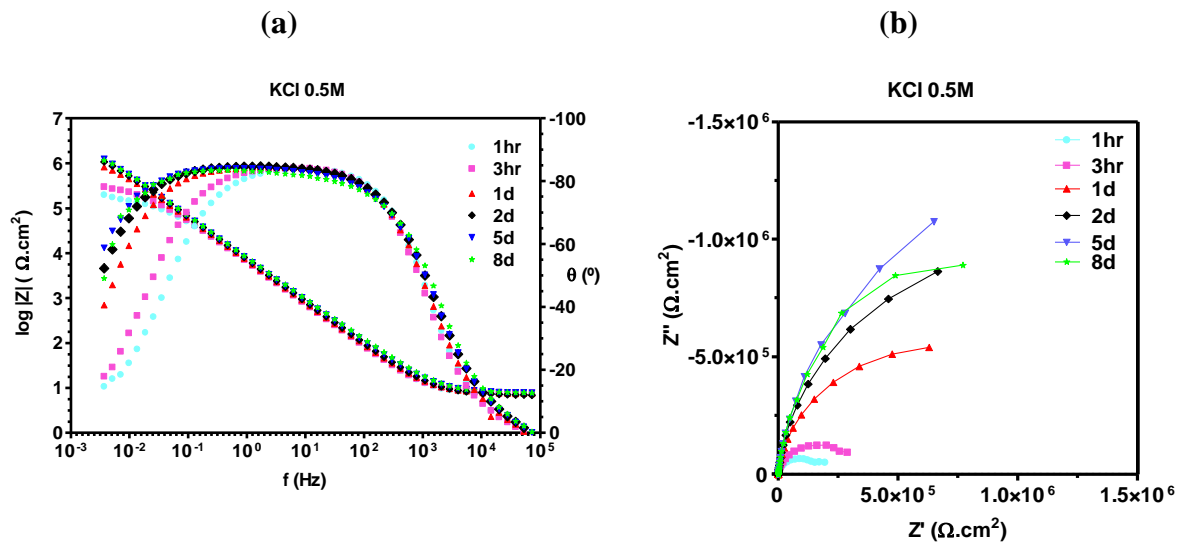


Figura 51 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de KCl 0.5M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

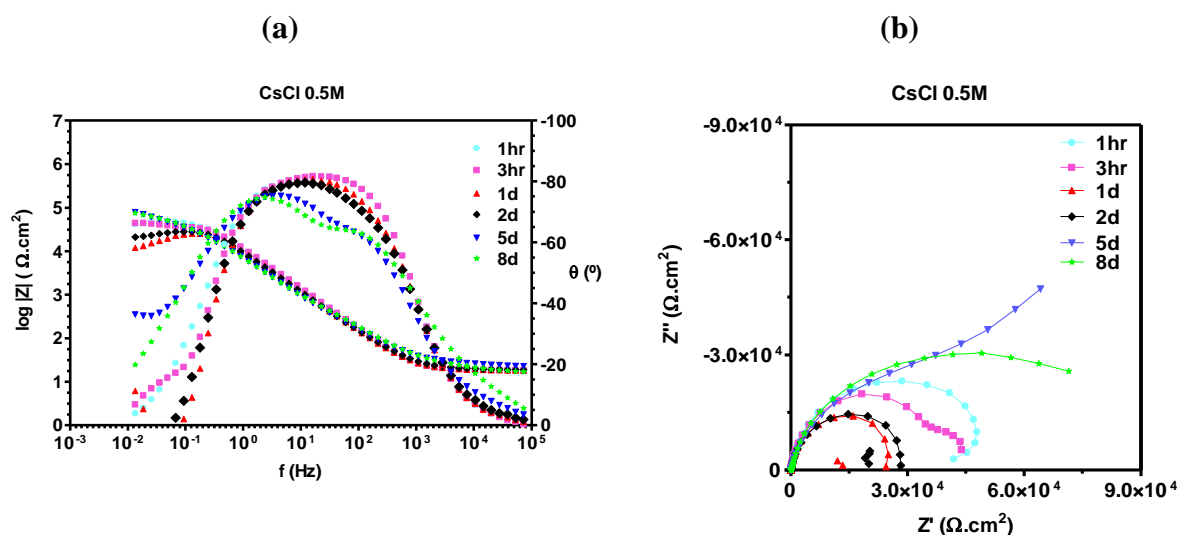


Figura 52 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão em solução de CsCl 0.5M a pH da solução: (a) Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase e (b) Diagrama de Nyquist

Da análise das figuras anteriores pode observar-se que, tal como nos casos anteriores, o andamento do espectro para soluções mais concentradas, mesmo para o início da imersão, é bastante diferente daquele observado para níquel imerso em soluções diluídas (0.01M). A diminuição da resistência de solução é uma vez evidente, já que a solução de imersão é muito mais condutora ($\sim 20\Omega$). Existe um alargamento da constante de tempo intermédia, (0.1Hz a 1000Hz) que também pode ser interpretada como anteriormente, ou seja, maior força iónica do meio (devido ao aumento da concentração da solução de imersão) poderá existir uma atividade inicial do metal mais intensa o que origina uma aceleração de processos difusionais e de passivação.

De assinalar que o níquel imerso em soluções concentradas de cloreto de cézio (0.5M) evolui de forma completamente distinta daquela observada para as restantes soluções e concentrações, apresentando duas constantes de tempo bem definidas. Assim, os resultados obtidos indicam que o níquel em CsCl está muito mais ativo, apresentando resultados compatíveis com fenómenos de corrosão, ou seja, o catião Cs^+ é, de todos os catiões testados, aquele que apresenta corrosão por picada, não deixando formar uma camada passiva completamente intacta.

Apresentam-se de seguida, na Figura 53, algumas imagens da superfície do níquel após imersão de 8 dias em eletrólitos de cloretos. Na Figura 53b) a fotografia apresentada foi obtida para uma amostra de níquel após ter sido imersa em solução de CsCl 0.5M, sendo possível visualizar que o metal apresenta algumas picadas bem visíveis. Também

Ter-Ovanessian *et al.* observaram o mesmo fenômeno em níquel puro e em ligas de Ni-Cr [65]. Assim, conclui-se que a especificidade da reatividade do anião cloreto sobre a camada passiva do níquel é mais evidente, estando este anião mais disponível ou reativo quando na presença do cátion césio, provavelmente tal fenômeno poderá estar relacionado com a força da ligação iônica entre os pares Cs^+ e Cl^- que possam existir dissolvidos em solução, já que sendo o césio um cátion grande induzirá forças de ligação menores comparativamente aos cátions mais pequenos. Por último, refere-se que a concentração da solução é também um fator muito importante já que para baixas concentrações de CsCl o fenômeno não existe, o que demonstra que este processo está de alguma forma ligado à força iônica do meio, para além das especificidades dos iões envolvidos.



Figura 53 – Imagem obtida ao microscópio ótico da superfície da amostra de níquel após 8 dias de imersão em solução de: (a) NaCl 0.5M (semelhante para LiCl 0.5M e KCl 0.5M) e (b) CsCl 0.5M

Para além do estudo do efeito do cátion em soluções de cloretos, também foi efetuado um estudo semelhante para soluções de fluoretos, brometos e iodetos contendo diferentes cátions na sua composição.

Nas Figuras 54 a 57 encontram-se representados, de forma sucinta, os espetros de impedância eletroquímica obtidos em níquel após 1 hora e 8 dias de imersão em soluções de imersão diluídas (0.01M) de fluoretos, cloretos, brometos e iodetos, respetivamente.

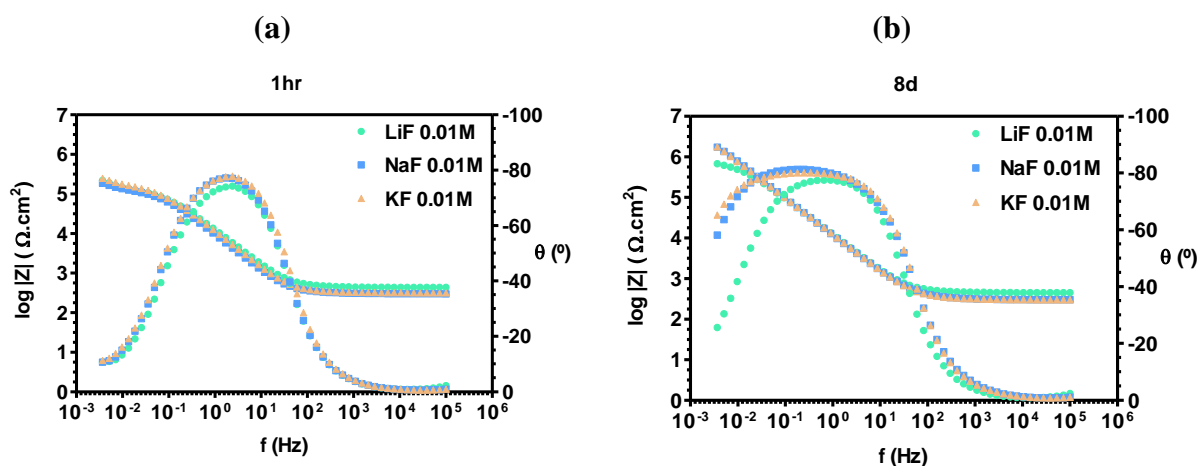


Figura 54 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de fluoretos 0.01M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

