

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

INSTITUTO DE QUÍMICA

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CRÔMIO
EM SOLUÇÕES CONTENDO ÍONS CLORETO**

GILMAR CLEMENTE SILVA

Tese apresentada ao Instituto de Química da
UNESP para obtenção do Grau de Doutor em
Química. Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

ARARAQUARA

2000

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti (Orientador) – Instituto de Química – UNESP

Prof. Dr. Koshum Iha – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA

Prof. Dr. Paulo Olivi – FFCL /USP/ Ribeirão Preto

Prof Dr. Sérgio Machado Espíndola – IQ /USP/ São Carlos

Prof Dr. Nelson Ramos Stradiotto – Instituto de Química - UNESP

GILMAR CLEMENTE SILVA

Nascimento: 03/02/66

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Jardim Alegre – PR

Estado Civil: Casado

Filiação: pai: José Clemente da Silva

mãe: Gracir Pereira da Silva

Profissão: Químico - CRQ 04134535 4ª Região

RG 15236573 CPF 085 862 448-64

 R. Mal. Humberto A. C. Branco 688

 (016) 2244131 resid.

14806-202 Araraquara SP

Formação Acadêmica

Doutorado em Química

- *Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química, no Instituto de Química da UNESP concluído em dez/00.*

Mestrado em Química

- *Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química no Instituto de Química da UNESP concluído em maio/95.*

Bacharelado em Química

- *Curso de Graduação em Química, no Instituto de Química da UNESP concluído em jan/90.*

Segundo Grau

- *E.E.S.G. “Condessa Filomena Matarazzo” concluído em dez/83 São Paulo - SP*

Trabalhos Científicos Publicados

- *Microstructural characteristics and electrochemical behavior of Co₃O₄ sintered electrodes – Advanced Powder Technology II in Key Engineering Material, **189-***

19, 388, 2001.

- *Electrochemical behavior of metallic chromium in chloride media – Proc. J. Electrochem Soc. **PV99-26**, 183, 1999.*
- *Electrochemical behavior of cobalt oxide coatings on cold-rolled steel in alkaline sodium sulfate- Electrochimica Acta, – submetido.*

**Publicação em
Anais e Participação
em Eventos
Internacionais**

- *A Comparative Study of The Electrodeposition of Fe/Co Films on Platinum and Copper. 196th Meeting of The Electrochemical Society, Honolulu, Havaí, 1999.*
- *Electrochemical behavior of metallic chromium in chloride media – 196th Meeting of The Electrochemical Society, Honolulu, Havaí 1999.*
- *Microstructural characteristics and electrochemical behavior of Co₃O₄ sintered electrodes – Proc. 2nd International Latin-American Conference on Powder Technology, Foz do Iguaçu, 1999.*
- *Electrochemical behavior of chromium in 0.5 M HCl aqueous solution. XIII Congreso de La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Viña de Mar, Chile 1998*
- *Electrochemical behavior of cobalt oxide coatings in pH 13 NaOH solution. XII Congresso Iberoamericano de Electroquímica IX Encuentro Venezolano de Electroquímica, Merida - Venezuela 1996.*

**Publicação em
Anais e Participação
em Eventos
Nacionais**

- *Estudo do Comportamento Eletroquímico do Crômio Metálico em Soluções Contendo Íons Cloreto Parte I: pH 1 e pH 2 – XI SIBEE Maragogi Al, 1999.*
- *Estudo do Comportamento Eletroquímico do Crômio Metálico em Soluções Contendo Íons Cloreto. Parte II: pH 3 e pH 4 – XI SIBEE Maragogi Al, 1999.*
- *Estudo da Decomposição Térmica de Óxido de Cobalto Sinterizado – XXXVI Congresso Brasileiro de Química, São Paulo SP, 1996.*
- *Preparação e Caracterização de Revestimento de Aço Carbono Comum com Óxido de Cobalto - 18^a Reunião Anual da SBQ, Caxambu MG, 1995.*

“O homem não é nada mais que seus planos; ele existe somente à medida que se realiza; ele é entretanto nada mais do que um conjunto dos seus atos; nada mais do que sua própria vida”

Sartre

Aos meus amores

Marcia e Guilherme

Aos meus pais

José e Gracir

*À minha irmã Genilda
e ao Sérgio e Henrique*

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Assis Vicente Benedetti, pela orientação, experiência transmitida e sobretudo pela paciência.

Ao prof. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo, da Universidade de São Paulo, pela amizade, pelo incentivo e transmissão de conhecimentos.

Aos profs. Dr. Nelson Ramos Stradioto e Dr. Mário Cilense pelas discussões e sugestões durante o exame de qualificação.

Ao Dr. Joaquim Portilho do Serveis Cientifico-Tècnics – Universidade de Barcelona, que gentilmente fez a medidas de XPS.

Ao prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara, pela ajuda técnica.

Durante estes anos de trabalho no laboratório de eletroquímica tive a oportunidade de conviver com um grupo de colegas extremamente unido, neste grupo sempre mantivemos um clima de cordialidade e promovemos o trabalho solidário. Sem dúvida este convívio tornou estes anos agradáveis. Aos colegas de luta Maria do Rosário Fabeni Hurtado, Humbeto Luís David, Fabiano Luis Pizanelli, Zeki Naal, Simone Soares Rosatto.

Aos colegas da “nova geração”, Rodrigo Della Noce, Matildes Blanco, Patrícia Hatsue Suegawa, Érica Fernanda de Ponte e Suzana Modiano.

Aos colegas do laboratório vizinho, Ivan Ramires, Heloísa Acciari, Paulo Cesar Rioli Duarte, Anselmo Colombo de Alencar, que gentilmente sempre que necessário emprestaram suprimentos de informática.

Aos colegas Vicente Alexandre de Lucca Neto e Miguel Ruiz.

Aos funcionários do Depto de Físico-Química, Maria Helena Dametto, Sebastião, Maria da Penha Pedroni Formariz, Eva Nogueira e Neide Felício Perucci pela amizade e auxílios prestados.

Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação, Izolina Aparecida Fachini, Sandra Regina Pavanelli e Vilma Aparecida Pestana não somente pela amizade mas principalmente pela grande competência de trabalho que lhes são peculiar.

Aos funcionários da Biblioteca, Valéria A. M. Novelli, Marilda C. L. Santos, Valéria A. P. da Silva, Maria Regina C. Sarti, Priscila C. B. Vicentino, Giovana Lui, Cátia A. Bryan, Cristiane M. Nobile, Maria Isabel V. Sitta, Elaine M. Bertochi, Dirce Gonçalves, Maria A. Pavanelli e Marco A. Farconi, pela simpatia, amizade, mas sobretudo pela excelente qualidade de atendimento e ajuda aos alunos.

À técnica do Depto de Química Inorgânica, Irene A. A. Costa, que gentilmente realizou as medidas de espectrofotometria Uv-vis.

A PROPP Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa da UNESP pelo auxílio concedido para participação do 196th Meeting of The Electrochemical Society.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Enfim a todas as pessoas que contribuíram e/ou que desejaram a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Tabela de Símbolos Romanos	iii
Tabela de Símbolos Gregos	v
Abreviações	vi
Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	xviii
Resumo	xx
Abstract	xxi
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 O metal cromo e seus íons	4
2.1.1 Obtenção do cromo	4
2.1.2 Estrutura molecular do cromo em meio aquoso	5
2.2 Eletroquímica do cromo	10
2.2.1 Estudo eletroquímico do cromo em H_2SO_4	10
2.2.2 Eletroquímica do cromo em meio de cloreto	15
2.2.3 Eletroquímica do cromo em outros eletrólitos	17
3 Breve revisão sobre algumas técnicas eletroquímicas e não-eletroquímicas	19
3.1 Técnicas eletroquímicas	19
3.1.1 Medida do potencial em circuito aberto em função do tempo	23
3.1.2 Curvas de Polarização	24
3.1.3 Voltametria	27
3.1.4 Cronoamperometria	32
3.1.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	34
3.2. Algumas técnicas não-eletroquímicas empregadas no estudo de superfície	44
3.2.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X	48
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	63
3.2.3 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X	66
3.2.4 Espectroeletroquímica e Espectrofotometria UV-vis	69
4. Objetivos	73
5. Parte Experimental	74
5.1 Reagentes e Solventes	74
5.2 Eletrodos	74
5.3 Célula eletroquímica	77
5.4 Equipamentos utilizados	78
5.5 Procedimento Experimental	79
6. Resultados de medidas de potencial em circuito aberto	84
6.1 Influência do pH da solução	84

6.2 Dependência do potencial de estabilização com pH	89
6.3 Conclusões	94
7. Caracterização da região de dissolução do cromo	95
7.1 Estudo através das curvas de polarização	95
7.1.1 Análise do coeficiente de Tafel catódico	99
7.1.2 Análise do coeficiente de Tafel anódico	101
7.1.3 Análise da solução por espectroscopia UV-vis	102
7.1.5 Influência da velocidade de rotação em função do pH nas curvas de polarização	105
7.2 Estudo por meio de voltametria cíclica	108
7.2.1 Influência do pH no perfil potenciodinâmico	109
7.2.2 Influência da velocidade de varredura de potencial no pico de oxidação	112
7.3 Caracterização da superfície por XPS	137
7.4 Conclusões	144
8. Caracterização da região de passiva	145
8.1 Estudo da região passiva por meio de cronoamperometria	145
8.2 Estudo da região passiva por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica	148
8.3 Caracterização da superfície por XPS	158
8.3 Conclusões	161
9. Caracterização da região de transpassivação	162
9.1 Estudo da região de transpassivação por meio de curvas de polarização	162
9.2 Análise da solução por espectroscopia UV-vis	166
9.2 Estudos da região de transpassivação por voltametria cíclica	169
9.4 Conclusões	171
10. Considerações finais	172
11. Apêndices	174
12. Referências Bibliográficas	180

TABELA DE SÍMBOLOS ROMANOS

ΔE	Amplitude de potencial
$v_{x(x,t)}$	Velocidade hidrodinâmica da solução na direção x
$\Delta E/E$	Resolução do analisador
ΔE_p	Amplitude de pulso
ΔE_s	Amplitude de potencial de um degrau para outro
ΔG^0	Variação da Energia Livre de Gibbs Padrão
ΔH^0	Variação de Entalpia Padrão
ΔS^0	Variação da Entropia Padrão
A	Área geométrica da superfície do eletrodo
A	Área geométrica da amostra
Å	Angstrom
A_∞	Absorbância no tempo infinito
A_0	Absorbância no tempo zero
A_t	Absorbância num tempo t
C_{DL}	Capacitância da Dupla Camada Elétrica
C_x	Fração atômica
C_0^*	Concentração da espécie oxidada na fase volume da solução
D	Coeficiente de Difusão da Substância Eletroativa
D_0	Coeficiente de difusão da espécie oxidada
E	Energia
$E(V)$	Potencial em Volt
$E^0(V)$	Potencial em circuito aberto quando a atividade é unitária
eV	Elétron volt
f	Fluxo de Raios-X em fótons/cm ²
F	Constante de Faraday
hν	Energia do fóton
i_{corr}	Densidade de Corrente de Corrosão
$J_{(x,t)}$	Fluxo Difusional das Espécies Eletroativas
K	Constante de equilíbrio
k_d	Constante de velocidade no sentido direto

k_i	Constante de velocidade no sentido inverso
M^{+n}	Concentração dos íons metálicos
n	Número de átomos do elemento por cm^3 da amostra
n	Número de mols de elétrons
p	Número de contagens de Raios-X
p/B	Razão entre as contagens do pico e as do ruído de fundo
Q_{CT}	Capacitância de transferência de carga
Q_F	Capacitância do filme
R	Constante dos gases
R_{CT}	Resistência de transferência de carga
R_F	Resistência do filme
R_p	Resistência de Polarização
R_s	Resistência da Solução
S	Fator de sensibilidade atômica
t	Tempo
T	Eficiência de detecção para os elétrons emitidos pela amostra
$T(K)$	Temperatura medida em Kelvin
t_s	Tempo fixo
x	Distância da Superfície do Eletrodo
y	Eficiência do processo fotoelétrico
z	Carga da Espécie Eletroativa
z	Número atômico
Z_{im}	Componente imaginária da Impedância
Z_{real}	Componente real da Impedância
Z_W	Impedância de Waburg

TABELA DE SÍMBOLOS GREGOS

α_a	Coeficiente de transferência de carga para o processo anódico
α_c	Coeficiente de transferência de carga para o processo catódico
β_A	Constante de Tafel Anódica
β_C	Constante de Tafel Catódica
γ_{+n}	Coeficiente de Atividade
δ	Espessura da Camada de Difusão
η	Sobrepotencial
λ	Caminho livre médio dos elétrons
$\frac{\partial C_{(x,T)}}{\partial x}$	Gradiente de Concentração
$\frac{\partial \phi_{(x,t)}}{\partial x}$	Gradiente de Potencial
σ	Seção fotoelétrica
ϕ	Ângulo de Fase
Φ_s	Função Trabalho Espectrométrica
ω	Velocidade de rotação do eletrodo

ABREVIATÖES

AES	Espectroscopia de Elétrons Auger
AFM	Microscopia de Forças Atômicas
BSE	Elétrons Retro-Espalhados
CER	Resistência de Contato Elétrico
DL	Dupla Camada Elétrica
DRX	Difração de Raios-X
E _{corr}	Potencial de Corrosão
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
edv	Etapa determinante da velocidade
EDX	Espectroscopia por Dispersão de energia de Raios-X
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ELS	Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons
E _{pite}	Potencial de iniciação de pite
ESCA	Espectroscopia Eletrônica para Análise Química
EXAFS	Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios-X
FEM	Microscopia de Emissão de Campo
FIM	Microscopia de Emissão de Íon
FTIR	Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier
HEED	Difração de Elétrons de Alta Energia
INS	Espalhamento Inelástico de Nêutrons
IR	Infra-Vermelho
LD	Limite de Detecção
LMA	Largura à meia altura do pico
OCP	Potencial em Circuito Aberto
SANS	Espalhamento de Nêutrons de Baixo Ângulo
SAXS	Espalhamento de Raios-X de Baixo Ângulo
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
SE	Elétrons Secundários
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SERS	Espalhamento Raman Intensificado
STEM-FEG	Microscopia Eletrônica de Transmissão utilizando um canhão por Emissão de Campo

STM	Microscopia de Varredura por Tunelamento
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UHV	Ultra Alto Vácuo
WDS	Espectrometria por Dispersão de comprimento de Onda de Raios-X
XANES	Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios-X
XES	Espectroscopia de Emissão d Raios-X
XFM	Microscopia de Fluorescência de Raios-X
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1	<i>Diagrama de Pourbaix do cromo: (a) em solução sem íons cloreto, (b) em solução contendo íons cloreto e (c) mostrando as espécies de cromo em função do pH e potencial ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$). (Extraída de: Pourbaix, M. - Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Assoc. of Corrosion Engineers, Houston, USA, 1974).</i>	7
FIGURA 2.2	<i>Esquema da curva de polarização de um metal. E_r é o potencial de ruptura do filme protetivo e E_{pite} é o potencial de iniciação do pite.</i>	10
FIGURA 3.1	<i>Esquema de uma reação de eletrodo mostrando os diferentes caminhos. (Extraído e adaptado de Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, A J. Bard and L. R. Faulkner John Wiley & Sons, NY, 1980).</i>	19
FIGURA 3.2	<i>Esquema de perturbação de um sinal e sua respectiva resposta para diferentes métodos empregados no estudo de processos de eletrodo. (Extraído e adaptado de Transient Techniques in Electrochemistry, D. D. MacDonald, Plenum Press, NY, 1977).</i>	22
FIGURA 3.3	<i>Ilustração das diferentes regiões de uma curva de polarização hipotética. (Extraído e adaptado de W. S. Tait – An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, Pair ODoc Publications, Racine, WI, 1994).</i>	25
FIGURA 3.4	<i>Ilustração de como se obtém os parâmetros de Tafel. (Extraído e adaptado Application Note Corr 1, EG&G PAR).</i>	27
FIGURA 3.5	<i>Modelos para o transporte de massa juntamente com os respectivos perfis em função da distância. δ é a espessura da camada de difusão.</i>	27
FIGURA 3.6	<i>Esquema ilustrando um programa de perturbação de potencial, a); e o voltamograma correspondente, b).</i>	29

FIGURA 3.7	<i>Ilustração de um salto de potencial de uma região (E_1) sem processo faradáico a outra região (E_2) onde a velocidade de reação é limitada pela difusão (a); resposta de corrente (b).</i>	33
FIGURA 3.8	<i>Representação de um pequeno sinal de perturbação de potencial e sua respectiva resposta de corrente. Extraído de C. Gabrielli – Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Technical Report Number 004/83, Solartron Instruments, 1984.</i>	35
FIGURA 3.9	<i>Representação esquemática da interfase Metal/Solução, onde R_{sol} é a resistência da solução, R_{CT} é a resistência de transferência de carga e C_{DL} é capacidade da dupla camada elétrica.</i>	37
FIGURA 3.10	<i>Representação de um pequeno sinal de perturbação de potencial e sua respectiva resposta em corrente.</i>	38
FIGURA 3.11	<i>Esquema de um circuito equivalente de Randles-Ersher</i>	39
FIGURA 3.12	<i>Esquema de um digrama de impedância do tipo Randles-Ersher a) baixa frequência, b) alta frequência</i>	40
FIGURA 3.13	<i>Esquema de um digrama de impedância mostrando as regiões de controle cinético e difusional.</i>	41
FIGURA 3.14	<i>Algumas técnicas utilizadas para análise de superfície. (Extraído e adaptado de, J.O'M Bockris.; S. U. M. Khan – Surface Electrochemistry a Molecular Level Approach, Plenum Press, N Y, 1993).</i>	42
FIGURA 3.15	<i>Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida: (a) interação do feixe de elétrons com a amostra e (b) volumes típicos de excitação.(Extraído de: A. F. Padilha e F. Ambrozio Filho – Técnicas de Análise Micro-Estrutural, Hemus Ed. Ltda, São Paulo, 1985).</i>	44
FIGURA 3.16	<i>Esquema ilustrativo do espalhamento de elétrons no interior de</i>	45

uma amostra. Extraído e adaptado de Flegler, S. L.; Heckman Jr., J. W. and Klomparens, K. – *Scanning and Transmission Electron Microscopy an Introduction*, W.H. Freeman and Company, NY, 1993.

FIGURA 3.17	<i>Esquema ilustrativo da interação de elétrons com o átomo de uma amostra. Extraído e adaptado de Flegler, S. L.; Heckman Jr., J. W. and Klomparens, K. – Scanning and Transmission Electron Microscopy an Introduction, W.H. Freeman and Company, NY, 1993.</i>	46
FIGURA 3.18	<i>Energias relativas de ligação e seções transversais de ionização para os níveis de Fermi.</i>	50
FIGURA 3.19	<i>Espectro de alta resolução do monocristal de silício mostrando o acoplamento spin-órbita do nível 2p.</i>	51
FIGURA 3.20	<i>Modelo do processo de emissão de um fóton-elétron (XPS).</i>	52
FIGURA 3.21	<i>Cálculo do caminho livre médio do elétron em vários metais pelo método de S. Tanuma, C. J. Powell and D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 17, 911, (1991).</i>	53
FIGURA 3.22	<i>Diagrama esquemático do sistema PHI Modelo 5600 MultiTechnique. Extraído de Moulder, J.F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E. and Bomben, K. D. - Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. Jill Chastain, Minnesota, 1992.</i>	57
FIGURA 3.23	<i>Análise quantitativa de politetrafluoretileno.</i>	62
FIGURA 3.24	<i>Corte esquemático da coluna e da câmara de amostras de um Microscópio Eletrônico de Varredura. Extraído e adaptado de Flegler, S. L.; Heckman Jr., J. W. and Klomparens, K. – Scanning and Transmission Electron Microscopy an Introduction, W.H. Freeman and Company, NY, 1993..</i>	64
FIGURA 3.25	<i>Intensidade de elétrons retro-espalhados como função do número atômico a uma tensão de 20 kV.</i>	65
FIGURA 3.26	<i>Comparação entre as dimensões relativas do volume de</i>	69

interação feixe-amostra para a) SEM, b) TEM e c) STEM-FEG.

FIGURA 3.27	<i>Esquema de algumas técnicas utilizadas em espectro-eletroquímica. Extraído e adaptado de W. R. Heineman – Spectroelectrochemistry the combination of optical and electrochemical techniques, J. Chem. Education, 60, 305-308, 1983.</i>	70
FIGURA 3.28	<i>Esquema de um espectrofotômetro de fibra óptica. Extraído e adaptado de D. A. Skoog and J. J. Leary – Principles of Instrumental Analysis, Fourth Ed., Saunders College Publishing, Orlando, 1992.</i>	72
FIGURA 5.1	<i>Eletrodo de trabalho (a), de referência (b), auxiliar (c) e quarto eletrodo(d).</i>	76
FIGURA 5.2	<i>Esquema de montagem do quarto eletrodo. Extraído e adaptado de C.C. Herrmann, G. G. Perault and A. Pilla - Anal. Chem.,40, 1173-1174, 1968.</i>	77
FIGURA 5.3	<i>Célula Eletroquímica</i>	78
FIGURA 6.1	<i>Esquema das variáveis que determinam uma reação eletroquímica. Extraído e adaptado de A. J. Bard. and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, NY, 1980.</i>	84
FIGURA 6.2	<i>Curvas de potencial em circuito aberto em função do tempo para o eletrodo de cromo em solução com diferentes valores de pH.</i>	85
FIGURA 6.3	<i>Micrografia da superfície do cromo após 12 h em solução com pH=0,3; aumento de 100x.</i>	87
FIGURA 6.4	<i>Micrografia da superfície do cromo após 12 h em solução, pH 0,3; aumento de 700x, sobre uma mancha escura.</i>	87
FIGURA 6.5	<i>Micrografia da superfície do cromo após 12 h em solução com pH=0,3; aumento de 1000x.</i>	88
FIGURA 6.6	<i>Potencial de estabilização em função do pH do cromo metálico.</i>	89
FIGURA 6.7	<i>Diagrama de Pourbaix do cromo mostrando as espécies de</i>	90

crômio em função do pH e potencial ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$). (Extraído de: Pourbaix, M. - *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Assoc. of Corrosion Engineeres, Houston, USA, 1974).

FIGURA 6.8	Curvas de potencial em circuito aberto em função do tempo para o eletrodo do crômio em solução de HCl $0,5\text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }1,0\text{ mol L}^{-1}$.	92
FIGURA 6.9	Micrografia da superfície do crômio após 12 h em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }1,0\text{ Mol L}^{-1}$ com aumento de 1000x.	93
FIGURA 7.1	Curvas de polarização do crômio em solução desoxigenada de HCl, $\text{pH}=0,3$ e 4, $v=1\text{mVs}^{-1}$.	95
FIGURA 7.2	Curvas de polarização do crômio em soluções desoxigenadas com diferentes valores de pH, $v = 1\text{ mVs}^{-1}$	97
FIGURA 7.3	Variação da corrente de corrosão em função do pH	98
FIGURA 7.4	Absorbância da solução $\text{pH}=0,3$ em diferentes tempos de eletrólise a potencial controlado.	104
FIGURA 7.5	Gráfico de $\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$ medida a 550 nm em função do tempo	105
FIGURA 7.6	Curvas de polarização de Tafel em solução pH 03, com diferentes velocidades de rotação (ω).	106
FIGURA 7.7	(a) Gráfico de j^{-1} em função de $\omega^{-1/2}$ (b) Gráfico do potencial aplicado em função de j_{∞} , solução $\text{pH}=0,3$	107
FIGURA 7.8	Curva I-E, do crômio em soluções com $\text{pH}=0,3$, $v = 50\text{ mVs}^{-1}$	109
FIGURA 7.9	Curvas I-E, $v = 50\text{ mVs}^{-1}$, do crômio em soluções com diferentes valores de pH.	111
FIGURA 7.10	Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura de potencial em solução de HCl $\text{pH}=0,3$.	112
FIGURA 7.11	Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes valores de potencial de inversão, em solução de HCl, $\text{pH}=0,3$, $v = 25\text{ mVs}^{-1}$.	115

FIGURA 7.12	<i>Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura de potencial, em solução de HCl com pH=0,3, $\omega=2000$ rpm.</i>	116
FIGURA 7.13	<i>Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura de potencial, em solução de HCl com pH=1,0.</i>	117
FIGURA 7.14	<i>Variação das cargas anódicas para diferentes velocidades de varredura de potencial em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=1, I=0,5 a 25 °C.</i>	119
FIGURA 7.15	<i>Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais de inversão anódico, solução pH=1,0.</i>	120
FIGURA 7.16	<i>Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais anódicos de inversão, solução pH=1,0.</i>	121
FIGURA 7.17	<i>Variação das cargas anódicas do eletrodo rotativo de cromo ($\omega=2000$ rpm) para diferentes velocidades de varredura de potencial, solução de HCl + NaCl, pH=1.</i>	122
FIGURA 7.18	<i>Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo estático de cromo no intervalo de -1,6 a 0 V, em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, I=0,5 a 25 °C.</i>	123
FIGURA 7.19	<i>Variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C.</i>	125
FIGURA 7.20	<i>Variação da densidade de corrente de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C.</i>	125
FIGURA 7.21	<i>Variação das cargas catódicas em função da velocidade de varredura para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, I=0,5 a 25 °C</i>	126
FIGURA 7.22	<i>Gráfico $\log j \times \log v$ para o eletrodo de cromo em solução de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C</i>	126

FIGURA 7.23	<i>Variação das cargas catódicas em função da velocidade de varredura para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C</i>	127
FIGURA 7.24	<i>Sequência de voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de cromo com diferentes valores de potencial de inversão anódico pH=2, 25 °C.</i>	128
FIGURA 7.25	<i>Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo rotativo (2.000 rpm) de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C</i>	129
FIGURA 7.26	<i>Variação das cargas anódicas do eletrodo rotativo de cromo para diferentes velocidades de varredura de potencial, pH=2, a 25 °C.</i>	130
FIGURA 7.27	<i>Voltamograma cíclico para o eletrodo de cromo em solução de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C.</i>	131
FIGURA 7.28	<i>Voltamograma cíclico para o eletrodo de cromo em solução de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C.</i>	132
FIGURA 7.29	<i>Voltamograma cíclico para o eletrodo de cromo em solução de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C.</i>	133
FIGURA 7.30	<i>Voltamograma cíclico para o eletrodo rotativo ($\omega=2000$ rpm) de cromo em solução de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C.</i>	133
FIGURA 7.31	<i>Voltamograma cíclico para o eletrodo de cromo em solução com pH=2, contendo 10 mmolL⁻¹ de Cr₂O₇²⁻.</i>	134
FIGURA 7.32	<i>Variação das concentrações relativas dos elementos detectados por XPS nos espectros registrados durante a remoção gradativa do filme por decaapagem com Ar⁺.</i>	135
FIGURA 7.33	<i>Voltamograma cíclico para o eletrodo de cromo em solução com pH=4, contendo 10 mmolL⁻¹ de Cr₂O₇²⁻.</i>	136
FIGURA 7.34	<i>Voltamograma, $v=50$ mVs⁻¹, mostrando a região em que foram feitas as polarizações para análises por XPS</i>	137
FIGURA 7.35	<i>Análise da composição química da superfície do cromo após</i>	138

polarização de 3 min em $-0,76$ V, pH 0,3. Espectros de XPS para a superfície e em profundidade, após diversos ciclos de decapagem com Ar^+ .

FIGURA 7.36	<i>Variação das concentrações relativas dos elementos detectados por XPS nos espectros registrados durante a remoção gradativa do filme por decapagem com Ar^+.</i>	138
FIGURA 7.37	<i>Espectro de XPS obtido para amostra polarizada em $-0,56$ V durante 3 min Em solução com pH 0,3.</i>	141
FIGURA 7.38	<i>Análise da composição química da superfície do cromo após polarização de 3 min em $-0,56$ V, pH 0,3. Espectros de XPS para a superfície e em profundidade, após diversos ciclos de decapagem com Ar^+.</i>	142
FIGURA 7.39	<i>Variação das concentrações relativas dos elementos detectados por XPS nos espectros registrados durante a remoção gradativa do filme por decapagem com Ar^+.</i>	142
FIGURA 8.1	<i>Cronoamperogramas do cromo em solução de com pH=0,3.</i>	145
FIGURA 8.2	<i>Cronoamperogramas do cromo em solução de com pH=1.</i>	146
FIGURA 8.3	<i>Cronoamperogramas do cromo em solução de com pH=2.</i>	146
FIGURA 8.4	<i>Cronoamperogramas do cromo em solução de com pH=3.</i>	147
FIGURA 8.5	<i>Cronoamperogramas do cromo em solução de com pH=4.</i>	147
FIGURA 8.6	<i>Cronoamperogramas do cromo em solução de com pH=5.</i>	148
FIGURA 8.7	<i>Espectro de impedância complexa do cromo em solução com pH=0,3</i>	149
FIGURA 8.8	<i>Esquema de um circuito elétrico resistivo-capacitivo.</i>	150
FIGURA 8.9	<i>Diagramas de Nyquist para o cromo em soluções com pH=0,3 e pH=1,0.</i>	151
FIGURA 8.10	<i>Diagramas de Nyquist para o cromo em soluções com pH=2,0 e 3,0.</i>	152
FIGURA 8.11	<i>Diagramas de Nyquist para o cromo em soluções com pH=4,0 e</i>	153

pH=5,0.

FIGURA 8.12	<i>Diagramas do tipo Bode do cromo em soluções com diferentes valores de pH</i>	155
FIGURA 8.13	<i>Esquema de circuitos elétricos</i>	156
FIGURA 8.14	<i>Espectro de XPS da superfície da amostra polarizada a -0,52 V em solução com pH=0,3..</i>	158
FIGURA 8.15	<i>Espectro da superfície da amostra polarizada a -0,52 V em solução com pH=0,3</i>	159
FIGURA 8.16	<i>Espectro de XPS da superfície da amostra polarizada a -0,52 V em solução com pH=0,3.</i>	159
FIGURA 9.1	<i>Curvas de polarização do cromo na região de transpassivação em soluções com diferentes valores de pH.</i>	163
FIGURA 9.2	<i>Gráfico do potencial em função do pH na região de transpassivação do cromo a densidade de corrente constante.</i>	165
FIGURA 9.3	<i>Absorbância da solução pH=0,3 em diferentes tempos de eletrólise a potencial controlado em 1,3 V.</i>	167
FIGURA 9.4	<i>Gráfico de $\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$ medida a 350 nm em função do tempo.</i>	167
FIGURA 9.5	<i>Micrografia da superfície do cromo após eletrólise a potencial controlado em solução pH=0,3, a) aumento de 1000x e b) aumento de 2000x.</i>	168
FIGURA 9.6	<i>Voltamogramas cíclicos do cromo em solução com pH= 0,3 e 1,0 a 20 mVs⁻¹.</i>	170
FIGURA 9.7	<i>Voltamogramas cíclicos do cromo em solução com pH=4,0 e 5,0 a 20 mVs⁻¹.</i>	170

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1	Algumas Técnicas Eletroquímicas	22
TABELA 3.2	Energia de ligação de referência (eV)	58
TABELA 3.3	Energia e Intensidades dos Raios-X satélites	60
TABELA 7.1	Parâmetros de Tafel obtidos a $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$	98
TABELA 7.2	Mecanismo geral para descarga de hidrogênio	99
TABELA 7.3	Coeficientes de Tafel para os mecanismos mais prováveis para descarga de hidrogênio ($\beta = 0,5$)	100
TABELA 7.4	Valores de potencial de pico anódico e catódico, densidade de corrente anódica e cargas anódicas calculadas para diferentes valores de v para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=1, a 25 °C	113
TABELA 7.5	Valores de potencial de pico anódico, densidade de corrente anódica, e carga anódica calculadas para diferentes valores de v para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=1, 25 °C	118
TABELA 7.6	Valores de potencial de pico anódico e catódico, densidade de corrente anódica e catódica e cargas anódicas e catódicas calculadas para diferentes valores de v para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C	121
TABELA 7.7	Valores de potencial de pico anódico, densidade de corrente anódica, e carga anódica calculadas para diferentes valores de v para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C	124
TABELA 7.8	Energia de ligação padrão para XPS	139
TABELA 7.9	Concentração atômica na superfície da amostra polarizada em -0,76 V	140
TABELA 7.10	Concentração atômica na superfície da amostra polarizada em	143

-0,56 V

TABELA 8.1	Valores dos parâmetros dos diagramas de impedância obtidos pelo ajuste do método do Boukamp para os modelos de interface	157
TABELA 8.2	Concentração atômica na superfície da amostra polarizada em -0,52 V	144
TABELA 9.1	Coeficiente angular de Tafel na região de transpassivação para soluções com diferentes valores de pH	164
TABELA 9.2	Coeficiente angular da curva potencial-pH na região de transpassivação para densidade de correntes constante	166

RESUMO

O cromo é o principal elemento de liga, responsável pela alta resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Esta resistência está relacionada com a formação de óxidos e/ou hidróxidos de Cr^{3+} na superfície.

A literatura reporta muitos trabalhos sobre o comportamento eletroquímico do cromo em meio de ácido sulfúrico. Entretanto pouco se conhece sobre o cromo em soluções contendo cloreto. Este conhecimento pode ser muito importante para entender o mecanismo de formação dos filmes e passivação da superfície do cromo e dos aços inoxidáveis.

Neste trabalho estudou-se o comportamento eletroquímico do cromo em soluções contendo íons cloreto, utilizando-se técnicas eletroquímicas convencionais. Espectroscopia fotoeletrônica e Uv-visível foram também empregadas para analisar, respectivamente, a superfície e espécies de cromo em solução.

As curvas de polarização do cromo em soluções mostram três regiões de potenciais: ativa, passiva e transpassiva.

Na região ativa verificou-se que o cromo se dissolve como Cr^{2+} junto com geração de hidrogênio.

Para soluções com $\text{pH} < 3$ a formação do filme passivo deve ocorrer via dissolução/precipitação enquanto que para soluções com $\text{pH} > 3$ o mecanismo deve ser via formação direta do filme. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram um circuito equivalente para a interface em solução com $\text{pH} = 0,3$ e outro diferente para a interface em soluções com $0,3 < \text{pH}$. As análises por XPS revelaram que o filme é constituído basicamente por Cr_2O_3 .

Os resultados das medidas eletroquímicas e de espectroscopia UV-visível mostraram que o cromo e o filme passivante se dissolvem como dicromato na região de transpassivação.

ABSTRACT

Chromium is the main alloying element for stainless steels responsible for their high corrosion resistance. This is due to the formation of Cr^{3+} surface oxides and/or hydroxides at the chromium surface.

In the literature there are many papers reporting studies on the electrochemical behavior of chromium in sulfuric acid. Nevertheless, there is still a lack of knowledge about electrochemical in chloride ions medium. This knowledge can be useful to understand the film formation and passivation mechanisms of chromium and stainless steels.

This work reports the influence of the pH dependence on the electrochemical behavior of chromium in aqueous Cl^- -containing solutions using conventional electrochemical techniques. X-ray Photoelectron and UV-vis Spectroscopies were used to analyze the surface composition and chromium species in solution, respectively.

The polarization curves of chromium in acid solutions showed three potential regions: active, passive and the transpassive region.

In the active region chromium dissolve as Cr^{2+} and hydrogen evolution was also observed.

It seems that for solutions with $\text{pH} < 3$ the formation of a passive layer occurs via a dissolution/precipitation process while for $\text{pH} > 3$ the mechanism changes to direct film formation. The electrochemical impedance spectroscopy measurements, performed in the passive region agree with a circuit equivalent at $\text{pH} = 0.3$ and another for $0.3 < \text{pH}$. XPS analysis revealed that the passive layer is basically constituted by Cr_2O_3 .

For the transpassive region the electrochemical results and UV-vis spectroscopy measurements indicated that both chromium and the passivating film dissolved as dichromate ions.

A eletroquímica participa ativamente do desenvolvimento científico e tecnológico de uma nação. Nos dias atuais sua contribuição tem consequências econômicas e sociais importantes.

Um dos aspectos mais importantes da eletroquímica é seu caráter interdisciplinar. Pois para se estudar as interfaces carregadas e os processos de transferência de carga é necessário conhecimento da química de soluções, química de estado sólido, física e química de superfícies, mecânica quântica, estrutura molecular, etc.

Devido a interdisciplinaridade, a aplicação da eletroquímica propiciou grandes avanços em diversos setores tecnológicos durante este século [1]. Por exemplo, o conhecimento da eletroquímica é essencial para o desenvolvimento de baterias e células a combustível, tratamento e reciclagem de efluentes industriais, eletrossínteses de compostos orgânicos e inorgânicos, conversão e armazenamento de energia solar, eletrodeposição, tratamento de superfícies, estudo de corrosão, etc. Além disso, os métodos eletroanalíticos fundamentam-se na aplicação da eletroquímica. Finalmente, um grande número de mecanismos biológicos, como a condução de eletricidade em nervos e processos dependentes do equilíbrio em membranas são de natureza elétrica, nos quais as interfaces carregadas desempenham um papel relevante [2-5].

Até mesmo os problemas oriundos desse avanço, como impactos ambientais, podem ter soluções dentro da própria eletroquímica. Um exemplo é o caso do descarte de baterias Ni-Cd ou as que contêm mercúrio, muito utilizadas no nosso cotidiano, que não devem ser lançadas diretamente no ambiente, devido à toxicidade desses metais.

Sem dúvida é uma extensa contribuição tecnológica em pouco tempo, lembrando que o elétron foi descoberto há pouco mais de dois séculos e há exatos 200 anos Alessandro Volta divulgava a invenção da pilha elétrica.

Foi também há pouco mais de 200 anos, em 1797, que o químico francês Louis Nicolas Vauquelin [6] descobriu o cromo¹. Desde então este metal tem sido aproveitado para diversas aplicações.

Em indústrias metalúrgicas e eletroquímicas, o cromo na forma metálica, é amplamente empregado na preparação de ligas resistentes à corrosão [7-21] e na forma iônica, por exemplo, dicromato, é usado como oxidante ou como componente de banhos para eletrodeposição [22-37].

Por outro lado, normalmente essas indústrias geram resíduos e subprodutos poluentes, que exigem um tratamento para transformá-los em poluentes menos tóxicos ou se possível em não poluentes ou ainda em material reciclado [38-47].

Apesar da grande pressão por parte dos ambientalistas para se minimizar o descarte de compostos derivados do cromo, em muitos processos ainda torna-se difícil substituí-lo, pois a relação custo/benefício ainda é bastante satisfatória [48-50]. Assim, os estudos sobre o comportamento eletroquímico do cromo e seus íons estão em evidência, sendo atualmente objeto de ocupação de muitos pesquisadores.

Devido à aplicabilidade dos aços, a literatura reporta grande quantidade de trabalhos sobre o comportamento eletroquímico de ligas contendo cromo, uma vez que o metal cromo é o principal elemento de liga e o responsável pela alta resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Esta resistência está relacionada à formação de camadas de óxidos protetores na superfície da liga. Para entender os processos de formação e ruptura desses filmes é necessário conhecer o comportamento eletroquímico dos elementos puros que compõem estas ligas.

Entretanto, a literatura do cromo puro é bem menor se comparada com a literatura dos aços inoxidáveis. Deste modo, observa-se uma carência especificamente quanto ao comportamento eletroquímico desse metal, principalmente em eletrólitos contendo íons cloreto (meio bastante agressivo a praticamente todos os materiais).

¹ Optou-se por forma de grafia conforme sugestão em Química Nova, 22(5) 1999, 769-773.

Neste sentido, este trabalho vem contribuir para ampliar o conhecimento sobre o comportamento eletroquímico do cromo em meio de cloreto.

A maior parte deste trabalho foi desenvolvida nos laboratórios do Departamento de Físico-Química e mais especificamente no laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da Unesp.

Para melhor entendimento, além dessa introdução, esta tese apresenta mais onze partes ou capítulos. No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica sintetizando o estado da arte, ou seja, a literatura do metal cromo.

No Capítulo 3 faz-se uma breve exposição de algumas técnicas² eletroquímicas para avaliação de um sistema e utilizadas neste trabalho. Também se descreve algumas técnicas² de análise de superfície, que atualmente têm sido utilizadas em conjunto com as técnicas eletroquímicas.

A seguir, no Capítulo 4, explicitam-se os objetivos desse trabalho.

No Capítulo 5 detalha-se a parte experimental (materiais, reagentes, equipamentos). Durante o item sobre o procedimento experimental novamente comenta-se, rapidamente, as potencialidades das técnicas empregadas.

Os Capítulos de 6 a 9 tratam dos resultados e discussão. No Capítulo 6 discute-se as medidas de potencial em circuito aberto e os demais (Capítulos 7, 8 e 9) apresentam a caracterização do eletrodo por região de potencial.

No Capítulo 10 faz-se algumas considerações finais sobre os resultados desse trabalho e no Capítulo 11 são mostrados os apêndices.

Finalmente no capítulo 12 reportam-se as referências bibliográficas, redigidas conforme normas NBR 6023:2000 da ABNT.