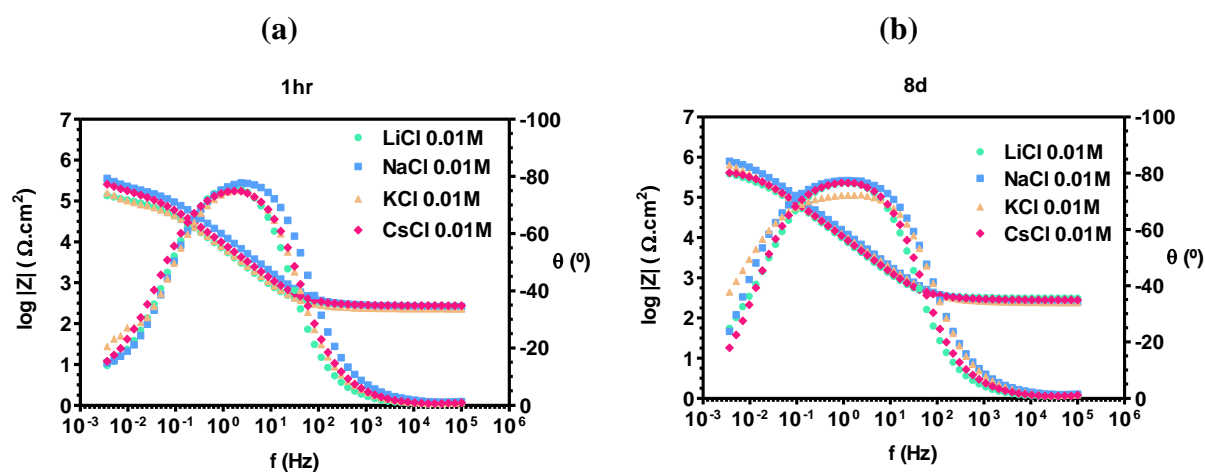


Figura 55 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de cloretos 0.01M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

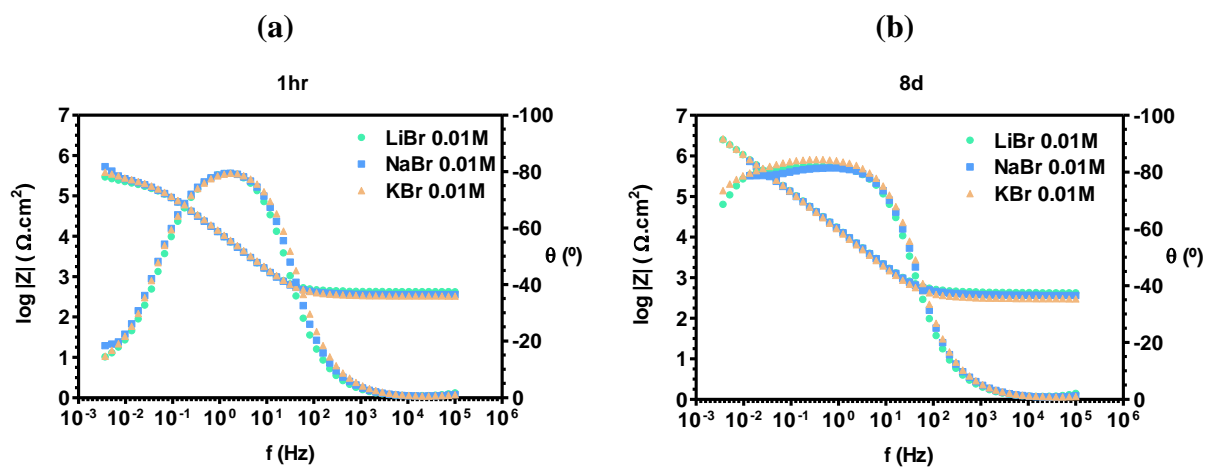


Figura 56 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de brometos 0.01M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

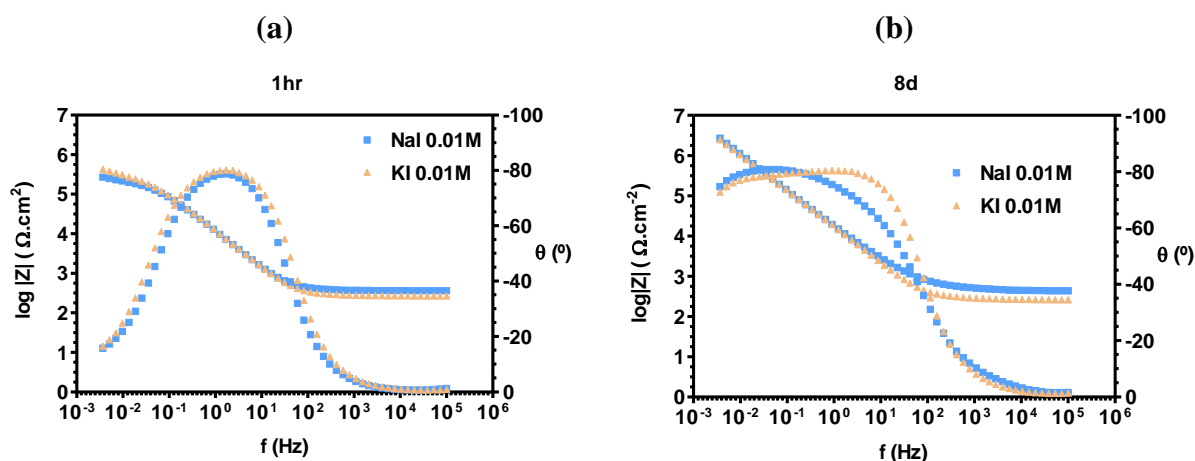


Figura 57 - Diagrama de Bode para o módulo de impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de iodetos 0.01M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

Para as soluções de imersão mais diluídas (concentração de 0.01M) todos os diagramas apresentam entre si uma forma idêntica, refletindo apenas um ligeiro aumento do módulo da impedância com o tempo de imersão. Não parece assim existir, uma influência significativa da natureza do catião presente na solução de imersão sobre o substrato de níquel, indicando que, para esta concentração e tempos de imersão de 1 hora, o tipo de catião presente na solução de imersão apresenta uma influência reduzida nas medidas de EIS.

De salientar novamente, algumas diferenças observadas nos espectros com tempos de imersão longos, nomeadamente um alargamento da zona capacitiva detetada na zona intermédia de frequências (0.01Hz a 10Hz), especialmente para as soluções de brometos e iodetos associando este fenómeno mais uma vez, à dificuldade progressiva da atividade do níquel e provavelmente a formação de uma camada de passiva. Para as soluções de cloretos, tal fenómeno não é tão evidente.

De referir ainda, que de todos, o fluoreto o lítio é aquele que mais afeta a atividade deste metal. Neste estudo onde se compara a influência do tipo de catião em soluções de imersão diluídas (0.01M) é possível concluir que existe uma especificidade conjugada dos iões Li^+ e F^- no comportamento eletroquímico do níquel.

Nas Figuras 58 a 61 encontram-se representados, de forma sucinta, os espectros de impedância eletroquímica obtidos para 1 hora e 8 dias de imersão para as soluções de imersão de fluoretos, cloretos, brometos e iodetos em soluções concentradas (0.5M).

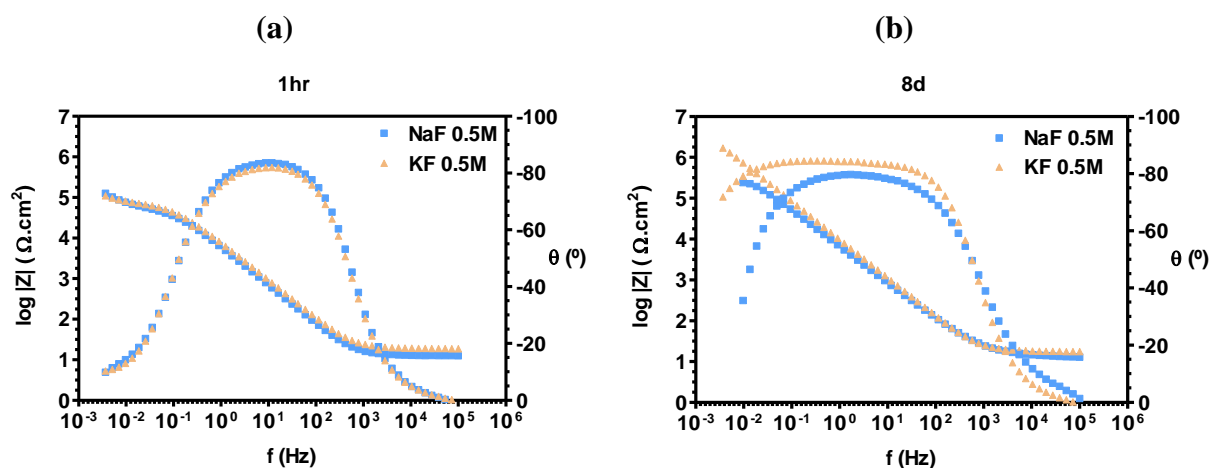


Figura 58 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de fluoretos 0.5M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

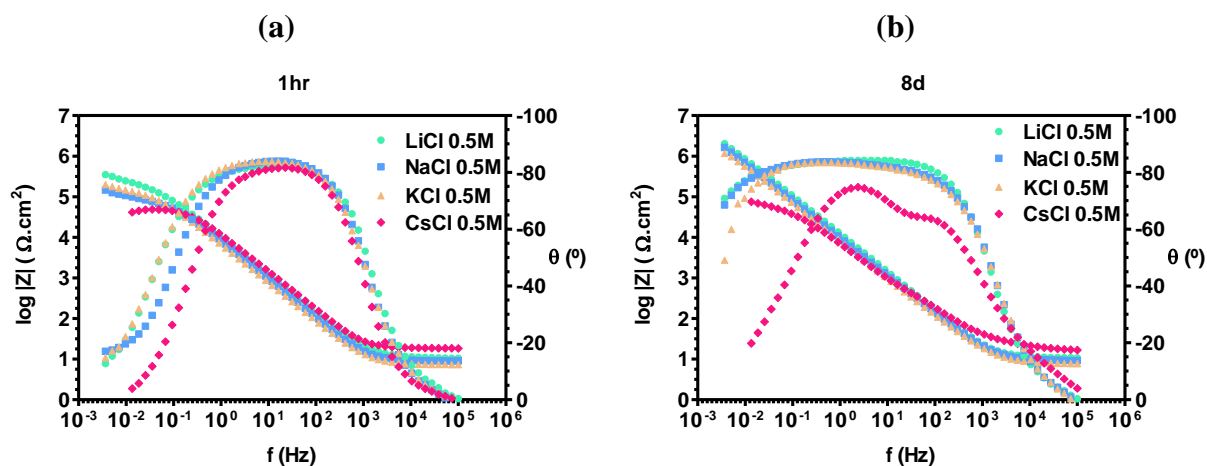


Figura 59 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de cloretos 0.5M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

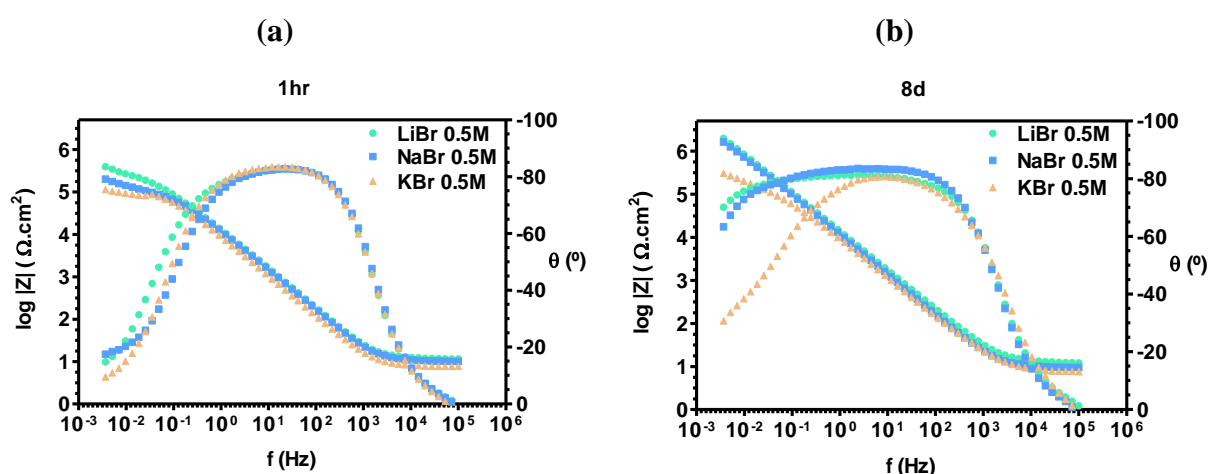


Figura 60 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de brometos 0.5M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

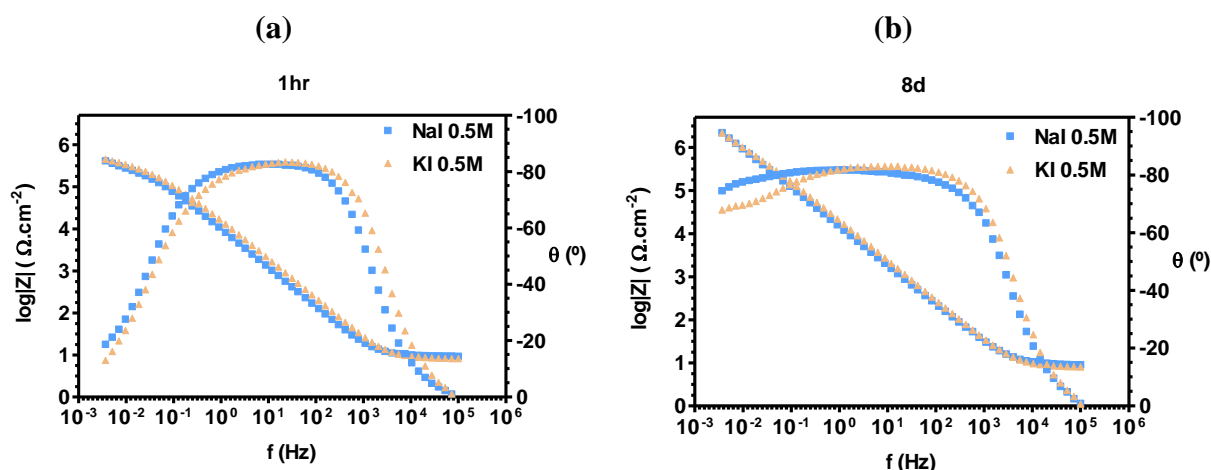


Figura 61 – Diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em soluções de iodetos 0.5M a pH da solução e para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

Da análise das Figuras 58 a 61 pode observar-se que, tal como nos casos anteriores, o andamento do espectro para soluções mais concentradas, mesmo para o início da imersão, é bastante diferente daquele observado para níquel imerso em soluções menos concentradas (0.01M). O valor de resistência de solução é uma vez mais menor, devido ao aumento da concentração da solução de imersão. Novamente, muito à semelhança do comportamento observado no estudo do efeito do anião da solução de imersão, verifica-se um alargamento da constante de tempo intermédia, (0.1Hz a 1000Hz). Este resultado é portanto consentâneo com o aumento da força iónica do meio e consequente uma atividade inicial do metal mais intensa, originando uma aceleração de processos difusionais e de passivação.

De realçar que, tal como já se tinha observado para as soluções de cloretos, o níquel imerso em soluções concentradas de cloreto de cézio (0.5M) evolui de forma completamente distinta daquela observada para as restantes soluções e concentrações. Novamente pode afirmar-se, que o níquel em CsCl está muito mais ativo que quando imerso nas restantes soluções estudadas, sendo o único caso em que foi possível visualmente observar fenómenos de corrosão por picada (Figura 53).

Também aqui é evidente que a solução concentrada de brometo de potássio não permite uma evolução da impedância do sistema, observando-se por isso que este sal tem uma especificidade particular sobre o comportamento eletroquímico do níquel.

A evolução do módulo da impedância com o tempo de imersão, parâmetro associado à resistência do filme, para as soluções de fluoretos, cloretos, brometos e iodetos está representada nas Figura 62, 63, 64 e 65.

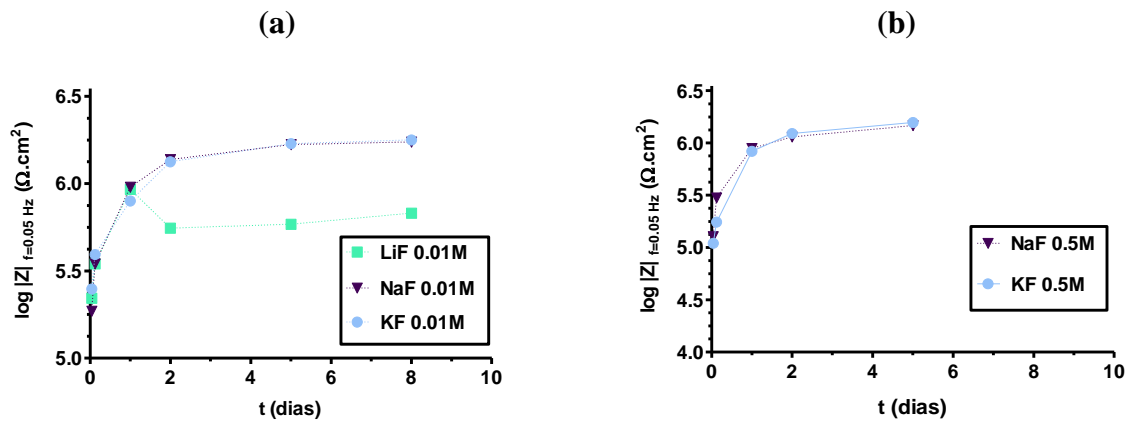


Figura 62 – Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão, em soluções de fluoretos, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M

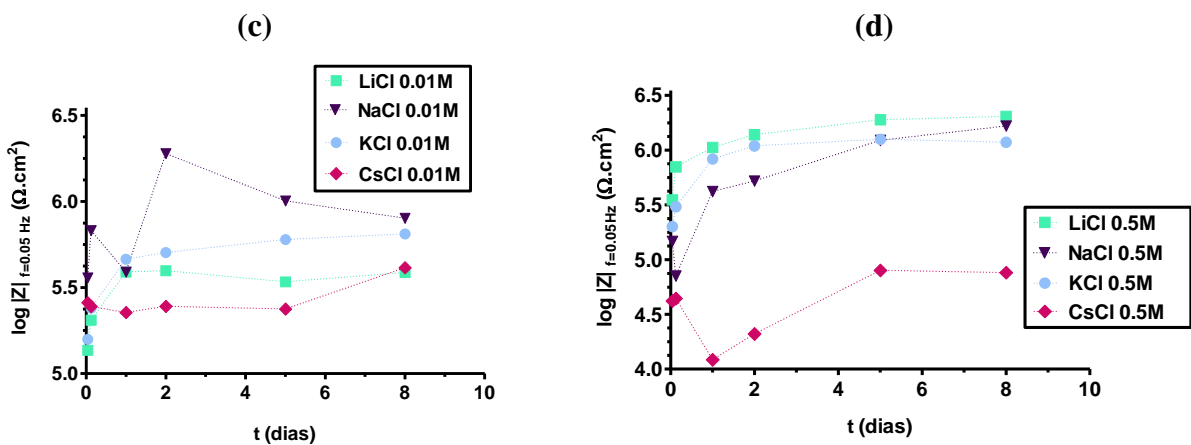


Figura 63 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão, em soluções de cloretos, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M