² Neste trabalho utilizou-se as siglas das técnicas em inglês por serem mais conhecidas.

Esta revisão sintetiza as principais bibliografias referentes ao comportamento eletroquímico do cromo.

Na primeira parte descreve-se um breve histórico da descoberta do cromo e são abordados aspectos da sua estabilidade, e também da estabilidade dos seus íons.

As demais partes são dedicadas ao seu comportamento eletroquímico em diferentes eletrólitos.

2.1 O metal cromo e seus íons

2.1.1 Obtenção do cromo

Em 1782, J. G. Legmann, numa carta ao naturalista G. L. L. de Buffon, descreveu um novo mineral proveniente da Sibéria, e que agora sabemos ser o cromato de chumbo. Mais tarde, em 1789, Vauquelin e Macquart ao examinar este minério só identificaram chumbo e ferro, além de alumina e grande quantidade de oxigênio. Contudo, ainda em 1789, Vauquelin reexaminou o mineral e concluiu que o chumbo tinha que estar combinado com um composto que considerou ser um óxido de um novo metal. Chamou este metal de cromo (do grego “chromos” que significa “cor”), uma vez que todos os seus compostos eram coloridos. Um ano depois, isolou o metal aquecendo óxido de cromo (Cr_2O_3) e carvão [6].

Posteriormente, em 1893, Moissan reduziu óxido de cromo com carvão numa fornalha elétrica, e em 1898, Goldschmidt obteve cromo sem resíduos de carbono ao reduzir Cr_2O_3 com alumínio [6].

Até hoje o cromo é produzido industrialmente pela redução do mineral cromita, FeCr_2O_4 , com carvão ou ferrosilicatos. Assim obtêm-se ligas de

Fe-Cr, que podem ser utilizadas diretamente na fabricação de aços [6]. Um outro método de obtenção é a redução do Cr_2O_3 com alumínio ou silício.

Segundo a literatura [51], os Estados Unidos da América consomem em torno de 16% da produção mundial de minério de cromo na forma de ligas ferrosas, cromo metálico e compostos químicos a base de cromo. Em 1997 a demanda de cromo em objetos de aço inoxidável era 24% do total produzido.

Os maiores produtores de minério de cromo são o Cazaquistão e a África do Sul, ambos são responsáveis por 95% da produção mundial. No ocidente o cromo é produzido apenas no Brasil e Cuba. Toda a produção brasileira é consumida no Brasil, enquanto que a produção de Cuba é pequena.

2.1.2 Estrutura molecular do cromo em meio aquoso.

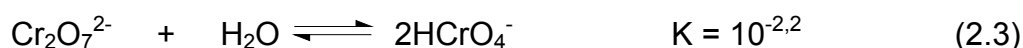
O cromo tem configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$. Devido a baixa energia dos subníveis *s* e *d* formam-se vários íons, com estados de oxidação variando entre 0 e VI.

Os íons de cromo mais importantes em solução aquosa são Cr^{6+} (laranja), Cr^{3+} (verde) e Cr^{2+} (azul). Os íons Cr^{4+} e Cr^{5+} são muito instáveis, existindo apenas como intermediários em algumas reações.

O íon cromo hexavalente é muito solúvel em água, altamente tóxico, pois pode se difundir por meio da membrana celular³ como CrO_4^{2-} ou HCrO_4^- , e oxidar moléculas biológicas importantes. Por isso, ultimamente tem aumentado o interesse nos estudos de seus efeitos nocivos, como consequência da exposição de seres vivos, especialmente o homem, a ambientes contaminados com esse íon. Por outro lado, o cromo trivalente é relativamente insolúvel em água, menos tóxico que o cromo hexavalente e em baixas concentrações é essencial em alguns sistemas biológicos, pois é um nutriente indispensável para manter seu funcionamento fisiológico. Em água a concentração desses íons não deve exceder $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (aproximadamente $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) [52,53].

³ A membrana permeia CrO_4^{2-} , pois este tem estrutura tetraédrica, semelhante ao SO_4^{2-} .

A existência das várias espécies de óxido de cromo depende do pH da solução, da concentração de óxidos e do potencial redox. Por exemplo, Cr^{6+} pode estar presente em água como cromato, (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrogeno cromato (HCrO_4^-) ácido crômico (H_2CrO_4), hidrogeno dicromato ($\text{HCr}_2\text{O}_7^{2-}$), tricromato ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) e tetracromato ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$). Estes três últimos têm sido detectados apenas em soluções com $\text{pH} < 0$ ou em concentrações de cromo maior que 1 mol L^{-1} . Poliânions contendo mais que quatro átomos de cromo por molécula não são conhecidos em solução [54]. Assim, se acidificarmos uma solução contendo íons cromato, CrO_4^{2-} , observa-se uma sequência de equilíbrios para formar o íon dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.



Esses aspectos podem ser entendidos analisando-se o diagrama de Pourbaix [55-59], o qual é caracterizado por representações gráficas das possíveis reações, a 25°C e sob pressões de 1 atm entre o metal e a água, para valores usuais de pH e para diferentes valores do potencial e eletrodo (Figura 2.1).

As Figuras 2.1a e 2.1b mostram o diagrama E-pH do sistema cromo-água, representando de maneira geral as regiões onde há condição de corrosão, passivação e imunidade do cromo em soluções sem a presença de íons cloreto e em soluções contendo íons cloreto, respectivamente.

Essas regiões são detalhadas na Figura 2.1c. Neste diagrama os parâmetros potencial de eletrodo, em relação ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio e pH, são representados para os vários equilíbrios, tendo potencial como ordenada e pH como abscissa.

As reações que só dependem do pH são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das ordenadas.

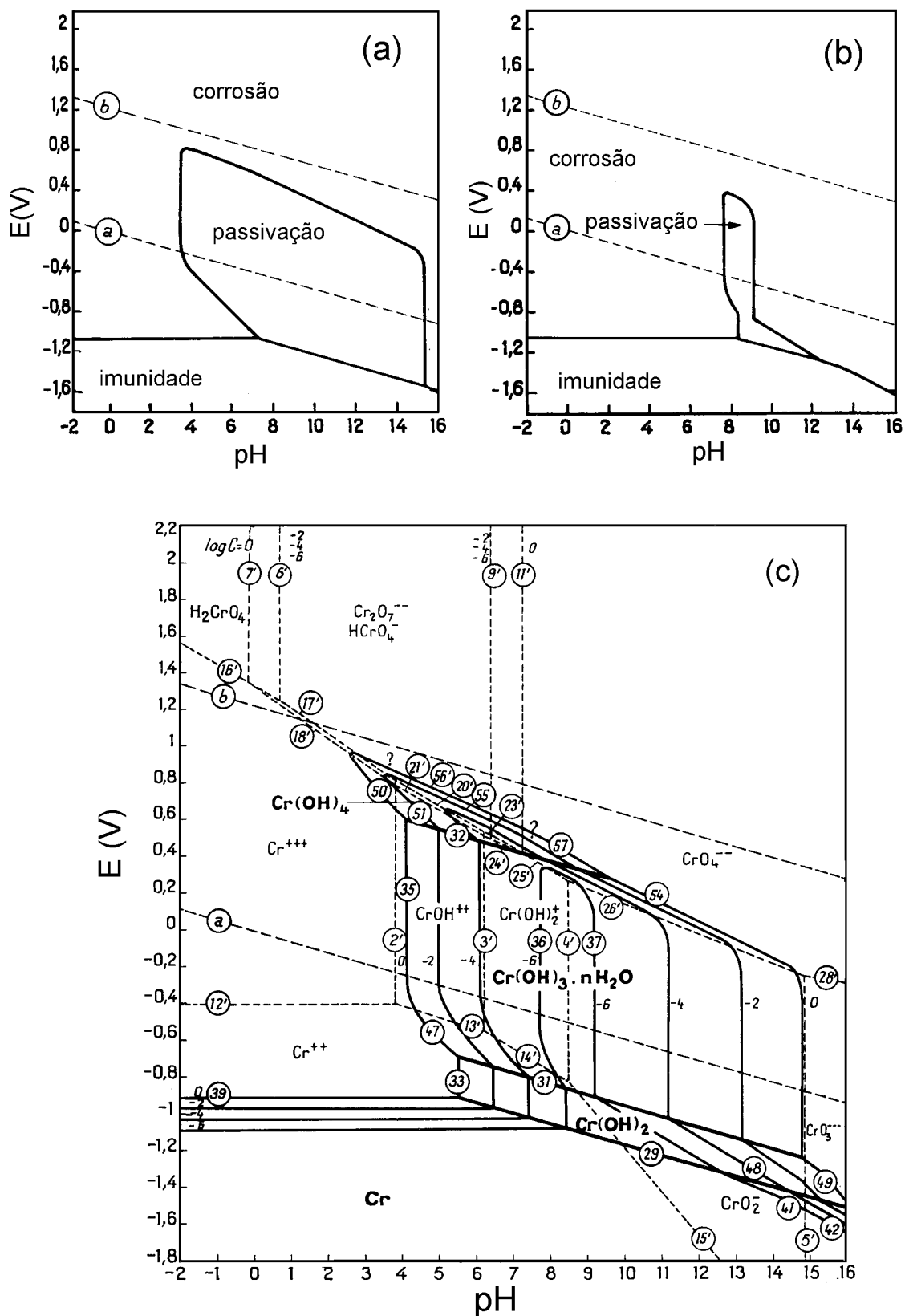
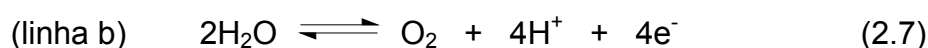
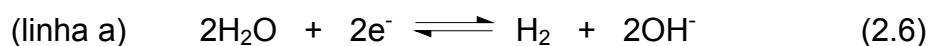


FIGURA 2.1 – Diagrama de Pourbaix do cromo: (a) em solução sem íons cloreto, (b) em solução contendo íons cloreto e (c) mostrando as espécies de cromo em função do pH e potencial ($T=25^\circ\text{C}$). (Extraído de: Pourbaix, M. - Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Assoc. of Corrosion Engineers, Houston, USA, 1974).

As reações que só dependem do potencial são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das abscissas.

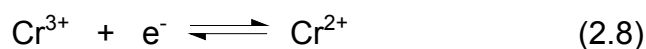
As reações que dependem tanto do pH como do potencial são representadas por um conjunto de retas paralelas e inclinadas em relação aos eixos coordenados.

As duas linhas *a* e *b* de inclinação $-0,059 \text{ VpH}^{-1}$ representam as condições de equilíbrio das reações de decomposição da água:



Assim a região compreendida entre as linhas *a* e *b* é o domínio de estabilidade termodinâmica da água.

As linhas tracejadas, 2', 3', 4'... representam os limites de predominância relativa das espécies dissolvidas. Por exemplo, a linha 12' representa as condições de igualdade de atividade das espécies Cr^{2+} e Cr^{3+} na reação:

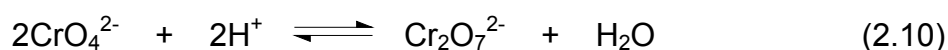


onde as condições de equilíbrio são:

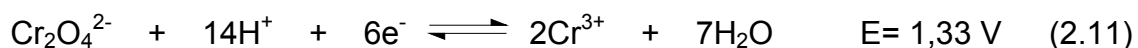
$$E^0 = -0,41 + 0,0591 \log \frac{\text{Cr}^{3+}}{\text{Cr}^{2+}} \quad (2.9)$$

As linhas 29, 13, 32 e 57 separam os domínios de estabilidade relativa das substâncias sólidas consideradas, Cr, Cr(OH)_2 , $\text{Cr(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e Cr(OH)_4 . Finalmente o conjunto de linhas 39, 33, 47, 35, 50 representam as condições de equilíbrio entre as substâncias sólidas e as espécies dissolvidas para $\log M = 0, -2, -4$ e -6 .

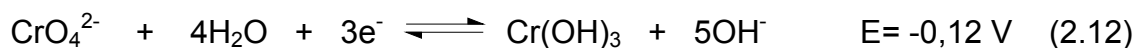
Nota-se que acima de $\text{pH}=8$, apenas CrO_4^{2-} é estável e quando o pH decresce para valores entre 2 e 6, o equilíbrio desloca-se para dicromato, conforme visto nas equações (2.1) a (2.5), e consequentemente o equilíbrio total é:



Em soluções com baixos valores de pH, são formados tri e tetracromatos ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ e $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$). Ou seja, diminuindo o pH ou aumentando a concentração de óxidos de crômio resulta na formação de espécies de crômio polimerizada. As espécies de Cr^{6+} são fortes oxidantes mas o potencial redox depende do pH. Em meio ácido a seguinte reação é observada:



Enquanto que em meio básico:



A química em solução aquosa do íon Cr^{2+} não tem sido estudada extensivamente porque este íon é instável. Pode-se observar no diagrama da Figura 2.1 que tanto o íon Cr^{2+} como o $\text{Cr}(\text{OH})_2$ predominam abaixo da linha de decomposição da água. Assim sais de Cr^{2+} são redutores fortes portanto sendo facilmente oxidados a Cr^{3+} , por exemplo pelo oxigênio do ar.

2.2 Eletroquímica do Crômio.

A dissolução, passivação e ruptura de filmes dos metais (Figura 2.2) sempre foram objetos de muitos estudos [60-64].

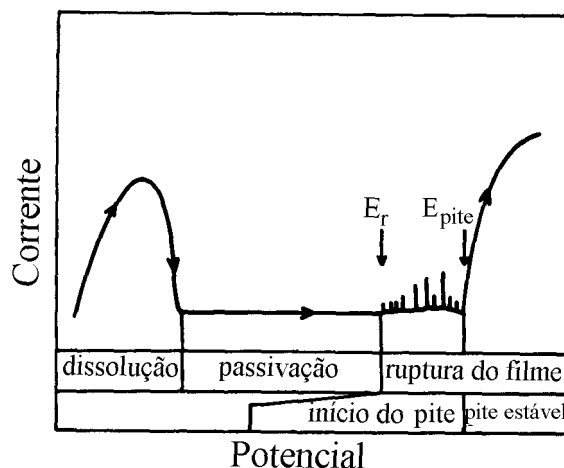


FIGURA 2.2 – Esquema da curva de polarização de um metal. E_r é o potencial de ruptura e E_{pite} é o potencial de iniciação do pite. (Extraído e adaptado de N. Sato – J. Electrochem. Soc., **129**, 255-260, 1982.)

No caso do crômio os primeiros estudos eletroquímicos datam do início do século XIX [62]. Porém, foi a partir de meados do século XX que surgiram os trabalhos mais relevantes. Isto só foi possível porque, nessa mesma época, a instrumentação eletrônica se desenvolvera e diversos sistemas eletroquímicos passaram a serem observados com mais detalhes.

O crômio foi estudado principalmente em meio de ácido sulfúrico. Entretanto, foram realizados alguns trabalhos utilizando os demais ácidos ou eletrólitos neutros.

2.2.1 Estudo eletroquímico do Crômio em H_2SO_4 .

No final da década de 50 Kolotyrkin [65] investigou o comportamento eletroquímico do crômio em soluções de H_2SO_4 , utilizando a polarização como principal técnica. Deste experimento foi encontrado um coeficiente angular de

Tafel anódico que estava compreendido entre 0,06 e 0,07 V dec⁻¹. Na conclusão deste trabalho se propôs que a dissolução do cromo gera íons com diversos estados de oxidação, porém não se fez qualquer análise do mecanismo da reação.

Poucos anos mais tarde Heumann e Panesar [66] também realizaram medidas de curvas de polarização do cromo em diversos eletrólitos. À luz dos resultados da polarização verificaram que os ânions sulfato, nitrato, acetato e cloreto não influenciavam significativamente na dissolução transpassiva. Além disso, sugeriram que na dissolução transpassiva forma-se cromato, em função da coloração amarelada da solução. No entanto, o diagrama de Pourbaix prevê que na região de pH em que esses autores trabalharam o dicromato e o cromato ácido é estável, e ambos têm coloração amarela.

Um detalhe interessante deste trabalho é que também foram realizadas curvas de polarização do CrOOH e Cr₂O₃ uma vez que os autores desconfiaram que essas substâncias poderiam fazer parte do filme passivo. Apesar desses ensaios apresentarem vários problemas operacionais, já que a condutividade do CrOOH e Cr₂O₃ é baixa, em ambos os casos também observaram que a dissolução transpassiva ocorre com a formação do cromato.

O filme passivo foi estudado por Genshaw e Sirohi [67], combinando-se elipsometria com medidas eletroquímicas, pois esta técnica pode fornecer informações acerca da natureza e espessura do filme formado. Utilizando solução de sulfato de potássio pH = 1,7 os autores verificaram que a passivação ocorre a partir de -360 mV com a espessura do filme aumentado em potenciais mais anódicos. Propuseram então que o filme era constituído de Cr₂O₃ e que a dissolução do metal e formação do óxido ocorrem simultaneamente.

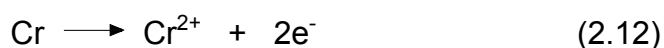
Posteriormente Knoedler e Heusler [68] publicaram um trabalho no qual utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) além das medidas de curvas de polarização em estado estacionário. Neste estudo mais detalhado eles propuseram que a oxidação do cromo a cromato ocorre por meio de sete reações consecutivas de transferência de carga, sendo que na sétima o Cr⁶⁺ seria dissolvido como cromato.

Sabe-se que este mecanismo é difícil de ser comprovado, pois envolve espécies intermediárias muito instáveis tais como Cr^+ e Cr^{5+} .

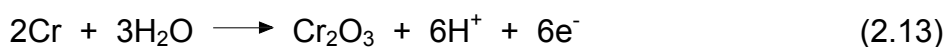
Numa tentativa de melhor elucidar o mecanismo Armstrong e Henderson [69-70] e Armstrong *et al.* [71] utilizaram disco-anel rotativo e propuseram, a partir de medidas de impedância eletroquímica do cromo em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que na região de transição da superfície ativa para passiva há formação de Cr^{2+} e Cr^{3+} . Embora esses autores não tenham analisado a solução, para explicar os diagramas de impedância admitiram a presença de Cr^{2+} .

El-Basiony e Haruyama [72] encontraram um coeficiente anódico de Tafel de 60 mVdec^{-1} para o cromo em sulfato ácido e propuseram o seguinte mecanismo:

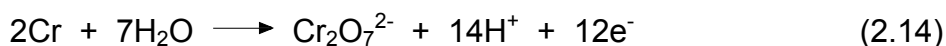
a) dissolução



b) passivação



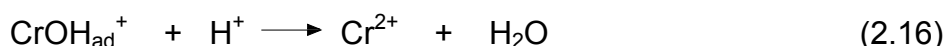
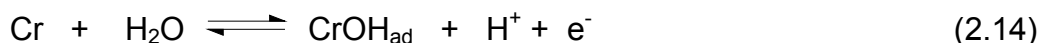
c) transpassivação



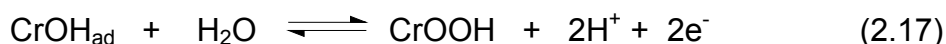
porém as equações (2.12) – (2.14) não devem ser elementares e esses autores também não descreveram as etapas intermediárias. Segundo esses autores a existência de Cr^{2+} em solução se justificaria pela cor verde azulada da solução ao final do experimento, sem fazer análise da solução. Além disso, verificaram que a densidade de corrente de troca do hidrogênio tanto no metal base como na superfície era da ordem de $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.

Uma importante contribuição para elucidar o mecanismo da dissolução do cromo foi dada por Okuyama *et al.* [73]. A dissolução foi estudada por meio de curvas de polarização empregando-se disco-anel rotativo (anel de ouro) em soluções com diferentes valores de pH. Verificaram que a corrente de dissolução era independente do valor de pH. Neste experimento oxidou-se o íon

Cr^{2+} a Cr^{3+} no anel e este foi analisado por complexação com EDTA. Na região de dissolução foi encontrado os coeficientes angulares de Tafel, 30 e 120 mV dec^{-1} , para baixas e altas densidade de corrente, respectivamente. Foi proposto um mecanismo similar ao mecanismo de Bockris para dissolução do ferro:



A reação de passivação envolveria a formação de Cr^{3+} :

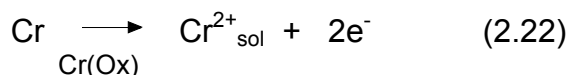
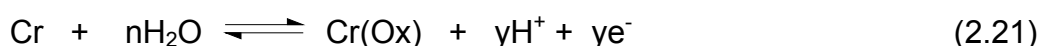
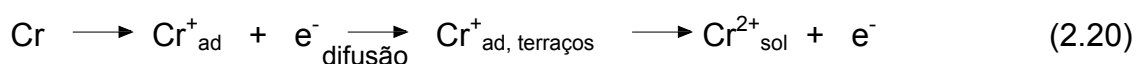
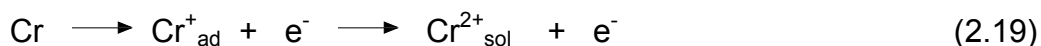
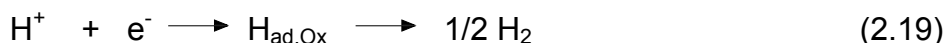
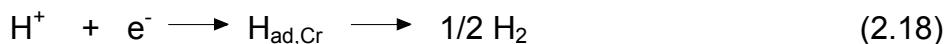


contrariando o proposto por Genshaw e Sirohi [67].

Haupt e Strehblow [74], empregando espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), estimaram a espessura (0,5 a 3,0 nm) da camada de óxido no sistema cromo - ácido sulfúrico 0,5 mol L^{-1} , crescido por uma cinética de “alto campo”. Esse mesmo processo também foi verificado por Moffat *et al.* [75-76]

No final da década de 80, DE Wit *et al.* [77] empregaram elipsometria *in situ* combinada com voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar a dissolução-passivação e ruptura do filme sobre o cromo em ácido sulfúrico 0,5 mol L^{-1} . Sugeriram que a passivação do cromo se inicia em potenciais catódicos e a partir dos diagramas de impedância identificaram quatro constantes de tempo. Sem nenhuma explicação essas constantes foram atribuídas à dissolução do cromo e desprendimento de hidrogênio, reação de passivação, processos de difusão e bloqueio da superfície do eletrodo. Posteriormente, esses autores apresentaram resultados [78-79], empregando a técnica de impedância eletroquímica, propondo um mecanismo mais detalhado do comportamento do cromo em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Os resultados de impedância eletroquímica foram analisados sugerindo circuitos

equivalentes e função de transferência. Os diagramas de impedância foram explicados usando um modelo no qual crômio se dissolve como Cr^{2+} e a geração do gás hidrogênio poderia ocorrer tanto na superfície do metal como na superfície do filme conforme mostra as equações abaixo:



onde $\text{Cr}(\text{Ox})$ representa um óxido de estequiometria desconhecida.

Maurice *et al.* [80] publicaram um estudo sobre filmes passivos formados na superfície de crômio monocristalino (110), em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , pelas técnicas *ex-situ* de XPS e STM. A composição, espessura e estrutura do filme foram estudadas como função do tempo de polarização e do valor do potencial na região passiva. Verificaram, por meio da técnica de XPS, que houve a formação de uma camada de hidróxido de crômio(III) na parte externa do filme, e na parte interna do filme uma camada de óxido de crômio(III), podendo conter ainda uma pequena quantidade de oxihidróxido de crômio. Concluíram então, que estão presentes apenas espécies de Cr^{3+} no filme, quando a polarização é feita na região de passivação. Também estão presentes os ligantes O^{2-} , OH^- ; água e íons sulfato na interface filme|solução. A profundidade de distribuição de O^{2-} e OH^- depende do potencial e do tempo de passivação, enquanto que a água e o sulfato estão sempre presentes na superfície do filme em contato com a solução. O principal resultado das medidas de STM é o que sugere não haver ordem de longo alcance na superfície do filme passivo. A superfície é caracterizada pela disposição desordenada de protuberâncias de dimensões nanoscópicas, resultando em uma significativa rugosidade na superfície do substrato monocristalino. Por fim chama a atenção o fato que esses autores não citaram nenhum trabalho de De Wit [77-79].

Recentemente, Bojinov *et al.* [81-85], sendo que as referências [84] e [85] são praticamente uma extensão das anteriores, estudaram o mecanismo de formação e dissolução de filmes sobre crômio metálico e ligas Fe-Cr [84]. Esses autores estudaram a transpassividade de crômio metálico em solução 1 mol L⁻¹ de sulfato com valores de pH=0 e pH=5. Eles utilizaram as técnicas da polarização, voltametria com disco-anel rotativo e impedância eletroquímica combinada com resistência de contato elétrico (CER). Concluíram que o processo compreende crescimento e dissolução do filme anódico contendo Cr(III) e Cr(VI). Também concluíram que este processo pode ser descrito em termos de um modelo cinético com o qual pode-se simular a polarização e a resposta da impedância do crômio em ambas soluções, concordando com as medidas experimentais.

Os apontamentos acima citados nos mostram que o comportamento do crômio em ácido sulfúrico apresenta regiões de dissolução ativa, passivação e transpassivação em um amplo valor de concentração. Entretanto o mecanismo pelo qual estes processos ocorrem ainda é discutido.

2.2.2 Comportamento Eletroquímico do Crômio em meio de Cloreto

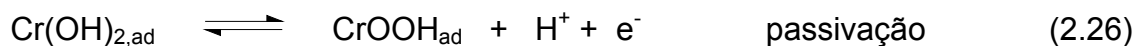
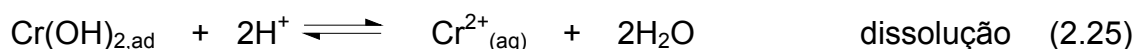
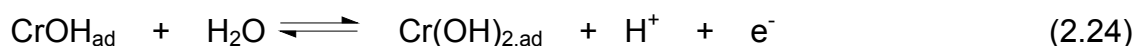
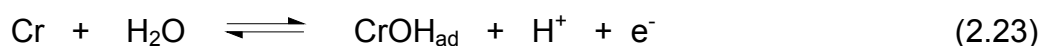
Embora o crômio tenha sido muito estudado em meio de sulfato ácido, como se viu anteriormente, estudos em meio de cloreto podem ser mais importantes, visto que este íon é comprovadamente mais agressivo que o sulfato e é de especial interesse nos estudos de corrosão de aços inoxidáveis.

Um dos pioneiros a estudar crômio em meio de cloreto foram Heumann e Panesar [66]. Na verdade esses autores realizaram medidas de polarização em estado estacionário com o objetivo de estudar a região de transpassivação do crômio em diversas soluções, dentre as quais HCl e HCl + KCl.

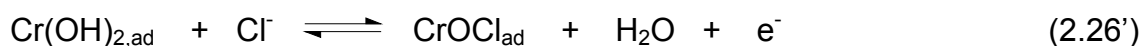
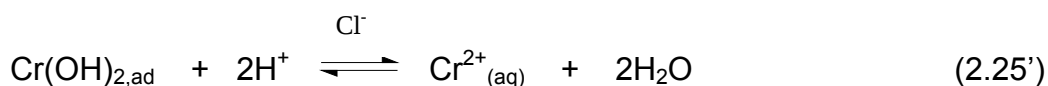
A maior contribuição ao estudo de crômio em meio de cloreto foi dada por Björnkvist e Olefjord [86]. Eles estudaram a dissolução e passivação do metal crômio em soluções de ácido clorídrico, obtendo curvas de polarização. Verificaram que, ao contrário do proposto por Okuyama *et al.* [73], a dissolução

anódica do cromo depende do pH, entretanto não foi verificadas nenhuma influência da concentração de cloreto em solução com diferentes valores de pH. Também concluíram que os íons cloreto aumentam o intervalo de potencial onde ocorre a dissolução anódica.

Esses autores propuseram um mecanismo a partir dos resultados obtidos das curvas de polarização. Sabe-se que apenas a utilização de curvas de polarização não é suficiente ou não é adequado para se propor um mecanismo para uma dada reação eletroquímica, pois normalmente os mesmos parâmetros de Tafel servem para vários mecanismos. Então, deve-se confirmar o mecanismo proposto com resultados obtidos por outras técnicas. Neste mecanismo a dissolução do cromo ocorre via formação de Cr(OH)_2 adsorvido como etapa determinante da reação. Conforme mostra a sequência de reações abaixo:



E na presença de Cl^- , tem-se:



Melendres *et al.* [87] utilizaram laser Raman *in situ* para estudar transformações na superfície do cromo durante ensaios de corrosão em solução de NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Esses autores conseguiram obter o efeito de espalhamento Raman intensificado, SERS na superfície do cromo. Para utilizar essa técnica foi depositada uma camada de prata no cromo, como proposto por Rubim e Dünwald [88] nos estudos com ferro. O filme passivo sobre o cromo foi identificado como Cr_2O_3 e Cr(OH)_3 . Ainda utilizando medidas de SERS foi sugerido que o cromo do filme se transformaria para valências superiores, na

região transpassiva, sendo dissolvido como cromato. A justificativa seria a presença de uma banda em torno de 840 cm^{-1} no espectro Raman. De fato há um consenso que na região transpassiva cromo se dissolve como cromato ou dicromato (conforme o pH), porém no espectro apresentado por esses autores não se observa a referida banda em 840 cm^{-1} , porém eles citaram um outro trabalho que envolvia a técnica XANES (Bardwell, J. A. et al. - *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 371-373, 1992) reforçando a mesma suposição.

A região transpassiva de dissolução do cromo foi também estudada por Itagaki *et al.* [89] utilizando apenas espectroscopia de impedância eletroquímica. Eles estudaram a dissolução do cromo em soluções neutras contendo cloreto de sódio ou fluoreto de sódio. Para explicar a presença de vários elementos (capacitor, indutor, difusional) no diagrama de Nyquist foi proposto um modelo para o processo de dissolução no qual o íon cromato forma-se a partir de espécies intermediárias adsorvidas.

2.2.3 Eletroquímica do Cromo em outros eletrólitos

Com intuito de estudar a superfície passivada do cromo Seo *et al.* [90] utilizaram a espectroscopia de elétrons Auger (AES) num sistema cromo/fosfatos, observando que a espessura do filme aumentava linearmente com o aumento do potencial anódico, porém diminuía com o aumento do pH da solução. As análises quantitativas por AES revelaram que a composição do filme passivo era provavelmente Cr_2O_3 com apenas a superfície mais externa hidratada, concordando com os resultados encontrados por Genshaw e Sirohi [67].

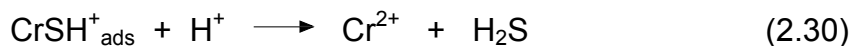
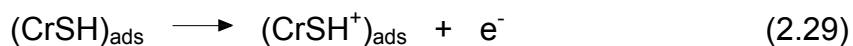
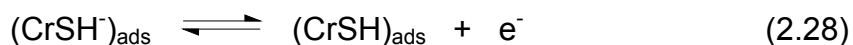
Oblonsky e Devine [91] usaram SERS para investigar filmes passivos formados sobre cromo, ferro, níquel, e aço 308 em solução tampão bórico/borato (pH=8,4). Para obter o efeito SERS em metais não ativos, assim como Melendres *et al.* [87] utilizaram a técnica da deposição das “ilhas de prata” [88]. Sobre cromo os espectros foram obtidos após ser aplicado o potencial de -100 mV (SCE) durante 1 hora. Deste modo o filme formado foi identificado como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, além dessa substância também sugeriram que poderia haver outras

como o $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ou CrOOH . Portanto essa conclusão é pouco específica ou conclusiva quanto à constituição do filme. No entanto parte desses resultados está de acordo com os resultados de Melendres *et al.* [87] e Sunseri *et al.* [92], que sugeriram a formação de $\text{Cr}(\text{HO})_3$ em soluções com pH perto do neutro.

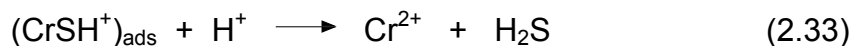
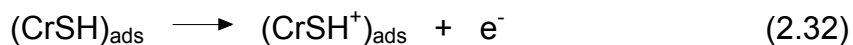
A dissolução transpassiva de crômio e de filmes de óxido de crômio depositados por *sputtering*, em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , tampão bórico/borato (pH=8,4) e NaOH 1 mol L^{-1} , foi estudada por Schmuki *et al.* [93], empregando absorção de raios-X *in situ*. O perfil obtido na região transpassiva para a oxidação do crômio e do Cr_2O_3 depositado foram semelhantes, sugerindo que o modelo de dissolução transpassiva do crômio passa por Cr_2O_3 . Além disso, também verificaram que antes da dissolução o íon Cr^{6+} está preso no filme de Cr_2O_3 . Assim Cr_2O_3 deveria se oxidar diretamente a CrO_4^{2-} (ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em solução ácida) segundo o mecanismo: $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Nota-se que o autor não menciona o possível intermediário Cr^{2+} . A existência de Cr_2O_3 no filme passivo também foi comprovada por Kim e Paik [94] em meio de tampão citrato.

Cheng *et al.* [95] estudaram a dissolução do crômio em meio de ácido sulfídrico. Eles verificaram que a dissolução e geração de hidrogênio são aceleradas em função do ácido sulfídrico, porém não há influência na ruptura do filme, este trabalho propõe duas possibilidades para a dissolução, nas quais o mono-hidrogenossulfeto se adsorve na superfície do crômio antes de oxidar o crômio a Cr^{2+} , conforme as equações abaixo:

①



②



BREVE REVISÃO SOBRE ALGUMAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E NÃO-ELETROQUÍMICAS

3.1 Técnicas eletroquímicas

Serão descritas brevemente algumas Técnicas Eletroquímicas com um pouco mais de ênfase naquelas utilizadas neste trabalho.

As técnicas eletroquímicas são aplicadas ao estudo de reações que envolvem pelo menos uma etapa de transferência de carga na interfase condutor eletrônico|condutor iônico. No processo de eletrodo (Figura 3.1) podem estar envolvidas várias etapas, tais como: reações de transferência de carga, processos de transporte de massa ou matéria, reações químicas acopladas, processos de eletrodissolução ou de eletrocristalização.

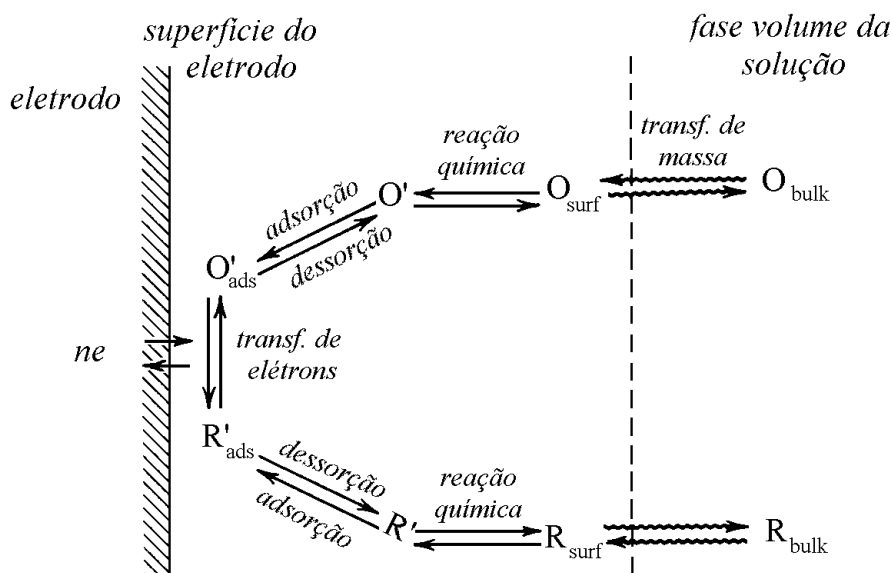


FIGURA 3.1 – Esquema de uma reação de eletrodo mostrando os diferentes caminhos. (Extraído e adaptado de *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, A J. Bard and L. R. Faulkner John Wiley & Sons, NY, 1980).

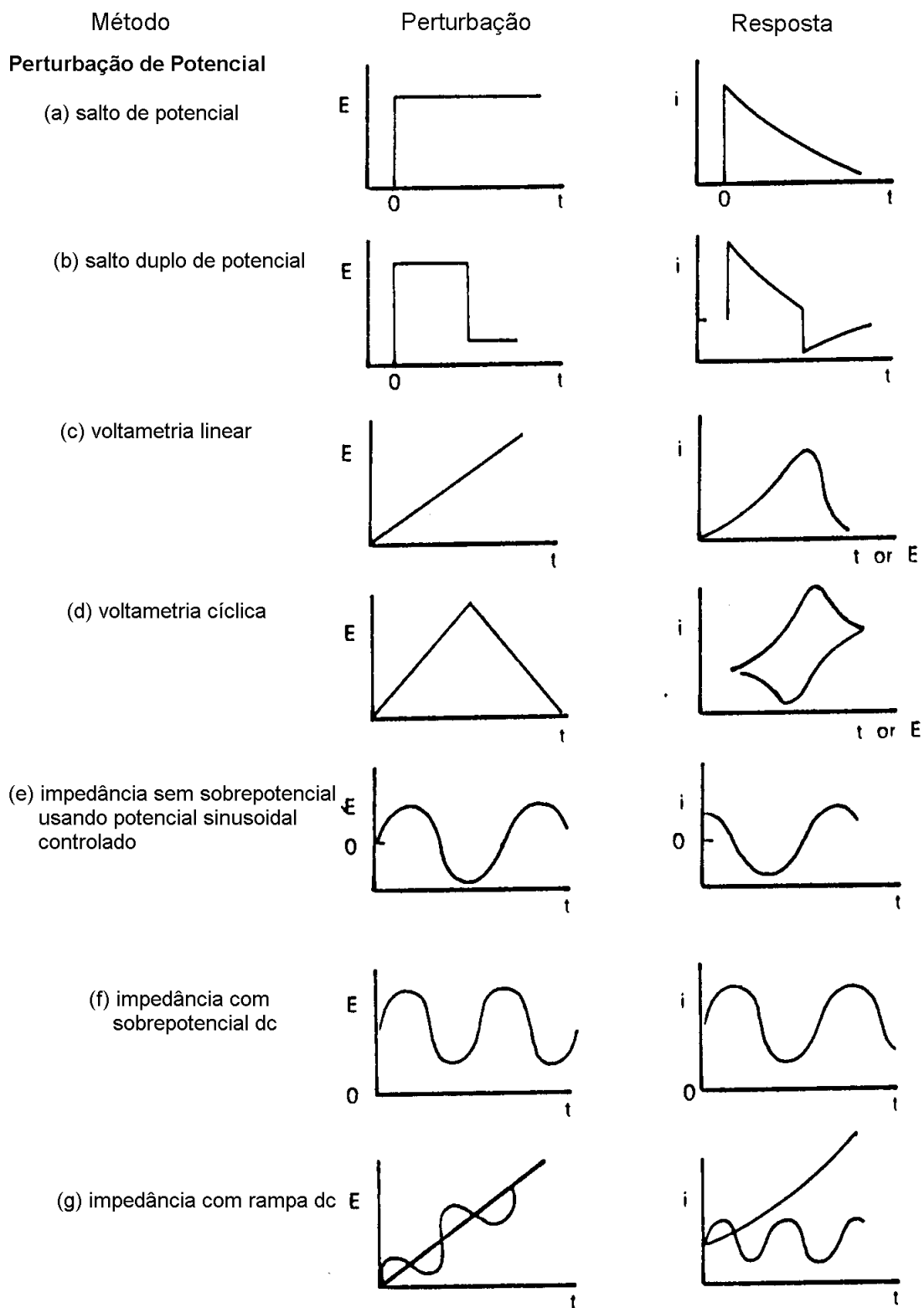
De maneira geral, as técnicas eletroquímicas empregadas no estudo de interfaces consistem basicamente em observar como o sistema responde a uma excitação ou perturbação externas, geralmente de potencial ou corrente.

Quando se perturba a superfície do eletrodo obtém-se uma resposta em função desses processos parciais. Para que esta resposta seja a mais fiel possível alguns cuidados devem ser tomados, entre eles minimizar a queda ôhmica (produto da corrente pela resistência entre o eletrodo de referência e a superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo de trabalho). A queda ôhmica do sistema pode ser bastante diminuída dispondo os eletrodos de maneira adequada e usando um eletrólito em concentração apropriada [96-106].

Pode-se saber qual ou quais etapas controlam a velocidade do processo global de eletrodo. Esse conhecimento é de fundamental importância para estudos de eletrodissolução de metais, eletrodeposição, eletrossíntese, eletrocatalise e outros.

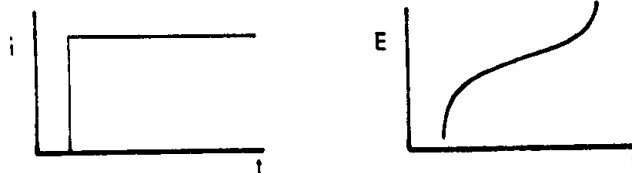
A Figura 3.2 ilustra como podem ocorrer os diferentes tipos de perturbação que podem ser impostos à interface eletrodo|eletrólito e suas respectivas respostas.