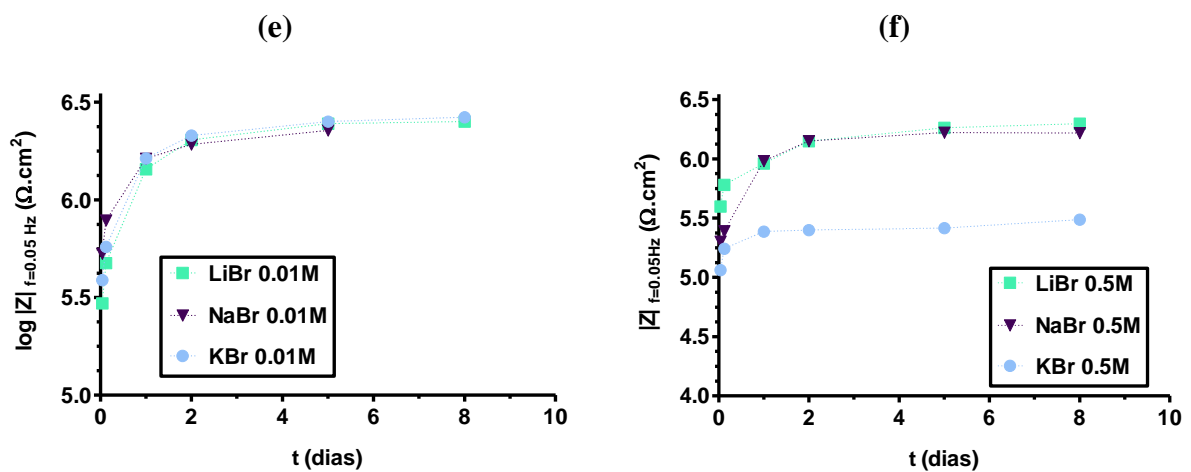


Figura 64 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão, em soluções de brometos, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M

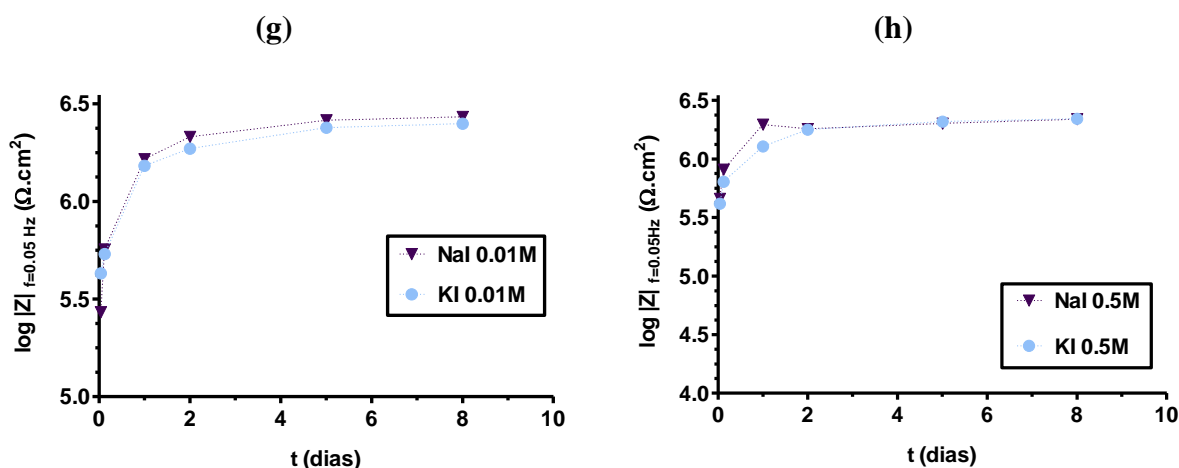


Figura 65 - Evolução do módulo da impedância a baixas frequências com o tempo de imersão, em soluções de iodetos, a pH da solução e concentração de: (a) 0.01M e (b) 0.5M

Nas figuras anteriores, pode observar-se um aumento do valor do módulo da impedância com o tempo de imersão em todas as soluções. Portanto, também o estudo da influência dos cátions demonstra que o níquel vai evoluir em imersão. Essa evolução ocasiona um impedimento crescente à atividade do metal, consentâneo com a formação e melhoria de qualidade da camada de passivação.

Da análise dos resultados é possível confirmar-se algumas especificidades anteriormente observadas. O níquel, quando imerso em solução diluída de fluoreto de lítio, comparativamente à das outras soluções de fluoretos, apresenta uma atividade mais pujante (valor da impedância do sistema menor). No entanto, tal não é observado para o níquel imerso em soluções mais concentradas. De salientar que, não foi efetuado o estudo em soluções de LiF concentradas (0.5M) devido à solubilidade deste sal, cujo valor da concentração, para uma solução saturada deste sal é de aproximadamente 0.05M a 20°C. Pode assim concluir-se que as soluções de fluoreto podem induzir um comportamento eletroquímico específico no níquel, no entanto, a razão desse fenómeno não é claro, podendo o efeito estar ligado à grande interação do par iónico Li^+ e F^- , que apresentam uma grande energia de ligação iónica.

Por outro lado, a representação gráfica do módulo de impedância com o tempo de imersão confirmam o efeito negativo do cloreto de céσιο no comportamento eletroquímico do níquel, onde se pode observar que o níquel, quando imerso em soluções de cloreto de céσιο, apresenta um valor de impedância muito menor que todos os outros casos estudados. Neste caso particular, pode especular-se que, devido à especificidade da ligação Cs^+ e Cl^- em solução, a ligação iónica deste par iónico é mais fraca, permitindo que o ião Cl^- esteja mais disponível

em solução e atuar como agente agressivo na superfície do níquel originando corrosão por picada.

4.2.2 Estudo em soluções tamponizadas

Por se considerar que os estudos realizados anteriormente a pH natural das soluções de imersão (pH≈6) se situava numa zona de instabilidade (zona assinalada pela linhas verde na Figura 66), optou-se por efetuar também o estudo do efeito do pH das soluções de imersão, realizando o estudo a pH 9 (zona assinalada com a linha vermelha na Figura 66) que é uma zona de passivação do níquel [62].

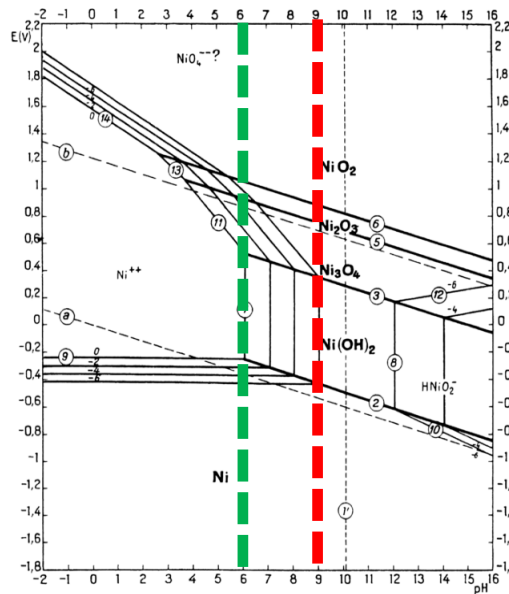


Figura 66 – Diagrama de Pourbaix para o níquel (adaptado [23])

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos em solução de LiCl, NaCl, KCl e CsCl à concentração 0.5M com a variação da solução tampão (tetraborato de lítio, tetraborato de sódio e tetraborato de potássio), encontram-se representados nas Figuras 67, 68, 69 e 70, respetivamente.

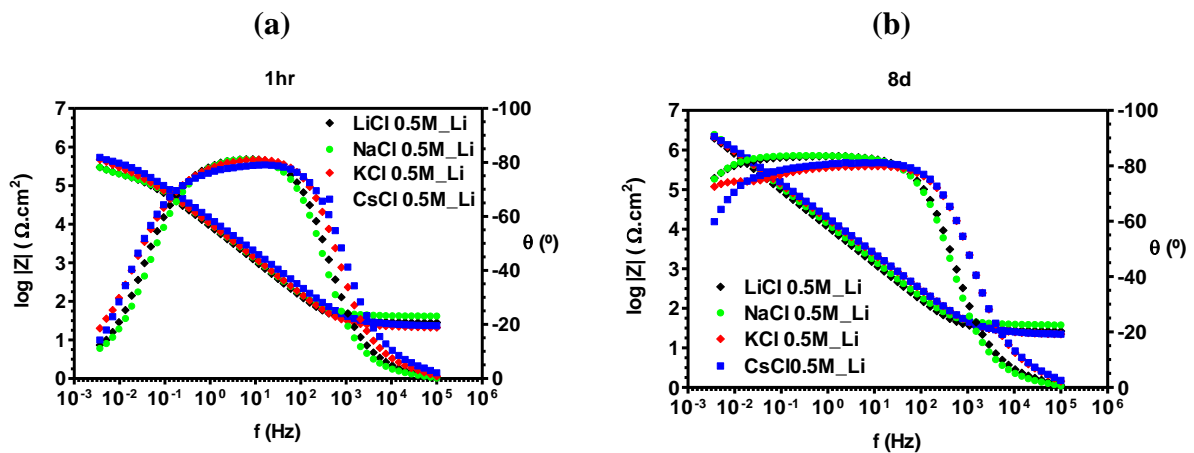


Figura 67 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos em solução de imersão de cloretos à concentração de 0.5M e a pH 9 (tampão de tetraborato de lítio) para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

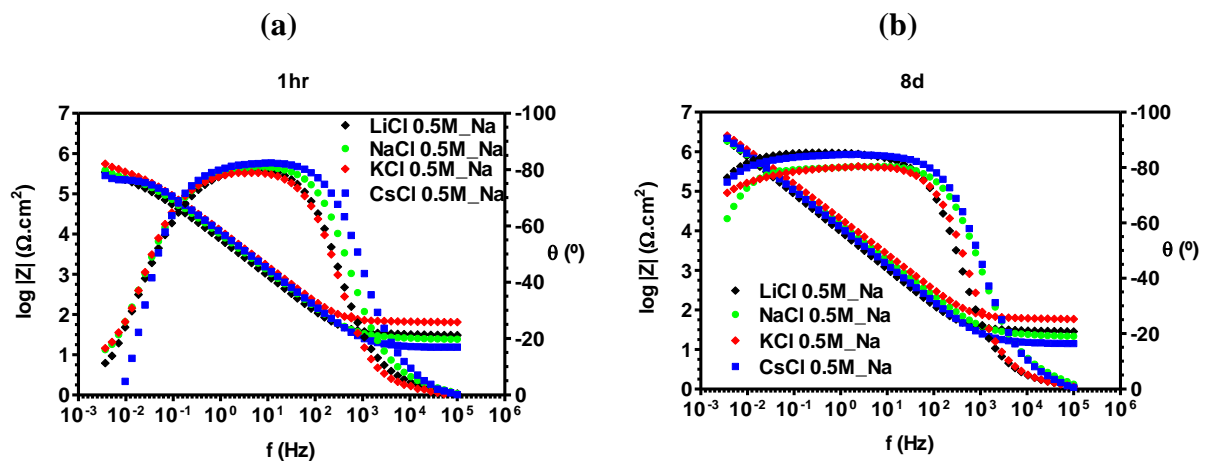


Figura 68 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos para a variação da solução de imersão de cloretos à concentração de 0.5M e a pH 9 (tampão de tetraborato de sódio) para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

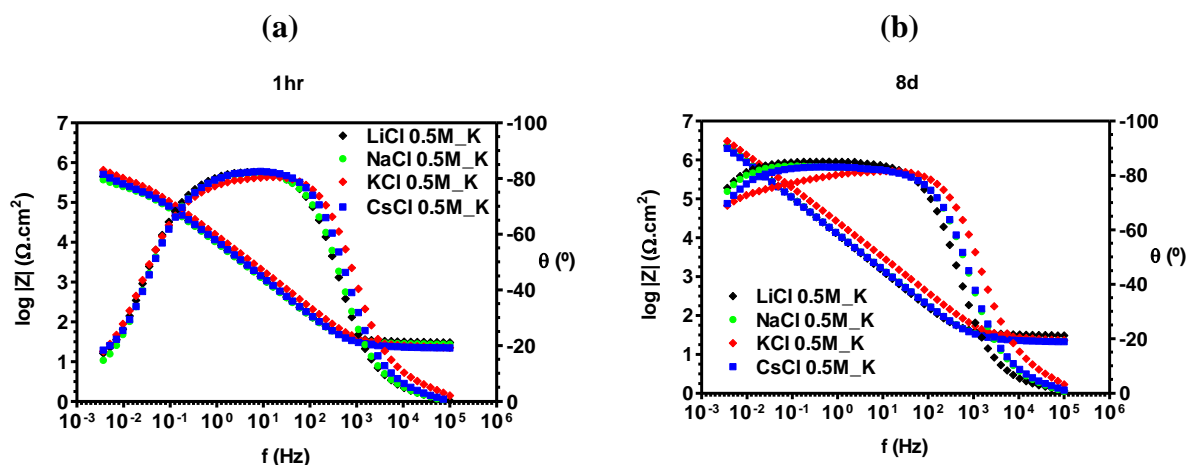


Figura 69 - Representação do diagrama de Bode para o módulo da impedância e o ângulo de fase obtidos para a variação da solução de imersão de cloretos à concentração de 0.5M e a pH 9 (tampão de tetraborato de potássio) para os tempos de imersão de: (a) 1 hora e (b) 8 dias

Nos espectros de impedância eletroquímica obtidos em soluções de cloretos a 0.5M pode observar-se que, independentemente do tipo de catião utilizado na solução de tampão de borato, não se verificam diferenças significativas nos parâmetros associados ao comportamento eletroquímico do níquel, quando imerso nas diferentes soluções de cloretos em estudo. Contudo, verifica-se que com o tempo de imersão há uma melhoria significativa do comportamento capacitivo do níquel, observado pelo aumento do valor de impedância do sistema a baixas frequências e a um alargamento do patamar do ângulo de fase na região das frequências intermédias, com o tempo de imersão. Estes resultados demonstram que o tipo de sais de cloretos dissolvidos na solução de imersão não provoca alterações significativas nos processos que ocorrem na superfície do níquel. Esse resultado é especialmente importante para a solução de CsCl, já que o processo de corrosão por picada não é observado a este pH. Considerando o diagrama de Pourbaix (Figura 12) e os resultados de EIS, conclui-se que, para as soluções de cloretos a pH 9, o níquel encontra-se já numa zona de passivação mais estável e muito provavelmente está menos suscetível à ação das especificidades dos pares iónicos da solução de imersão observados anteriormente.

Este efeito pode ser também observado através da realização de ensaios de polarização cíclica. Neste caso, efetuaram-se ensaios de polarização cíclica a pH 6 e pH 9 de níquel em soluções de cloretos tamponizadas com tetraborato de sódio. De notar que, para este estudo, foi utilizada um solução tamponizada a pH 6 com o objetivo de simular o pH natural das soluções concentradas de cloretos (ver Tabela 3).

As curvas de polarização potenciodinâmica para o níquel imerso em soluções concentradas de cloretos (0.5M), tamponizadas com tetraborato de sódio a pH 6 e a pH 9, são apresentadas na Figura 70.

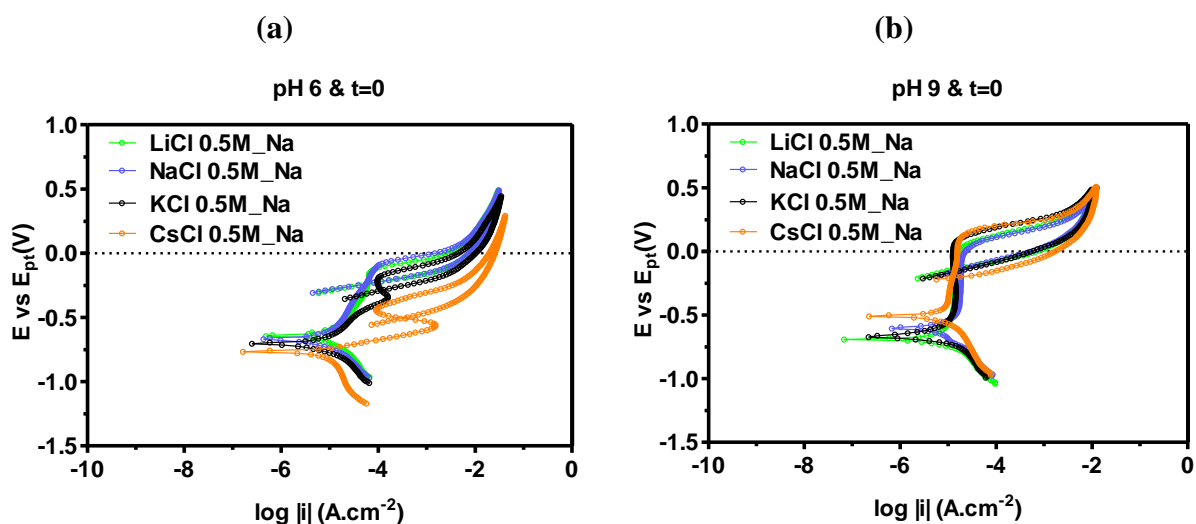


Figura 70 – Comparação das curvas de polarização cíclica obtidas em níquel em solução de cloretos 0.5M e solução tampão de tetraborato de sódio a: (a) pH 6 e (b) pH 9

Na Tabela 4 apresentam-se os valores de potencial de proteção de picada obtidos através das curvas de polarização cíclica anteriormente apresentadas, a pH 6 e pH 9.

Tabela 4 – Valores de potencial de proteção de picada obtidos a pH 6 e a pH 9

Solução de imersão	pH 6	pH 9
	Epit/ mV (E vs. E _{Pt})	Epit/ mV (E vs. E _{Pt})
LiCl	- 268	- 133
NaCl	- 255	- 147
KCl	- 305	- 228
CsCl	- 508	- 201

Da análise da Figura 70 e dos valores obtidos na Tabela 4 pode concluir-se que, tal como o observado nos ensaios de EIS, quando o níquel se encontra imerso em soluções a pH 9 (Figura 70b), não se verificaram diferenças significativas no seu comportamento eletroquímico, apresentando valores de potenciais de proteção de picada muito semelhantes (Tabela 4), indicando que a natureza protetora do filme de passivação não é influenciada pelo catião presente na solução. É provável que a este pH a grande influência sobre a camada protetora deverá estar dependente da concentração da solução de cloretos, no entanto, trabalho complementar deverá ser desenvolvido para corroborar tal resultado. No entanto, para pH 6, tal como já observado nos ensaios de EIS, verificar-se um efeito do catião da solução de imersão, com o ião Cs⁺ a apresentar um potencial de proteção de picada bem menor que todos os ensaios realizados nas restantes soluções. Este facto vem confirmar os resultados anteriormente obtidos, onde a especificidade do ião Cs⁺ foi detetada. Contudo, verifica-se que

esta influência está dependente da qualidade do filme de passivação formado, sendo provável que a pH 6 a sua qualidade protetora esteja diminuída. Esse facto é corroborado pelo diagrama de Pourbaix (Figura 12), na qual o níquel a pH 6 encontra-se numa zona instável entre a zona de corrosão e a zona de passivação enquanto a pH 9 o níquel já se encontra claramente numa zona de passivação. Assim, em soluções de pH compreendidos entre 5 e 7, uma fina película de óxidos reconhecida normalmente por manter o metal no estado passivo em contacto com ambientes agressivos é quebrada não permitindo uma proteção total [66] sendo mais suscetível ao efeito das especificidades do par iónico da solução de imersão. Nestas circunstâncias, o níquel pode ser oxidado, tal como contactou Postlethwaite nos seus estudos [67].

4.3 Análise dos resultados

Apresentados os resultados eletroquímicos do comportamento do níquel imerso nas várias soluções, importa agora ensaiar uma apreciação global que faça sobressair as características e especificidades mais significativas.

Como referido anteriormente, a espectroscopia de impedância é de uso recorrente na investigação do comportamento de filmes passivos, baseado no princípio de que os filmes passivos apresentam um comportamento elétrico descrito por um circuito equivalente.