TÉCNICAS COMUMENTE USADAS NO ESTUDO DE PROCESSOS DE ELETRODOS

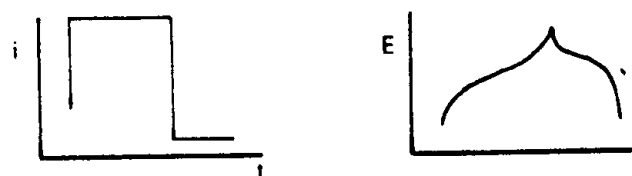


Perturbação de Corrente

(h) salto de corrente



(i) duplo salto de corrente



(j) impedância ac

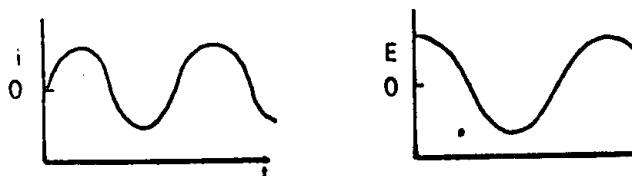


FIGURA 3.2 – Esquema de um sinal de perturbação e sua respectiva resposta para diferentes métodos empregados no estudo de processos de eletrodos. (Extraído e adaptado de *Transient Techniques in Electrochemistry*, D. D. MacDonald, Plenum Press, NY, 1977).

A Tabela 3.1 mostra as técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho. Essas técnicas não serão detalhadas aqui, apenas um breve comentário será feito, para maior entendimento deve-se consultar a literatura [107-155], que reporta de maneira bastante didática os métodos e aplicações dessas técnicas.

TABELA 3.1- ALGUMAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Medida do Potencial de Circuito Aberto em função do Tempo
Curva de Polarização
Voltametria Cíclica
Cronoamperometria
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

3.1.1 Medida do potencial em circuito aberto em função do tempo [107]

Esta técnica é normalmente usada ao se iniciar um estudo com eletrodos sólidos. Consiste na leitura do potencial do eletrodo de trabalho em circuito aberto, isto é, sem qualquer perturbação externa de corrente ou potencial. O potencial é medido em função de um eletrodo de referência de alta impedância, afim de evitar que o sistema de leitura interfira no potencial medido.

Desta forma é possível relacionar a variação do potencial de eletrodo desde a sua imersão no eletrólito até um tempo muito grande com os diversos fenômenos que estão ocorrendo na superfície do eletrodo. Além disso, o potencial de estabilização serve de ponto de partida para se programar vários outros experimentos.

Para uma interface metal|solução tem-se a equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\gamma_{+n} [M^{+n}]) \quad (3.1)$$

onde E (V) é o potencial medido, E^0 (V) é o potencial de circuito aberto quando a atividade é unitária, R ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) é a constante dos gases, T (K) a temperatura absoluta, n o número de mols de elétrons/mol de substâncias na reação, F (96.500 C/equiv ou 23.060 kcal/V) é a constante de Faraday, γ_{+n} o coeficiente de atividade e $[M^{+n}]$ é a concentração dos íons metálicos. E é determinado pela concentração de íons metálicos na dupla camada elétrica (DL) e o coeficiente de atividade γ_{+n} . Assim qualquer mudança nestes parâmetros influenciará diretamente o potencial medido.

A direção da variação do potencial em circuito aberto é determinada pelo ajuste dos íons do eletrólito na dupla camada elétrica. Por exemplo, se está formando um filme protetivo na superfície do metal o potencial tende a aumentar. Por outro lado, se na superfície do metal forma-se uma camada de hidróxidos porosos, que apenas diminui a oxidação mas não protege o metal da corrosão o potencial tende a diminuir.

3.1.2 Curva de Polarização [108-113]

3.1.2.1 Introdução

Quando um material, por exemplo, um metal entra em contato com uma solução corrosiva (formando assim um eletrodo), sem qualquer conexão com instrumentos externos, o potencial medido em relação a um eletrodo de referência, (OPC), ao atingir o estado estacionário é chamado potencial de corrosão (E_{corr}).

Um eletrodo que se encontra no E_{corr} tem corrente anódica e catódica na interface correspondente a vários processos. Entretanto o somatório das correntes dos processos de oxidação é igual à somatória das correntes dos processos de redução, não existindo corrente líquida.

Se o eletrodo for polarizado, ou seja, impondo-se um potencial diferente do E_{corr} , por exemplo, para valores mais positivos que E_{corr} , então a corrente anódica predominará às custas da corrente catódica. E se ao eletrodo forem impostos potenciais menores que E_{corr} , haverá predominância da corrente catódica. A medida da corrente líquida que aparece em ambos os casos em função da modulação do potencial, sob condições controladas, fornece a curva de polarização.

Assim podem-se obter informações, tais como: a velocidade de corrosão, tendência do material se passivar e o intervalo de potencial que o material permanece passivo, além de efeitos causados por inibidores.

A curva de polarização recebe diferentes nomes, como Polarização Linear e Curva de Tafel, dependendo da região explorada (Figura 3.3).

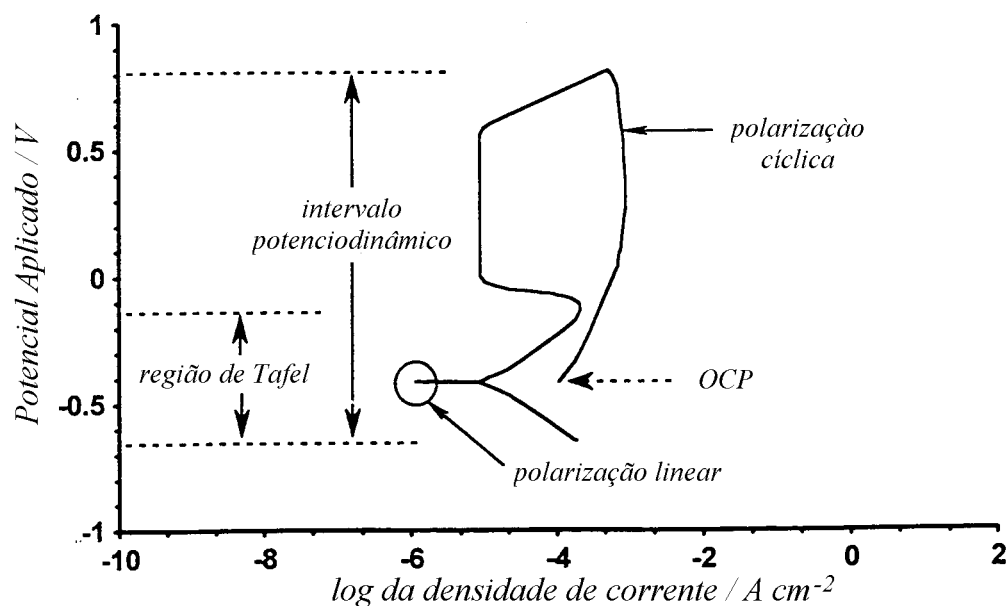


FIGURA 3.3 – Ilustração das diferentes regiões de uma curva de polarização hipotética. (Extraído e adaptado de W. S.Tait – An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, Pair ODoc Publications, Racine,WI,1994).

3.1.2.2 Polarização Linear

A aplicação da polarização linear é feita varrendo-se lentamente um pequeno intervalo de potencial em torno do E_{corr} , geralmente de ± 10 até ± 25 mV, e lendo-se a resposta de corrente. O gráfico $E-I$ fornece uma reta, cujo coeficiente angular é a resistência de polarização (R_p), como mostra a equação abaixo.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{\beta_A \beta_C}{2,3(i_{corr})(\beta_A + \beta_C)} \quad (3.2)$$

ou explicitando a corrente:

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3R_p} \frac{\beta_A \beta_C}{(\beta_A + \beta_C)} \quad (3.3) \text{ equação de Stern e Geary}$$

sendo i_{corr} a densidade de corrente de corrosão e β_A e β_C as constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente.

A principal vantagem da polarização linear é que o intervalo de potencial é muito pequeno. Esta perturbação não causa grandes mudanças na superfície do eletrodo, então pode-se dizer que é uma técnica não destrutível. Além disso, permite uma avaliação rápida da corrosão ao passo que outras técnicas, como, por exemplo, perda de massa, necessita de um tempo muito longo.

3.1.2.3 Curvas de Polarização de Tafel

Ao contrário da polarização linear que usa uma pequena perturbação de potencial, na curva de Tafel é usado um intervalo relativamente grande de potencial, por exemplo, esse intervalo pode ser de -100 a +500 mV em relação ao E_{corr} . Um gráfico da corrente em escala logarítmica em função do potencial fornece a curva de polarização de Tafel.

Experimentalmente pode-se obter a curva de Tafel de duas maneiras: gerando a curva com seus ramos anódico e catódico no mesmo ensaio ou separadamente no mesmo eletrólito.

A curva de Tafel pode ter controle cinético ou difusional. No controle cinético a velocidade da reação é determinada pela velocidade que o metal transfere elétrons para o eletrólito. Por outro lado, no controle difusional, a velocidade da reação é determinada pela velocidade de difusão das espécies eletroativas até a superfície do eletrodo.

A corrente de corrosão é extraída diretamente da curva de Tafel, extrapolando-se a região linear anódica e catódica até o E_{corr} . A interseção destas retas fornece a corrente de corrosão, que pode ser transformada em velocidade de corrosão. As constantes de Tafel anódica e catódica podem ser obtidas a partir da curva ou através da relação:

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (3.4)$$

onde η é o sobrepotencial, $E_{aplicado} - E_{corr}$

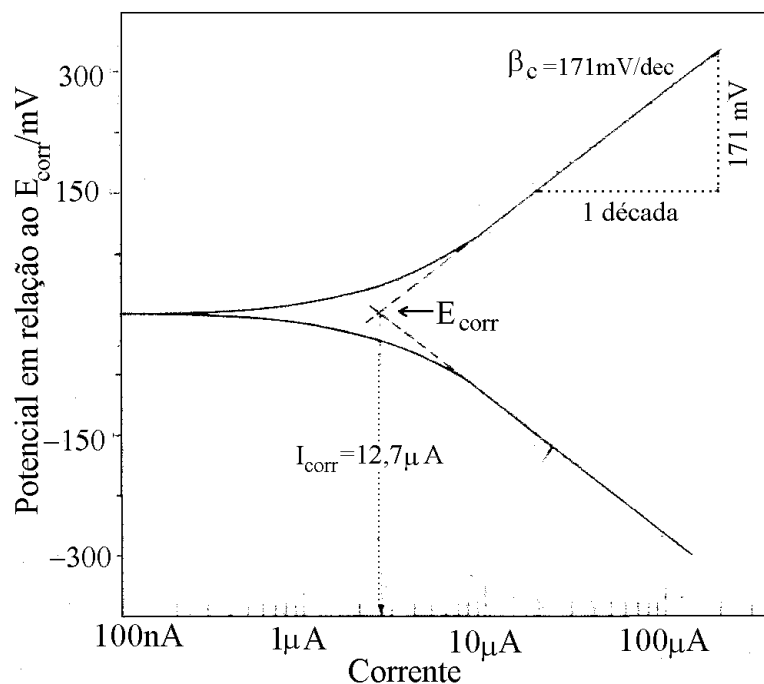


FIGURA 3.4 – Ilustração de como se obtém os parâmetros de Tafel. (Extraído e adaptado Application Note Corr 1, EG&G PAR).

3.1.3 Voltametria [96-97,101,112-121]

3.1.3.1 Introdução

A voltametria é uma das técnicas eletroquímicas mais versáteis e fáceis de aplicar, pode fornecer rapidamente informações sobre o comportamento redox de um sistema em um grande intervalo de potenciais.

Normalmente utiliza-se a voltametria em estudos iniciais de sistemas para facilitar a rápida detecção da presença de reações química homogêneas acopladas ao processo de transferência de carga.

A técnica pode ser considerada análoga a um espectro convencional pois um voltamograma contém informações em função de uma varredura de energia. Além disso, também possibilita detectar intermediários eletroativos.

Para sistemas reversíveis pode-se estimar o potencial formal do par redox, E^0 ; o número mols de elétrons trocados na reação, n ; o coeficiente de difusão da substância eletroativa, D ; e verificar se existe adsorção de produtos e/ou reagentes. A partir dos voltamogramas também pode-se obter quantidades termodinâmicas como a variação da energia livre de Gibbs, ΔG^0 ; a variação de entropia, ΔS^0 ; a variação da entalpia, ΔH^0 ; e parâmetros cinéticos. Como a escala de tempo desse método varia dentro de um grande intervalo aplica-se às reações relativamente lentas e às reações rápidas.

Consiste em medir a corrente que flui por um sistema quando se aplica uma rampa de potencial. Esta corrente que flui em cada tempo é a medida direta da velocidade da reação na superfície do eletrodo, que depende de dois processos:

- a) chegada ou saída de material na superfície (transporte de massa ou matéria)
- b) velocidade de transferência dos elétrons

O transporte de massa (Figura 3.5) pode ocorrer das seguintes maneiras:

- i) migração (movimento das cargas sob influência de um campo elétrico, ou seja, potencial elétrico)
- ii) difusão (movimento das espécies sob influência de um gradiente de potencial químico, ou seja, gradiente de atividade)
- iii) convecção (agitação ou transporte hidrodinâmico)

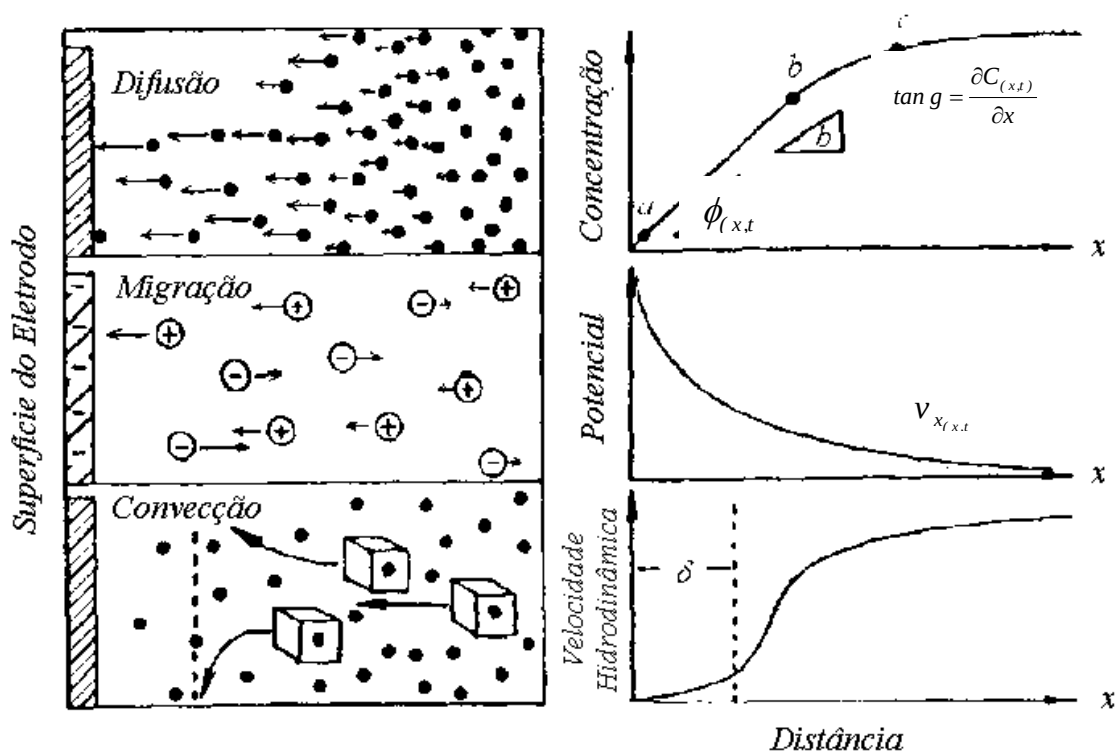


FIGURA 3.5 – Modelos para o transporte de massa juntamente com os respectivos perfis em função da distância. δ é a espessura da camada de difusão.

O transporte de massa é dado pela equação de Nernst-Planck, escrita em uma dimensão:

$$J_{(x,t)} = -D \frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} - \frac{zF}{RT} DC_{(x,t)} \frac{\partial \phi_{(x,t)}}{\partial x} + C_{(x,t)} v_{x_{(x,t)}} \quad (3.5)$$

sendo $J_{(x,t)}$ ($\text{mol sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) o fluxo difusional das espécies eletroativas a uma distância x da superfície do eletrodo, D (cm^2/sec) o coeficiente de difusão, $\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x}$ o gradiente de concentração a distância x (cm), $\frac{\partial \phi_{(x,t)}}{\partial x}$ o gradiente de potencial, z e C a carga e concentração da espécie eletroativa, respectivamente e $v_{x_{(x,t)}}$ a velocidade hidrodinâmica na direção x .

Se a corrente é determinada por transporte de matéria ela pode ser associada com o fluxo difusional da seguinte forma:

$$I(t) = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.6)$$

com A igual à área geométrica da superfície do eletrodo.

Experimentalmente pode-se eliminar o transporte por migração utilizando-se um eletrólito de suporte adequado, geralmente com concentração da ordem de mil vezes maior que a espécie eletroativa. A convecção pode ser eliminada deixando-se a solução parada, sem qualquer agitação.

Por outro lado, sem o efeito de transporte de massa, velocidade de transferência de elétrons para uma reação genérica do tipo $Ox. + ne^- \rightleftharpoons Red.$ está relacionada as seguintes expressões:

$$k_d = k^0 \exp \left[\frac{-\alpha_c F}{RT} (E - E^0) \right] \quad (3.7)$$

$$k_i = k^0 \exp \left[\frac{\alpha_a nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (3.8)$$

k_d e k_i são as constantes de velocidade no sentido direto e inverso, respectivamente, k^0 é a constante de velocidade padrão e α_a e α_c são os coeficientes de transferência de carga para os processos anódico e catódico, respectivamente.

3.1.3.2 Voltametria cíclica[96-103,114-121]

Consiste, basicamente, na aplicação de um potencial ao eletrodo de trabalho, imerso no sistema em estudo, de modo linear e contínuo em função do tempo e, num dado potencial (ou tempo) inverter o sentido da varredura retornando ao potencial inicial ou a outro qualquer. Essa forma de perturbação é simétrica se as duas varreduras (direta e inversa) são feitas a mesma velocidade. As curvas obtidas como resposta a essa perturbação são curvas corrente-potencial (ou tempo, pois estão relacionadas), cujas formas dependerão de característica do sistema, tais como reversibilidade ou não e presença de reações químicas acopladas. A Figura 3.6 mostra este programa de perturbação de potencial e sua respectiva resposta para um sistema reversível.

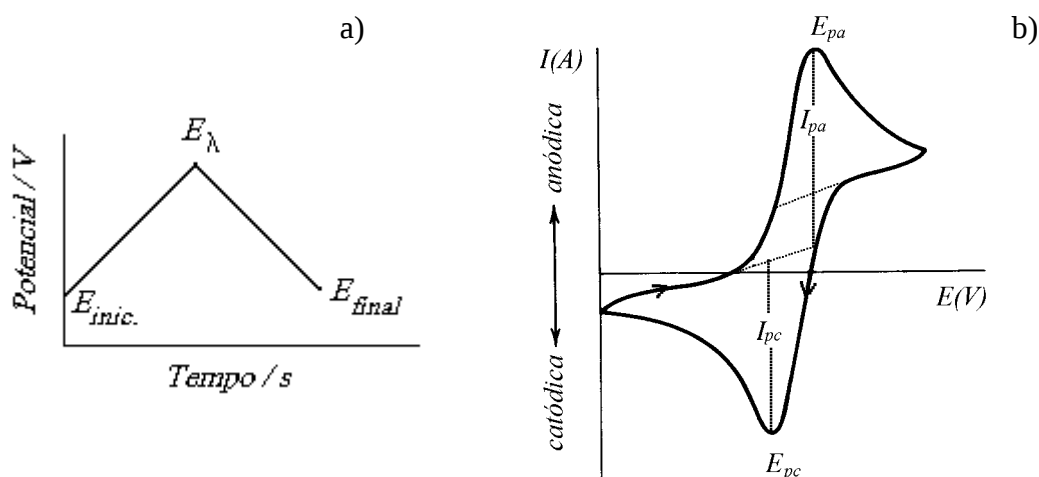


FIGURA 3.6 – Esquema ilustrando um programa de perturbação de potencial, a); e o voltamograma correspondente, b).

Neste caso a corrente de pico, i_p , para um eletrodo tipo disco plano a 25 °C é dada pela expressão:

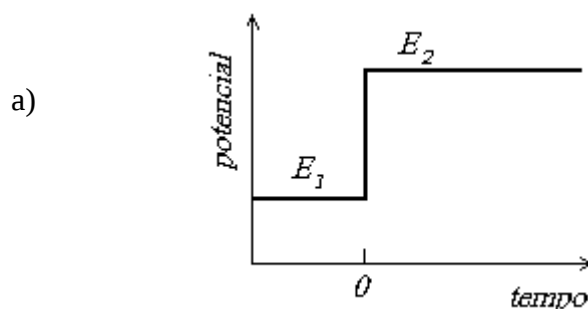
$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0^* \quad (3.9)$$

sendo n o número de mols de elétrons, C_0^* a concentração da espécie oxidada na fase volume da solução e D_0 o coeficiente de difusão da espécie oxidada. A corrente de pico é diretamente proporcional a $v^{1/2}$ e a C_0^* , enquanto que $E_{p(a,c)}$ permanece constante e a razão entre as correntes dos picos anódico e catódico é igual a unidade.

A técnica da voltametria cíclica também pode ser aplicada ao estudo de eletrodos sólidos, pois permite avaliar processos de dissolução, deposição e formação de filmes. Por exemplo pode-se controlar a espessura de camadas e subcamadas simplesmente modulando o potencial, ou estimar o grau de cobertura de um sistema determinando-se a carga.

3.1.4. Cronoamperometria [122-132]

A Cronoamperometria é um outro tipo de técnica, na qual se aplica rapidamente um sinal de excitação e se analisa a resposta com o tempo. Pode ser aplicada aos mesmos casos da voltametria cíclica. Consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho um salto de potencial, isto é, deslocar quase que instantaneamente o potencial de um valor onde não ocorre reação de eletrodo para outro onde ocorre reação em razoável extensão. A resposta do sistema será uma variação de corrente com o tempo (Figura 3.7).



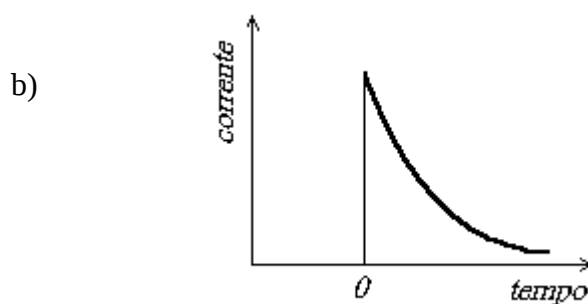


FIGURA 3.7 – Ilustração de um salto de potencial de uma região (E_1) sem processo faradáico (a), a outra região (E_2) onde a velocidade de reação é limitada pela difusão e sua resposta de corrente (b).

Nesses experimentos, da mesma forma que na voltametria cíclica, o transporte de massa deve ser apenas por difusão. O caso mais simples é o de uma transferência de carga reversível, na qual o potencial, estando numa região em que não ocorre processo faradáico, é instantaneamente deslocado a uma outra região onde o sistema atinge a corrente limite.

Neste caso a solução da equação de difusão de Fick fornece:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.10)$$

conhecida como equação de Cottrell.

Sendo a corrente proporcional ao fluxo da espécie oxidada, este fluxo é causado pelo gradiente de concentração e, como o consumo contínuo da espécie oxidada aumenta a espessura da camada de difusão (δ) adjacente ao eletrodo, provocando o declínio do gradiente de concentração com o tempo, a corrente também decai de modo proporcional a $t^{1/2}$, ou seja, a corrente torna-se dependente do tempo e não mais do potencial aplicado.

Por outro lado se a solução for agitada, ou seja δ permanece constante, a corrente é determinada pela concentração na superfície do eletrodo, então vale a equação de Nernst.

3.1.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) [133-155]

3.1.5.1 Introdução

A espectroscopia de impedância eletroquímica, quando usada em sistemas eletroquímicos, pode fornecer informações acerca da cinética do processo de eletrodo e da estrutura da dupla camada elétrica. Por isso tem sido empregada no estudo de corrosão, baterias, eletrodeposição, eletrossínteses, eletroquímica do estado sólido, etc.

Esta técnica permite avaliar uma interface eletroquímica *in situ*, e não necessita de equipamentos muitos caros ou complexos, como os utilizados em algumas medidas “*ex-situ*” que precisam de fontes de alta tensão.

A aplicação da técnica consiste em impor a uma interface eletroquímica uma pequena excitação de sinal senoidal, geralmente de 5 a 20 mV de amplitude e analisar a relaxação por meio da resposta de corrente fornecida (Figura 3.8). Observa-se que esta excitação causa o mínimo de perturbação no sistema, não deslocando excessivamente o sistema de seu estado de equilíbrio ou estado estacionário.

O sinal de excitação pode ser descrito pela equação 3.11:

$$E(t) = \Delta E \sin \omega t \quad (3.11)$$

sendo ΔE a amplitude máxima e $\omega = 2\pi f$ a frequência, enquanto que a resposta de corrente será:

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad (3.12)$$

sendo ΔI é a amplitude máxima de corrente e ϕ a diferença do ângulo de fase entre o potencial e a corrente.

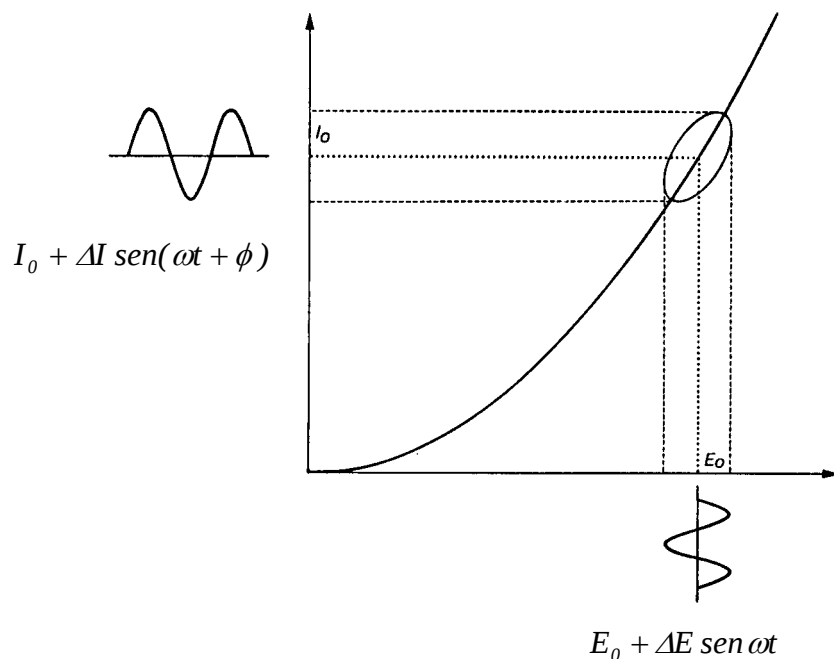


FIGURA 3.8 – Representação de um pequeno sinal de perturbação de potencial e sua respectiva resposta de corrente. Extraído de C. Gabrielli – *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*, Technical Report Number 004/83, Solartron Instruments, 1984.

Apesar da curva I - E na Figura 3.8 não corresponder a um sistema linear, pode-se considerar como tal, pois a expansão de Taylor para a corrente é:

$$\Delta I = \left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_0, I_0} \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dE^2} \right)_{E_0, I_0} \Delta E^2 + \dots \quad (3.13)$$

utilizando-se pequena amplitude de potencial os termos $\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dE^2} \right)_{E_0, I_0} \Delta E^2 + \dots$ são desprezíveis comparando-se com o primeiro termo, aproximando-se assim de um sistema linear.

3.1.5.2 Representações gráficas e circuitos equivalentes

A impedância total de um sistema é dada pela relação:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (3.14)$$

que pode ser expressa por um número complexo em coordenadas polares ou Cartesianas:

$$Z(\omega) = |Z|e^{i\phi} \quad (3.15)$$

$$Z(\omega) = Z_{real} + iZ_{im} \quad (3.16)$$

onde Z_{real} e Z_{im} correspondem, respectivamente, as componentes real e imaginária do número complexo. Essas expressões se relacionam conforme as equações abaixo:

$$|Z|^2 = (Z_{real})^2 + (Z_{im})^2 \quad (3.17)$$

$$\phi = \arctan \frac{Z_{im}}{Z_{real}} \quad (3.18)$$

$$Z_{real} = |Z| \cos \phi \quad (3.19)$$

$$Z_{im} = |Z| \sin \phi \quad (3.20)$$

O modelo da estrutura de uma dupla camada elétrica pode, por exemplo na interface metal|solução, ser comparado a um circuito elétrico. Neste circuito ter-se-á, na sua forma mais simples, pelo menos os elementos R_s , correspondente à resistência da solução existente entre os eletrodos de trabalho e referência, e contatos dos materiais do eletrodo, C_{DL} , correspondente a

capacidade da dupla camada elétrica, que está disposto em paralelo com a impedância dos processos faradâicos de transferência de carga, R_{CT} (Figura 3.9).

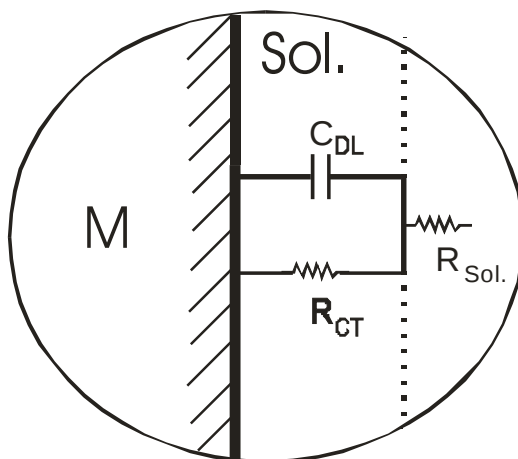


FIGURA 3.9 – Representação esquemática da interfase Metal/Solução, onde R_{sol} é a resistência da solução, R_{CT} é a resistência de transferência de carga e C_{DL} é capacidade da dupla camada elétrica.

Fazendo-se estas comparações pode-se expressar gráficos das equações citadas acima de várias maneiras.

Umas das formas de se representar um diagrama de impedância é por meio de um plano complexo onde representa-se $-Z_m$ em função de Z_{real} (Figura 3.10a). Este gráfico é chamado de diagrama de Nyquist. Para o esquema representado na Figura 3.9, o gráfico de Nyquist possui uma constante de tempo, um semi-círculo intercepta o eixo das abscissas em dois pontos: um quando $\omega \rightarrow \infty$, fornecendo então R_s , o outro quando $\omega \rightarrow 0$, fornecendo $R_{CT} + R_s$. Além disso pode-se extrair diretamente do diagrama a seguinte relação:

$$\omega_0 = \frac{1}{C_{DL} R_{CT}} \quad (3.21)$$

A outra maneira, também chamada de diagrama de Bode, consiste em representar o valor absoluto de Z em escala logarítmica, ou o negativo do

ângulo de fase ϕ em função da frequência ω também em escala logarítmica (Figura 3.10b). A partir do diagrama de Bode também pode-se extrair os valores de R_s , R_{CT} , e C_{DL} .

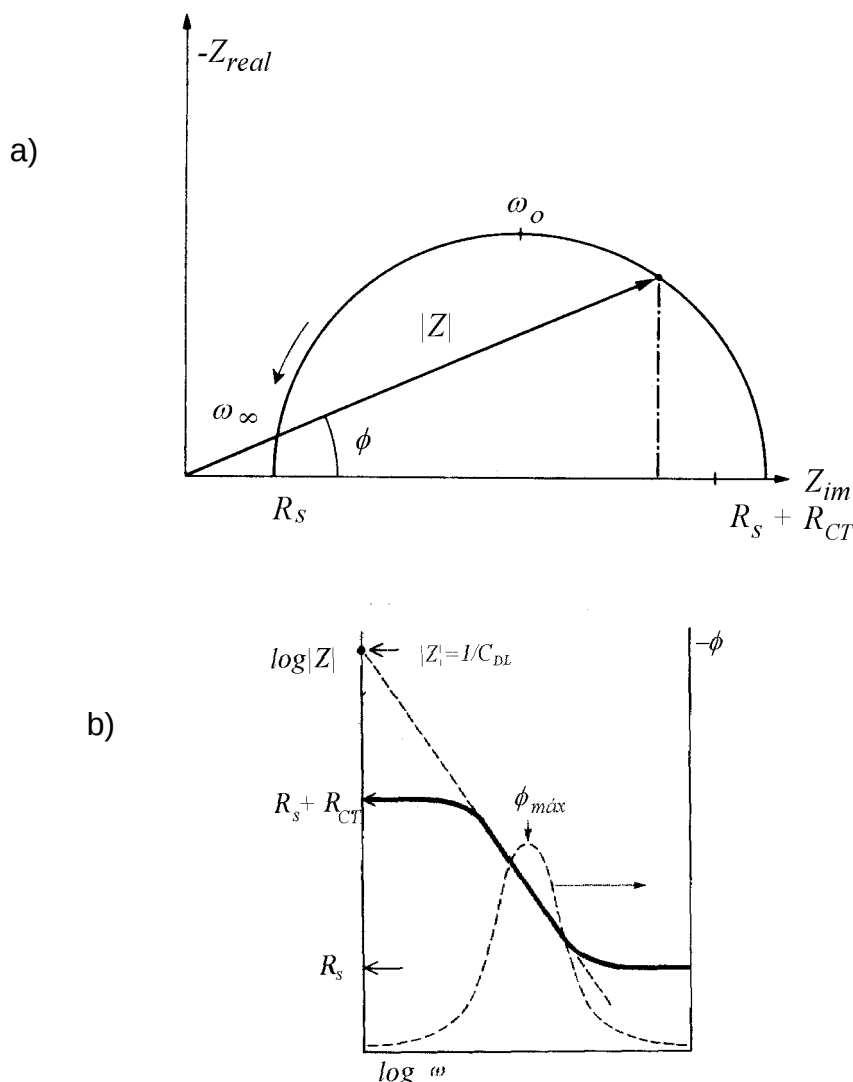
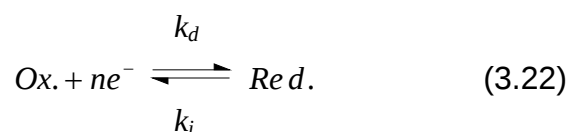


FIGURA 3.10 – Representação de um pequeno sinal de perturbação de potencial e sua respectiva resposta de corrente.

Pode-se adicionar outros elementos ao circuito tornando-o mais complexo e mais perto do que realmente acontece numa interfase eletroquímica. Porém deve-se tomar cuidado para que os novos elementos tenham significado físico coerente com a interfase. Por exemplo, quando há difusão espécies eletroativas, o circuito deve incluir ainda um elemento que representa a resistência de transferência de massa destas espécies, denominado impedância de Warburg (Z_W).

Considerando uma transferência de carga controlada pelo transporte de massa como a reação:



a impedância de Warburg será:

$$Z_w = \frac{R_{CT} \lambda}{\sqrt{i\omega}} \quad (3.23)$$

onde λ é um parâmetro que depende das constantes de velocidade k_d e k_i e dos coeficientes de difusão das espécies oxidadas, D_O e reduzidas, D_R :

$$\lambda = \frac{k_d}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_i}{\sqrt{D_R}} \quad (3.24)$$

O circuito equivalente que inclui R_s , R_{CT} , C_{DL} e Z_w é denominado de circuito de Randles-Ershler (Figura 3.11).

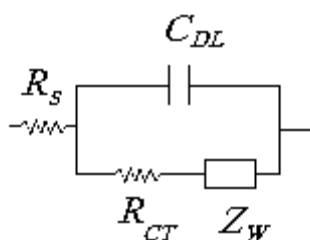


FIGURA 3.11 –Esquema de um circuito equivalente de Randles-Ershler

Em baixas frequências, quando $\omega \rightarrow 0$, os processos de transporte das espécies eletroativas contribuem significativamente. Se a reação for controlada apenas por difusão, será observado no gráfico de Nyquist uma linha reta com coeficiente angular de 45° (Figura 3.12a).

Por outro lado, no limite a altas frequências, ou seja quando $\omega \rightarrow \infty$, o tempo é muito curto e a difusão dos reagentes contribui muito pouco para a impedância total. Neste caso a impedância é determinada principalmente pela

resistência ôhmica, R_s . O diagrama de Nyquist mostra um semi-círculo que intercepta o eixo das abscissas em R_s (Figura 3.12b).

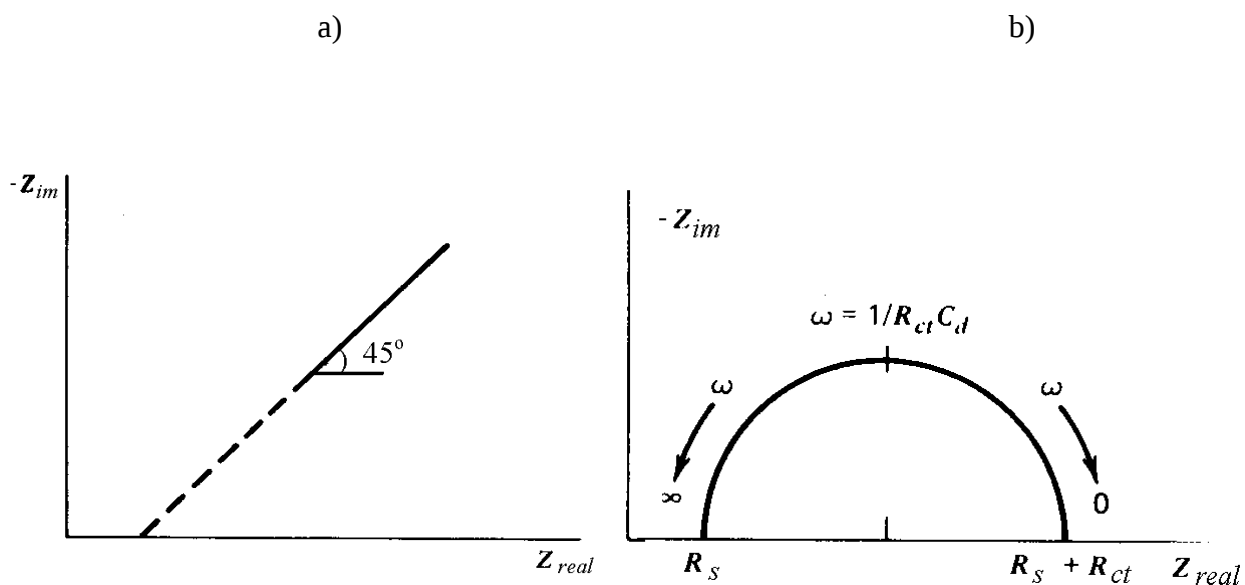


FIGURA 3.12 – Esquema de um digrama de impedância do tipo Randles-Ersher a) baixa frequência, b) alta frequência.

Como somatória das duas situações citadas acima tem-se um diagrama onde estão explicitas as regiões de domínio cinético e domínio difusional, como mostra a Figura 3.13.

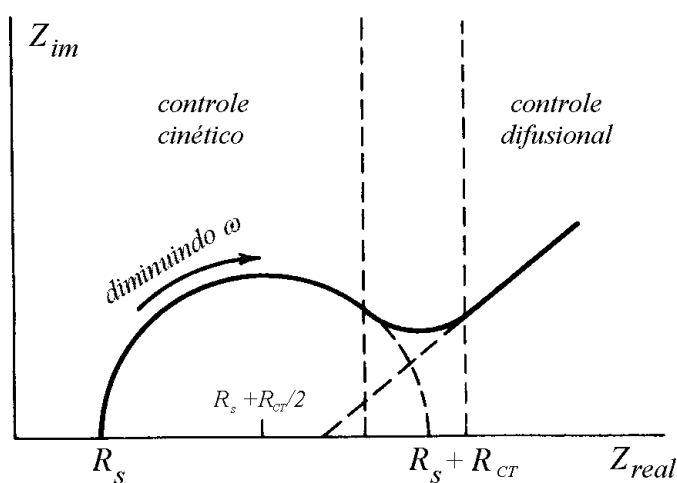


FIGURA 3.13 – Esquema de um digrama de impedância mostrando as regiões de controle cinético e difusional.

Como dito anteriormente, a adição de elementos ao circuito equivalente requer bastante critério para que os resultados sejam compatíveis com os fenômenos físico e químico que ocorre na interfase. Cada sistema eletroquímico deve ser analisado exclusivamente, os espectros de impedância podem apresentar os mais diversos aspectos, dependendo das condições de trabalho.