Recorrer a ajustes matemáticos através de software específico é o método comumente utilizado para estimar os valores dos parâmetros para os vários elementos de circuito utilizados.

O comportamento eletroquímico das amostras de níquel em imersão de cloretos pode ser traduzido através dos circuitos equivalentes apresentados na Figura 71 onde R_e representa a resistência de solução; CPE_1 e R_1 podem ser associados à capacidade e resistência de poro associados à camada passiva, CPE_2 e R_2 associados à zona de superfície do metal ativa.

Para os estudos descritos na literatura, a simulação dos dados experimentais através de circuitos equivalentes utiliza circuitos semelhantes, atribuindo a existência de duas constantes de tempo a um filme de óxido passivo contendo camadas distintas, uma interna compacta, responsável pela resistência à corrosão e uma externa porosa, pouco resistente e “com defeitos pontuais” [68]. Para o caso particular das amostras imersas em soluções de cloreto de cério,

só foi possível ajustar os resultados obtidos através da adição de uma terceira constante de tempo (CPE₃ e R₃), muito possivelmente devido à especificidade induzida por este tipo de solução no comportamento eletroquímico, já observado anteriormente.

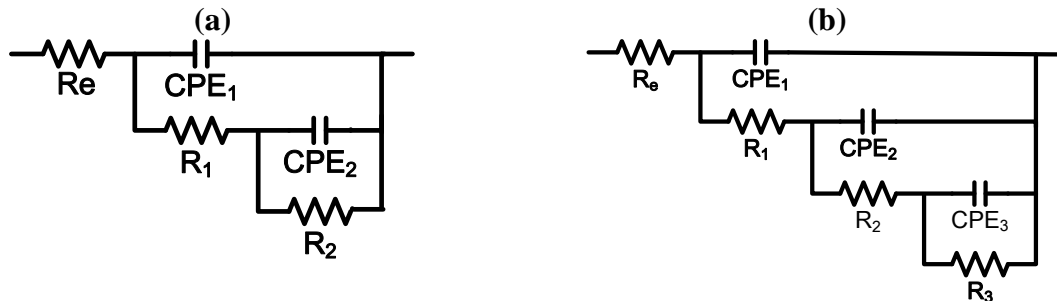


Figura 71 – Circuitos equivalentes que descrevem o comportamento elétrico do níquel em solução de imersão de cloretos: (a) LiCl 0.5M, NaCl 0.5M, KCl 0.5M a pH da solução e em CsCl 0.5M a pH 9 e (b) CsCl 0.5M a pH da solução

A evolução do parâmetro da primeira resistência (R₁), normalmente associada à resistência do poro da camada de óxidos e da resistência (R₂) normalmente associada à resistência de zonas ativas da superfície do metal, com o tempo de imersão para a variação de pH são apresentados na Figura 72.

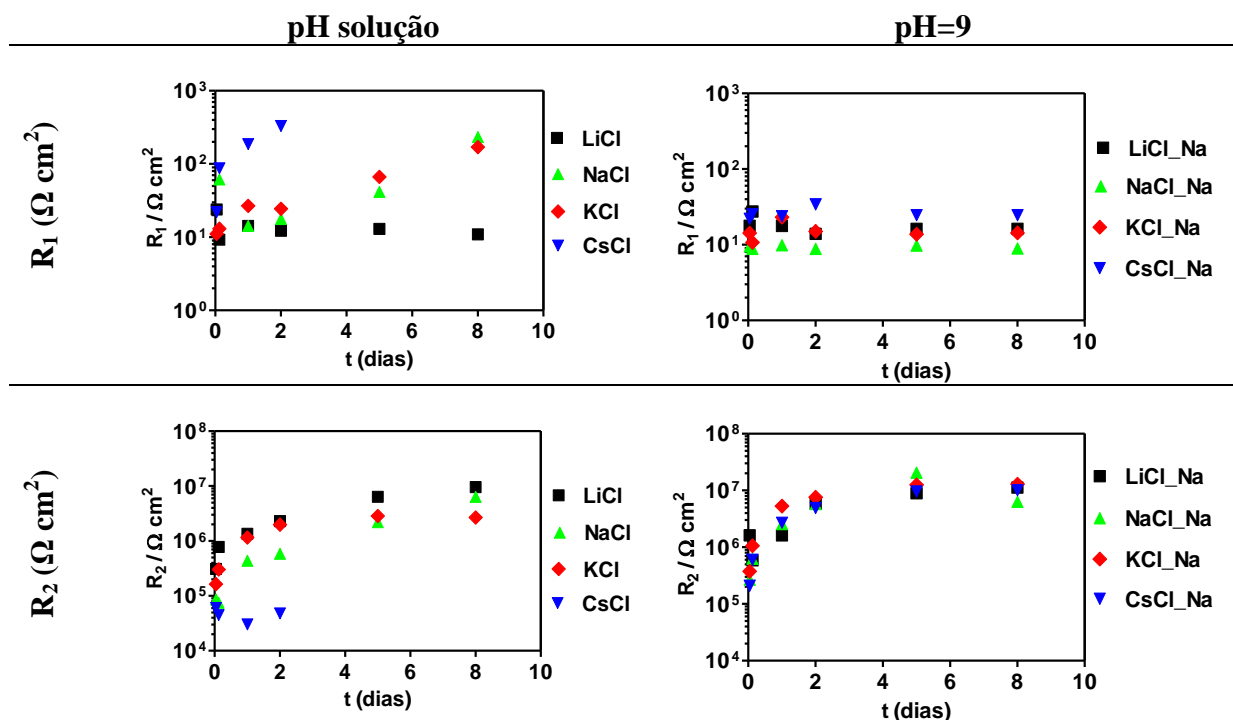


Figura 72 – Valores dos parâmetros de R₁ (resistência dos poros do filme) e R₂ (resistência da zona ativa do filme) para a solução de cloretos a pH da solução de imersão e a pH 9

Pode assim observar-se, em ambas as situações, que as resistências (R_1 e R_2) são influenciadas pelo tipo de catião presente em solução, quando os ensaios são realizados a pH natural da solução ($\text{pH} \approx 6$). Para pH 9, essa diferença não se observa, tal como anteriormente referido, aquando do estudo dos espectros de EIS.

Assim, para soluções concentradas de catiões com elevado raio iónico (menor raio iónico hidratado) observam-se valores de resistência menores (R_1 e R_2), o que é indicador de que o efeito do par iónico presente na solução de imersão poderá, não só influenciar as zonas ativas do metal (associadas a R_2), mas também a camada protetora formada na superfície do níquel (R_2).

Tendo-se verificado ao longo deste estudo um efeito sinérgico entre ambos os iões presentes na solução, decidiu-se analisar os valores obtidos para o parâmetro R_2 por ajustes, tendo em conta as características de ambos os iões presentes na solução de imersão.

A Figura 73 exibe a relação obtida entre os valores das resistências das zonas ativas e a soma do raio do catião e raio do anião.

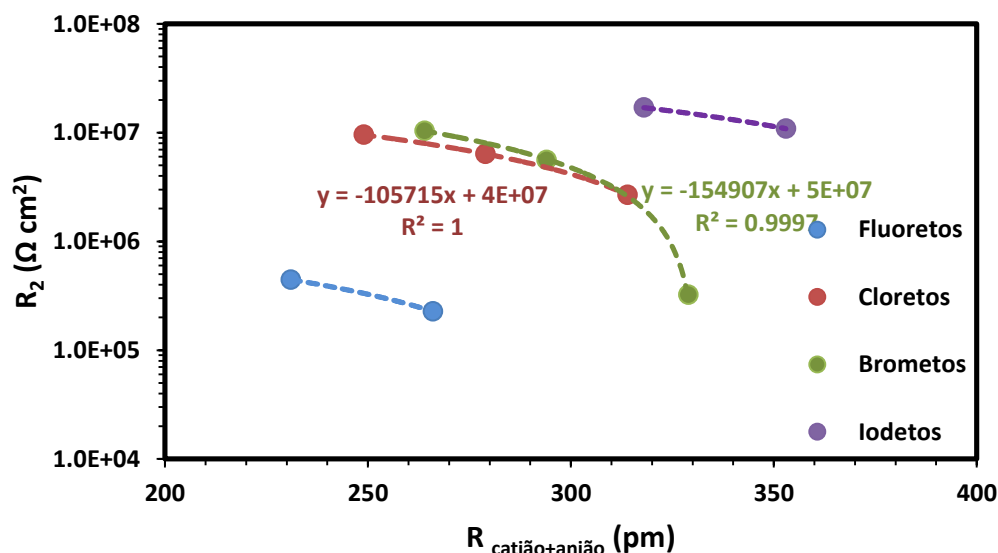


Figura 73 - Relação entre R_2 obtido por ajustes após 8 dias de imersão com a soma do raio do catião e do anião presente na solução de imersão.

Da análise da Figura 73 pode observar-se uma relação linear do logaritmo da resistência com a soma do raio do catião com o raio do anião, destacando-se o comportamento semelhante dos

cloretos e brometos, dois iões que neste trabalho sempre apresentaram, na generalidade dos casos, resultados semelhantes.

Ao analisar o efeito do anião, observar-se que os fluoretos e os iodetos apresentam comportamentos distintos, com os fluoretos a apresentarem valores de resistências menores e os iodetos a apresentarem valores de resistências maiores que os restantes casos. Também é possível verificar que para cada anião há uma tendência clara da variação da resistência, R_2 , com o raio do catião da solução de imersão, onde se pode observar uma diminuição do valor do logaritmo da resistência com o aumento do raio iónico do catião presente na solução de imersão.

No entanto, há que salientar que foram observadas algumas especificidades neste estudo, necessitando de se realizar trabalhos complementares para que se possa concluir sobre esses fenómenos. Assim, uma conclusão geral sobre este assunto é prematura, encontrando-se atualmente a ser efetuado um estudo mais profundo sobre estes resultados, bem como estando a ser efetuados outros ensaios que permitam generalizar estas conclusões.