Existem vários programas que permitem ajustar circuitos equivalentes aos diagramas de impedância: CIRFIR, EQUIVALENT CIRCUIT, LEVM, ZFIT, Zplot e Zview, desenvolvido por Kendig e Mansfel [134], Boukamp [135-136], Macdonald [137], Walters [138] e Solartron Instruments, respectivamente. Isto facilita a extração dos valores referentes aos elementos que compõem o circuito.

As técnicas eletroquímicas mencionadas aqui são muito utilizadas para avaliação de um sistema eletroquímico. Entretanto, nos últimos anos tem crescido o emprego de técnicas de análise de superfície para caracterização das propriedades químicas, morfológicas e estruturais de superfícies [156-177]. A Figura 3.14 mostra um resumo das técnicas disponíveis para análise de uma superfície:

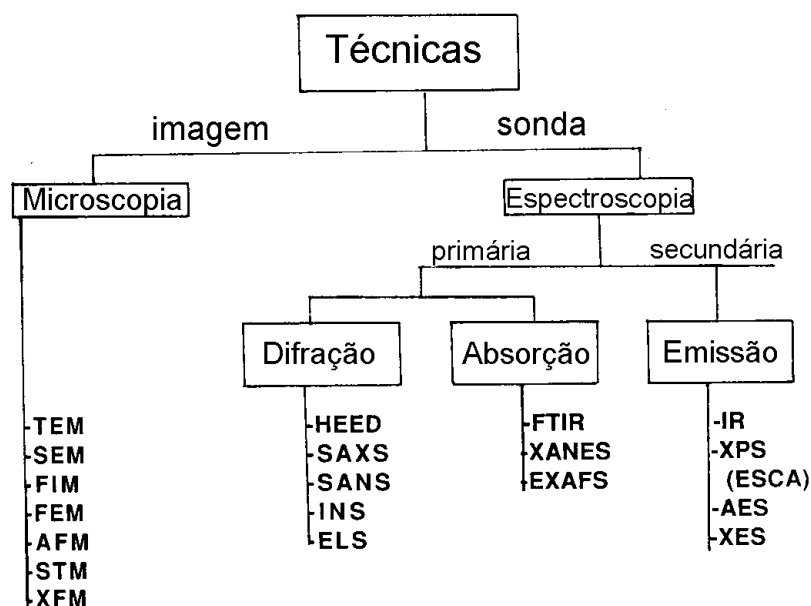


FIGURA 3.14 – Algumas técnicas utilizadas para análise de superfície. (Extraído e adaptado de, J.O'M Bockris.; S. U. M. Khan – *Surface Electrochemistry a Molecular Level Approach*, Plenum Press, N Y, 1993).

onde (TEM, Microscopia Eletrônica de Transmissão; SEM, Microscopia Eletrônica de Varredura; FIM Microscopia de Emissão de Íon; FEM, Microscopia de Emissão de Campo; AFM, Microscopia de Força Atômica; STM, Microscopia de Tunelamento; XFM, Microscopia de Fluorescência de Raios-X; HEED, Difração de Elétrons de Alta Energia; SAXS, Espalhamento de Raios-X de Baixo Ângulo; SANS, Espalhamento de Nêutrons de Baixo Ângulo; INS, Espalhamento Inelástico de Nêutrons; ELS, Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons; FTIR, Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier; XANES, Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios-X; EXAFS, Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios-X; IR, Infra-Vermelho; XPS, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X, AES, Espectroscopia de Elétrons Auger, XES, Espectroscopia de Emissão de Raios-X.

Algumas dessas técnicas operam em alto vácuo, por isso só podem ser realizadas *ex-situ*, por exemplo a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). Porém, outras permitem a utilização *in-situ*, com a vantagem de se monitorar em tempo real modificações na

interface eletroquímica, sem que haja qualquer modificação na superfície do eletrodo causada pela remoção do eletrólito. Dentre essas destacam-se as absorções de Raios-X (EXAFS e XANES).

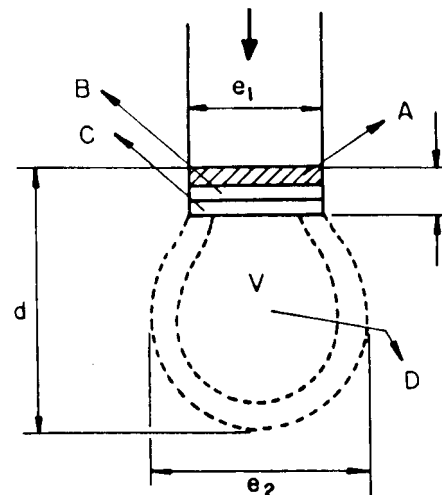
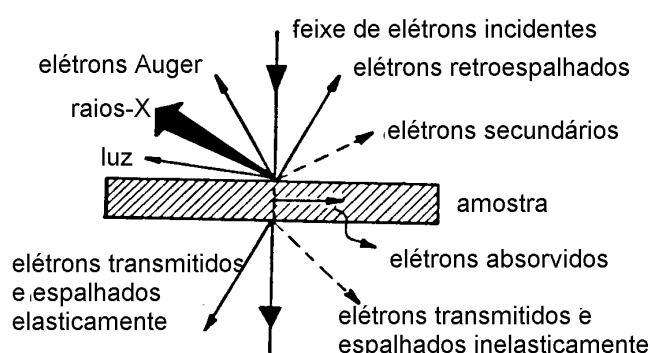
3.2. Algumas técnicas não-eletroquímicas empregadas no estudo de superfície

Algumas técnicas não-eletroquímicas empregadas no estudo de superfície estão fundamentadas na interação entre o elétron e a matéria.

Quando um feixe de elétrons incide na superfície de uma amostra surgem vários tipos de interações com os núcleos e elétrons da mesma. Essas interações produzem diversos produtos secundários, tais como elétrons de diferentes energias, Raios-X, calor e luz. Alguns desses produtos secundários fornecem informações importantes sobre a natureza química e física da amostra.

A Figura 3.15a ilustra os processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons sobre uma superfície. A Figura 3.15b mostra, de maneira esquemática, que a interação do feixe de elétrons com a amostra produz um volume de elétrons espalhados, portanto em diferentes ângulos.

FIGURA 3.15 (a) processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons sobre uma superfície (b) esquema da interação do feixe de elétrons com a amostra



- e_1 : diâmetro do feixe incidente
- e_2 : alargamento do feixe
- V: volume de interação dos elétrons
- A: profundidade de escape para elétrons Auger
- B: profundidade de escape para elétrons secundários
- C: profundidade de escape para elétrons retroespalhados
- D: volume para geração de Raios-X
- d: profundidade de interação

de elétrons em uma amostra sólida: (a) interação do feixe de elétrons com a amostra e (b) volumes típicos de excitação.(Extraído de: A. F. Padilha e F. Ambrozio Filho – Técnicas de Análise Micro-Estrutural, Hemus Ed. Ltda, São Paulo, 1985)

a) Volume e natureza da interação

Quando um feixe de elétrons interage com os átomos de uma amostra, cada interação influencia na mudança de direção dos elétrons, de tal modo que muitas interações causam perda de energia.

A interação constitui um processo de espalhamento de elétrons no qual não há um perfil definido para limitar a região de espalhamento. Assim a Figura 3.16 ilustra melhor como deve ser o volume de interação. O volume varia diretamente com a tensão de emissão dos elétrons e inversamente com o número atômico do elemento na amostra.

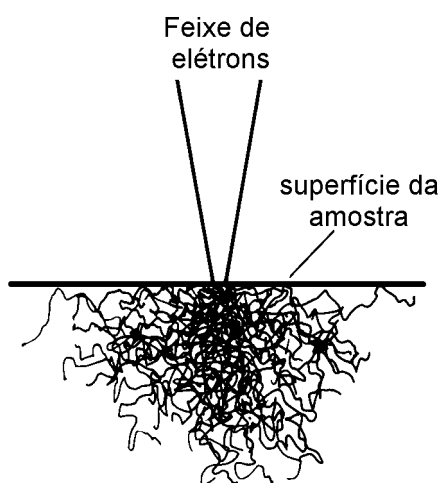


FIGURA 3.16 – Esquema ilustrativo do espalhamento de elétrons no interior de uma amostra. Extraído e adaptado de Flegler, S. L.; Heckman Jr., J. W. and Klomparens, K. – *Scanning and Transmission Electron Microscopy an Introduction*, W.H. Freeman and Company, NY, 1993.

A interação entre o feixe de elétrons incidente e os átomos da amostra pode ser elástica ou inelástica, (Vide Figura 3.17). A interação elástica ocorre entre os elétrons incidentes e os núcleos dos átomos da amostra. São caracterizadas pelo grande ângulo de espalhamento e pequena perda de energia. Por outro lado a interação inelástica ocorre entre os elétrons incidentes e a

camada eletrônica. Possuem pequeno ângulo de espalhamento e muita perda de energia.

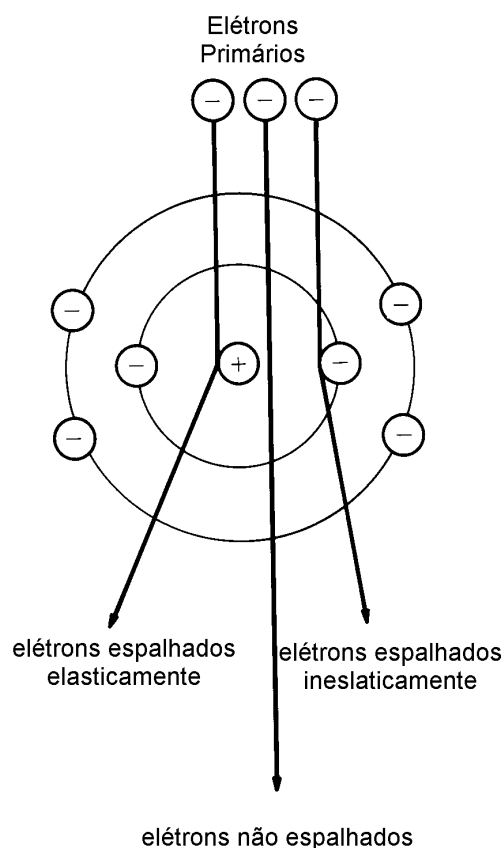


FIGURA 3.17 – Esquema ilustrativo da interação de elétrons com o átomo de uma amostra. Extraído e adaptado de Flegler, S. L.; Heckman Jr., J. W. and Klomparens, K. – *Scanning and Transmission Electron Microscopy an Introduction*, W.H. Freeman and Company, NY, 1993.

b) Elétrons secundários

A mais importante interação para microscopia eletrônica é a que produz elétrons secundários. Estes ocorrem quando os elétrons do feixe incidente deslocam elétrons da banda de condução dos átomos da amostra com choque inelástico. A energia dos elétrons secundários é relativamente baixa, da ordem de 3 a 5 eV.

Os elétrons secundários são produzidos num pequeno volume de excitação. Em função da sua baixa energia são facilmente absorvidos pela amostra, apenas os elétrons secundários produzidos perto da superfície da

amostra podem escapar. Em geral apenas aproximadamente 1% do total de elétrons produzidos contribuirão para formação da imagem. A profundidade máxima de escape tem sido estimada em 5 nm nos metais e 50 nm nos materiais isolantes.

A interação dos elétrons secundários com a superfície irregular da amostra faz com que os elétrons que atingiram os “picos” tenham um caminho menor a percorrer, comparando-se com os elétrons que escaparam de áreas “planas”. Por isso na imagem formam-se regiões com diferentes intensidades de brilho.

c) Elétrons retro-espalhados (Backscattered Electrons)

A principal interação com choques elásticos em microscopia é aquela que produz elétrons retro-espalhados. Estes são produzidos quando os elétrons do feixe incidente atingem o núcleo do átomo, ocasionando um choque elástico. Em média 10 a 50% dos elétrons causam esta interação. Sua energia é de 60 a 80% da energia inicial, sendo portanto relativamente alta. Isto não permite que esses elétrons sejam detectados como elétrons secundários.

Devido a alta energia os elétrons retro-espalhados não são absorvidos pela amostra e a maioria escapa facilmente, como resultado tem-se uma imagem com menor resolução quando comparada com a imagem formada pelos elétrons secundários.

d) Outros tipos de produtos da interação

Raios-X e Elétrons Auger Ocorrem quando o feixe incidente desloca elétrons dos orbitais (K, L, M, N...) da amostra. Este orbital, por sua vez, procura preencher a vaga do elétron retirado por captação dos elétrons de órbitas mais externas e de maior energia, havendo assim liberação de energia. Essa energia pode arrancar um segundo elétron da superfície que é detectado em um detector de elétrons Auger.

Elétrons absorvidos São elétrons do feixe incidente absorvidos pela amostra, formando uma corrente elétrica chamada corrente da amostra.

Elétrons transmitidos São os elétrons do feixe incidente que conseguem atravessar a amostra sem atingir átomos ou elétrons da amostra. A quantidade de elétrons transmitidos será em maior quantidade quanto menor for a espessura da amostra.

As técnicas de análise de superfícies mais utilizadas são: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia de Forças Atômicas (AFM), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Espectroscopia de Elétrons Auger (AES), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia de Tunelamento (STM) ou ainda aquelas que utilizam a radiação síncrotron, XANES e EXAFS, citadas acima.

Além dessas técnicas, frequentemente, durante um estudo eletroquímico é necessário combinar outras técnicas espectroscópicas do tipo UV-Vis, Raman, SERS, Infra Vermelho (IR), Infra Vermelho Modulado (EMIRS), pois estas podem ser muito úteis na caracterização de substâncias, seja elas definitivas ou intermediárias, tanto na superfície como em solução. Porém, nesta revisão apenas será comentado o princípio do método para as técnicas XPS, SEM com EDX e UV-Vis por terem sido aplicadas no decorrer do trabalho.

3.2.1. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X [162-164]

A Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) foi desenvolvida em meados da década de 60 por Kai Siegbahn e seu grupo de pesquisa da Universidade de Uppsala, Suécia. A técnica foi primeiramente designada como Espectroscopia Eletrônica para Análises Químicas (ESCA). O advento da fabricação de um equipamento comercial para análise de superfície no início da década de 70 permitiu a colocação desse equipamento em laboratórios de todo o mundo. Em 1981, Siegbahn foi recompensado com o Prêmio Nobel de Física por seu trabalho sobre XPS.

A análise por XPS consiste na irradiação de um sólido no vácuo com Raios-X monoenergético de baixa energia e análise dos elétrons emitidos como consequência da imposição dessa energia. O espectro é obtido na forma de um gráfico do número de elétrons por intervalo de energia em função da sua energia cinética. Cada elemento tem um único espectro. O espectro de uma mistura de elementos é aproximadamente a soma dos picos dos constituintes individuais. Devido ao pequeno caminho livre dos elétrons em sólidos, os elétrons detectados originam-se apenas do topo das camadas de átomos localizadas na superfície, fazendo do XPS uma das únicas técnicas de análise de superfície para análise química. Dados quantitativos podem ser obtidos da altura do pico ou da área sob o pico, e a identificação dos estados químicos muitas vezes pode ser feita a partir da medida exata da posição e separação do pico.

3.2.1.1 Princípio da Técnica

A análise da superfície por XPS é realizada irradiando a amostra com Raios-X monoenergético de baixa energia e detectando a energia dos elétrons emitidos. As radiações usualmente empregadas são as de Raios-X de Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV). Estes fótons têm poder de penetração limitada em um sólido, ou seja, da ordem de 1-10 micrometros. Eles interagem com átomos na região da superfície, fazendo com que os elétrons sejam emitidos por efeito fotoelétrico. Os elétrons emitidos têm energia cinética dada por:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad (3.25)$$

sendo $h\nu$ é a energia do fóton, BE a energia de ligação do orbital atômico do qual o elétron se origina e Φ_s a função trabalho espectrométrica.

A energia de ligação pode ser estimada como a diferença de energia entre o estado inicial e final depois do foto-elétron ter deixado o átomo, pois há uma variedade de estados finais possíveis para os íons de cada tipo de átomo. Há também uma correspondente variedade de energia cinética dos elétrons

emitidos. Além disso, existe uma probabilidade diferente para cada estado final mostrado esquematicamente na Figura 3.18. O nível de Fermi corresponde ao zero de energia de ligação (por definição), e abaixo do nível de Fermi, na Figura 3.18 está indicada a energia relativa do íon remanescente depois da emissão eletrônica ou da energia de ligação do elétron. As linhas compridas na horizontal, indicam a probabilidade dos vários processos de ionização. Os níveis p , d e f dividem-se na ionização, conduzindo a vacâncias em $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ e $f_{7/2}$. A razão do acoplamento spin-órbita

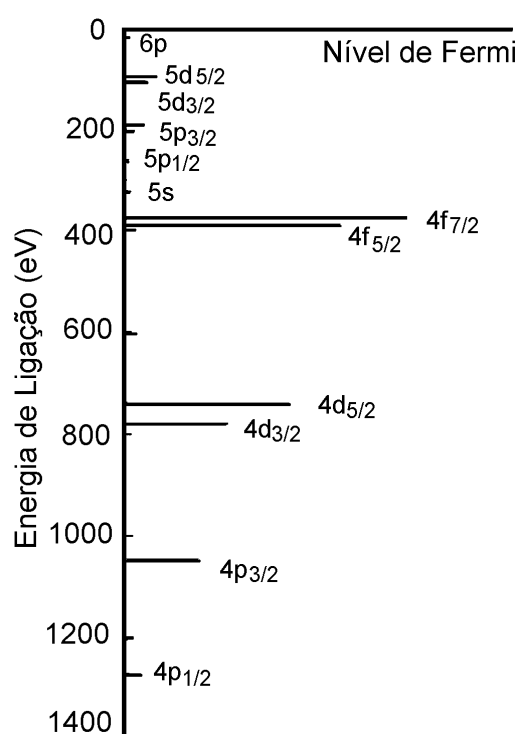


FIGURA 3.18 - Energias relativas de ligação e seções transversais de ionização para os níveis de Fermi.

é 1:2 para o nível p , 2:3 para o nível d e 3:4 para o nível f . Como exemplo, a razão do acoplamento spin-órbita do Si $2p$ é mostrado na Figura 3.19.

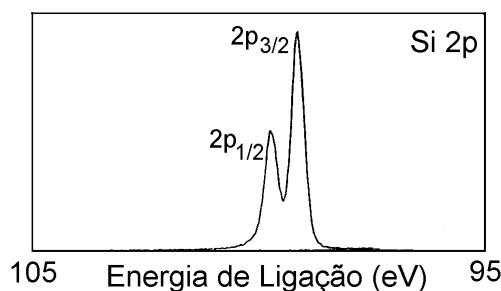


FIGURA 3.19 - Espectro de alta resolução do monocristal de silício mostrando o acoplamento spin-órbita do nível 2p

Em função de cada elemento ter uma única energia de ligação estabelecida, a medida de XPS pode ser usada para identificar e determinar a concentração de elementos na superfície. Variações na energia de ligação dos elementos (deslocamento químico) resultam das diferenças no potencial químico e polarizabilidade dos compostos. Este deslocamento químico pode ser usado para identificar o estado químico dos materiais que estão sendo analisados.

Concomitantemente aos foto-elétrons emitidos nos processos fotoelétricos, elétrons Auger podem ser emitidos por causa da relaxação dos íons excitados, remanescentes após a foto-emissão. Esta emissão de elétrons Auger ocorre bruscamente num tempo de 10^{-14} segundos depois do evento fotoelétrico. A competição de emissão de fluorescência de Raios-X é um processo menor neste intervalo. No processo Auger (Figura 3.20), elétrons externos entram na vacância do orbital interno, e um segundo elétron é emitido simultaneamente, retirando o excesso de energia. O elétron Auger possui energia cinética igual a diferença entre a energia do íon inicial e do íon final duplamente carregado, e é independente do modo da ionização inicial. Assim, foto-ionização normalmente leva a 2 elétrons emitidos: um foto-elétron e um elétron Auger. A soma da energia cinética dos elétrons emitidos não pode exceder a energia dos fótons ionizantes.

A probabilidade de interação eletrônica com a matéria excede muito as dos fótons, enquanto a extensão do caminho dos fótons é da ordem de micrometros, a dos elétrons é da ordem de dezenas de angstroms. Assim, enquanto a ionização ocorre com intensidade de alguns micrometros, apenas aqueles elétrons que se originaram até dezenas de angstroms abaixo da superfície do sólido podem deixar a superfície sem perda de energia. Estes

elétrons que deixam a superfície sem perda de energia produzem os picos no espectro e são os mais úteis. Os elétrons submetem-se a perdas de energia durante o processo inelástico antes de emergir do estado fundamental. Os cálculos do caminho livre médio inelástico dos elétrons em diferentes materiais são mostrados na Figura 3.21.

Os elétrons que partem da amostra são detectados por um espectrômetro eletrônico conforme sua energia cinética. O analisador funciona como uma janela de energia, indicando a passagem de energia, aceitando apenas aqueles elétrons que têm energia no intervalo da janela. Para manter a resolução de energia constante, a passagem de energia é fixa. Os elétrons que entram são ajustados para passagem de energia antes de entrar no analisador. A variação das diferentes energias é acompanhada pela aplicação de um campo eletrostático variável antes do analisador.

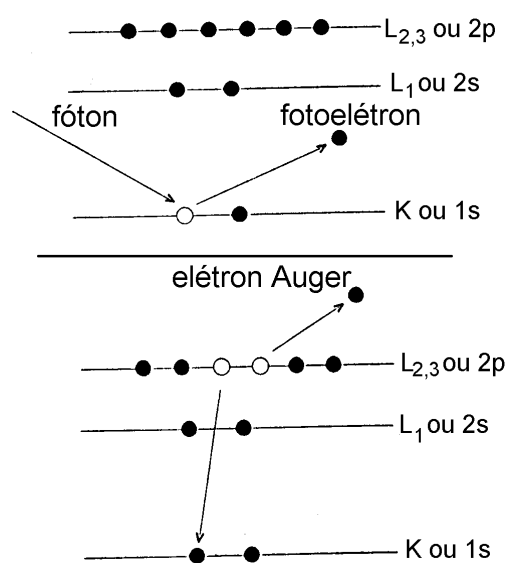


FIGURA 3.20 – Modelo do processo de emissão de um fóton-elétron (XPS).

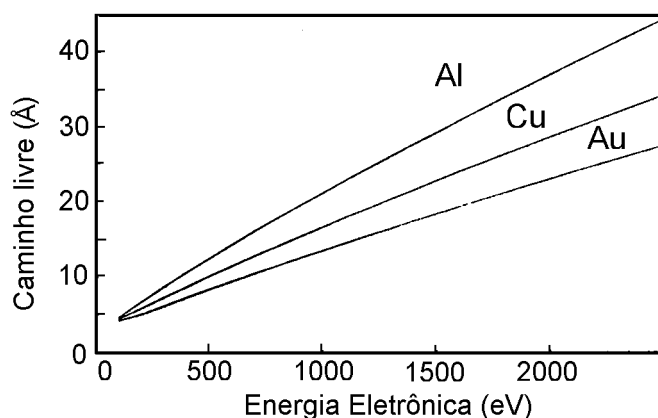


FIGURA 3.21 - Cálculo do caminho livre médio do elétron em vários metais pelo método de S. Tanuma, C. J. Powell and D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 17, 911 (1991).

3.2.1.2 Preparação e Montagem da Amostra

Na maioria das aplicações de XPS a preparação e montagem de amostras não são críticas. Normalmente, a amostra é bombardeada com um fluxo de gás inerte antes da análise. Em muitos casos não há necessidade de complemento na preparação, mesmo porque esta pode mudar a composição na superfície. Para as amostras que precisam de preparação recomenda-se:

a) Remoção de material volátil

Normalmente os materiais voláteis são removidos da amostra antes da análise. Em alguns casos excepcionais, quando a camada volátil é de interesse, a amostra pode ser esfriada para se proceder a análise.

A remoção de material volátil não desejado é usualmente executada por um sistema de bomba à vácuo ou por lavagem com um solvente adequado. Usam-se solventes recentemente destilados para evitar contaminação por impurezas. A escolha de cada solvente deve ser cuidadosa. Por exemplo, hexano ou solventes com baixa massa molecular, provavelmente alteram menos a superfície, mostrando que as propriedades do solvente são satisfatórias. As amostras também podem ser lavadas com eficiência num extrator de Soxhlett usando um solvente adequado.

b) Remoção de contaminantes orgânicos não voláteis

Quando a natureza de um contaminante orgânico não é de interesse ou quando está presente um contaminante desconhecido nas adjacências do material de trabalho, o contaminante pode ser removido com um solvente orgânico apropriado. Assim como no item (a) é importante a escolha do solvente.

c) Ataque da superfície

O bombardeio da amostra por íons ou outra técnica de erosão, tal como o plasma de oxigênio, pode ser usado para remover contaminantes da superfície. Esta técnica é particularmente útil na remoção de hidrocarbonetos provenientes da amostra ou quando o óxido nativo, formado por exposição ao ar, não é interessante.

O ataque com íons argônio é comumente usado para obter informações sobre a composição em função do tempo de exposição ao ataque pelos íons. A calibração da taxa do bombardeio pode ser usada para converter o tempo de bombardeio em informação sobre a profundidade de ataque da amostra. Em virtude do bombardeio causar mudanças na superfície, a identificação das mudanças nos estados químicos com a análise da profundidade pode não refletir a composição verdadeira.

d) Abrasão

A abrasão da superfície pode ser feita sem contaminação significativa. No entanto, isto pode causar aquecimento local, e podem ocorrer reações com gases do ambiente (por exemplo, oxidação em ar). Para prevenir a oxidação de mais materiais ativos, a abrasão deve ser realizada em atmosfera inerte.

e) Fratura e Raspagem

Com um equipamento apropriado muitos materiais podem ser fraturados e raspados dentro da câmara de teste sob alto vácuo (UHV). Mesmo quando a contaminação por gases da atmosfera é evitada podem aparecer resultados inesperados, pois a fratura com rigor ocorre ao longo dos contornos de grão, os quais podem não ser representativos da fase volume (*bulk*) do material.

f) Moagem

Quando deseja-se o espectro característico da composição na fase volume, a amostra pode ser triturada a pó em um moinho, desde que se proteja a superfície da ação da atmosfera. Se a moagem precisa ser realizada em altas temperaturas, esta deve ser bem lenta, a fim de minimizar mudanças químicas nas superfícies recentemente criadas.

g) Montagem do pó para análise

Existem vários métodos que podem ser usados para montar pós para análise. Talvez o método mais utilizado consiste em colocar o pó em um fita adesiva a base de polímero com uma escova. Alguns pesquisadores evitam fitas de material orgânico para trabalhos em ultra-alto vácuo, mas outros têm tido sucesso usando certos tipos de fitas sob vácuo da ordem de 10^{-10} Torr.

Alguns métodos alternativos para montagem de pós incluem a prensagem do pó em índio ou outras chapas de metais leves, ou ainda suportar o pó em uma malha metálica, pressionando-o com bolas ou simplesmente depositando-o por gravidade.

3.2.1.3 Procedimento para obtenção do espectro

a) Considerações iniciais

Os espectros podem ser obtidos utilizando um sistema PHI Modelo 5600 MultiTechnique. A Figura 3.22 mostra um diagrama esquemático desse aparelho com os componentes mais importantes, incluindo o analisador de energia do elétron, a fonte de Raios-X e o canhão de íons usado para o ataque da superfície. O analisador de energia é o modelo 10-360 SCA e sua lente é uma Omni Focus III. A fonte de elétrons usada neste equipamento pode ser do tipo 10-55 com monocromador 04-548. Neste aparelho os espectros são obtidos com a fonte de Raios-X operando a 400 W(15kV-27 mA). As espécies geralmente são analisadas com os elétrons que saem com ângulo de 70°, medido em relação ao plano da superfície.

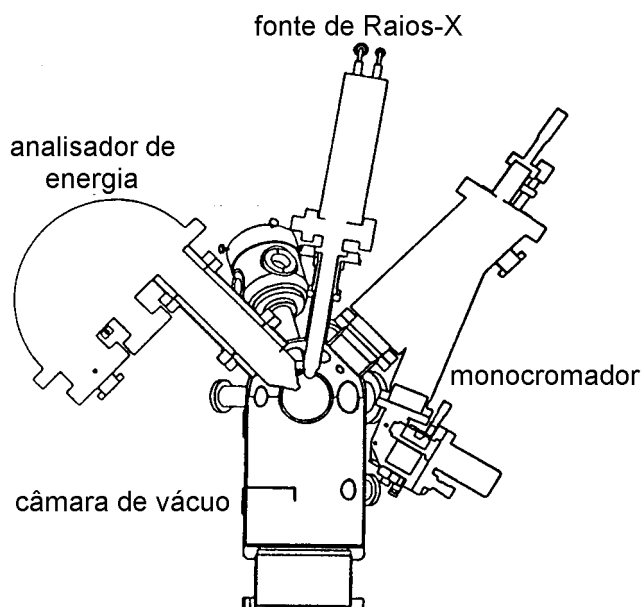


FIGURA 3.22 - Diagrama esquemático do sistema PHI Modelo 5600 MultiTechnique. Extraído de Moulder, J.F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E. and Bomben, K. D. - Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. Jill Chastain, Minnesota, 1992.

No sistema PH modelo 5600 MultiTechnique a distribuição de energia, resolução de energia e análise de área são função do analisador. Uma lente Omni Focus III é usada para varrer o espectro quando o SCA é operado com passagem constante de energia. Isto resulta na constante de resolução (ΔE) do espectro de energia. O tamanho da área de análise foi determinada pela seleção de abertura da lente. A resolução do analisador ($\Delta E/E$) é determinada pela escolha do passo de energia e seleção da abertura, geralmente o diâmetro é de 800 μm .

Os espectros são registrados e armazenados utilizando um sistema PHI ACCESSTM. O instrumento deve ser calibrado diariamente e a calibração deve ser confirmada várias vezes durante a aquisição dos dados. A função trabalho do analisador é determinada assumindo a energia de ligação do Au $4f_{7/2}$ com pico em 84,0 eV.

b) Calibração do Instrumento

Para assegurar a exatidão dos dados, o equipamento deve ser calibrado regularmente. O melhor caminho é registrar o espectro de uma amostra conhecida. Normalmente são usadas as linhas do Au $4f$ ou do Cu $2p$ e $3p$. As linhas mostradas na Tabela 3.2 foram registradas com uma varredura restrita no intervalo de 5-10 eV, e um passo de energia de 23,5 eV ou menos.

Em geral há concordância das linhas padrões do Cu, Au e Ag. Os valores recomendados estão na Tabela 3.2.

TABELA 3.2. ENERGIAS DE LIGAÇÃO DE REFERÊNCIA (eV)

	Al K α	Mg K α
Cu 3p	75,14	75,13
Au 4f _{7/2}	83,98	84,00
Ag 3d _{5/2}	368,26	368,27
Cu L ₃ MN	567,96	334,94
Cu 2p _{3/2}	932,67	932,66
AgM ₄ NN	1128,78	895,75

Em virtude dos picos de energia do fotoelétron $2p_{3/2}$ e $3p_{3/2}$ do Cu serem bem separados, a medida desses picos calibram com exatidão a escala de energia.

c) Programa de varredura para uma amostra desconhecida

Para uma pesquisa típica por XPS, em que a composição da superfície é desconhecida, primeiramente pode ser obtido um espectro geral para identificar os elementos presentes. Depois a composição elementar pode ser determinada, obtendo espectros detalhando a velocidade de varredura.

3.2.1.4 Interpretação dos Dados

a) A natureza do espectro

Aspectos gerais - O espectro é mostrado como um gráfico do número de elétrons versus a energia de ligação. A posição sobre a escala de energia cinética equivale à energia de excitação do fóton menos a função trabalho do espectrômetro correspondente à energia de ligação 0 eV com referência ao nível de Fermi ($KE = h\nu - BE - \Phi_s$). Portanto, normalmente é usada a escala de energia de ligação com 0 neste ponto e aumentando para esquerda (vide Figura 3.23).

Tipos de picos - Muitos tipos de picos são observados no espectro de XPS, alguns são fundamentais para a técnica e são sempre observados, outros são dependentes da natureza física e química da amostra. O instrumento também pode influenciar no perfil dos picos. A seqüência abaixo mostra os prováveis aspectos dos espectros que podem ser encontrados:

i) *Picos foto-eletrônicos*. Os picos foto-eletrônicos mais intensos são relativamente simétricos. Os picos foto-eletrônicos de metais puros podem contudo, exibir considerável assimetria devido ao acoplamento com elétrons condutores.

ii) *Picos Auger* - Estes são grupos de picos em modelos complexos. Existem quatro séries principais de picos Auger observáveis em XPS. A saber KLL, LMM, MNN e NOO, identificados pelas vacâncias iniciais e finais da transição Auger.

iii) *Raios-X satélite* - A emissão de espectro da fonte não monocromática usada para irradiação exibe não apenas características de Raios-X mas também menor componente de Raios-X a fóton de energia superiores. Para cada pico foto-eletrônico que resulta da rotina usada de Raios-X de Mg e Al K α , há uma família de picos menores localizados em energias inferiores com as características de intensidade e espaçamento das linhas de Raios-X do material, conforme mostra a Tabela 3.3:

TABELA 3.3 - ENERGIA E INTENSIDADES DOS RAIOS-X SATÉLITES

	$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4	α_5	α_6	β
Mg – deslocamento (eV)	0	8,4	10,1	17,6	20,6	48,7
Altura relativa	100	8,0	4,1	0,6	0,5	0,5
Al – deslocamento (eV)	0	9,8	11,8	20,1	23,4	69,7
Altura relativa	100	6,4	3,2	0,4	0,3	0,6

b) Identificação dos Picos

Em geral a interpretação dos espectros de XPS começa pelas linhas que sempre estão presentes (especialmente as do C e O), depois identifica-se os

picos mais importantes. Os equipamentos mais modernos possuem dispositivos que permitem a identificação dos picos através de programas próprios.

c) Análise Quantitativa

Para muitas análises por XPS é importante determinar a concentração relativa de vários constituintes. Alguns métodos têm sido desenvolvidos para quantificar as medidas de XPS, utilizando a área sob o pico e o valor do fator de sensibilidade. O método que utiliza o fator de sensibilidade da área do pico é o mais exato e será discutido abaixo.

Para uma amostra que é homogênea o número de foto-elétrons por segundo em um pico específico do espectro é dado por:

$$I = n f \sigma \theta y \lambda A T \quad (3.26)$$

onde n é o número de átomos do elemento por cm^3 da amostra, f é o fluxo de Raios-X em fótons/ cm^2s , σ é a seção fotoelétrica para o orbital atômico em cm^2 , θ é um fator angular, y é a eficiência do processo fotoelétrico para formação dos foto-elétrons, λ é o caminho livre médio dos elétrons na amostra, A é a área da amostra da qual os foto-elétrons são detectados, T é a eficiência de detecção para os elétrons emitidos pela amostra. Da equação 3.26:

$$n = \frac{I}{f \sigma \theta y \lambda A T} \quad (3.27)$$

O denominador na equação 3.26 pode ser definido como o fator de sensibilidade atômica, S . Se for considerado um pico forte de cada elemento:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 / S_1}{I_2 / S_2} \quad (3.28)$$

Esta expressão pode ser usada para todas amostras homogêneas se a razão S_1/S_2 for independente para todos os materiais. Certamente σ e λ variam de acordo com o material, mas a razão das duas quantidades σ_1/σ_2 e λ_1/λ_2 permanece aproximadamente constante. Assim, para muitos espectrômetros é possível obter um valor fixo para S para todos os elementos.

Uma expressão geral para a determinação da fração atômica para amostra com muitos constituintes, C_x , pode ser escrita como uma extensão da equação 3.28:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x / S_x}{\sum I_i S_i} \quad (3.29)$$

Um exemplo de aplicação da equação 3.29 na análise de uma amostra de politetrafluoretileno é mostrado na Figura 3.23.

O uso do fator de sensibilidade atômico do modo descrito levará a resultados semi-quantitativos (entre 10-20%), exceto nas situações seguintes:

- i) A técnica não pode ser aplicada rigorosamente para amostras heterogêneas. Pode ser útil com amostras heterogêneas na medida do número relativo de átomos detectados, mas deve ficar claro que o caráter microscópico do sistema heterogêneo influencia o resultado quantitativo. Além disso, uma excessiva camada de contaminação tem efeito de diminuir a intensidade do pico de alta energia mais que do pico de baixa energia.
- ii) Metais de transição, especialmente os da primeira série, têm larga variação e baixos valores de y , enquanto y para os outros elementos tem valor por volta de 0,8 eV. Assim, os valores de S determinados em um estado químico para um metal de transição podem não ser válidos para outros estados químicos.
- iii) Quando ocorre interferência de picos às vezes podem ser usados picos alternativos. A razão dos spin duplos (exceto $4p$) são mais precisamente uniformes, e o sinal fraco pode ser substituído.

- iv) Ocasionalmente, nos Raios-X satélite, o pico foto-eletrônico intenso interfere nas medidas de componentes com sinal menor. Então, pode ser usada uma aproximação matemática para subtrair os Raios-X satélites antes da medida.

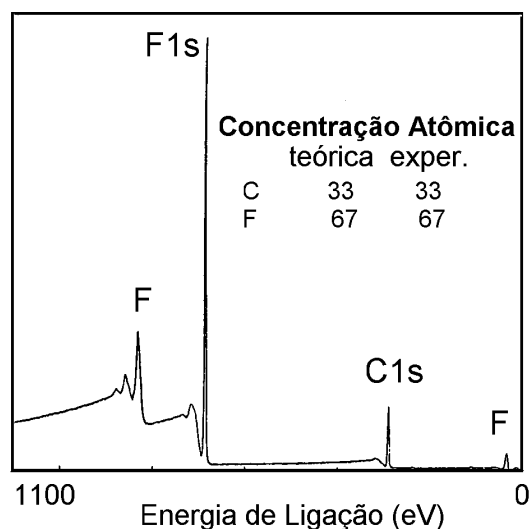


FIGURA 3.23 - Análise quantitativa de politetrafluoretileno

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura [165-168]

A Técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) permite trabalhar com aumentos de até 300.000x, pois utiliza elétrons que têm comportamento dual onda/partícula. O comprimento de onda associado ao movimento de um elétron pode ser controlado, e fica no intervalo de 10^{-9} - 10^{-10} m, aproximadamente. Além do acréscimo na resolução, a utilização da microscopia eletrônica de varredura traz ainda algumas vantagens. As imagens obtidas são similares às que poderiam ser vistas pelo olho humano se ele fosse capaz de ver com grandes ampliações. Esse aspecto ajuda a simplificar a interpretação das imagens. Além disso, a técnica ainda fornece imagens topográficas com profundidades de foco até 300x superior ao da microscopia ótica, além de imagens por contraste de massa atômica e imagens de Raios-X, que indicam a localização de cada elemento na superfície.

3.2.2.1 Princípios de Operação

Os elétrons utilizados pela técnica são gerados convencionalmente por um filamento de tungstênio, sob um potencial típico de 10-30 kV. Tais elétrons, forçados a passar por uma coluna (Figura 3.24), são colimados por lentes eletromagnéticas em um feixe com diâmetro final de aproximadamente 2 nm. O feixe eletrônico ao atingir um ponto na superfície também interage com os átomos da amostra, o que resulta na emissão de elétrons e/ou de fótons. Parte dos elétrons emitidos é coletada por detectores, cujos impulsos, com maior ou menor intensidade, são visualizados com maior ou menor brilho em um tubo de Raios catódicos (tela de visualização da imagem). Os impulsos de entrada no tubo estão sincronizados com o sinal emitido, de modo que cada ponto que o feixe atinge na superfície tem o seu correspondente na tela, produzindo uma imagem da superfície da amostra. Como o feixe incidente modula em x e em y , de modo a cobrir uma área retangular, o aumento que o aparelho atribui à imagem é simplesmente a relação entre a área do monitor e essa área varrida na superfície da amostra, assim, quanto menor a área varrida maior o aumento.

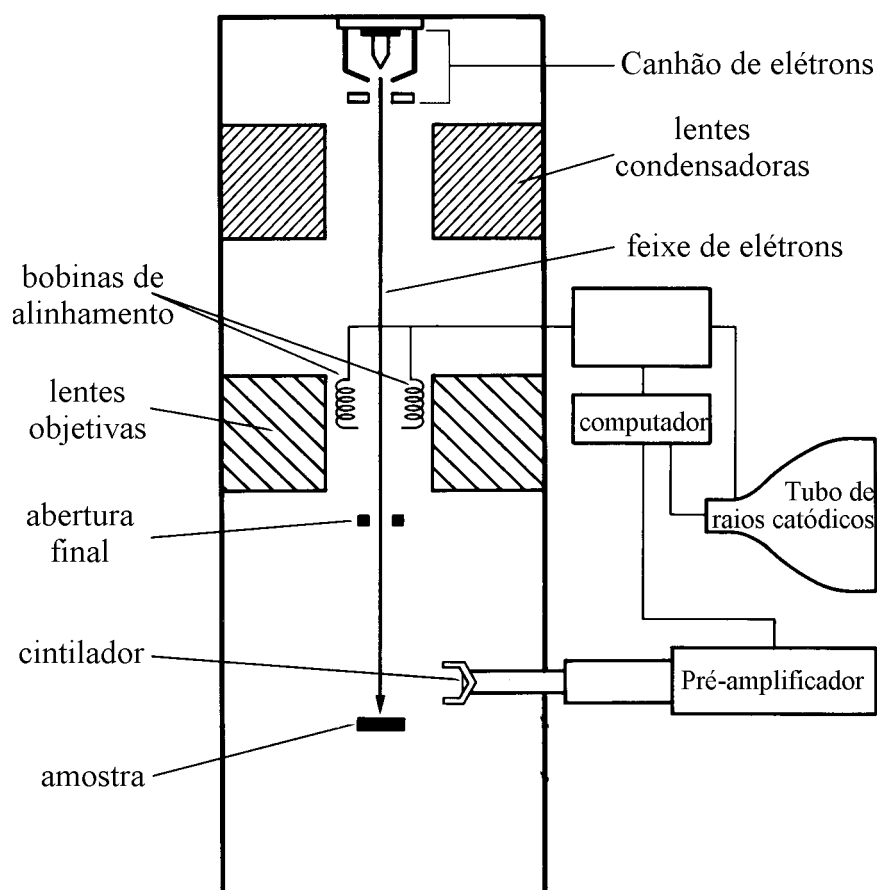


FIGURA 3.24 – Corte esquemático da coluna e da câmara de amostras de um Microscópio Eletrônico de Varredura. Extraído e adaptado de Flegler, S. L.; Heckman Jr., J. W. and Klomparens, K. – *Scanning and Transmission Electron Microscopy an Introduction*, W.H. Freeman and Company, NY, 1993.

3.2.2.2 Detetor de elétrons retro-espalhados

As imagens mais conhecidas obtidas em SEM são as imagens “topográficas”. Tais imagens são obtidas a partir de elétrons secundários (SE), que colidem com a superfície da amostra e por choques inelásticos são “refletidos”. No entanto, existem aquelas imagens geradas a partir de elétrons denominados retro-espalhados (BSE). Esse tipo de imagem traz consigo informações da própria composição química superficial, que quando captadas e interpretadas pelo sistema, fornecem imagens não mais por contraste topográfico mas sim por contraste de massa atômica. A imagem por BSE é formada por elétrons que emergem da superfície após consecutivos espalhamentos elásticos essencialmente com o núcleo atômico. Nesse processo o elétron se desvia de sua

trajetória inicial de 2 a 5° por choque, mas sem alterar significativamente a sua velocidade e consequentemente sua energia cinética. Como resultado final desse espalhamento cerca de 30% dos elétrons incidentes emergem na superfície, como pode ser observado na Figura 3.25.

Uma informação bastante importante e que nem sempre é evidenciada através de imagens topográficas, é o posicionamento e a distribuição de elementos minerais adicionados em determinados polímeros como carga, ou fases em mineral ou liga metálica. Como a carga mineral tem massa atômica média superior ao da matéria polimérica, a imagem obtida por BSE, revela pontos claros em uma matriz escura, evidenciando a presença de aglomerados com dimensões indesejadas ou distribuições heterogêneas, ou simplesmente confirmando a boa qualidade do material analisado

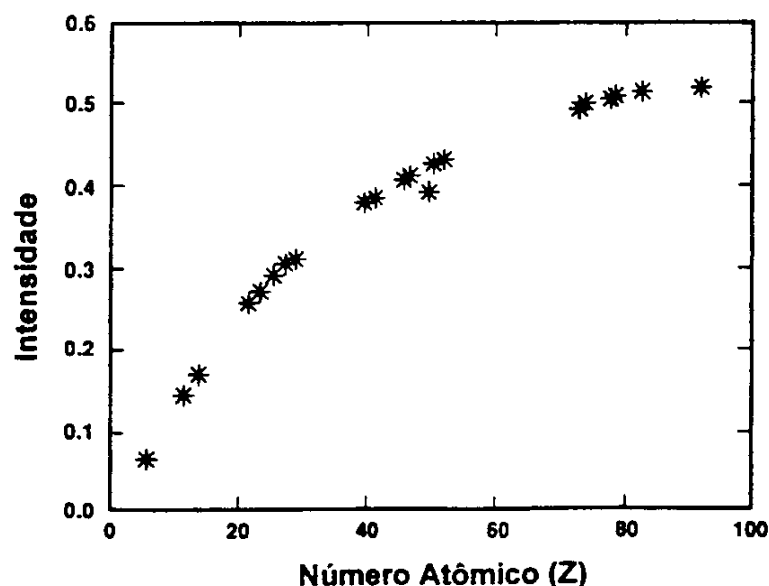


Figura 3.25 – Intensidade de elétrons retro-espalhados como função do número atômico a uma tensão de 20 kV.

3.2.2.3 Microanálise em SEM

O termo Microanálise origina-se da capacidade de realização de análises químicas elementares em volumes muito pequenos, da ordem de um micrometro cúbico. As duas principais técnicas utilizadas para microanálises são a Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) e a Espectrometria por Dispersão de Comprimento de Onda de Raios-X (WDX). A diferença básica entre as duas técnicas está nos detetores utilizados para a medida de intensidade de Raios-X. Nos EDX os detetores são materiais semicondutores e possuem programas de computadores matematicamente bastante sofisticados para processamento dos sinais de intensidade de Raios-X. Mesmo que tal sistema produza análises bastante rápidas ele não possui a mesma resolução e precisão do WDX. O EDX pode, muitas vezes, ser utilizado para análises iniciais seguido posteriormente por medidas no WDX para uma maior precisão da análise.

3.2.3. Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) (165-166)

Os sinais utilizados na análise química por EDX são gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia (20 kV ou mais tensão e correntes da ordem de nA) com os elementos da superfície da amostra. A forma de saída dos sinais pode ser tanto um gráfico de picos de intensidade como um mapa da distribuição de cada elemento na superfície da amostra ou “*dot mapping*”. A medida dos fótons de Raios-X gerados envolve a sua conversão em cargas discretas em um detetor específico. Como a geração dos fótons está sujeita a flutuações estatísticas o valor medido será sempre uma média. Uma medida dessa distribuição é dada pelo valor da “largura à meia altura (LMA) do pico de um determinado elemento, em unidades de energia. Para o sistema de EDX esse valor é da ordem de 2,5 % da energia de intensidade máxima de pico. Para o manganês, por exemplo, cuja intensidade máxima de pico ocorre em 5890 eV, a LMA fica ao redor de 147 eV. Em muitas situações, essa característica do sistema pode causar problemas de interferência de picos, ou seja, haverá a

interferência de um pico de energia E , com qualquer outro que esteja no intervalo de energia compreendida entre $E \pm LMA/2$.

A grande vantagem da técnica está no fato de que a análise é realizada a partir de um volume muito pequeno de material. Considerando-se a interação do feixe de elétrons com o material, como ilustra a Figura 3.15, Raios-X podem ser gerados a partir de volumes com dimensões lineares em torno de 1 μm . Isso implica que volumes menores que 10^{-12} cm^3 podem ser analisados. Assumindo-se que a densidade típica de um metal esteja entre 5-8 g/cm^3 , a composição de apenas $5-8 \times 10^{-12} \text{ g}$ de material pode ser determinada. A partir dessa pequena quantidade de massa de amostra, limitada pelo volume de interação do feixe de elétrons, a composição elementar pode ser determinada até limites da ordem de 0,01% (100 ppm), o que corresponde a um limite de detecção, em termos de massa, da ordem de 10^{-16} a 10^{-15} g . Para referência, um simples átomo de ferro pesa em torno de 10^{-22} g , de forma que o limite de detecção da técnica corresponde a apenas alguns milhões de átomos. No entanto, vale ressaltar que o valor estabelecido como limite de detecção tem sido alvo de controvérsias, uma vez que ele se baseia na interpretação de parâmetros estatísticos. Para elementos com número atômico $z > 10$ é fato que a menor quantidade possível de ser detectada está entre 10 e 100 ppm.

3.2.3.1 Limite de Detecção

Define-se como Limite de Detecção (LD) a menor fração de um determinado elemento que pode ser detectada considerando-se um determinado intervalo de confiança. O limite de detecção está intimamente relacionado à resolução espacial (volume a ser analisado), de modo que o aumento desse fator implica em uma redução no limite de detecção. Para resoluções espaciais mais elevadas o volume analisado é menor, e conseqüentemente a intensidade do sinal se reduz. Isso significa que o espectro adquirido conterá uma quantidade maior de ruído e os picos dos elementos em menores concentrações, já com tamanho reduzido, serão mais dificilmente detectados. Como exemplo, a Figura 3.26 mostra as dimensões dos volumes de análise para as técnicas de

microanálise em SEM, TEM e para Microscopia Eletrônica de Transmissão sob Varredura utilizando um canhão por emissão de campo (STEM-FEG).

Dessa forma pode-se definir o limite de detecção (LD) em termos da mínima fração de massa (em porcentagem em peso ou ppm) que pode ser medida no volume de análise. Esse limite mínimo pode ser relacionado com os parâmetros de microanálise:

$$LD \propto \frac{1}{\sqrt{p \frac{p}{B} n \tau}} \quad (3.31)$$

onde p é o número de contagens de Raios-X para o pico característico do elemento, p/B é a razão entre as contagens do pico e as do ruído de fundo, e τ é o tempo de análise para uma das n análises realizadas.

Para se reduzir LD , ou seja, aumentar a capacidade do sistema de microanálise em detectar elementos em pequenas concentrações, pode-se aumentar p através do aumento da corrente do feixe de elétrons. Pode-se também aumentar a relação p/B utilizando valores mais elevados de tensão. Também é recomendado a utilização de um equipamento estável e com vácuo relativamente limpo para eliminar ou reduzir a deterioração e contaminação da amostra. O controle do tempo e do número de análises varia muito de amostra para amostra e também da concentração do elemento considerado. Concentrações muito pequenas podem requerer um tempo grande de análise.

Essa capacidade de detecção considerada até o momento sugere que tais técnicas de quantificação de elementos sejam técnicas de análise de traços. Baseado em observações práticas para a técnica de microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de Raios-X (EDX) adota-se os seguintes limites:

Elementos majoritários: > 10% em peso;

Elementos minoritários: 1-10% em peso;

Traço: < 1% em peso

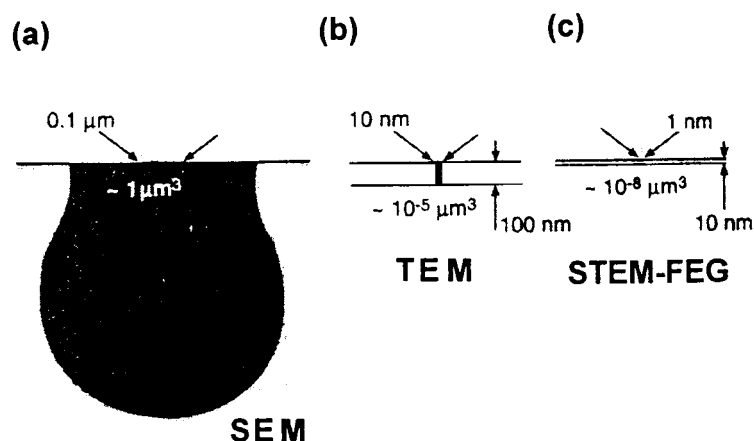


Figura 3.26 – Comparação entre as dimensões relativas do volume de interação feixe-amostra para a) SEM, b) TEM e c) STEM-FEG.

3.2.4 Espectroeletroquímica e Espectrometria UV-vis [169-177]

3.2.4.1 Introdução

Hoje é consenso que apenas medidas eletroquímicas tradicionais de corrente, potencial, carga ou capacitância muitas vezes não são suficientes para se estudar interfaces eletroquímicas. Para dar consistência e precisão a esse tipo de estudo, geralmente também utiliza-se técnicas que fornecem informações sobre as características das substâncias em nível molecular. Assim, as propriedades moleculares como por exemplo absortividade molar, frequência vibracional de absorção e ressonância magnética ou eletrônica, quando combinadas com parâmetros elétricos, podem ser de grande valia para um melhor entendimento das interfaces eletroquímicas.

Já na década de trinta pesquisadores europeus usavam reflexão da luz para observar mudanças na polarização de eletrodos metálicos. Porém foi na década de sessenta, com o desenvolvimento de eletrodos opticamente transparentes que outras técnicas de caracterização, como as espectroscópicas passaram a ser usadas com mais frequência.

Essas inúmeras técnicas disponíveis, em princípio podem ser utilizadas em conjunto com as técnicas eletroquímicas convencionais para serem empregadas, por exemplo, na caracterização da superfície de eletrodos e/ou nos estudos de espécies adsorvidas na interface eletrodo/solução.

O termo espectroeletroquímica, portanto, refere-se a qualquer técnica que combine técnicas espectroscópicas e técnicas eletroquímicas. A Figura 3.27 mostra como algumas dessas técnicas podem ser empregadas.

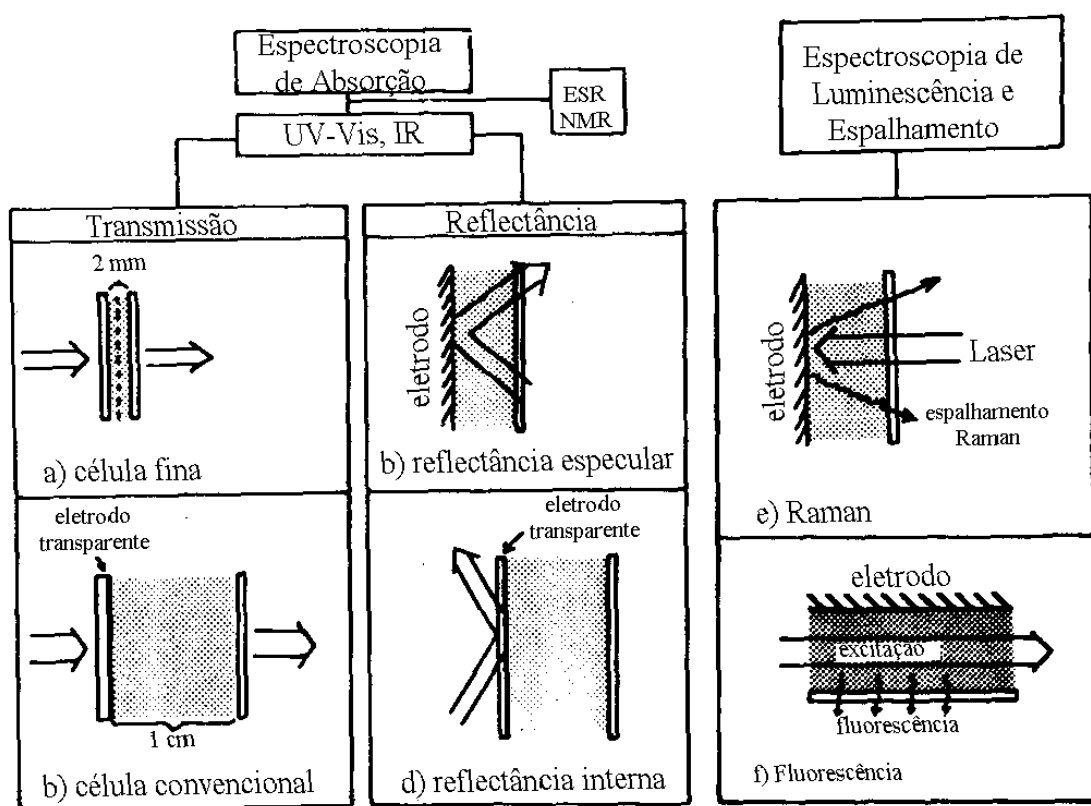


Figura 3.27 – Esquema de algumas técnicas utilizadas em espectroeletroquímica. Extraído e adaptado de W. R. Heineman – *Spectroelectrochemistry the combination of optical and electrochemical techniques* J. Chem. Education, **60**, 305-308, 1983.

Em função da grande quantidade de técnicas disponíveis, antes de se optar por uma ou outra, deve-se fazer uma análise detalhada, para depois escolher a mais adequada a ser empregada num determinado sistema eletroquímico.

3.2.4.1 Espectrometria UV-vis

O princípio do método baseia-se no fato que um feixe de luz ao passar através de uma cubeta de vidro com solução, terá a radiação emergente menos intensa que a incidente. A diminuição da intensidade pode ser aproximadamente igual em todo o intervalo de comprimento de onda ou pode apresentar diferente amplitude para diferentes cores. Essa perda é devida em parte a reflexões nas superfícies e em parte à dispersão por qualquer partícula em suspensão, mas principalmente, é devida à absorção da energia radiante pela solução.

A cor aparente da solução é sempre o complemento da cor absorvida, assim uma solução contendo, por exemplo, íon cúprico hidratado que é azul, absorveu luz amarela e é transparente a outras cores. Então as soluções podem ser analisadas medindo-se o grau de absorção da luz. Muitas soluções que são incolores ou fracamente coloridas podem ser analisadas por adição de uma substância (cromóforos) que reaja com a mesma formando um composto intensamente colorido.

Esses princípios podem ser aplicados em ensaios eletroquímicos mesmo quando não se trabalha com eletrodos transparentes. A Figura 3.28 mostra uma montagem bastante interessante, que permite análise *in-situ* da solução, neste caso a luz Uv-vis é conduzida por cabos de fibra óptica.

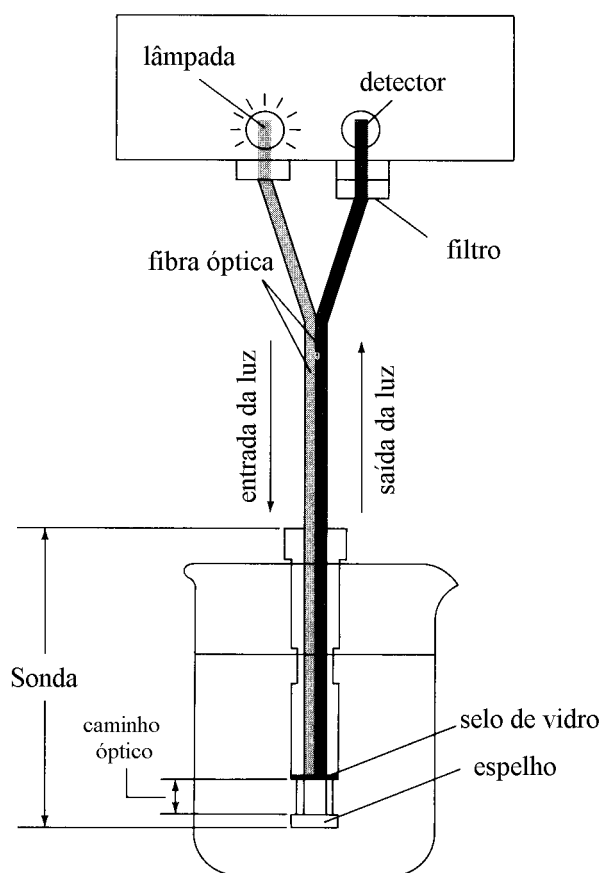


Figura 3.28 – Esquema de um espectrofotômetro de fibra óptica. Extraído e adaptado de D. A. Skoog and J. J. Leary – *Principles of Instrumental Analysis, Fourth Ed.*, Saunders College Publishing, Orlando, 1992.

Soluções de compostos de cromo têm sido usadas como padrão e particularmente a de dicromato de potássio em solução ácida quando se trabalha na região de 200-400 nm. Esta solução possui excelente absorvidade molar com máximos em 256 e 351 nm.

Conforme foi visto na introdução e revisão bibliográfica o cromo forma espécies solúveis ou que passavam sua superfície. A maioria dos estudos a respeito desse comportamento foram realizada em meio de ácido sulfúrico.

O objetivo deste trabalho é aprofundar e expandir o conhecimento do comportamento eletroquímico do cromo em soluções contendo íons cloreto. Para alcançar este objetivo será estudado os processos da dissolução ativa, da formação e constituição de filmes na região passiva e do rompimento do filme na região de transpassivação do cromo metálico, em soluções contendo íons cloreto. Também será ser analisada a influência do pH nos processos supra citados, empregando-se soluções com diferentes valores de pH (0,3; 1, 2, 3, 4 e 5) e com força iônica constante ($I=0,5$)

Além da caracterização eletroquímica que será feita utilizando técnicas como medidas de potencial em circuito aberto em função do tempo, voltametria cíclica, curvas de polarização, cronoamperometria e espectroscopia de impedância, a superfície do eletrodo também será analisada utilizando-se medidas de espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

5.1 Reagentes e solventes

a) Cloreto de sódio. Cloreto de sódio (Merck, p.a.), foi utilizado como eletrólito de suporte.

b) Ácido clorídrico. Ácido clorídrico (Merck, p.a.), sem qualquer purificação prévia, foi utilizado para preparar as soluções eletrolíticas com diferentes valores de pH.

c) Água. As soluções foram preparadas com água de qualidade Milli-Q (18,2 MΩ) obtida num sistema Milli-Q plus da Millipore.

d) Argônio. O gás argônio (Liquid Air) grau p-44 (99,99%) foi utilizado para desoxigenar a solução eletrolítica.

e) Crômio. Crômio metálico (Alfa AESAR, 99,97%) foi usinado e utilizado para construir o eletrodo de trabalho.

5.2 Eletrodos

a) Eletrodo de trabalho.

O metal crômio do eletrodo de trabalho foi obtido a partir de cubos de crômio 99.97 % com 0,5 polegada de aresta comercializados pela Alfa AESAR. O cubo foi dividido em quatro partes e os prismas foram torneados de maneira a obter um tarugo cilíndrico de 4 mm de diâmetro e 8 mm de altura. Este tarugo foi embutido sob pressão, em um suporte de teflon[®] dotado de O-ring, com auxílio de um torno. O conjunto se acoplava através de um adaptador à haste modelo RDE0027 da EG&G Pinceton Applied Research. Na extremidade

inferior da haste uma mola de aço fazia o contato elétrico com o crômio, (Figura 5.1a)

b) Eletrodo de referência.

Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Ag/AgCl, KCl saturado (vide Figura 5.1b), colocado em um compartimento de vidro cuja extremidade inferior era fechada com uma ponta de platina de 0,5 mm de diâmetro. O surgimento de microtrincas na interface entre o vidro e a platina permitia o contato iônico entre as soluções. Este eletrodo foi colocado em um capilar de Luggin-Haber [178], a fim de minimizar a queda de potencial devida à resistência não compensada da solução entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar. Durante os experimentos procurou-se deixar a ponta do capilar a uma distância bem próxima do eletrodo de trabalho, visto que a literatura [178-179] recomenda que essa distância seja $2d$, sendo d = diâmetro externo da ponta do capilar.

Todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl (sat.) e a temperatura durante os ensaios foi mantida em 25 °C (temperatura do ar no interior do laboratório).

c) Eletrodo auxiliar.

Para confeccionar o eletrodo auxiliar, Figura 5.1c, utilizou-se um fio de platina em forma de espiral de aproximadamente 0,35 mm de diâmetro, soldado à ponto em fio de níquel-crômio e daí em vidro-chumbo (baixo ponto de fusão). Em seguida o fio de platina foi platinizado conforme descrito na literatura [180]. Este eletrodo era mantido em um compartimento de vidro, cuja extremidade inferior era fechada por uma placa de vidro sinterizado de porosidade média (vazão $\sim 0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$).

c) Quarto eletrodo

O eletrodo de referência foi conectado a um fio de platina imerso na solução, por meio de um capacitor não eletrolítico de 10 μ F. Esse duplo eletrodo de referência [182], (Figura 5.2) permite combinar um eletrodo de baixa impedância (fio de platina), capaz de responder a rápidas variações de potencial, com um eletrodo de referência convencional de alta impedância (Ag/AgCl), cujo potencial é estável com o tempo. Nas perturbações cujo período é relativamente curto, o potenciostato responde ao potencial do fio, enquanto em tempos longos funciona apenas o eletrodo de referência convencional.

O duplo eletrodo também minimiza o deslocamento de fase introduzido pelo potenciostato e o eletrodo de referência nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em altas frequências. É importante evitar esse deslocamento de fase porque além de distorcer o espectro de impedância, tornando difícil a análise quantitativa, pode também mascarar os fenômenos que ocorrem em alta frequência [183]. Nesse caso, um fio de platina conectado por um capacitor ao referêcia vai reduzir o deslocamento de fase. Além disso, o duplo eletrodo de referência também diminui a resistência não compensada do eletrólito entre o eletrodo de referência e o trabalho e atua como um filtro para o ruído de frequência da rede elétrica [183].

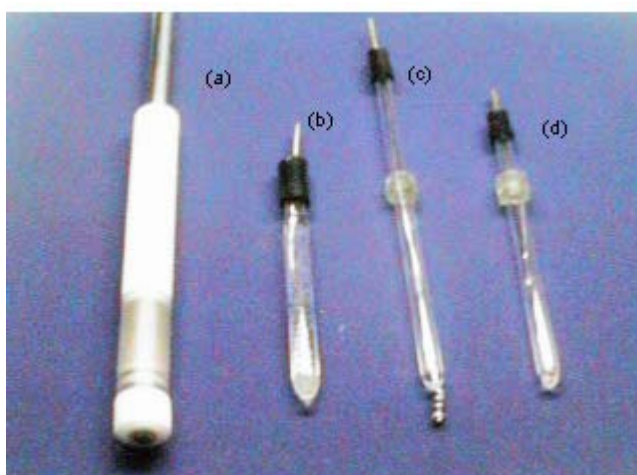


FIGURA 5.1 – Eletrodo de trabalho (a), de referência (b), auxiliar (c) e quarto eletrodo(d)

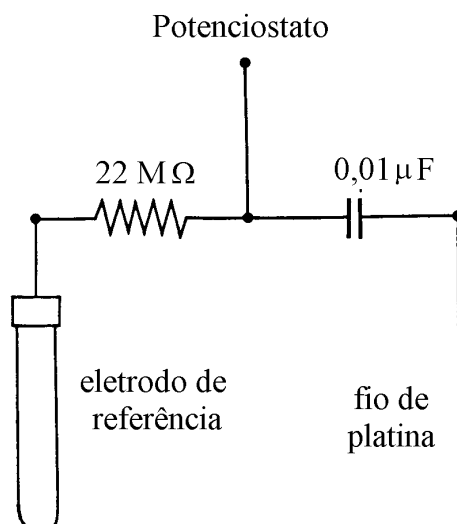


FIGURA 5.2 – Esquema de montagem do quarto eletrodo. Extraído e adaptado de C.C. Herrmann, G. G. Perault and A. Pilla - *Anal. Chem.*, **40**, 1173-1174, 1968.

5.3 Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de compartimento único (Figura 5.3), construída no Laboratório de Apoio Técnico do Instituto de Química - UNESP. A célula tinha capacidade para 100 cm³ de solução, sendo utilizados em cada experimento volumes de aproximadamente 50 cm³.



FIGURA 5.3 – Célula Eletroquímica

5.4 Equipamentos utilizados

As medidas eletroquímicas de potencial em circuito aberto em função do tempo, curvas de polarização de Tafel, cronoamperometria e voltametria cíclica foram realizadas usando-se um Potenciostato-Galvanostato Princeton Applied Research (PAR) modelo 273A da EG&G Instruments, interfaciados a um PC IBM. Na aquisição e tratamento dos dados foram utilizados os *Softwares* m352 e m270.

Para as medidas de voltametria cíclica a solução foi agitada utilizando um sistema rotativo da PINE munido de controlador de velocidade de rotação MSRX.

A técnica de EIS foi empregada utilizando-se um Potenciostato-Galvanostato da EG&G Princeton Applied Research modelo 273A em conjunto com um Analisador para Impedância também EG&G Princeton Applied Research modelo 1025 e um PC IBM equipado com um *Software* m398.

As medidas de XPS foram realizadas irradiando as amostras com raios-X monoenergéticos (Mg $K\alpha$ 1253,6 eV) utilizando o sistema Physical Electronics PHI 5500 dos Serviços Científicos e Técnicos da Universidade de Barcelona.

Para medidas de microscopia utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol JMS-T330A interfaciado a um sistema de EDX NORAN.

As medidas de absorbância foram realizadas utilizando-se um espectrofotometro Perkin Elmer UV/Vis modelo Lambda 14P.

5.5 Procedimento Experimental

a) preparação da superfície do eletrodo.

Antes de cada ensaio eletroquímico, o eletrodo de cromo era fixado em um porta-amostras e a superfície polida mecanicamente com lixas d'água Norton, de granulometria 600 e subsequentemente 1000, respectivamente, utilizando água corrente como agente lubrificante, trocador de calor e removedor de resíduos. A direção do polimento obedecia sempre um ângulo de 90° em relação ao polimento anterior. Após este procedimento o eletrodo era lavado com água de qualidade Milli-Q (18,2 MΩ) em banho de ultrassom por 3 minutos e posteriormente com o próprio eletrólito. Este procedimento visava eliminar a contaminação da superfície, principalmente por óxidos de silício provenientes da lixa.

b) preparação do eletrólito.

Os eletrólitos com força iônica constante, foram preparados com reagentes grau “p.a.” da Merck e água de qualidade Milli-Q. Antes de cada experimento o eletrólito era tratado borbulhando-se gás argônio de pureza > 99,99%, durante 1 hora para remoção do oxigênio dissolvido.

O gás argônio, previamente passava por um frasco lavador contendo o eletrólito para evitar concentração da solução da célula por arraste do solvente ou do seu vapor (quando borbulhado na superfície da solução). A temperatura ambiente do laboratório sempre foi mantida em 25 °C durante os ensaios.

Este método é simples e relativamente barato comparando-se com outros apresentados na literatura [184-185].

c) obtenção das curvas de potencial em circuito aberto em função do tempo nas soluções com diferentes valores de pH.

Após o procedimento descrito no item “a” o metal era imerso no eletrólito e rapidamente o sistema era acionado de modo a registrar desde um tempo muito curto as primeiras variações de potencial. Este registro continuava por 12 horas ininterruptas sendo que sempre era mantida uma corrente de gás argônio na superfície do eletrólito.

d) obtenção das curvas de polarização de Tafel nas soluções com diferentes valores de pH

A partir das curvas de polarização de Tafel pode-se obter o potencial de corrosão do metal e parâmetros acerca da cinética do processo eletroquímico.

Estas curvas de polarização foram obtidas com eletrodo estático e rotativo. Os ramos catódico e anódico foram obtidos juntamente.

e) obtenção das curvas de cronoamperometria nas soluções com diferentes valores de pH

Esta técnica consiste da aplicação de saltos simples de potencial a partir de um valor de potencial pré-estabelecido onde não ocorre processos faradáicos, para uma região de potenciais onde há oxidação ou redução de espécies sobre o eletrodo ou ainda do próprio eletrodo. Como resposta registra-se a corrente em função do tempo. A carga do sistema pode ser obtida através da integração dessa curva.

Os cronoamperogramas foram obtidos com o eletrodo estático, com saltos de potenciais na região de passivação do filme.

f) obtenção dos diagramas de impedância nas soluções com diferentes valores de pH

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica muito importante para estudar os processos eletroquímicos, porque é essencialmente uma técnica capaz de acessar os fenômenos de relaxação cujos tempos variam de várias ordens de grandeza. Na condição de estado estacionário é possível utilizar o método de amostragem do sinal em um único experimento para obter a precisão desejada em um amplo intervalo de frequência (10^6 a 10^{-4} Hz), disponível no analisador.

Experimentalmente obteve-se a condição de estado estacionário após observar que a corrente não variava significativamente em função do tempo. Então, aplicou-se no sistema esse potencial de estabilização durante 30 min e observou-se a evolução da corrente que permaneceu da ordem de nA. Só após esse procedimento varreu-se o intervalo de frequência entre 1mHz a 50 kHz.

g) obtenção dos espectros de XPS.

As amostras foram polarizadas em diferentes potenciais na região de dissolução ativa e na região de passivação do cromo. Em seguida as amostras foram lavadas com benzeno puro, secas com fluxo de argônio e acondicionadas em atmosfera de argônio.

Para se fazer a medida colocava-se a amostra na câmara do analisador sob atmosfera de argônio e era feito vácuo de 10^{-9} Torr. O espectro foi registrado com e sem bombardeio da superfície com íons Ar^+ (*sputter*). Neste estudo, os dois primeiros espectros foram registrados sem qualquer *sputter*, a partir do terceiro espectro todas as amostras analisadas eram submetidas a ciclos de decaagem por íons Ar^+ .

Todos os valores de energia dos espectros foram calibrados com o valor característico do carbono ($\text{C}(1s) = 284,8$ e V). Picos referentes a presença

de carbono são bastante comuns, devido à contaminação com compostos orgânicos e CO₂ [162-163].

h) obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura e obtenção dos espectros de EDX

Para a microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por separação energia de raios-X foi utilizado um microscópio JEOL SEM T330A acoplado a um sistema de microanálise NORAN.

i) espectrofotometria Uv-vis

Durante as eletrólises a potencial controlado na região de dissolução ativa e na região de transpassivação foram retiradas alíquotas de aproximadamente 3 mL, a cada 10 min durante 1 hora de experimento. Essas amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo de capacidade para 5 mL.

Nas medidas de absorbância a solução antes da eletrólise era usada como referência durante a obtenção dos espectros das soluções após a eletrólise.

6.1 Influência do pH da solução no potencial em circuito aberto

O primeiro experimento eletroquímico utilizado neste trabalho foi seguir o potencial em circuito aberto em função do tempo. Este experimento fornece informações gerais de uma interfase. Como mostra a Figura 6.1 algumas variáveis determinam as reações numa interfase eletroquímica. Na ausência de qualquer corrente ou potencial externo tem-se o potencial em circuito aberto, ou seja, se a corrente é zero não há corrente faradáica, então o potencial fornecido varia em função da concentração das espécies em solução e frequentemente em função das propriedades termodinâmicas do sistema. Portanto, o potencial resultante de um sistema (a temperatura e pressão constantes) em circuito aberto é determinado pelas variáveis transferência de massa, variáveis da solução e pelo tempo, desde que não haja influência das variáveis do eletrodo.

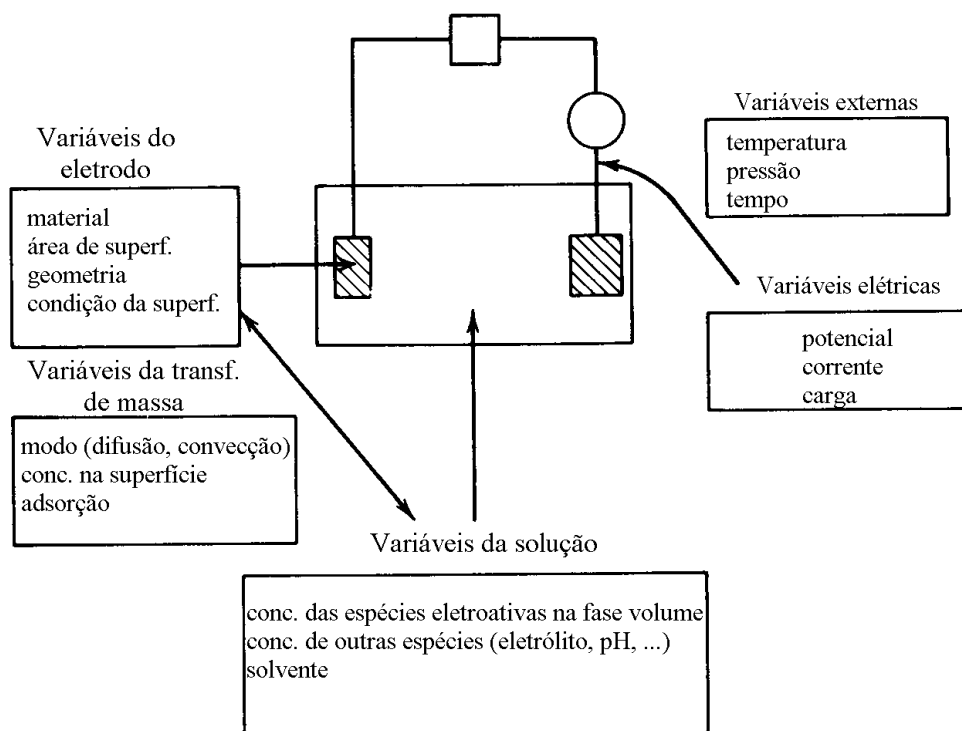


FIGURA 6.1 – Esquema das variáveis que determinam uma reação eletroquímica. Extraído e adaptado de A. J. Bard. and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, NY, 1980.

Durante 12 horas observou-se as variações na dupla camada elétrica, através da leitura do potencial da interfase crômio|solução. A Figura 6.2 mostra as curvas de variação deste potencial em soluções com diferentes valores de pH.

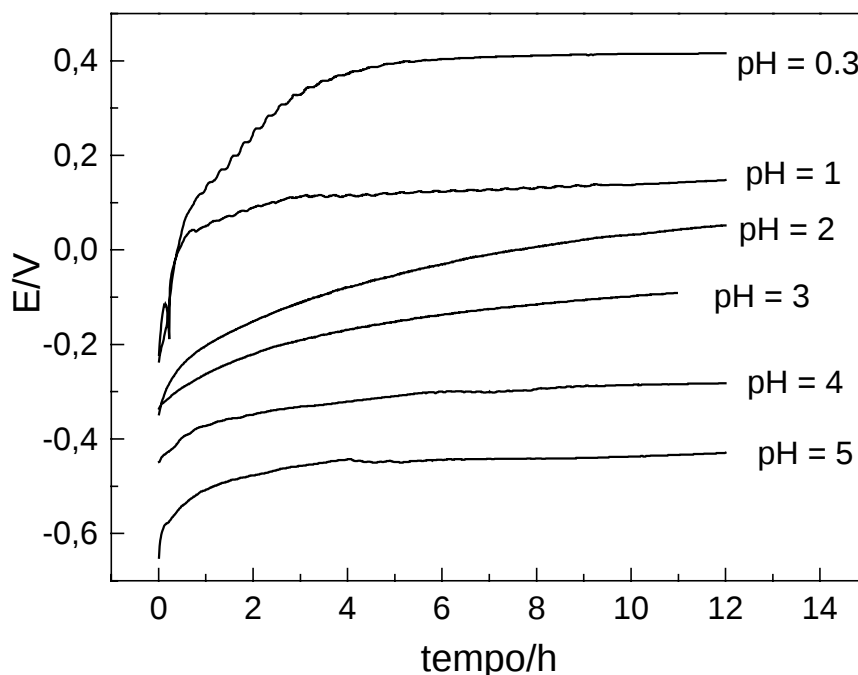


FIGURA 6.2 - Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo para o eletrodo de crômio em meio de NaCl + HCl, com diferentes valores de pH.

Pode-se observar que o potencial de imersão diminui com aumento do valor do pH da solução. Para todos os casos verifica-se que o potencial do eletrodo segue para valores mais positivos até praticamente atingir o estado estacionário ou potencial de corrosão. Além disso, observa-se que a variação de potencial ($E_{corr}-E_{im}$) é maior para soluções mais ácidas, indicando que nestas soluções o ataque ao metal para formar óxidos é mais pronunciado, certamente as camadas de óxidos ou hidróxidos nestas soluções possuem uma velocidade de formação mais lenta.

Em solução com pH=0,30 e pH=1,0 o potencial de imersão está em torno de -0,26 V. Em seguida há elevação do potencial com praticamente sua estabilização em 0,41 e 0,14 V, respectivamente.

As curvas em soluções com $\text{pH} > 1,0$ apresentam variação de potencial bem menor em relação as demais, com potencial de estado estacionário em 0,055 ($\text{pH}=2,0$), -0,092 ($\text{pH}=3,0$), -0,29 ($\text{pH}=4,0$) e -0,43 V ($\text{pH}=5,0$).

Ainda observando-se a Figura 6.2 nota-se que as curvas em soluções com $\text{pH}=0,30$ e $\text{pH}=1,0$, possuem duas inflexões, sugerindo a possibilidade de haver mecanismos e/ou reações diferentes, pois estas inflexões não foram observadas nas curvas em soluções com $\text{pH} > 1,0$.

Este comportamento pode ser explicado pela grande facilidade que o cromo tem em adsorver íons H^+ , assim quanto menor o pH da solução maior a quantidade de íons H^+ adsorvidos e consequentemente maior o potencial da interface $\text{Cr}|\text{solução}$.

Após o experimento que consistia em seguir o potencial em função do tempo analisou-se a superfície de algumas amostras, na tentativa de identificar possíveis elementos para melhor compreender as reações do sistema.

A Figura 6.3 mostra a microscopia da superfície do cromo e seu respectivo espectro de EDX, após ser submetida a 12 horas de imersão em solução com $\text{pH}=0,30$.

A microscopia eletrônica não mostra qualquer ataque a contornos de grão apesar da solução ter $\text{pH}=0,30$, apenas revela riscos provenientes do processo de polimento.

No espectro de EDX apareceu um pico característico de Ni, porém este pico foi atribuído a interferentes no porta amostra. Não se observa picos de cloreto, indicando que, provavelmente, não há formação de sais de cloreto na superfície.