5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO

5.1 Considerações Finais

Com base no estudo efetuado pode-se concluir que:

- Os espectros de impedância demonstram que na generalidade as atuações dos vários sais sobre a evolução do níquel em imersão são comparáveis. Com exceção de alguns sais particulares que demonstraram ter uma especificidade própria sobre a atividade do níquel em imersão;
- A interpretação dos espectros permite determinar que a zona das altas frequências refere-se à resistência de solução e depende da força iónica do meio, ou seja da concentração iónica. Permite ainda concluir, que há pelo menos uma constante de tempo que surge na zona intermédia de frequências, associada aos fenómenos de passivação, à atividade do metal e/ou aos processos de difusão;
- Relativamente à evolução dos espectros ao longo do tempo, em particular na zona intermédia de frequências, demonstra-se que na generalidade há um aumento da zona de influência dessa constante de tempo. Este facto conjugado com o aumento generalizado da impedância global do sistema, em particular para as baixas frequências, permite concluir que o metal evolui em imersão, aumentando o impedimento à atividade do metal, com exceção de quando está imerso em soluções CsCl. Como corolário, refere-se que a existência de soluções salinas, em particular em concentrações elevadas (0.5M), vai acelerar a reatividade inicial deste metal, ocasionando uma aceleração do processo, nomeadamente de passivação.
- Quanto à influência comparativa dos diferentes aniões, verifica-se que para concentrações mais elevadas existem alterações na ação específica dos iões, já que os resultados obtidos após 8 dias de imersão demonstram que o fluoreto de sódio e especialmente o brometo de potássio têm uma especificidade particular dos iões sobre a atividade do níquel, apresentando um efeito negativo sobre a evolução deste metal com o tempo de imersão. Para soluções diluídas (0.01M), a atividade dos aniões sobre o comportamento do níquel permite concluir que, especificidade particular dos iões varia comparativamente às soluções concentradas, não sendo clara a relação com as características dos aniões, nomeadamente raio e mobilidade iónica. Nesta situação o

anião fluoreto tem um comportamento semelhante ao brometo e ao iodeto, sendo as soluções de cloretos que apresentam valores de impedância menor.

- A comparação entre os diferentes catiões parece mostrar que, para concentrações diluídas (0.01M), o sal de lítio associado ao anião fluoreto induz uma diminuição da impedância às baixas frequências, parecendo que este catião tem um efeito específico sobre o comportamento eletroquímico do metal na presença daquele anião. No que se refere às soluções de concentração elevada (0.5M) não foi possível concluir sobre o LiF já que a sua solubilidade está próxima de 0.05M a 20°C. Esta especificidade poderá estar relacionada com a grande interação do par iónico Li^+ e F^- , que apresentam uma grande energia de ligação iónica.
- Relativamente ao ião Cs^+ imerso em soluções diluídas (0.01M) parece não influir grandemente no espectro de impedância, não afetando significativamente o aumento do módulo de impedância às baixas frequências. Pelo contrário, para soluções concentradas, o CsCl evolui de forma completamente distinta daquela observada para as restantes soluções indicando uma maior atividade do metal quando imerso nesta solução. Este é o único caso em que foi possível visualmente observar fenómenos de corrosão por picada.
- A comparação do efeito do pH da solução de imersão também foi efetuada, podendo-se concluir que para o níquel imerso em soluções de cloretos a 0.5M e a pH 9, independentemente do tipo de catião utilizado na solução de tampão de borato, não induz diferenças significativas nos parâmetros associados ao comportamento eletroquímico deste metal.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível ainda resumir as conclusões mais importantes:

- Existe um efeito da concentração da solução de imersão, onde para soluções mais concentradas e para longos tempos de imersão, o níquel parece estar menos ativo;
- Existe um efeito do pH da solução de imersão, podendo este facto estar diretamente relacionado com a formação de filmes de óxidos na superfície do metal, de acordo com o diagrama de Pourbaix (Figura 12);
- Existem especificidades muito particulares de alguns pares iónicos no comportamento eletroquímico do níquel imersos nessas soluções salinas. Este aspeto parece estar relacionado com as interações dos pares iónicos na solução de imersão mas, para

melhor compreender este fenômeno, estudos mais aprofundados serão necessários efetuar.

5.2 Trabalhos Futuros: Ideias e Expectativas

Ao findar-se este trabalho verifica-se a necessidade de efetuar mais análises que possibilitem uma melhor identificação das modificações superficiais do níquel, nomeadamente sobre a natureza do filme passivo, sendo necessário recorrer a técnicas avançadas como são XPS e SEM.

Propõe-se ainda a continuação deste trabalho, evidenciando-se as seguintes linhas de pesquisa:

- Identificar as estruturas superficiais formadas;
- Estudar o efeito do pH e da influência dos cátions para os outros aniões que não o cloreto (fluoretos, brometos e iodetos);
- Caracterizar as mudanças morfológicas decorrentes da imersão do níquel nos vários meios aquosos já estudados ou a estudar;
- Verificar a influência da solução de imersão na composição do filme passivo;
- Estudar mais aprofundadamente o efeito das características dos iões que compõem as várias soluções de imersão no comportamento eletroquímico do níquel. Esses parâmetros ou características podem ser nomeadamente as seguintes: raios iónicos, mobilidades iónicas, esfera de hidratação e o número de coordenação, natureza da estruturação do solvente (água) por ação dos iões, força de ligações iónicas, entre outras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carvalho, M.C.d.M.C.A.S., *Avaliação da toxicidade de compostos de níquel para o cladócero. Ensaios in vivo e in vitro*, in *Faculdade de Farmácia*2000, Universidade do Porto: Porto.
2. Técnico, I.S. *e-escola - Instituto Superior Técnico*. 2008 [27-02-2013]; Available from: <http://www.e-escola.pt/topico.asp?id=496&ordem=1>.
3. Santos, G.A., *Desenvolvimento de sensores eletroquímicos a base de Ni e NiCo eletrodepositados para detecção de processos de fragilização por hidrogênio*, in *Engenharia e Ciência dos Materiais*2011, Universidade Federal do Paraná: Curitiba.
4. Abd El-Haleem, S.M. and S. Abd El-Wanees, *Chloride induced pitting corrosion of nickel in alkaline solutions and its inhibition by organic amines*. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **128**(3): p. 418-426.
5. Singh, S., et al., *Electrochemically controlled pitting corrosion in Ni film: A study of AFM and neutron reflectometry*. *Corrosion Science*, 2009. **51**(3): p. 575-580.
6. Gentil, V., *Corrosão*. 4.ª Edição ed. 2003, Rio de Janeiro.
7. Araújo, C.R.d., *Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência em NaCl 3.5% e FeCl₃.6H₂O 6% p/v*, in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*1999, Universidade Federal de Minas Gerais: Minas Gerais.
8. Fontana, M.G., *Corrosion Engineering*. Third Edition ed. 1987, New York.
9. Hashemi, J. and W.F. Smith, *Foundations of Materials Science and Engineering*. 5th Edition ed. 2010.
10. Pourbaix, M., *Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice*. *Corrosion Science*, 1974. **14**(1): p. 25-82.
11. Souza, K.d.S., *Estudo comparativo de ligas Ni-Cr e Co-Cr aplicadas em próteses dentárias: pesquisa e ensino de eletroquímica*, in *Departamento de Química Fundamental*2009, Universidade Federal de Pernambuco - UFPE: Recife.
12. Caldeira, J.P.E., *Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Magnésio para a Indústria Automóvel*, in *Departamento de Engenharia Mecânica*2011, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa: Lisboa.
13. Arruda, E.A.d.F., *Estudo comparativo do processo corrosivo do aço patinável e do aço carbono comum*, in *Faculdade de Engenharia Mecânica*2009, Universidade Federal do Pará: Belém.
14. Park, K., S. Ahn, and H. Kwon, *Effects of solution temperature on the kinetic nature of passive film on Ni*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(3): p. 1662-1669.
15. Wolyner, S., *Técnicas Electroquímicas em Corrosão*. 2003, São Paulo.
16. Díez-Pérez, I., F. Sanz, and P. Gorostiza, *In situ studies of metal passive films*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2006. **10**(3-4): p. 144-152.
17. Epelboin, I. and M. Keddam, *Kinetics of formation of primary and secondary passivity in sulphuric aqueous media*. *Electrochimica Acta*, 1972. **17**(2): p. 177-186.
18. Kiss, L., *Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution (Studies in Physical and Theoretical Chemistry)*. *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*. 1988, Budapest, Hungary: Elsevier Science Ltd.