A análise de uma região com uma mancha escura (com aumento de 700 vezes), Figura 6.4, também foi obtido os mesmos elementos, além do elemento silício. A presença de silício pode ser atribuída ao tratamento da superfície através do polimento.

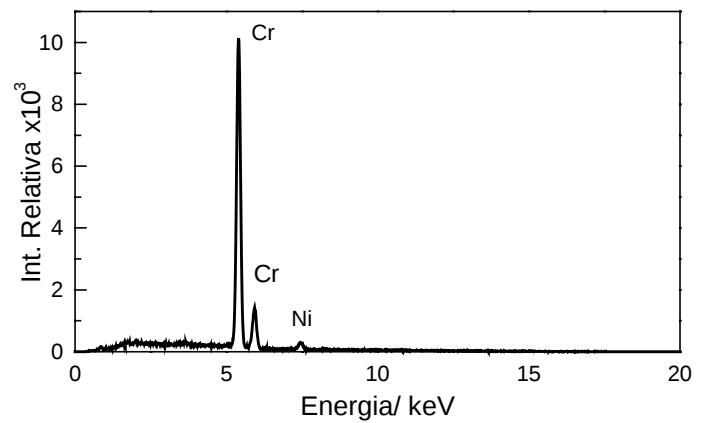
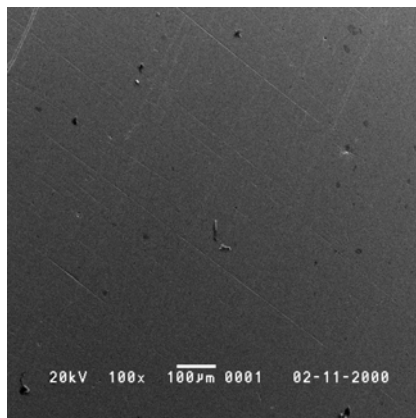


FIGURA 6.3 – Micrografia da superfície do cromo após 12 h em solução com pH 0,3; aumento de 100x.

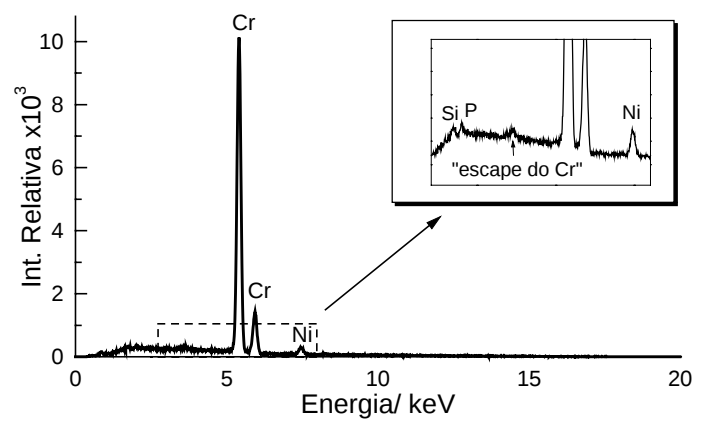
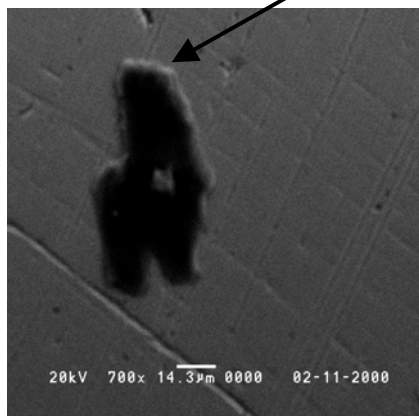


FIGURA 6.4 – Micrografia da superfície do cromo após 12 h em solução com pH 0,3; aumento de 700x, sobre uma mancha escura.

A Figura 6.5 mostra a micrografia com aumento de 1000x da superfície do cromo após 12 h de imersão em solução com pH=0,3. Com este aumento é possível perceber detalhes dos riscos e uma região diferente da maior parte da superfície. No entanto, o espectro de EDX não mostrou a presença de elemento cloro ou elemento oxigênio, sendo indicativo apenas de um ataque localizado nesta região com alguns pites. Por isso, decidiu-se não fazer a mesma análise nas demais amostras.

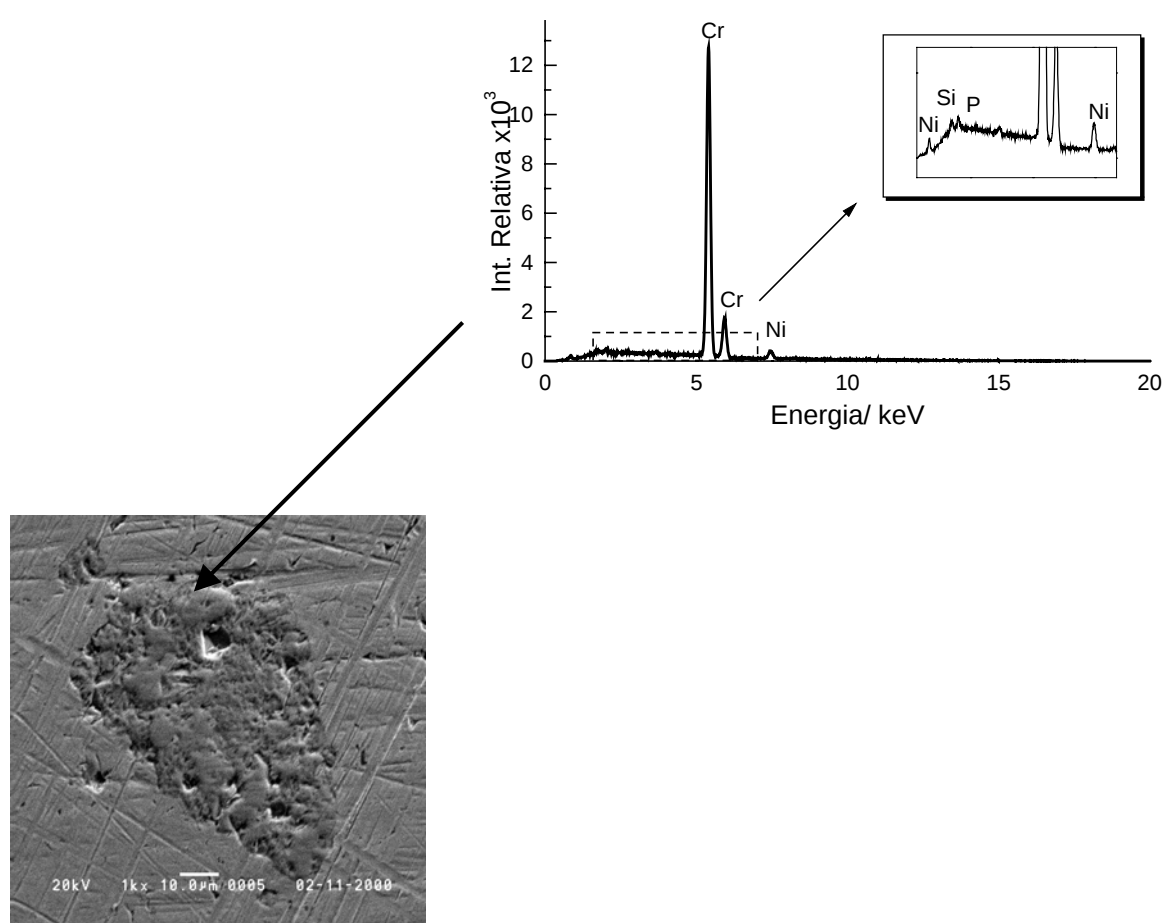


FIGURA 6.5 – Micrografia da superfície do cromo após 12 h em solução com pH=0,30; aumento de 1000x.

6.2 Dependência do potencial de estabilização com pH

Para continuar explicando o comportamento observado experimentalmente, além da sugestão anterior que relacionava os potenciais de estabilização com a adsorção de íons H^+ , também pode-se considerar a oxidação do metal com formação e crescimento de óxido na superfície.

Durante a formação de óxidos na superfície a tendência é que os potenciais mudem para valores mais positivos. Outro aspecto interessante é a natureza das espécies que se formam, a qual é função do pH.

A dependência do potencial de estabilização⁴ (E_{ocp}) com o pH é mostrado na Figura 6.6. Verifica-se um comportamento linear, com um coeficiente angular de $0,166 \text{ VpH}^{-1}$.

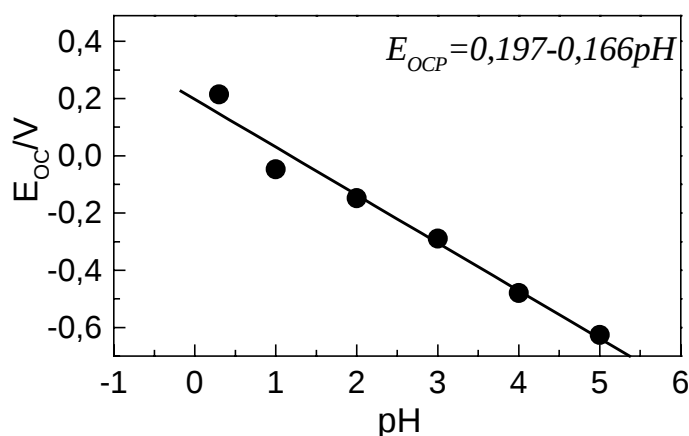


FIGURA 6.6 - Potencial de estabilização do cromo metálico em função do pH.

⁴ Valores convertidos para o eletrodo padrão de hidrogênio.

Retomando o diagrama de Pourbaix[55], Figura 6.7 abaixo, pode-se destacar algumas equações termodinamicamente possíveis, para o equilíbrio entre o cromo metálico e alguns de seus óxidos, ou entre os óxidos de cromo:

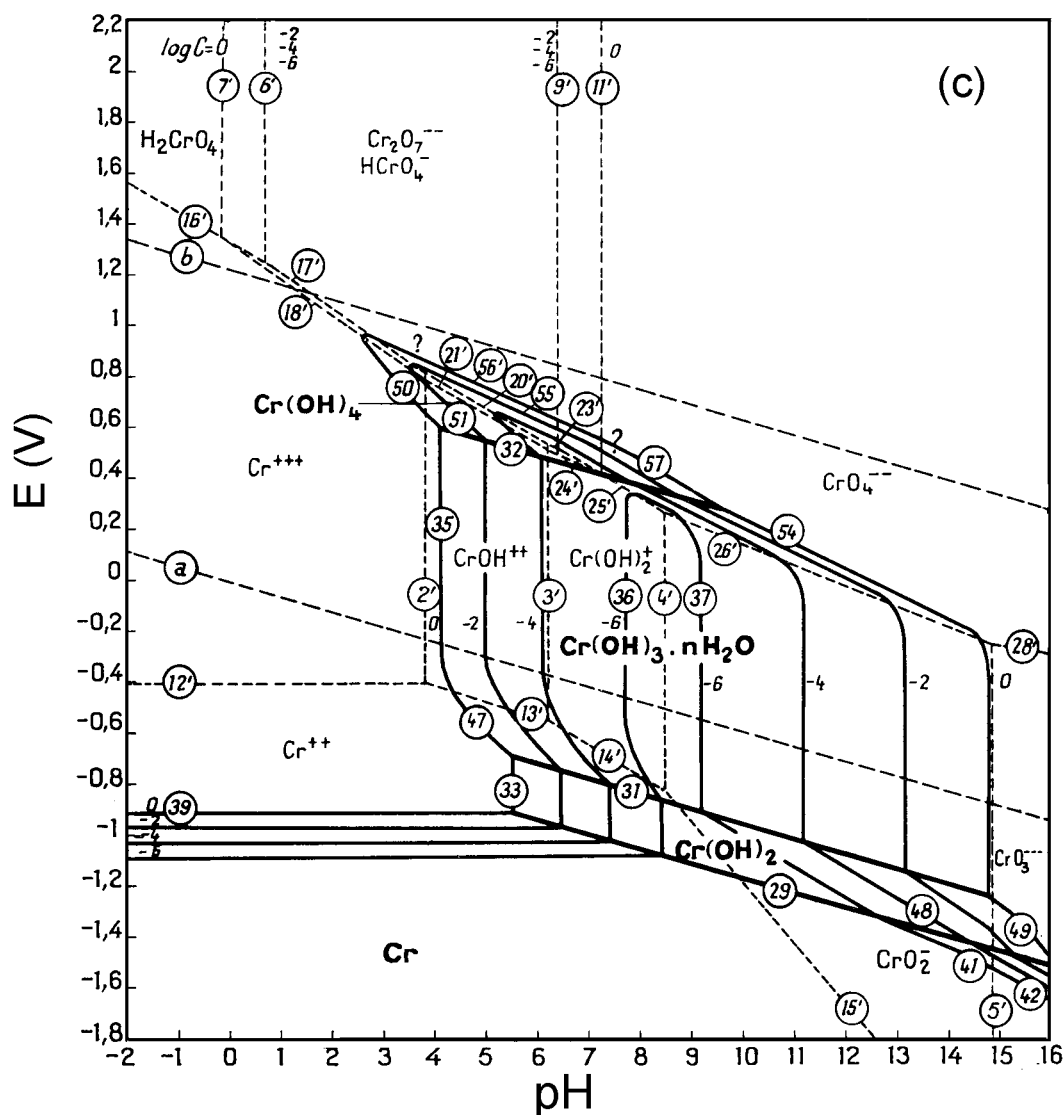
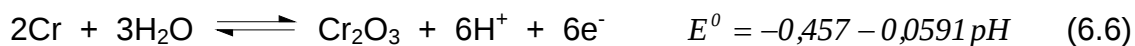
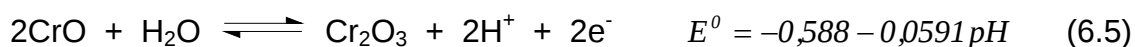


FIGURA 6.7 – Diagrama de Pourbaix do cromo mostrando as espécies de cromo em função do pH e potencial ($T=25^{\circ}\text{C}$). (Extraído de: Pourbaix, M. - Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Assoc. of Corrosion Engineers, Houston, USA, 1974).





No intervalo de pH estudado o cromo dissolve-se como Cr^{2+} , porém se oxida rapidamente para Cr^{3+} , por exemplo na presença de pequena quantidade de oxigênio dissolvido na solução. Portanto espera-se que haja formação de substâncias com Cr^{3+} .

Pode-se observar que de fato a maior parte dos potenciais de estabilização (depois de convertidos) estão compreendidos na faixa abaixo da linha de decomposição da água e acima da linha de equilíbrio $\text{Cr}|\text{Cr}^{2+}$.

Para efeito de comparação também fez-se o mesmo ensaio de seguir o potencial em função do tempo, porém em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . A Figura 6.8 mostra as curvas do potencial em circuito aberto para o cromo em solução de HCl 0,5 mol L^{-1} e em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .

Observa-se que após 12 h de imersão o potencial do cromo em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} ainda não se estabilizou, ao passo que em solução de HCl 0,5 mol L^{-1} o potencial já está estabilizado. Isto mostra que as reações na interfase $\text{Cr}|\text{H}_2\text{SO}_4$ 1,0 mol L^{-1} são mais lentas. Além disso também observa-se que a tendência é que o potencial de estabilização em ácido sulfúrico seja menor do que em ácido clorídrico

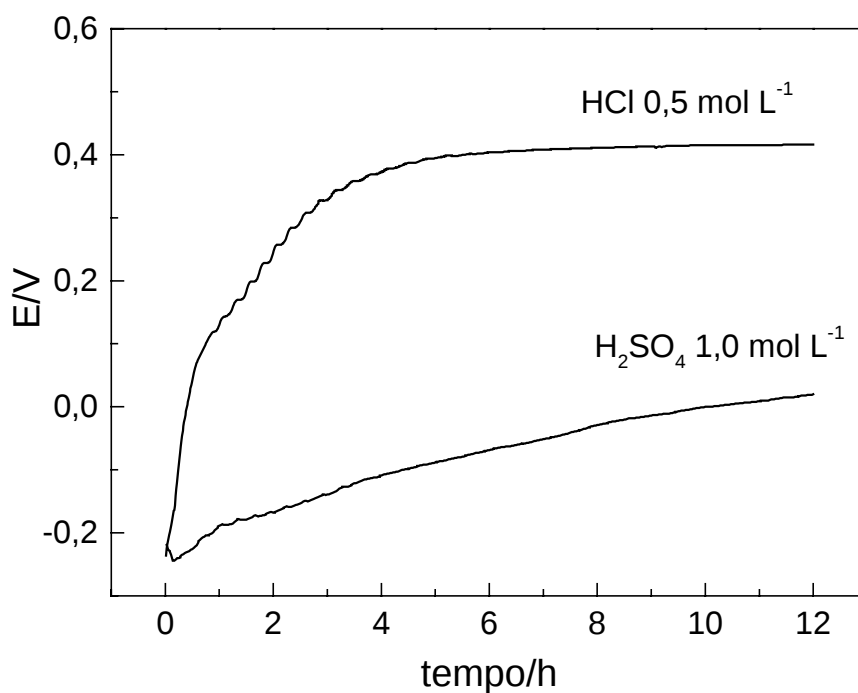


FIGURA 6.8 – Curvas de potencial em circuito aberto em função do tempo para o eletrodo do cromo em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Neste experimento também tentou-se identificar possíveis elementos na superfície do eletrodo. A Figura 6.9 mostra a micrografia da superfície da amostra de cromo após 12 de imersão em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ e o respectivo espectro de EDX.

Os resultados da Figura 6.9 mostram que neste caso não houve a detecção de elemento enxofre ou oxigênio pela técnica de EDX.

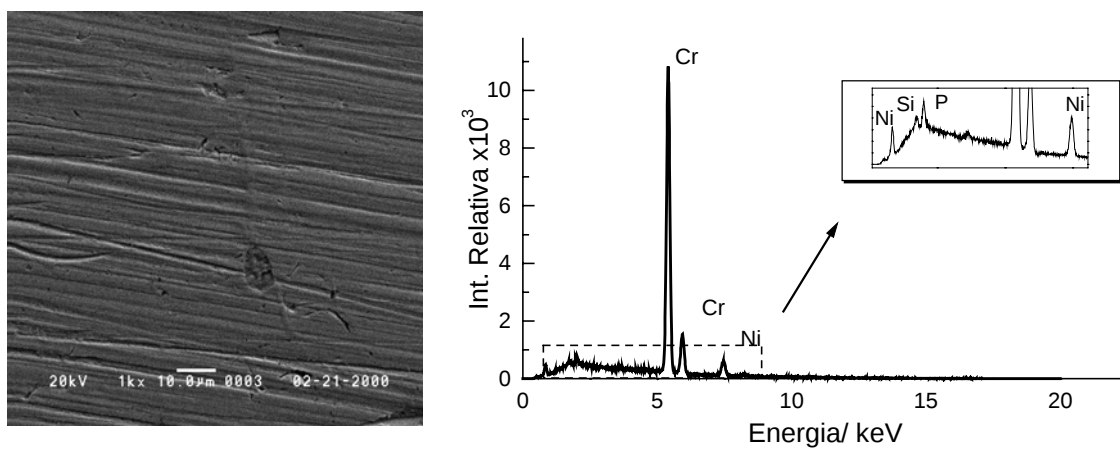


FIGURA 6.9 – Micrografia da superfície do cromo após 12 h em solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ Mol L}^{-1}$ com aumento de 1000x.

6.3 Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a técnica de medida do potencial em circuito aberto em função do tempo é bastante útil para acompanhar a evolução da interface eletrodo|solução de um sistema até que a mesma alcance o estado estacionário e para determinar o potencial de corrosão.

O potencial de estabilização do crômio é bastante dependente do pH da solução, diminuindo com o aumento do pH, com um valor de

$$\frac{dE}{dpH} = -0,166VpH^{-1}.$$

As reações que ocorrem na interface crômio|solução em circuito aberto são relativamente complexas, de modo que é difícil identificá-las utilizando apenas esta técnica.

7.1 Estudo através das curvas de polarização

Após ser feito o tratamento da superfície, como descrito no item 5.5 do Capítulo 5, obteve-se as curvas de polarização. Na Figura 7.1 mostram-se curvas de polarização do cromo em solução de HCl com pH=0,3 e 4 obtidas à velocidade de 1 mV s^{-1} . Nestas curvas pode-se identificar três regiões distintas: a) dissolução, b) passivação e c) transpassivação, embora esta curva em solução com pH=0,3 apresente ruídos de corrente em valores de potenciais próximos do E_{corr} . Neste Capítulo serão analisados os resultados obtidos na região compreendida entre o ramo catódico e o começo do ramo anódico.

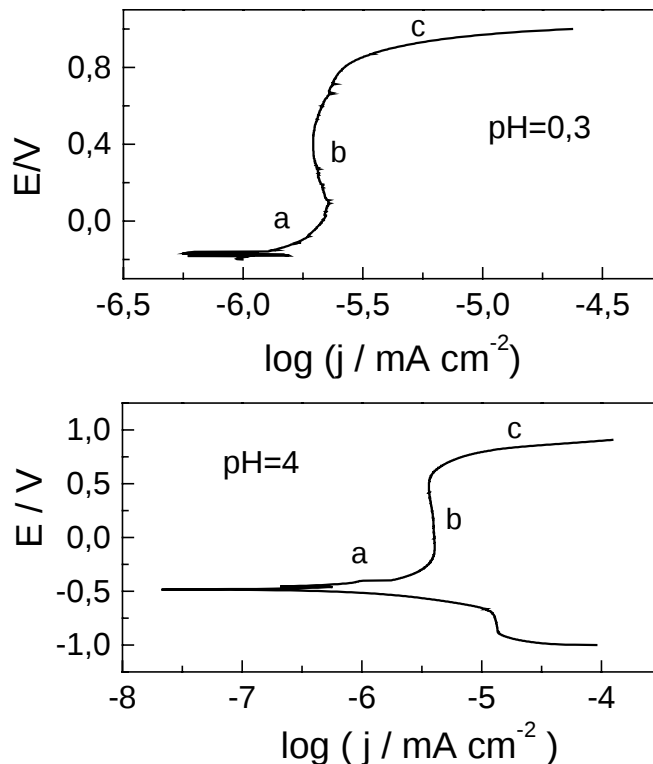


FIGURA 7.1 – Curva de polarização do cromo metálico em solução desoxigenada de HCl, pH 0,3 e 4 $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$.

A Figura 7.2 apresenta curvas de polarização do cromo na região de dissolução, em soluções com diferentes valores de pH.

Observa-se que de modo geral essas curvas apresentam o ramo catódico com características de um processo controlado por ativação, porém quando aplica-se um potencial bastante negativo em relação ao potencial de corrosão observa-se um controle difusional.

As curvas de polarização da Figura 7.2 foram tratadas para se calcular os coeficientes de Tafel catódico e anódico. Apesar do programa m352 utilizado nestes experimentos realizar os cálculos para obtenção dos parâmetros de Tafel, o que em princípio tornaria o trabalho mais rápido, não optou-se por sua utilização. Na prática verificou-se que os parâmetros mudavam muito conforme a seleção da região da curva para tratamento. Além disso frequentemente o programa fornecia valores absurdos, inclusive dependendo da região escolhida o programa não processava os dados. Por isso determinou-se os parâmetros apresentados na Tabela 7.1 a partir das curvas de polarização, utilizando-se o programa gráfico Origin[®] versão 5.0, analisando-se criteriosamente a região linear dos ramos catódico e anódico.

A corrente de corrosão foi obtida diretamente pelo método gráfico, sem a necessidade de empregar a equação de Stern e Geary (descrita no Capítulo 3), extrapolando-se as regiões lineares anódica e catódica. A interseção entre ambas e extrapolada para a abcissa fornece a corrente de corrosão, a ordenada o potencial de corrosão.

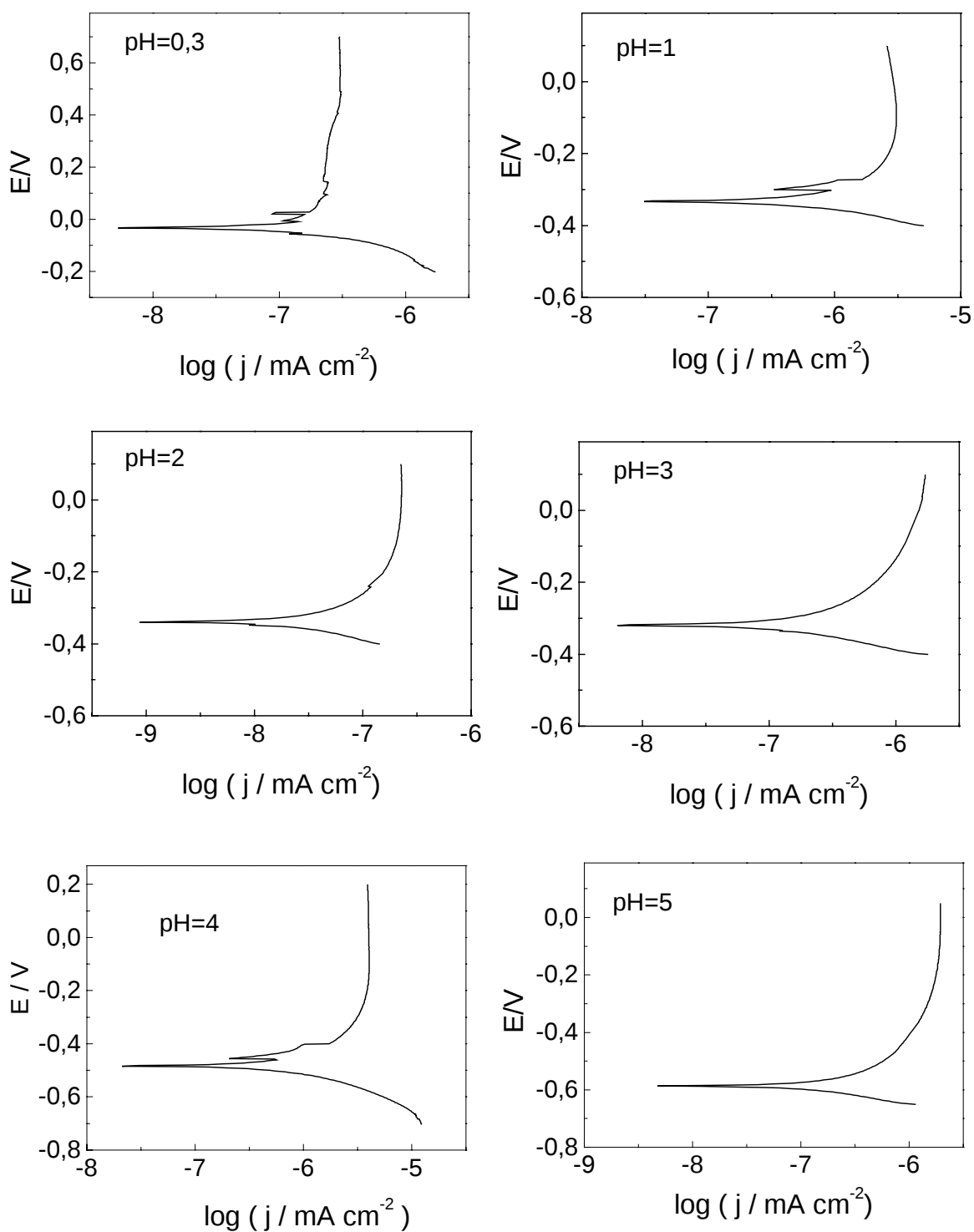


FIGURA 7.2 – Curvas de polarização do crômio em soluções desoxigenadas com diferentes valores de pH, $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$.

TABELA 7.1 – POTENCIAL E CORRENTE DE CORROSÃO E COEFICIENTES DE TAFEL ANÓDICO (b_a) E CATÓDICO(b_c)⁵

pH	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\mu\text{Acm}^{-2}$	b_a/mVdec^{-1}	$-b_c/\text{mVdec}^{-1}$
0,3	-0,044	0,058	64	41
1,0	-0,33	0,39	59	34
2,0	-0,34	0,029	55	40
3,0	-0,32	0,013	62	61
4,0	-0,48	0,028	56	43
5,0	-0,59	0,010	53	47
Média			58±4	44±9

Na Tabela 7.1 verifica-se que a corrente de corrosão diminui com o aumento do pH, indicando assim uma diminuição da velocidade de corrosão para eletrólitos com menor concentração hidrogeniônica, conforme mostra o gráfico da Figura 7.3. Esta figura mostra claramente que para soluções com $\text{pH} < 2$ há uma corrente de dissolução do cromo e para soluções com $\text{pH} \geq 2$ predominância do caráter passivo da interface eletrodo|solução.

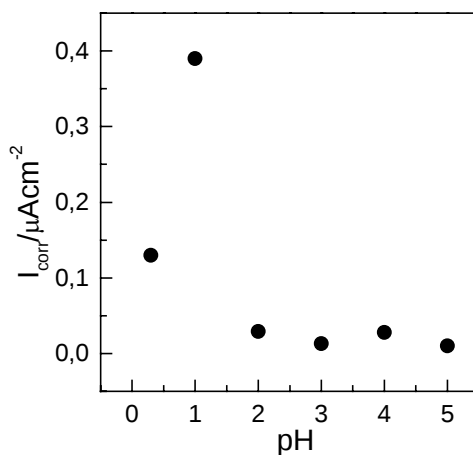


FIGURA 7.3 – Variação da corrente de corrosão em função do pH.

⁵ Uma década corresponde a uma ordem de magnitude de densidade de corrente

7.1.1 Análise do coeficiente de Tafel catódico

A Tabela 7.1 mostra valores dos coeficientes de Tafel catódico (b_c), sendo que a média é de 44 mVdec^{-1} . Observa-se valores afastados desse valor médio, como 34 mVdec^{-1} para a solução com $\text{pH}=1$ e 61 mVdec^{-1} para solução com $\text{pH}=3$.

Especialmente para solução com $\text{pH}=0,3$, verificou-se a geração do gás hidrogênio, que pode ser associada à equação total:



No entanto sabe-se que esta reação ocorre em etapas, pois a probabilidade de transferência simultânea de dois elétrons por efeito túnel é praticamente nula [97-99]. Atualmente considera-se dois mecanismos como os mais prováveis para geração de gás hidrogênio, mostrados na Tabela 7.2.

TABELA 7.2 - MECANISMO GERAL PARA DESCARGA DE HIDROGÊNIO[187]

Etapas	Processo	Tipo de reação
1	transporte de íons H_3O^+ da fase volume para a camada de difusão	
2	os íons H_3O^+ são dessolvatados e descarregados na superfície	
	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	Volmer
	ou $\text{M} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M-H} + \text{H}_2\text{O}$	
3	H se combina no estado adsorvido para formar H_2 podendo ocorrer através de dois mecanismos:	
	a) dessorção catalítica	
	$\text{M-H} + \text{M-H} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{H}_{2(\text{ads})}$	Tafel
	b) dessorção eletroquímica	
	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{MH} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M} + \text{H}_{2(\text{ads})} + \text{H}_2\text{O}$	Heyrovsky
4	dessorção das moléculas de hidrogênio como bolhas	dependente da tensão de superfície
	$n\text{H}_2 \rightleftharpoons (\text{H}_2)_n$	
5	Difusão das bolhas e desprendimento da superfície do eletrodo	

O mecanismo da descarga de hidrogênio depende de vários fatores, os principais são o material do eletrodo, o tipo de eletrólito. A etapa determinante da velocidade, edv, poderá ser a reação de descarga ou a dessorção, uma vez que estas etapas necessitam maior energia de ativação que as demais. Portanto, admite-se que as outras etapas se encontram em equilíbrio, ou pelo menos quasi-equilíbrio.

Outro fato importante é que em ambos mecanismos há espécies intermediárias adsorvidas. Então torna-se necessário analisar os vários tipos de isotermas de adsorção⁶ das espécies intermediárias formadas durante a reação.

Sendo assim um tratamento para a sequência de reações abaixo pode fornecer diferentes valores de coeficientes de Tafel, como mostra a Tabela 7.3.



TABELA 7.3 – COEFICIENTES DE TAFEL PARA OS MECANISMOS MAIS PROVÁVEIS PARA DESCARGA DE HIDROGÊNIO ($\beta = 0,5$)

Mecanismo	Isoterma	-b/mVdec ⁻¹
Volmer - edv	Langmuir (baixo recobrimento)	120
Tafel		
Volmer	Temkin	70
Tafel - edv		
Volmer - edv	Langmuir (baixo recobrimento)	40
Heyrovsky	Langmuir (alto recobrimento)	120
Volmer	Temkin	70
Heyrovsky - edv		

Um valor relativamente baixo indica que a superfície do metal deve causar um efeito pouco catalítico para a geração de hidrogênio ou que o grau de recobrimento é pequeno.

⁶ Descritas no Apêndice B

Então o valor médio de 43 mVdec^{-1} obtido para $\text{Cr}|\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é bastante razoável, indicando um mecanismo do tipo Volmer-Heyrovsky com Volmer sendo a edv e com pequeno grau de recobrimento da superfície.

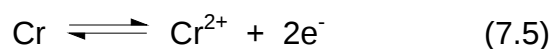
7.1.2 Análise do coeficiente de Tafel anódico

A Tabela 7.1 mostra que ao contrário do conjunto de valores do coeficiente de Tafel catódico, que era mais disperso, os valores dos coeficientes de Tafel anódico mostram-se com menor desvio da média.

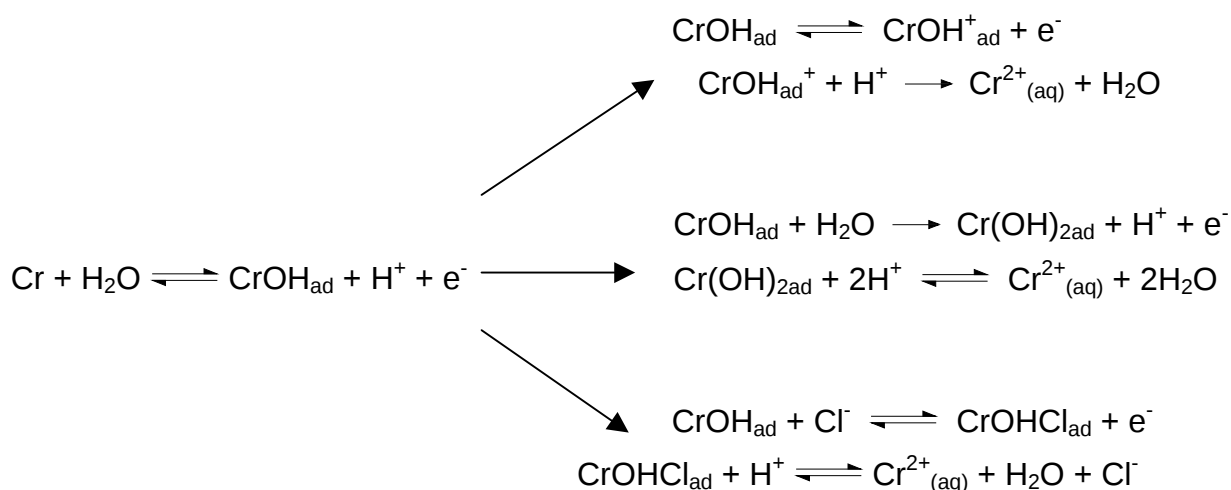
Na literatura também encontram-se coeficientes de Tafel em torno de 58 mVdec^{-1} ou superiores. Kolortyrkin [65] encontrou 60 mVdec^{-1} em meio de H_2SO_4 , El-Basiouny e Haruyama [72] também encontraram 60 mVdec^{-1} em Na_2SO_4 com diferentes valores de pH. Armstrong *et al.* [69-71] chegaram ao resultado de 70 mVdec^{-1} em H_2SO_4 , a partir do valor da resistência de transferência de carga a frequência infinita. Okuyama *et al.* [73] propuseram um valor de 30 mVdec^{-1} para baixas densidades de corrente e outro de 120 mVdec^{-1} para altas densidades de corrente, em meio de sulfato ácido com $\text{pH}=0,38; 1,15; 2,1; \text{ e } 3$. No entanto, neste mesmo trabalho percebe-se claramente que seus resultados mostram um coeficiente de Tafel de 60 mVdec^{-1} no lugar de 30 mVdec^{-1} para baixas densidades de corrente. Em meio de cloreto ácido Björnkqvist e Olefjord [86] obtiveram 80 mVdec^{-1} .

Sabe-se que apenas a análise do coeficiente de Tafel não é suficiente para se propor um mecanismo de reação. Por exemplo, observa-se que vários mecanismos são coerentes com um coeficiente de Tafel de 60 mVdec^{-1} .

No caso da dissolução do cromo em meio ácido aceita-se a seguinte reação, escrita na forma total:



Esta reação também deve ocorrer em etapas, podendo se processar através dos seguintes mecanismos mais prováveis:



O mecanismo , que é semelhante ao mecanismo de Bockris [98-99] para dissolução do ferro, foi proposto por Okuyama *et al.*[73], após ter sido encontrado um coeficiente de Tafel de 60 mVdec⁻¹ e admitir que a última reação é a etapa determinante.

Os mecanismos e foram propostos por Björnkvist e Olefjord [86] para crômio em meio de cloreto ácido, entretanto esses autores não identificaram o intermediário CrOHCl_{ads}.

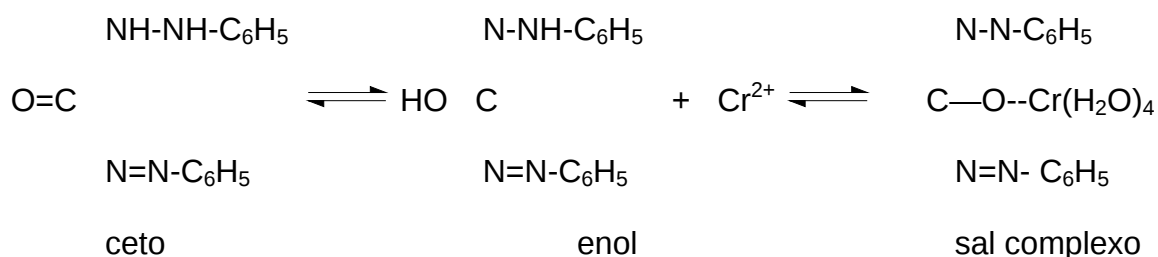
7.1.3 Análise da solução por espectrofotometria UV-vis.

Os mecanismos propostos no ítem anterior consideram que o crômio se dissolve como Cr²⁺. Então um experimento muito importante é a detecção deste íon em solução. Apesar disso, poucos autores comprovaram a formação do íon Cr²⁺. El-Basiouny e Haruyama [72] apenas relataram que a solução se tornava verde azulada durante a dissolução. Este relato não é conclusivo, inclusive o fato de se observar que a solução fica verde durante a dissolução pode levar a conclusões equivocadas que o crômio se dissolve como Cr³⁺, uma vez que este íon possui esta cor em solução.

Okuyama *et al.* [73] utilizaram eletrodo de disco-anel rotativo de modo que os íons Cr^{2+} produzidos no disco eram oxidados a Cr^{3+} no anel.

Nesta tese não utilizou-se disco-anel, em função da dificuldade e custo para se montar este tipo eletrodo. Então optou-se por analisar a solução através da complexação do Cr^{2+} formado com o reagente difenilcarbazona, e posterior leitura da absorbância.

O íon Cr^{2+} é muito instável e em solução se oxida rapidamente para Cr^{3+} . No entanto é possível estabilizá-lo em meio ácido utilizando-se o reagente difenilcarbazona [189-192]. As seguintes equações representam as reações entre Cr^{2+} e a difenilcarbazona:



as formas ceto e enólica da difenilcarbazona são incolores, mas o sal complexo formado possui cor violeta, que absorve em torno de 550 nm.

A Figura 7.4 mostra o espectro Uv-vis em diferentes tempos de eletrólise em -0,50 V (região correspondente à dissolução do cromo) com o eletrodo mantido a 1000 rpm.

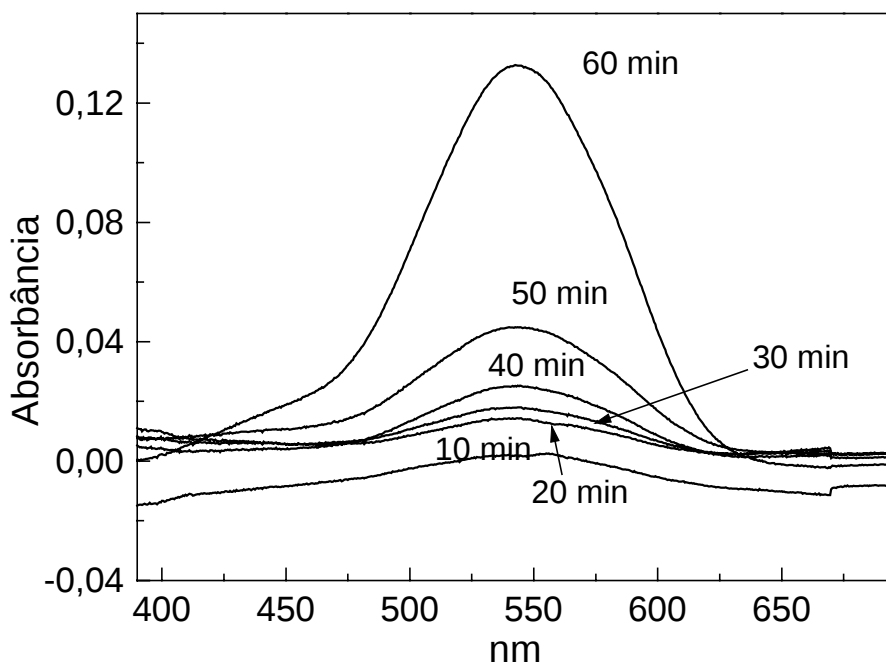


FIGURA 7.4 – Absorbância da solução pH=0,3 em diferentes tempos de eletrólise a potencial controlado.

Observando-se a evolução da absorbância da banda em 550 nm, correspondentes aos produtos da eletrólise pode-se analisar a cinética da formação do Cr^{2+} . A Figura 7.5 mostra que o sistema segue a relação característica de cinética de primeira ordem:

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t} = kt \quad (7.6)$$

onde k é constante de velocidade; t o tempo; A_0 , é a absorbância no tempo zero; A_t , é a absorbância num determinado tempo e A_{∞} é a absorbância no tempo infinito. Estes resultados podem informar sobre a constante de velocidade de formação de Cr^{2+} na ausência de processos intermediários que acabem consumindo espécies de crômio. Há ainda o processo de geração de hidrogênio que pode influenciar a resposta voltamétrica da oxidação do crômio.

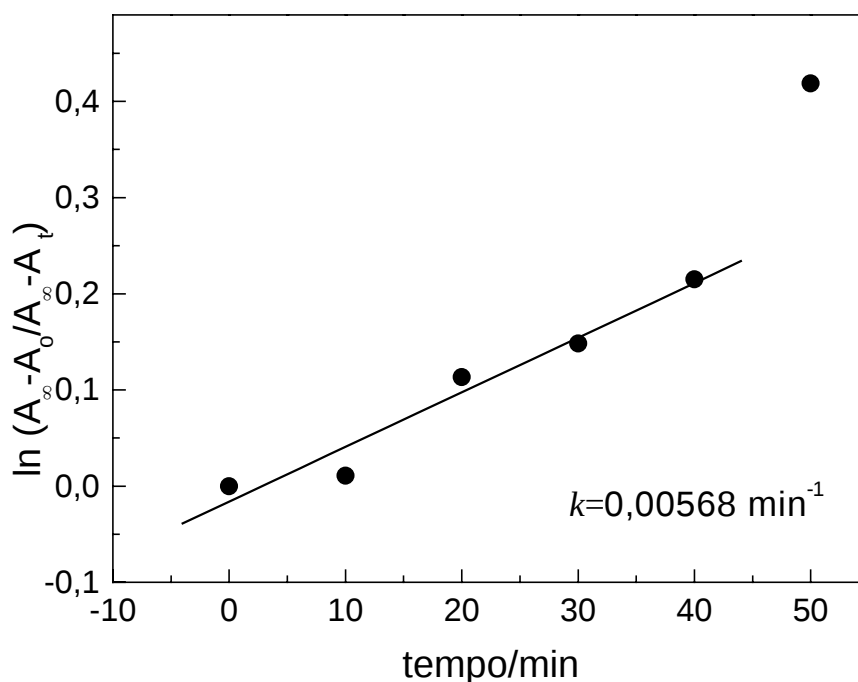


FIGURA 7.5 – Gráfico de $\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$ medida a 550 nm em função do tempo.

7.1.4 Influência da velocidade de rotação do eletrodo em função do pH nas curvas de polarização

A Figura 7.6 mostra curvas de polarização em solução com pH=0,3 obtidas em diferentes velocidades de rotação (ω) do eletrodo.

Na Figura 7.6 nota-se que aumentando a velocidade de rotação do eletrodo não há modificação significativa nas densidades de corrente. Este comportamento é característico de reação com predominância de controle por superfície e pouca influência do processo difusional. Além disso observa-se que há um pequeno aumento do potencial de corrosão com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo.

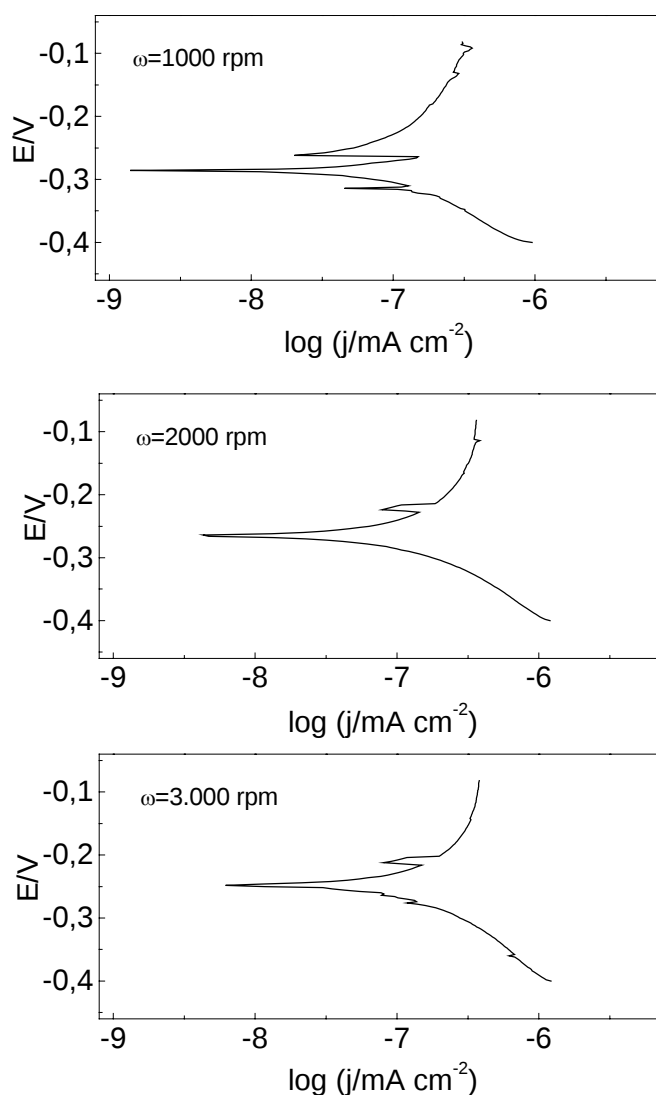


FIGURA 7.6 – Curvas de polarização de Tafel em solução $\text{pH}=0,3$, obtidos em diferentes velocidades de rotação (ω).

A partir dos resultados de polarização em diferentes velocidades de rotação do eletrodo fez-se uma análise a fim de se obter o coeficiente de Tafel independente da pouca influência difusional, como proposto para a dissolução do cobre [197-199].

Neste tratamento determina-se o valor das densidades de corrente correspondentes a valores de potenciais situados na região de dissolução do metal com diferentes velocidade de rotação. Um gráfico de j^{-1} em função de $\omega^{-1/2}$ fornece uma reta para cada potencial escolhido, cujo coeficiente linear fornece densidade a corrente (j_{∞}) quando $\omega \rightarrow \infty$ (Figura 7.7a). Fazendo-se um

gráfico do potencial em função de j_{∞} obtêm-se o coeficiente de Tafel independente da difusão, (Figura 7.7b).

O valor de Tafel encontrado a partir da Figura 7.7 é próximo do encontrado para os experimentos com o eletrodo estático, confirmando a pouca influência da difusão.

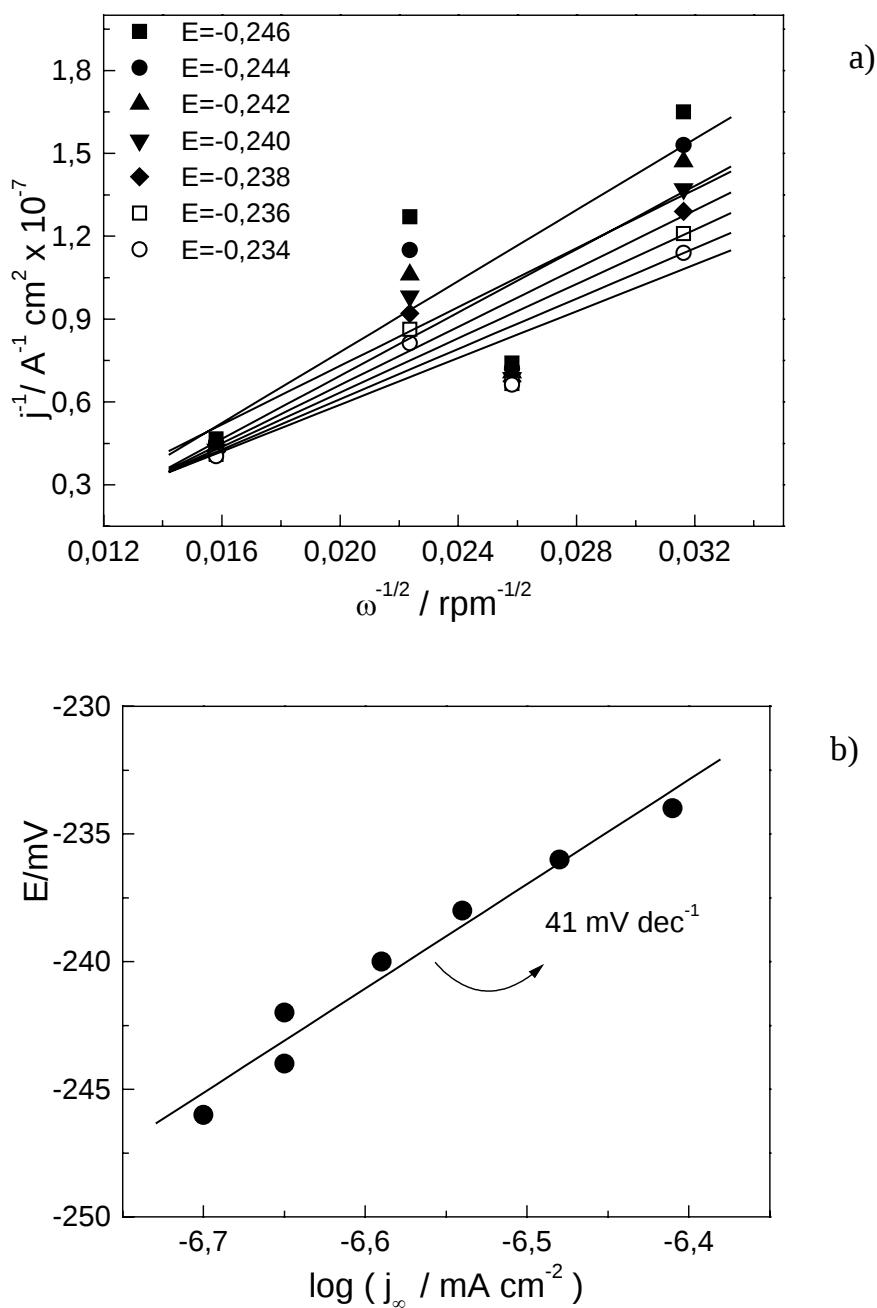


FIGURA 7.7 – (a) Gráfico de j^{-1} em função de $\omega^{-1/2}$ (b) Gráfico do potencial aplicado em função de j_{∞} , solução pH=0,3

7.2 Estudo através da voltametria cíclica

Neste trabalho a dissolução do crômio também foi estudada empregando-se a técnica da voltametria cíclica.

A Figura 7.8 mostra o voltamograma cíclico do eletrodo de crômio metálico em solução quiescente de HCl, pH=0,3, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Observa-se um perfil I-E bem definido, destacando-se as regiões de dissolução (entre -0,8 e -0,3 V), passivação entre -0,3 e 0,8 V e transpassivação para $E > 0,8 \text{ V}$. A região de dissolução será explorada neste Capítulo, enquanto que as regiões de passivação e transpassivação serão discutidas nos Capítulos 8 e 9, respectivamente.

Na Figura 7.8 observa-se também que o voltamograma possui uma corrente negativa ao se iniciar a varredura direta (em torno de -1,0 V) devido à redução de íons H^+ para formar o gás hidrogênio. Essas bolhas puderam ser observados a olho nú. Ao aumentar os potenciais no sentido positivo observa-se uma região linear (entre -0,80 e -0,70 V) que é característica de resistência ôhmica. A corrente atinge um máximo em -0,48 V e depois diminui abruptamente até quase zero em -0,25 V, com a total passivação da superfície. Nesta região, que se estende até 0,75 V, não se observa nenhum pico de corrente que possa ser atribuído a um processo redox. Em potenciais mais positivos que 0,80 V observa-se um aumento de corrente em consequência da ruptura do filme formado (região de transpassivação).

Na varredura inversa a partir de 1 V, a superfície do eletrodo encontra-se totalmente passivada e não se observa corrente catódica em todo o intervalo de potenciais estudado.

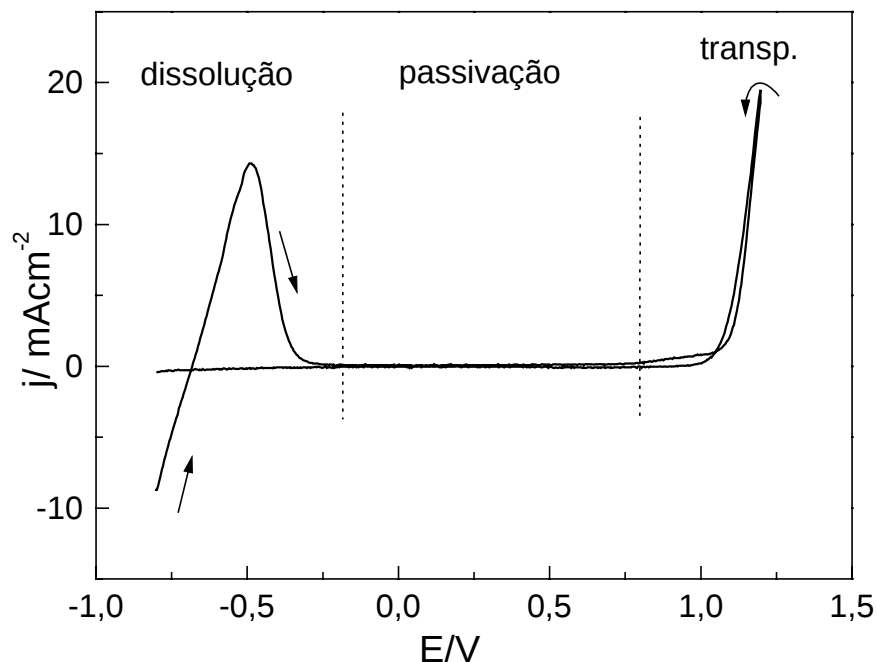


FIGURA 7.8 – Curva I-E, do crômio em solução de HCl + NaCl com pH=0,3 , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

7.2.1 Influência do pH no perfil potenciodinâmico.

A Figura 7.9 mostra os perfis I-E para o eletrodo de crômio em soluções com diferentes valores de pH, obtidos com velocidade de varredura de potencial de 50 mVs^{-1} . Os voltamogramas cíclicos para solução com $\text{pH} < 3$ mostram curvas típicas de um comportamento dissolução/passivação. Depois de uma dissolução inicial, a corrente diminui devido à formação do filme. A potenciais bem mais positivos a densidade de corrente aumenta como resultado da ruptura do filme. Quando o pH decresce a corrente de pico relativa à transição dissolução ativa/passivação aumenta. Para soluções com $\text{pH}=0,3$; 1,0 e 2,0 a densidade de corrente do pico foi de aproximadamente 19, 9,0 e 1,0 mAcm^{-2} , respectivamente. Assim a velocidade de dissolução é maior em soluções com baixos valores de pH. ou seja, estes resultados mostram que em baixos valores de pH a superfície do metal sofre dissolução mais pronunciada.

Durante a varredura no sentido de potenciais negativos é observada uma característica interessante aparece uma corrente catódica antes do desprendimento de hidrogênio, em solução com pH 2 e 3 e não fica evidente essa corrente para as soluções com pH=0,3 e 1. Em soluções com $\text{pH} \geq 3$ não foi observada a região de transição dissolução ativa/passivação, indicando que o metal não se dissolve apreciavelmente em soluções com estes valores de pH.

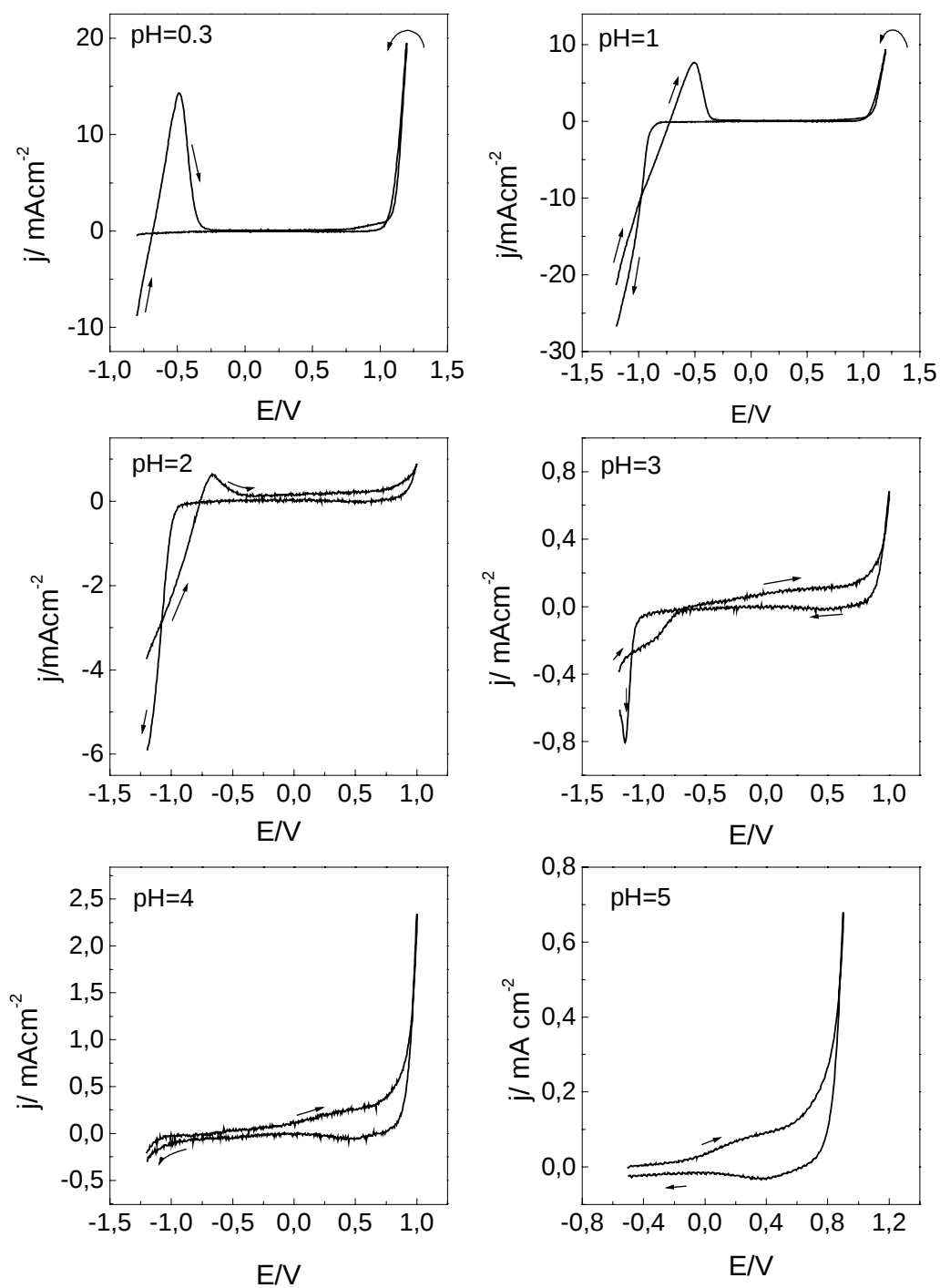


FIGURA 7.9 – Curvas I - E , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, do cromo em soluções de $\text{HCl} + \text{NaCl}$ com diferentes valores de pH .

7.2.1 Influência da velocidade de varredura de potencial no pico de oxidação

Aqui será abordada a influência da velocidade de varredura de potencial em soluções com $\text{pH}=0,3$; 1 e 2, já que os voltamogramas nas demais soluções não apresentam pico de oxidação na região de dissolução ativa.

a) $\text{pH}=0,3$

A Figura 7.10 mostra vários voltamogramas obtidos com diferentes velocidades de varredura de potencial entre $-1,1$ e $0,0$ V, expandidos para mostrar mais claramente a região anódica. Nestes voltamogramas observa-se que o início da varredura anódica conserva o perfil I-E com aumento linear da corrente.

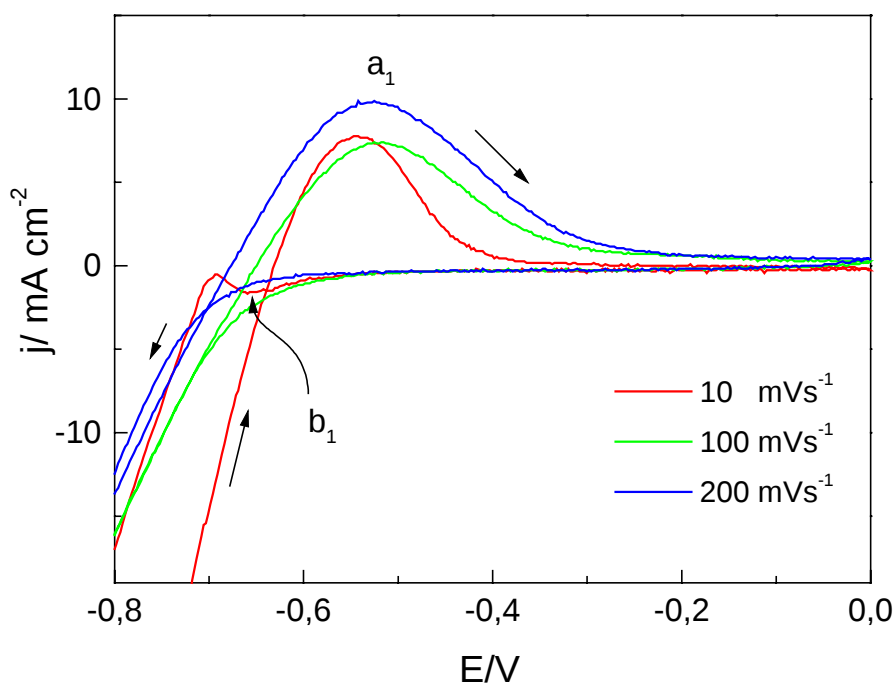


FIGURA 7.10 – Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura de potencial em solução de HCl, $\text{pH}=0,3$.

O pico anódico representado por a_1 , tende a aumentar, ficando mais largo, com aumento da velocidade de varredura de potencial. Também observa-se uma diminuição de corrente (b_1) na varredura catódica para $v < 25 \text{ mVs}^{-1}$, que pode indicar: a) redução parcial do filme formado, deixando-o poroso permitindo a oxidação do substrato; b) se o filme for extremamente fino pode ocorrer a ruptura do mesmo à medida que o potencial diminui porque diminui a velocidade de sua formação e cresce a de sua dissolução o que explicaria o surgimento da corrente anódica na varredura no sentido decrescente de potenciais.

Determinou-se os valores das cargas anódicas, Q_a , correspondentes à formação de espécies de Cr^{3+} , pela integração até o pico dos voltamogramas obtidos com diferentes valores de v . (Tabela 7.4).

TABELA 7.4- VALORES DE POTENCIAL DE PICO ANÓDICO, DENSIDADE DE CORRENTE ANÓDICA E CARGA ANÓDICA CALCULADAS PARA DIFERENTES VALORES DE V PARA O ELETRODO DE CRÔMIO EM SOLUÇÃO DESOXIGENADA DE HCl, pH=0,3 A 25 °C

V (mVs^{-1})	E_{pa} (V)	j_{pa} (mA cm^{-2})	Q_a (mC cm^{-2})
1	-0,53	5,8	0,64
2	-0,54	6,5	0,63
3	-0,54	7,1	0,59
5	-0,54	5,5	0,39
10	-0,55	7,8	0,44
15	-0,54	7,8	0,65
25	-0,54	6,8	0,45
50	-0,54	7,3	0,67
75	-0,54	6,3	0,53
100	-0,52	7,4	0,64
150	-0,53	7,8	0,75

Na Tabela 7.4 nota-se que o E_{pa} praticamente não varia com o aumento da velocidade de varredura de potencial, enquanto que a corrente e a carga oscilam em torno de $6,9 \text{ mAcm}^{-2}$ e $0,58 \text{ mCcm}^{-2}$, respectivamente.

Ensaaios, variando-se os potenciais anódicos de inversão, $E_{\lambda a}$, no sentido de potenciais crescentes, foram realizados para verificar a relação dos processos de oxidação, observados na Figura 7.10. A Figura 7.11 mostra uma sequência de voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de crômio invertendo-se os potenciais em valores crescentes de $E_{\lambda a}$.

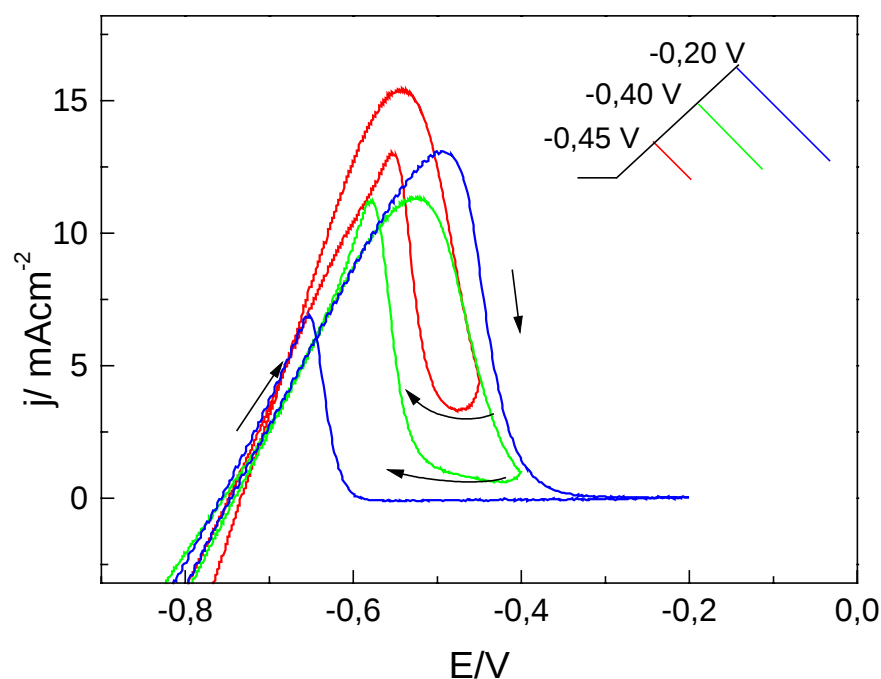


FIGURA 7.11 – Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes valores de potencial de inversão, em solução de HCl pH=0,3, $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$.

Analisando-se os voltamogramas da Figura 7.11 verifica-se que à medida que o potencial de inversão anódico aumenta ocorre o deslocamento do pico de oxidação (na varredura catódica) para valores mais negativos, o que caracteriza um aumento de resistência desse processo. Além disso, também observa-se que o pico de oxidação na varredura catódica diminui com aumento de $E_{\lambda a}$, evidenciando a passivação parcial da superfície. Portanto, para menores valores de $E_{\lambda a}$ grande parte da superfície está livre do filme passivante e por isso a corrente anódica na varredura catódica aproxima-se daquela observada na varredura direta. À medida que aumenta $E_{\lambda a}$ aumenta cobertura da superfície

com o filme passivante e consequentemente o pico anódico na varredura catódica diminui e desloca-se para potenciais mais negativos.

Ensaio com eletrodo rotativo de cromo em solução de HCl com pH=0,3 (Figura 7.12) mostram que a corrente anódica na varredura catódica desaparece. Isto confirma que parte do filme é solúvel. Verifica-se ainda que os voltamogramas com eletrodo rotativo possuem bastante ruído, devido à formação de bolhas de gás hidrogênio. Isto também foi observado em velocidade de rotação de 500 e 1000 rpm.

A Figura 7.12 mostra que o pico de corrente anódica da varredura direta cresce bastante em pequenos valores de varredura de potencial, pois os produtos de oxidação são removidos da superfície do eletrodo, permitindo um ataque bastante agressivo com possível aumento de área. É possível que a remoção de bolhas de hidrogênio com a rotação do eletrodo facilite a formação de um filme mais “compacto” que impede a oxidação do substrato na varredura inversa.

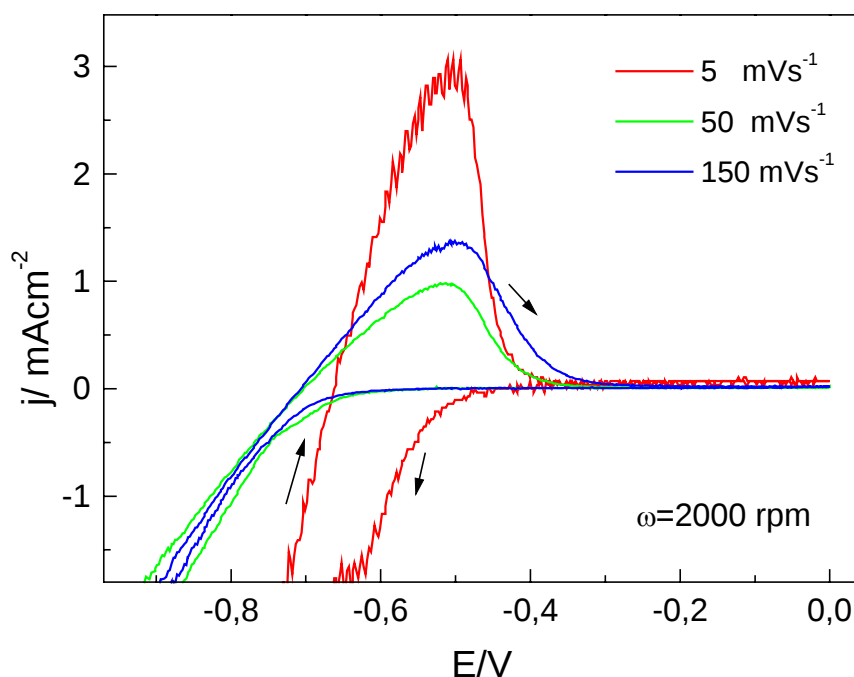


FIGURA 7.12 – Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura de potencial, em solução de HCl pH=0,3, $\omega=2000$ rpm.

b) pH=1

A Figura 7.13 mostra alguns voltamogramas cíclicos do eletrodo estático de crômio metálico em solução de HCl, pH=1. Nestes variou-se a velocidade de 1 a 100 mVs^{-1} , sendo que na Figura 7.13 são mostrados os voltamogramas com velocidade de 5, 10 e 50 mVs^{-1} . A varredura de potenciais foi feita a partir de -1,1 V no sentido de potenciais positivos, após o eletrodo ser submetido a um potencial de -1,1 V por 5 segundos. Observa-se na Figura 7.13 um perfil I-E muito semelhante ao obtido para solução com pH=0,3. O voltamograma cíclico em velocidade de 5 mVs^{-1} possui uma densidade de corrente bastante negativa devido à redução de íons H^+ para formar gás hidrogênio. Ao se avançar a varredura de potencial no sentido positivo observa-se uma região linear (entre -1 e -0,70 V) que é característica de resistência ôhmica. O pico da oxidação ocorre em -0,64 V, em seguida a corrente decresce rapidamente até zero quando o potencial se aproxima de -0,50 V. Entre potenciais de -0,50 V a 0 V não se observou nenhum pico de corrente que possa ser atribuído a um processo redox. Na varredura inversa, sentido de potenciais negativos, a superfície do eletrodo está passivada, então o voltamograma mostra-se inalterado até -0,7 V, quando se observa uma ligeira diminuição da corrente anódica (b_1), como em solução com pH=0,3. A explicação é similar àquela dada para a Figura 7.11.

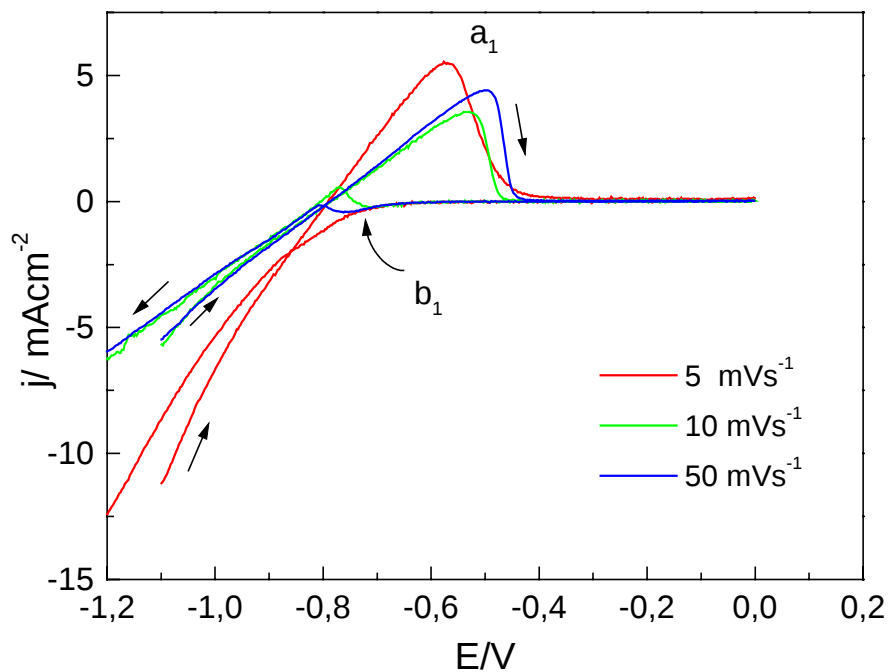


FIGURA 7.13 – Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura de potencial, em solução de HCl pH=1,0.

Determinou-se os valores de cargas anódicas, até o pico, Q_a , em diferentes valores de v para o eletrodo de cromo, obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 7.13. A Tabela 7.5 mostra a evolução desses valores, juntamente com os valores dos potenciais do pico anódico (E_{pa}) e densidades de corrente do pico anódico (j_{pa}).

TABELA 7.5 - VALORES DE POTENCIAL DE PICO ANÓDICO, DENSIDADE DE CORRENTE ANÓDICA E CARGA ANÓDICA E CALCULADAS PARA DIFERENTES VALORES DE v PARA O ELETRODO DE CRÔMIO EM SOLUÇÃO DESOXIGENADA DE HCl + NaCl, pH=1, A 25 °C

$v \times 10^3$ (Vs ⁻¹)	E_{pa} (V)	j_{pa} (mA cm ⁻²)	Q_a (mC cm ⁻²)
1	-0,64	2,9	357
5	-0,54	3,6	112
10	-0,50	4,4	81
25	-0,65	3,0	9,5
50	-0,57	5,4	15
75	-0,64	2,7	3,6
100	-0,57	2,8	3,6

A Figura 7.14 mostra os gráficos referentes à variação de carga anódica com a velocidade de varredura para o eletrodo estático de crômio. A carga anódica diminui com o aumento da velocidade de varredura e permanece constante após $v > 25$ mVs⁻¹. Este resultado sugere que o filme praticamente não cresce mais a partir de 25 mVs⁻¹. Para velocidades menores, Q_a aumenta com a diminuição de v , provavelmente porque cresce o filme em função da formação inicial de espécies pouco passivantes ou predomina a dissolução do crômio. Essa proposição está de acordo com os resultados obtidos com a inversão de varredura em potenciais iniciais da formação do filme, descritos a seguir.

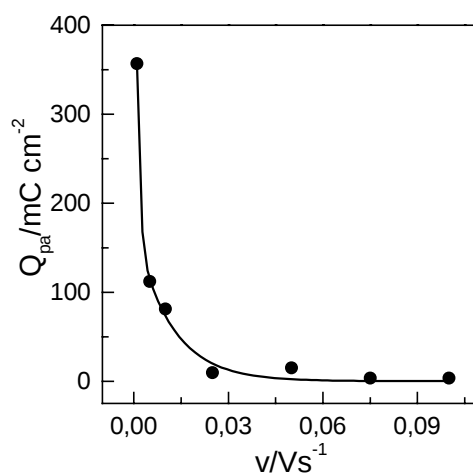


FIGURA 7.14 - Variação da cargas anódica para diferentes velocidades de varredura de potencial em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=1, a 25 °C

A Figura 7.15 mostra uma sequência de voltamogramas cíclicos com a inversão do sentido de varredura em diferentes potenciais. Também verifica-se que o pico de oxidação na varredura catódica diminui com aumento de $E_{\lambda a}$, De forma que a explicação pode ser a mesma dada anteriormente para as inversões de $E_{\lambda a}$ na solução com pH=0,3.

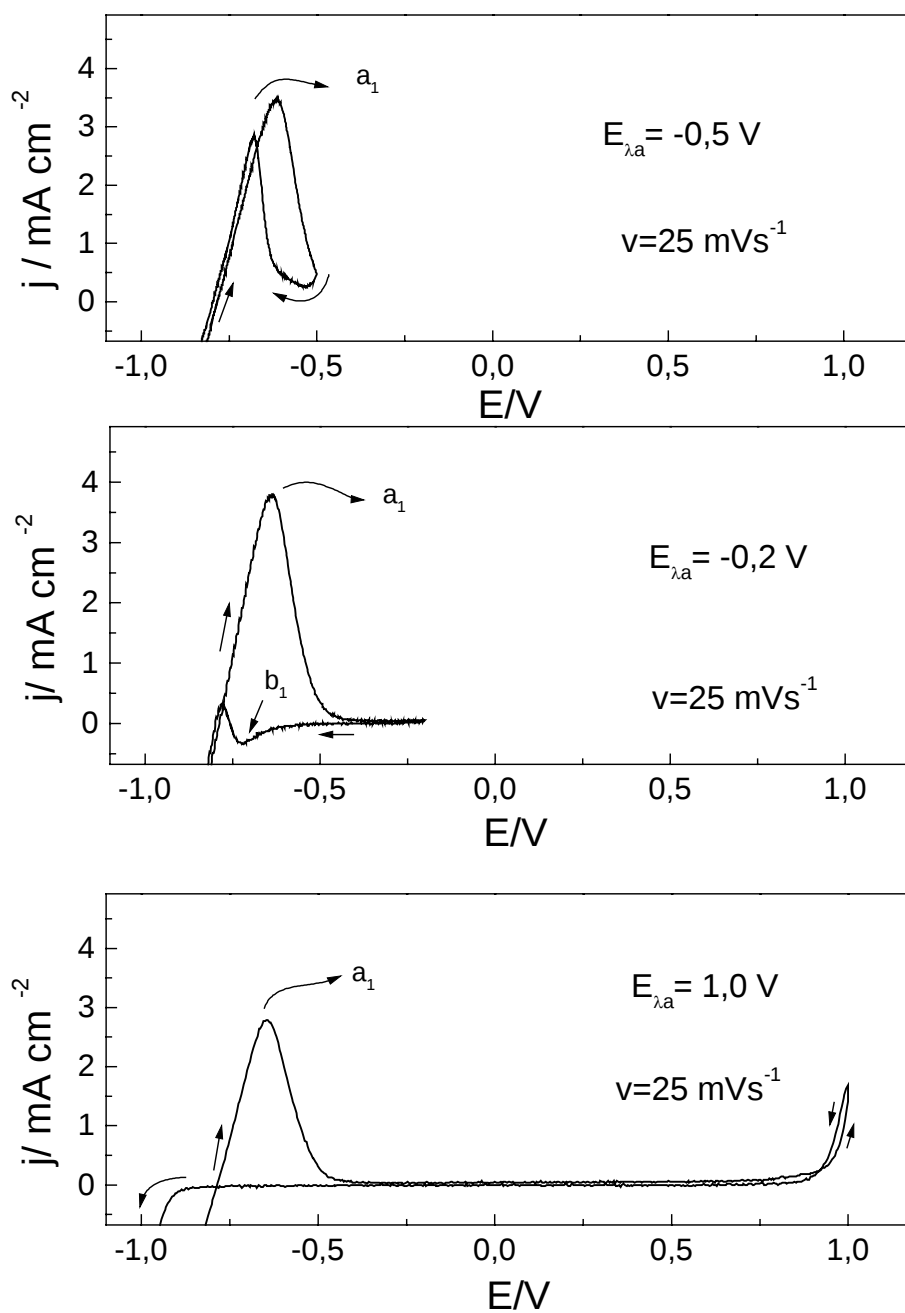


FIGURA 7.15 – Sequência de voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais de inversão anódico, solução pH=1,0.