-
19. Figueira, N., *Caracterização do Comportamento face à Corrosão da Liga Ni-Ti - Qualidade em Aplicações Biomédicas*, 2008, IST - Instituto Superior Técnico: Lisboa.
 20. Macdonald, D.D. and S.I. Smedley, *An electrochemical impedance analysis of passive films on nickel(111) in phosphate buffer solutions*. *Electrochimica Acta*, 1990. **35**(11–12): p. 1949-1956.
 21. Guiñón-Pina, V., A. Igual-Muñoz, and J. García-Antón, *Influence of temperature and applied potential on the electrochemical behaviour of nickel in LiBr solutions by means of electrochemical impedance spectroscopy*. *Corrosion Science*, 2009. **51**(10): p. 2406-2415.
 22. Beverskog, B. and I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25–300 °C*. *Corrosion Science*, 1997. **39**(5): p. 969-980.
 23. Deltombe, E., N.d. Zoubov, and M. Pourbaix, *Nickel*, in *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, M. Pourbaix, Editor. 1966. p. 330-341.
 24. Carmezim, M.J.P., *Filmes de passivação: estrutura e comportamento*, in *Faculdade de Ciências e Tecnologia 2000*, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
 25. Visscher, W. and E. Barendrecht, *Anodic oxide films of nickel in alkaline electrolyte*. *Surface Science*, 1983. **135**(1–3): p. 436-452.
 26. Katsuhisa Sugimoto, M.S., Shigeaki Tanaka, Nobuyoshi Hara, *Corrosion Resistance of Artificial Passivation Films of Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO Formed by Metalorganic Chemical Vapor Deposition* *Journal of The Electrochemical Society*, 1993. **140**(6): p. p. 1586-1592.
 27. S. Virtanen, P.S., H. Böhni, P. Vuoristo, T. Mäntylä, *Artificial Cr- and Fe-Oxide Passive Layers Prepared by Sputter Deposition*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995. **142**(9): p. p. 3067-3972.
 28. Abd El Aal, E.E., *Breakdown of passive film on nickel in borate solutions containing halide anions*. *Corrosion Science*, 2003. **45**(4): p. 759-775.
 29. B. MacDougall, M.C., *Anodic Oxide Films on Nickel in Acid Solutions* *Journal of The Electrochemical Society*, 1976. **123**(6): p. p. 191-197.
 30. Sato, N. and K. Kudo, *An ellipsometric study of anodic passivation of nickel in borate buffer solution*. *Electrochimica Acta*, 1974. **19**(8): p. 461-470.
 31. Okuyama, M. and S. Haruyama, *Passive film formed on nickel in a neutral solution*. *Corrosion Science*, 1974. **14**(1): p. 1-14.
 32. Nishimura, R., *Pitting Corrosion of Nickel in Borate and Phosphate Solutions*. *Corrosion*, 1987. **43**(8): p. 486-492.
 33. Paik, W.-k. and Z. Szklarska-Smialowska, *Reflectance and ellipsometric study of anodic passive films formed on nickel in sodium hydroxide solution*. *Surface Science*, 1980. **96**(1–3): p. 401-412.
 34. Chao, C.Y. and Z. Szklarska-Smialowska, *Ellipsometric study on the film formation of nickel in phosphate solutions*. *Surface Science*, 1980. **96**(1–3): p. 426-442.
 35. Barral, G., S. Maximovitch, and F. Njanjo-Eyoke, *Study of electrochemically formed Ni(OH)₂ layers by EIS*. *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(7–8): p. 1305-1311.
 36. Sikora, E. and D.D. Macdonald, *Nature of the passive film on nickel*. *Electrochimica Acta*, 2002. **48**(1): p. 69-77.
 37. Feller, H.G., H.J. Rätzer-Scheibe, and W. Wendt, *Anodic dissolution of Ni in 1 N H₂SO₄ studied by dynamic impedance measurements*. *Electrochimica Acta*, 1972. **17**(2): p. 187-195.
-

-
38. Itagaki, M., et al., *Study of dissolution mechanisms of nickel in sulfuric acid solution by electrochemical quartz crystal microbalance*. Corrosion Science, 1997. **39**(5): p. 901-911.
 39. Michel Keddad, H.T., Ning Yu, *Transpassive Dissolution of Ni in Acidic Sulfate Media: A Kinetic Model* Journal of The Electrochemical Society, 1985. **132**(11): p. p. 2561-2566.
 40. Kawashima, A., K. Asami, and K. Hashimoto, *An XPS study of passive films on Nickel and alloy 600 in acids*. Corrosion Science, 1985. **25**(12): p. 1103-1114.
 41. Betova, I., M. Bojinov, and T. Tzvetkoff, *Oxidative dissolution and anion-assisted solubilisation in the transpassive state of nickel–chromium alloys*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(14): p. 2295-2306.
 42. Barral, G., F. Njanjo-Eyoke, and S. Maximovitch, *Growth of a nickel oxide layer on a rotating nickel electrode in a non-buffered solution of sodium sulfate*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(6): p. 709-718.
 43. Digby D. Macdonald, M.U.-M., *Theory of Steady-State Passive Films*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(8): p. p. 2395-2403.
 44. Macdonald, D.D., *The point defect model for the passive state*. Journal of Electrochemical Society, 1992. **139**(12): p. p. 3434-3449.
 45. Macdonald, D.D., *The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(4): p. 1761-1772.
 46. Tang, Y. and R. Ballarini, *A theoretical analysis of the breakdown of electrostrictive oxide film on metal*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2011. **59**(2): p. 178-193.
 47. Schmuki, P., *From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002. **6**(3): p. p. 145-164.
 48. Schultze, J.W. and M.M. Lohrengel, *Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15–16): p. 2499-2513.
 49. Sato, N., *Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes*. Corrosion Science, 1989. **45**(5): p. p. 354-368.
 50. Sato, N., *An overview on the passivity of metals*. Corrosion Science, 1990. **31**(0): p. 1-19.
 51. Bouzoubaa, A., et al., *Ab initio modelling of localized corrosion: Study of the role of surface steps in the interaction of chlorides with passivated nickel surfaces*. Corrosion Science, 2009. **51**(9): p. 2174-2182.
 52. Trung Hung Nguyen, R.T.F., *On the Mechanism of Pitting of Aluminum*. Journal of The Electrochemical Society, 1979. **126**(11): p. p. 1855-1860.
 53. El-Tantawy, Y.A. and F.M. Al-Kharafi, *Role of Cl⁻ in breakdown of Ni Passivity in aqueous NaOH solutions*. Electrochimica Acta, 1982. **27**(6): p. 691-699.
 54. Kosec, T. and I. Milošev, *Comparison of a ternary Cu–18Ni–20Zn alloy and binary Cu-based alloys in alkaline solutions*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **104**(1): p. 44-49.
 55. Sussek, G. and M. Kesten, *Eine charakterisierung der lochfraßkorrosion des nickels—I. Die bestimmung der lochfraßpotentiale in neutralen und alkalischen lösungen*. Corrosion Science, 1975. **15**(4): p. 225-238.
 56. Strehblow, H.H. and B. Titze, *Pitting potentials and inhibition potentials of iron and nickel for different aggressive and inhibiting anions*. Corrosion Science, 1977. **17**(6): p. 461-472.
-

-
57. Chao, C.Y., Z. Szklarska-Smialowska, and D.D. Macdonald, *The passivity of nickel in phosphate solutions: Part II. Effect of solution pH*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1982. **131**(0): p. 289-297.
 58. Refaey, S.A.M., F. Taha, and T.H.A. Hasanin, *Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn–Ni alloy in NaCl solutions*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(14): p. 2942-2948.
 59. Norio Sato, G.O., *Anodic Passivation of Nickel in Sulfuric Acid Solutions*. Journal of The Electrochemical Society 1963. **110**(6): p. p. 605-614.
 60. Duarte, R.A.G., *Estimativa da absorção de água em revestimentos orgânicos por impedância eletroquímica: influência de parâmetros da solução de imersão e um novo modelo*, in *Instituto Superior Técnico* 2009, Universidade Técnica de Lisboa: Lisboa.
 61. Pourbaix, M., *Electrochemical corrosion of metallic biomaterials*. Biomaterials, 1984. **5**(3): p. 122-134.
 62. Sato, N., *Basics of Corrosion Chemistry*, in *Green Corrosion Chemistry and Engineering*. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-32.
 63. Lothongkum, G., P. Vongbandit, and P. Nongluck, *Experimental determination of E-pH diagrams for 316L stainless steel in air-saturated aqueous solutions containing 0-5,000 ppm of chloride using a potentiodynamic method*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2006. **53**(3): p. 169-174.
 64. Abd El Aal, E.E. and S.M. Abd El Haleem, *The Influence of Halide Anions on the Anodic Behavior of Nickel in Borate Solutions*. Chemical Engineering & Technology, 2005. **28**(10): p. 1158-1165.
 65. Ter-Ovanesian, B., C. Alemany-Dumont, and B. Normand, *Electronic and transport properties of passive films grown on different Ni-Cr binary alloys in relation to the pitting susceptibility*. Electrochimica Acta, 2014. **133**(0): p. 373-381.
 66. Sikora, E. and D.D. Macdonald, *Defining the passive state*. Solid State Ionics, 1997. **94**(1-4): p. 141-150.
 67. Postlethwaite, J., *Breakdown of passivity of nickel in alkaline chloride solutions at 25–275°C*. Electrochimica Acta, 1967. **12**(3): p. 333-346.
 68. Stupnišek-Lisac, E. and M. Karšulin, *Electrochemical behaviour of nickel in nitric acid*. Electrochimica Acta, 1984. **29**(10): p. 1339-1343.

ANEXO

Anexo I - Validação da utilização dos Eléttodos de Platina como Eléttodos de Referência

Quando se efetuaram os estudos preliminares de EIS constatou-se que o eléttodo de referência de junção líquida (ex: eléttodo saturado de calomelanos) contaminava as soluções eletrolíticas mais diluídas com iões indesejáveis, introduzindo nomeadamente iões cloretos, sódio e potássio, não havendo disponíveis eléttodos de referência que não introduzissem iões. A utilização de pontes salinas ou outro método de separação do eléttodo de referência da solução de imersão também introduz iões em soluções. Estes têm de pertencer ao 1º e 17º grupo da tabela periódica pois caso contrário, originam fenómenos de interferência, em particular na região das altas frequências.

Constituindo o objetivo deste trabalho o estudo da influência dos vários iões da solução de imersão no comportamento eletroquímico da formação de filmes passivos em níquel metálico, optou-se por utilizar um pseudo-eléttodo de referência de fio de platina, portanto usou-se um material inerte com vista a não contaminar com iões a solução de imersão em análise.

Considerando os resultados da validação da utilização dos eléttodos de platina como eléttodos de referência apresentados por Duarte [60], constatou-se que este eléttodo de platina na função de eléttodo de referência mantém um potencial estável ao longo das medidas de EIS, à semelhança do de calomelanos (referência). Pode por isso, este eléttodo de Pt pode er utilizado como eléttodo de referência neste trabalho.