Quando a rotação do eletrodo é 2000 rpm (Figura 7.16) também observa-se a presença do pico de oxidação na varredura catódica, em torno de $-0,7$ V, com carga bastante significativa, porém somente para $v \leq 5$ mVs⁻¹. À medida que se aumenta a v observa-se que no início da varredura anódica conserva-se o perfil característico de resistência ôhmica. Além disso, o pico de oxidação permanece aproximadamente constante, como mostra a Tabela 7.6 e há um alargamento do pico com a diminuição de v .

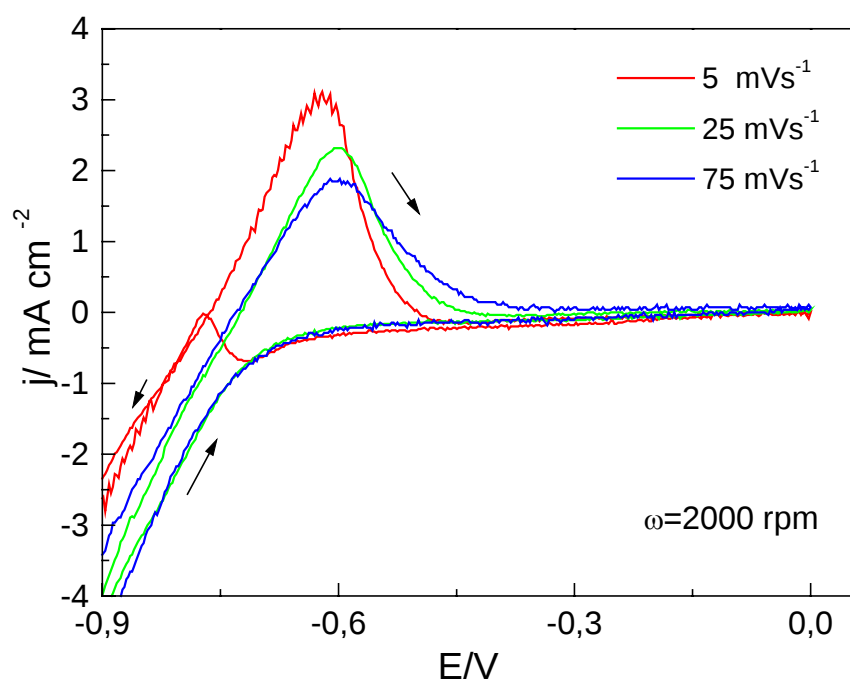


FIGURA 7.16 – Sequência de voltamogramas cíclicos do crômio, com diferentes velocidades de varredura de potencial, em solução de HCl + NaCl, pH=1,0.

TABELA 7.6 - VALORES DE POTENCIAL DE PICO ANÓDICO, DENSIDADE DE CORRENTE ANÓDICA, E CARGA ANÓDICA CALCULADAS PARA DIFERENTES VALORES DE v PARA O ELETRODO DE CRÔMIO EM SOLUÇÃO DESOXIGENADA DE HCl + NaCl, pH=1, ω =2000 rpm, 25 °C.

v/mVs^{-1}	E_{pa}/V	$j_{pa}/\text{mA cm}^{-2}$	$Q_a/\text{mC cm}^{-2}$
1	-0,63	2,7	381
5	-0,62	3,1	77,4
10	-0,64	1,8	20,2
25	-0,60	2,3	12,3
50	-0,63	2,7	8,7
75	-0,60	1,9	4,0

Verifica-se também que a carga do pico de oxidação diminui com aumento da velocidade de varredura (Figura 7.17), indicando que diminui a influência do processo de dissolução à medida que aumenta v . Isto ocorre porque com o aumento de v passa menos carga pelo eletrodo, resultando em uma pequena carga de oxidação.

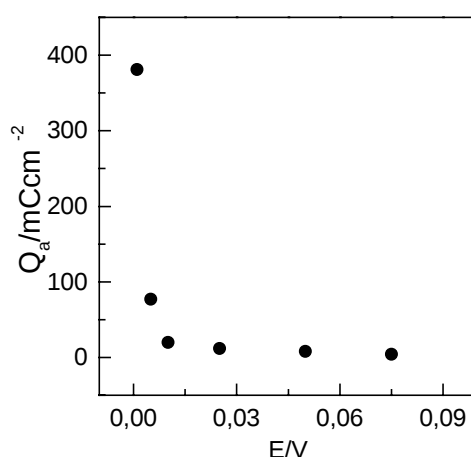


FIGURA 7.17 – Variação das cargas anódicas do eletrodo rotativo de crômio ($\omega=2000$ rpm) para diferentes velocidades de varredura de potencial, solução de HCl + NaCl, pH=1.

c) pH=2

A Figura 7.18 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo estático de crômio em solução com pH=2. Nesses ensaios foi variada a velocidade de 1 a 100 mVs^{-1} , sendo que na Figura 7.18 é mostrado os voltamogramas com $v > 5 \text{ mVs}^{-1}$ no intervalo de potenciais de -1,1 a 0 V. O pico de oxidação diminui à medida que se aumenta a velocidade de varredura, praticamente desaparecendo em velocidades acima de 20 mVs^{-1} . O desaparecimento de um pico de oxidação definido quando se aumenta a velocidade de varredura do potencial pode estar relacionado com a formação de menor quantidade de espécies nos potenciais iniciais do pico e sua imediata incorporação ao um filme passivo. Como se trata de um processo de superfície

irreversível, a tendência é arredondar e achatar os picos com o aumento de v , o que é observado no presente trabalho.

Nesta solução, ao contrário das soluções com $\text{pH}=0,3$ e 1 , discutidas anteriormente, na varredura catódica observou-se um pico de redução antes da descarga de hidrogênio, situado em aproximadamente $-0,75$ V. Este pico se desloca para valores mais negativos com o aumento de v .

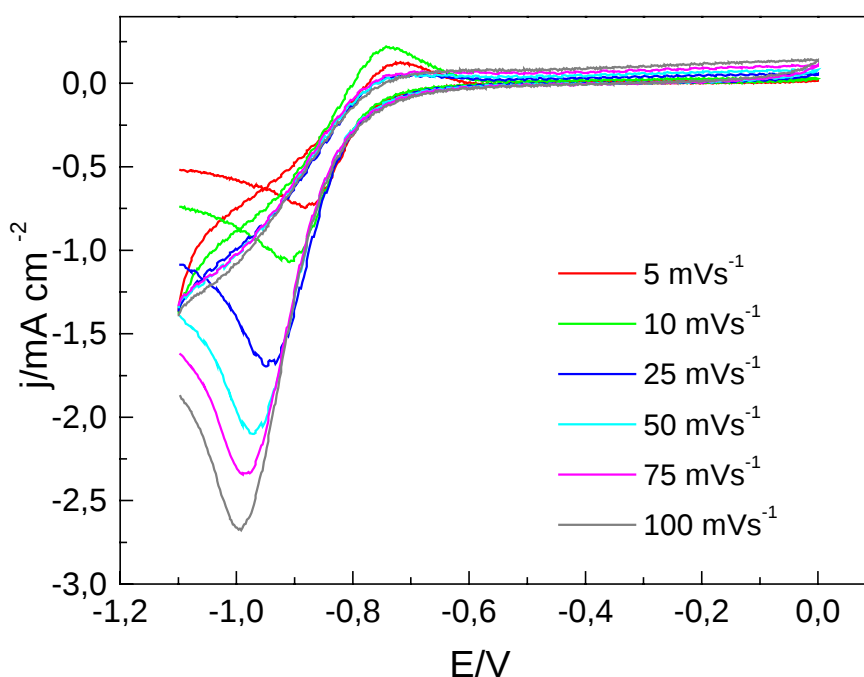


FIGURA 7.18 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo estático de crômio no intervalo de $-1,6$ a 0 V, em solução desoxigenada de $\text{HCl} + \text{NaCl}$, $\text{pH}=2$, 25 °C.

A Tabela 7.7 mostra a evolução dos valores de potencial de pico anódico (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}), densidade de corrente de pico anódica (j_{pa}) e catódica (j_{pc}), juntamente com os valores de Q_{a} e Q_{c} . Pode-se observar que à medida que a velocidade de varredura aumenta, o potencial de pico é deslocado para valores mais negativos, a magnitude da densidade de corrente aumenta enquanto que a carga diminui.

TABELA 7.7 - VALORES DE POTENCIAL DE PICO ANÓDICO E CATÓDICO, DENSIDADE DE CORRENTE ANÓDICA E CATÓDICA E CARGA ANÓDICA E CATÓDICA CALCULADAS PARA DIFERENTES VALORES DE v PARA O ELETRODO DE CRÔMIO EM SOLUÇÃO DESOXIGENADA DE HCl + NaCl, pH=2, A 25 °C

v mVs^{-1}	E_{pc} (V)	j_{pc} (mA cm^{-2})	Q_c (mC cm^{-2})	E_{pa} (V)	j_{pa} (mA cm^{-2})	Q_a (mC cm^{-2})
1	-0,76	-0,17	-9,4	-0,74	0,55	22
5	-0,82	-0,36	-6,5	-0,74	0,36	3,1
10	-0,91	-1,1	-9,3	-0,74	0,21	0,95
25	-0,94	-1,7	-6,7	-	-	-
50	-0,97	-2,1	-4,3	-	-	-
75	-0,98	-2,3	-3,4	-	-	-
100	-0,99	-2,7	-2,9	-	-	-

A Figura 7.19 mostra o gráfico $E_{pc} = f(v)$. Verifica-se que este gráfico apresenta duas retas com coeficiente angulares diferentes, uma para $v < 25 \text{ mVs}^{-1}$ e outra para $v > 25 \text{ mVs}^{-1}$, sugerindo a presença de dois processos de redução.

Na Figura 7.20 também verifica-se que a relação $j_{pc} = f(v)$ apresenta dois coeficientes angulares, um para $v < 50 \text{ mVs}^{-1}$ e outro para $v > 50 \text{ mVs}^{-1}$, confirmando o exposto acima.

O gráfico de $j_{pc} = f(v^{1/2})$ (Figura 7.21) também apresenta dois coeficientes angulares sugerindo mecanismos diferentes para $v \leq 50 \text{ mVs}^{-1}$ e $v \geq 50 \text{ mVs}^{-1}$. Como não fica claro se há uma dependência de j com v ou com $v^{1/2}$ fez-se um gráfico do tipo log-log (Figura 7.22).

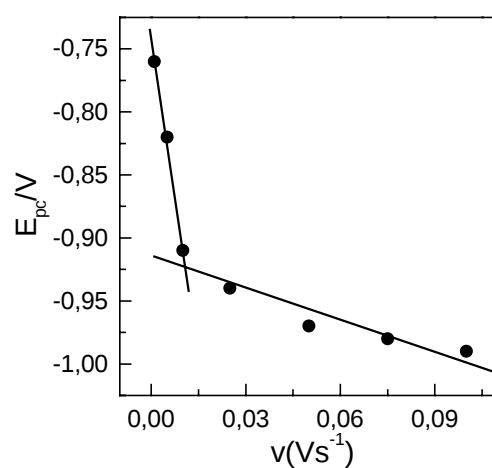


FIGURA 7.19 - Variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C

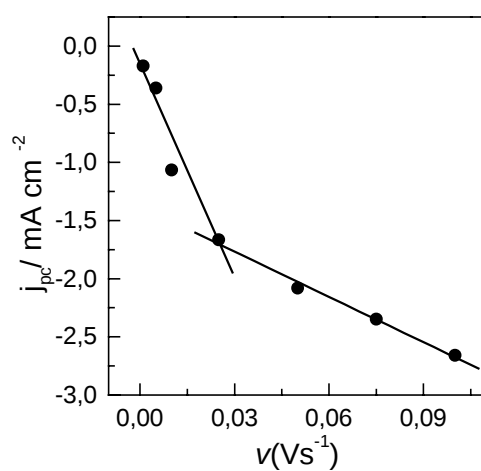


FIGURA 7.20 - Variação da densidade de corrente de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo de cromo em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C

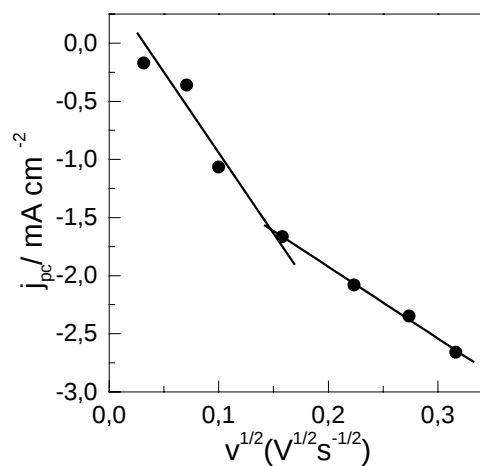


FIGURA 7.21 - Variação densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo de crômio em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C

A Figura 7.22 também mostra dois coeficientes angulares, sendo que para pequenos valores de v ($v \leq 10 \text{ mVs}^{-1}$) prova que o processo de eletrodo tem controle misto [199-200]. No entanto, para $v > 10 \text{ mVs}^{-1}$ o coeficiente angular é cerca de 0,4, menor ainda que o observado para o controle difusional.

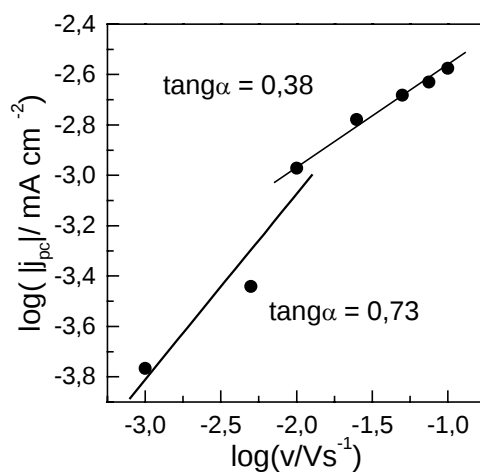


FIGURA 7.22 – Gráfico $\log j \times \log v$ para o eletrodo de crômio em solução de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C

A Figura 7.23 mostra os valores de carga até o pico, Q_{pc} , obtidos para os voltamogramas com eletrodo estático de crômio em função de v . A diminuição do valor de Q_{pc} está associada à formação de menor quantidade de filme e/ou menor dissolução durante o processo catódico conforme aumenta a velocidade de varredura de potencial.

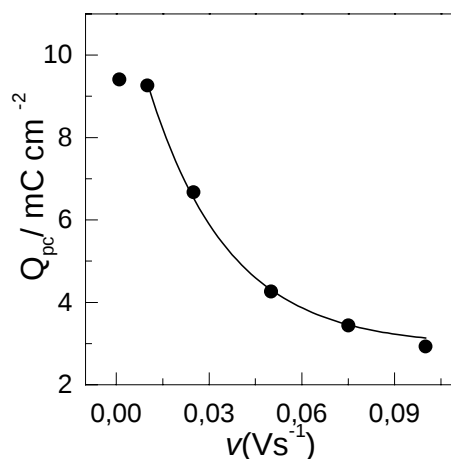


FIGURA 7.23 - Variação das cargas catódicas em função da velocidade de varredura para o eletrodo de crômio em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C

A Figura 7.24 mostra os voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais de inversão anódico, $E_{\lambda a}$, obtidos a velocidade de 25 mVs^{-1} , no intervalo de potenciais de -1,5 a 0 V. À medida que $E_{\lambda a}$ aumenta observa-se um aumento da carga catódica demonstrando que há crescimento do filme. O deslocamento do pico de redução para potenciais mais negativos somente é bastante significativo quando $E_{\lambda a}=0,8$ V. Esses voltamogramas sugerem que no ramo anódico há a formação direta do filme e de espécies solúveis, ainda na região de corrente líquida negativa. No ramo catódico há a redução do filme formado durante a varredura direta e das espécies em solução próximas ao eletrodo.

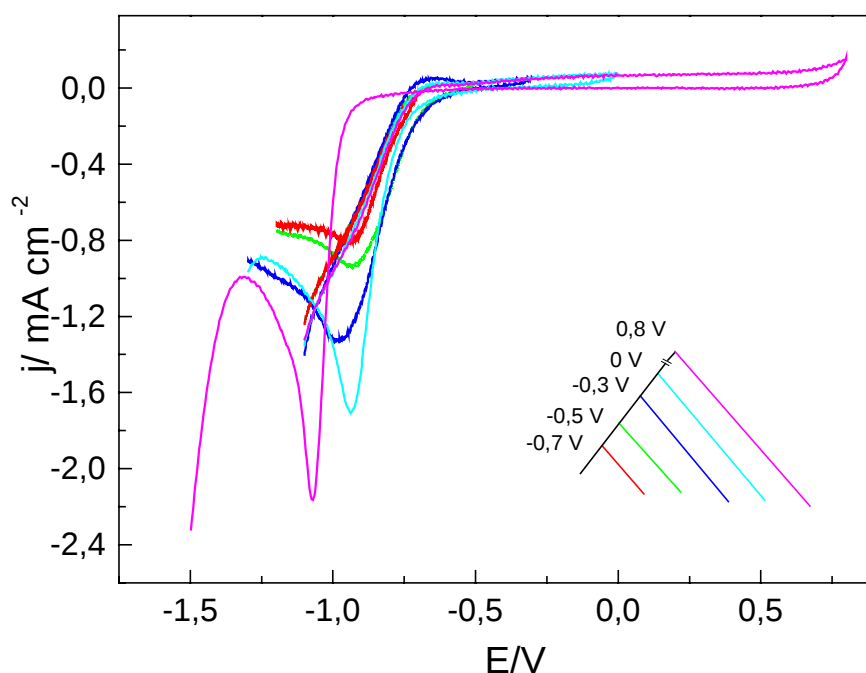


FIGURA 7.24 - Sequência de voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de crômio com diferentes valores de potencial de inversão anódico pH=2, 25 °C

Com eletrodo rotativo, Figura 7.25, a principal observação é que o pico de redução antes da geração de hidrogênio desaparece. Isto indica que as espécies solúveis são removidas da superfície, restando apenas as espécies do filme que mostra uma corrente pouco significativa, como pode ser observado na região de potenciais entre $-0,4$ e $-0,7$ V. Provavelmente, durante a varredura anódica há oxidação do crômio para formar o filme e espécies de dicromato conforme sugerido por Bojinov et al. [81-84]. Em caso afirmativo, o pico de redução seria principalmente devido à conversão de dicromato em Cr^{3+} . Assim, girando o eletrodo as espécies de dicromato formadas seriam removidas para longe de sua superfície fazendo desaparecer o pico de redução.

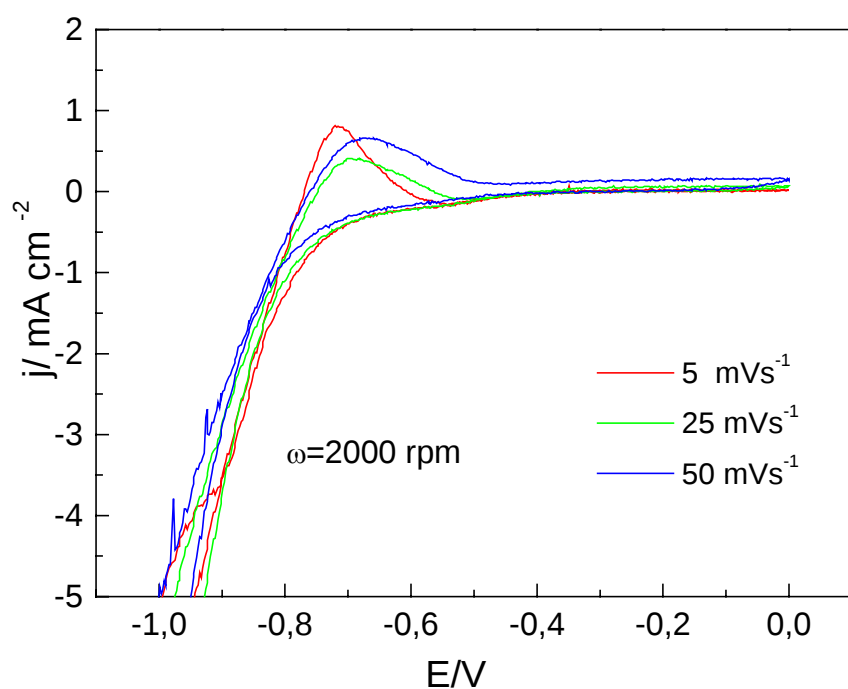


FIGURA 7.25 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo rotativo (2.000 rpm) de crômio em solução desoxigenada de HCl + NaCl, pH=2, a 25 °C

A Tabela 7.8 mostra os parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas obtidos nas condições descritas na Figura 7.25.

TABELA 7.8 - VALORES DE POTENCIAL DE PICO ANÓDICO, DENSIDADE DE CORRENTE ANÓDICA, E CARGA ANÓDICA CALCULADAS PARA DIFERENTES VALORES DE v PARA O ELETRODO ROTATIVO DE CRÔMIO EM SOLUÇÃO DESOXIGENADA DE HCl + NaCl, pH=2, A 25 °C.

v/mVs^{-1}	E_{pa}/V	$j_{pa}/\text{mA cm}^{-2}$	$Q_a/\text{mC cm}^{-2}$
1	-0,75	0,39	27
5	-0,74	0,70	13
10	-0,76	0,56	5,2
25	-0,74	0,49	1,9
50	-0,73	0,65	1,4
75	-0,72	0,58	0,93
100	-0,70	0,51	0,56

A Figura 7.26 mostra a variação da carga de oxidação para os

dados da Tabela 7.8. A diminuição da carga anódica com v indica que menor quantidade de filme está sendo formado, pois diminui o tempo de eletrólise.

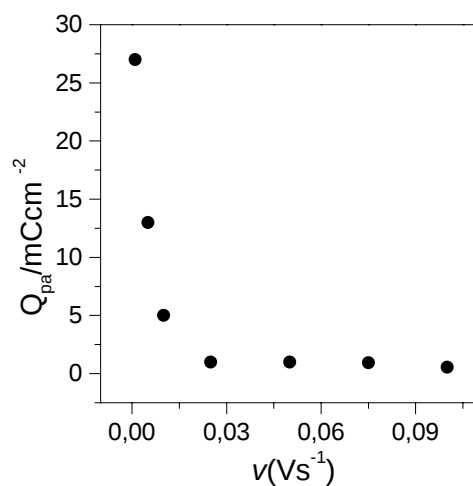


FIGURA 7.26 - Variação das cargas anódicas do eletrodo rotativo de crômio para diferentes velocidades de varredura de potencial, pH=2, a 25 °C.

Numa tentativa de investigar melhor o pico de redução, c_1 , mostrado novamente na Figura 7.27, realizou-se alguns ensaios partindo-se de – 0,20 V e varrendo-se na direção negativa de potenciais. Além disso, em outros ensaios, também adicionou-se $Cr_2O_7^{2-}$ na solução com pH=2.

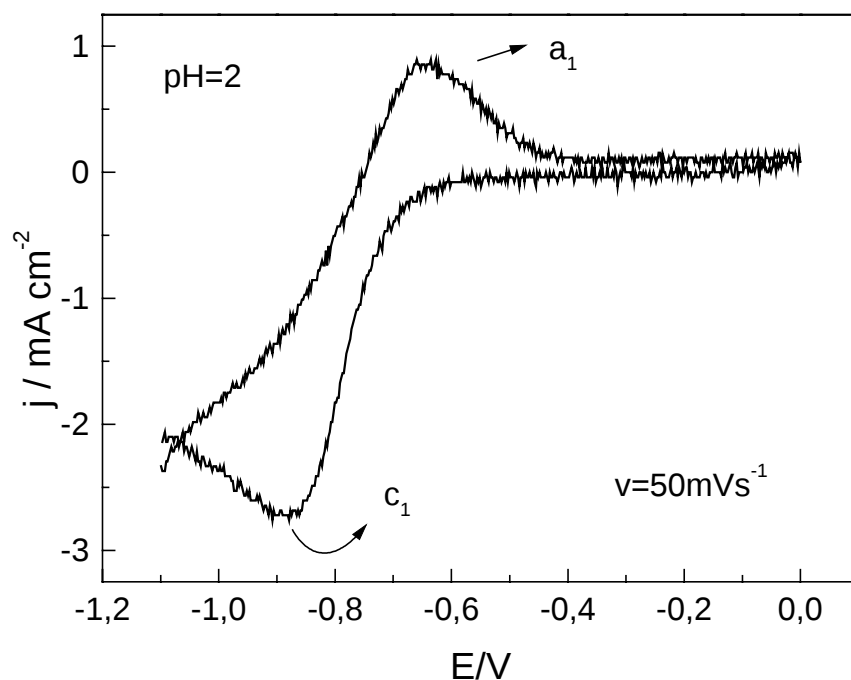


FIGURA 7.27 - Voltamograma cíclico para o eletrodo de cromo em solução de $\text{HCl} + \text{NaCl}$, $\text{pH}=2$, a 25°C

A Figura 7.28 mostra o perfil I-E do eletrodo de cromo para uma varredura catódica, iniciada em $-0,20 \text{ V}$. Observa-se um pico largo de redução antes do desprendimento de hidrogênio, provavelmente devido à redução de Cr^{6+} para formar Cr^{3+} , pois no início dessa varredura já na região passiva deve se formar um filme que contenha Cr^{6+} . Contrariamente ao observado na Figura 7.27 na varredura no sentido de potenciais decrescentes não aparece o pico a_1 e sim um pico catódico em cerca de $-0,9 \text{ V}$. Isto pode indicar que os picos a_1 e c_1 não são correspondentes a um par redox, isto é, são independentes. Verifica-se também o deslocamento do potencial de geração do hidrogênio, mostrando que a superfície do cromo não é a mesma que a anterior, quando se inicia a varredura em $-1,1 \text{ V}$, após polir o eletrodo. Quando a varredura é invertida em $-0,90 \text{ V}$ observa-se uma histerese negativa, pois nesta região o potencial ainda não é suficiente para produzir a redução completa do dicromato e verifica-se o aparecimento da corrente anódica em cerca de $-0,6 \text{ V}$ (Figura 7.29).

O voltamograma obtido com eletrodo rotativo (Figura 7.30) mostra que o pico de redução se desloca para valores mais negativos e se sobrepõem à redução dos íons hidrogênio, alcançando uma corrente limite.

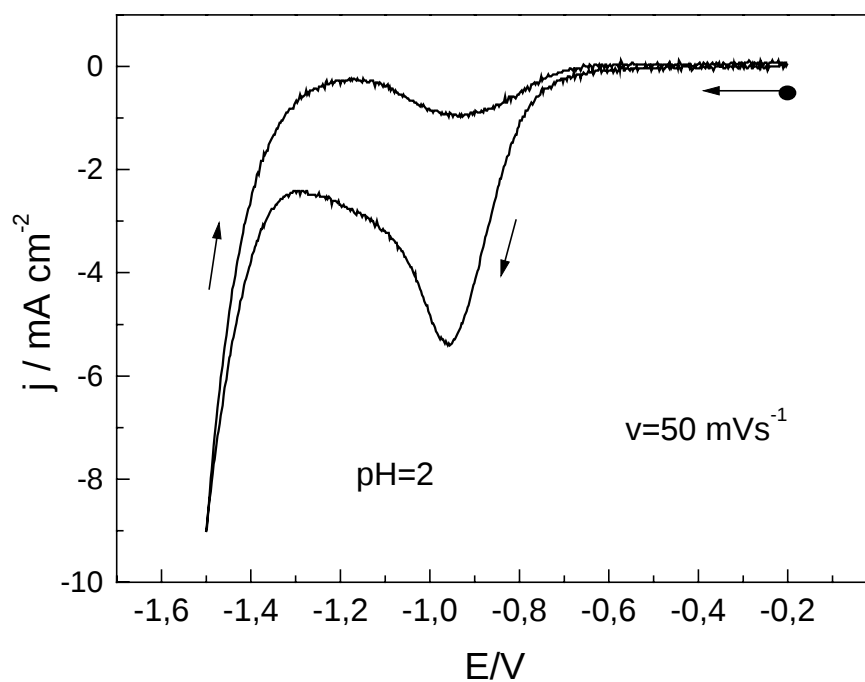


FIGURA 7.28 - Voltamograma cíclico para o eletrodo de crômio em solução de $\text{HCl} + \text{NaCl}$, $\text{pH}=2$, a 25°C .

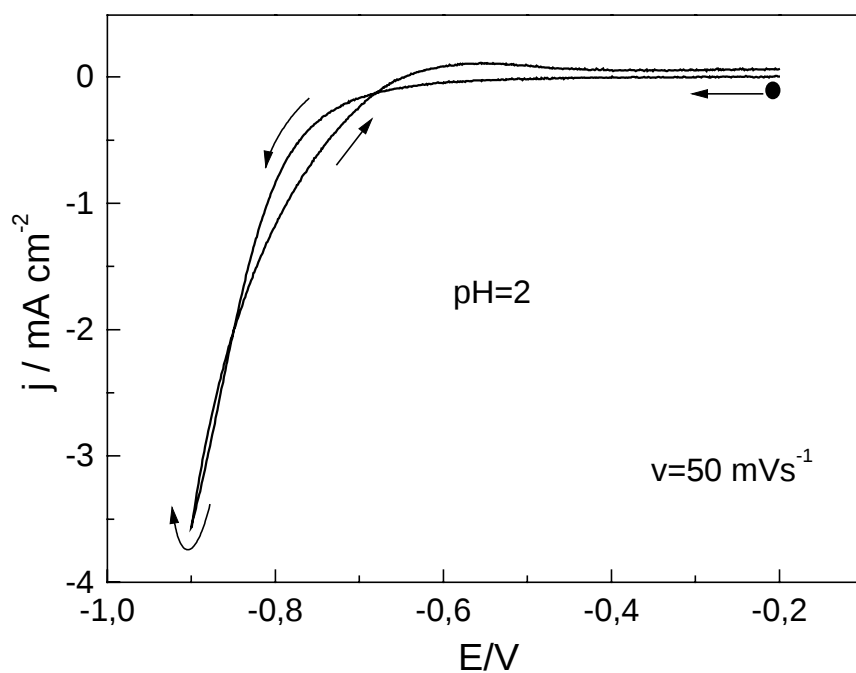


FIGURA 7.29 - Voltamograma cíclico para o eletrodo de cromo em solução de $\text{HCl} + \text{NaCl}$, $\text{pH}=2$, a 25°C .

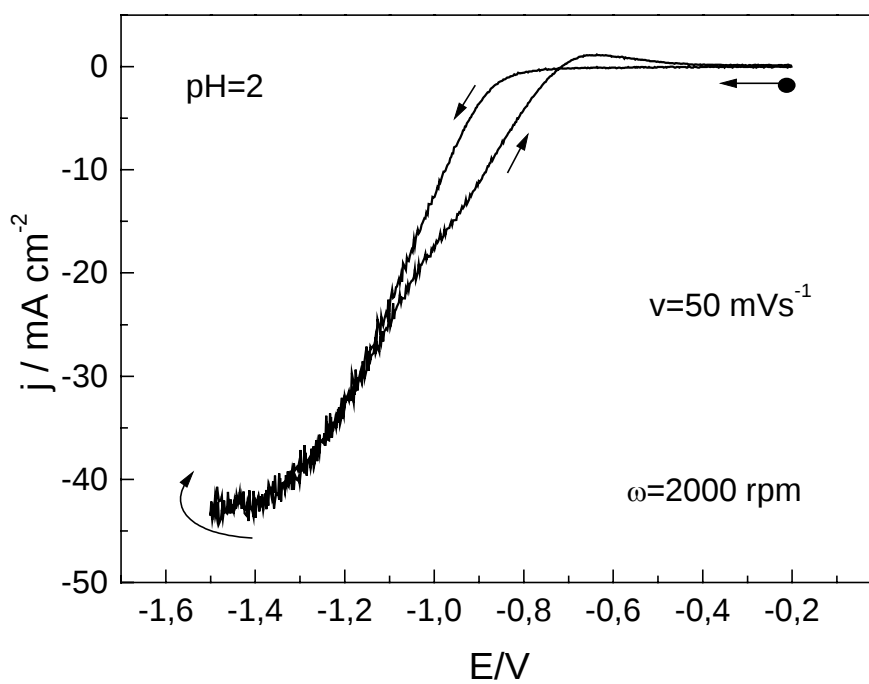


FIGURA 7.30 - Voltamograma cíclico para o eletrodo rotativo ($\omega=2000 \text{ rpm}$) de cromo em solução de $\text{HCl} + \text{NaCl}$, $\text{pH}=2$, a 25°C .

O voltamograma do cromo na presença de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, na concentração de 10 mmol L^{-1} , apresenta o pico de redução ligeiramente deslocado para valores mais negativos e com pequeno aumento da intensidade da densidade de corrente (Figura 7.31).

Quando o eletrodo é girado (Figura 7.32), em solução contendo íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, verifica-se um aumento da intensidade de corrente até alcançar a corrente limite de aproximadamente 45 mA cm^{-2} , valor similar ao da Figura 7.30, o que indica tratar-se da corrente limite para a reação de descarga de H^+ .

O pico de oxidação na varredura anódica é o mesmo observado na Figura 7.30

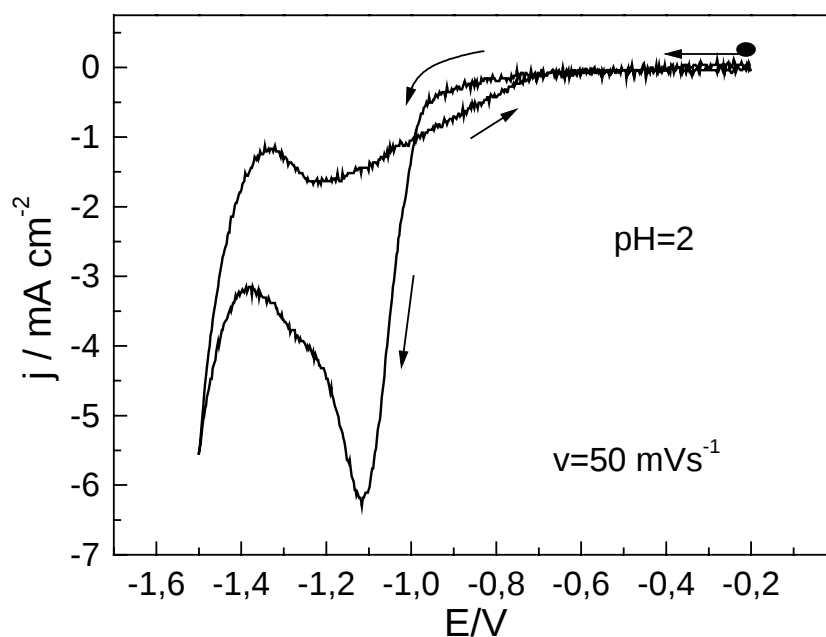


FIGURA 7.31 - Voltamograma cíclico para o eletrodo de cromo em solução com $\text{pH}=2$, contendo 10 mmol L^{-1} de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

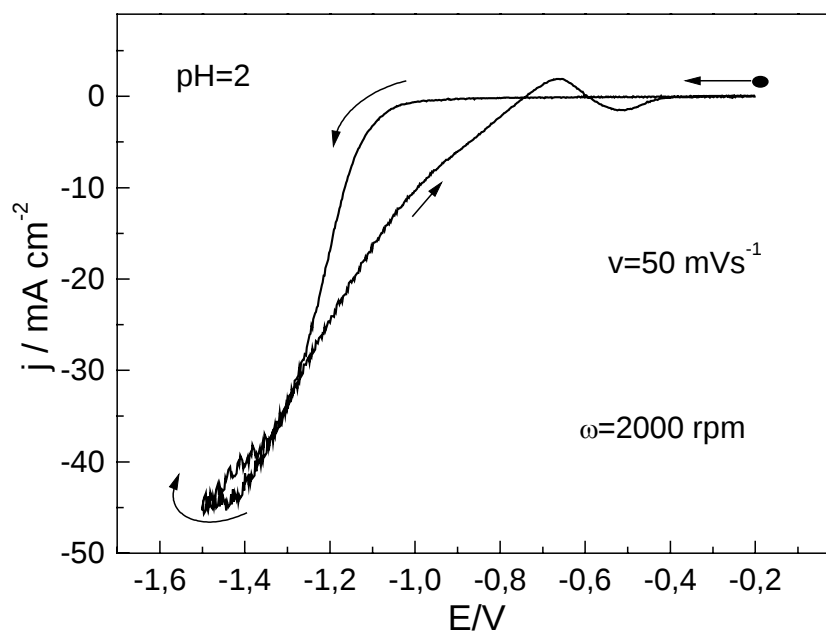
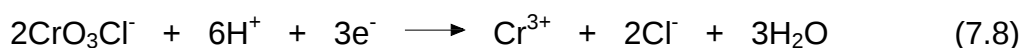


FIGURA 7.32 - Voltamograma cíclico para o eletrodo rotativo de crômio ($\omega=2000$ rpm) em solução com pH=2, contendo 10 mmol L^{-1} de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Estudos realizados por Faldini [28] envolvendo a redução de íons Cr^{6+} na presença de íons Cl^- , SO_4^{2-} e ClO_4^- , sobre eletrodo de disco rotativo de ouro mostraram que o processo de redução ocorre nestes intervalos de potenciais. Segundo Bennouna *et al.* [29] Cr^{6+} na presença de íons Cl forma a espécie CrO_3Cl^- que se reduz reversivelmente a Cr^{3+} conforme mostra as equações 7.7 e 7.8 . Entretanto este comportamento não foi observado neste trabalho.



Para confirmar a presença do íon dicromato realizou-se também um ensaio em solução com pH=4. Anteriormente foi visto que o perfil I-E em solução

com pH=4 não apresenta características de dissolução ativa (vide Figura 7.10). Entretanto, após adicionar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nesta solução obteve-se um perfil I-E com picos bem definidos de oxidação e redução, conforme mostra Figura 7.33. Por isso pode-se considerar que para solução com valores de pH < 2 tem-se os íons crômio formados na região ativa de dissolução passando a dicromato. Essa espécie é reduzida no intervalo de potenciais estudado somente em solução com pH=2. Nas soluções com pH=0,3 e pH=1 esta redução deve ocorrer junto com o desprendimento de hidrogênio. Em soluções com valores de pH > 2 não se observa a dissolução ativa, e para soluções com pH > 3 o pico de redução não está presente.

É interessante destacar que o pico de oxidação em -0,6 V está presente em soluções com pH ≤ 2 e em pH > 2 somente aparece na presença de dicromato.

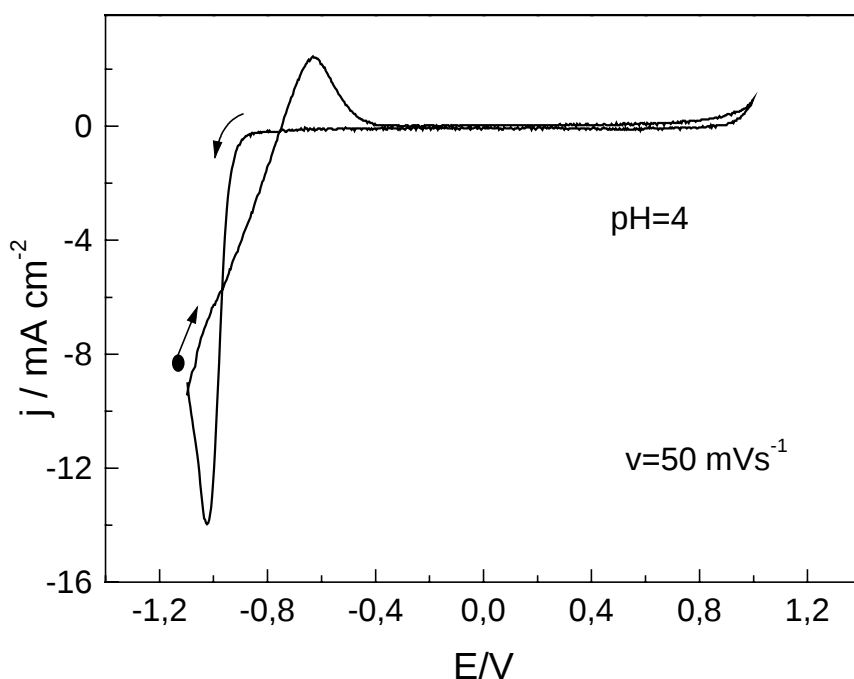


FIGURA 7.33 - Voltamograma cíclico para o eletrodo de crômio em solução com pH=4, contendo 10 mmolL⁻¹ de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

7.3 Caracterização da superfície por XPS

As análises da superfície por XPS foram realizadas após polarizar o eletrodo por 3 min nos potenciais de $-0,76$ e $-0,56$ V, região correspondente à dissolução do cromo, vide Figura 7.34, em solução com $\text{pH}=0,3$.

Na Figura 7.35 são mostrados os espectros obtidos em 40 ciclos de deca-pagem por íons Ar^+ , após polarização em $-0,76$ V e a Figura 7.36 mostra a evolução das concentrações dos elementos com tempo de deca-pagem. Estes espectros mostram a presença de picos referentes ao C, O, Cl e Cr.

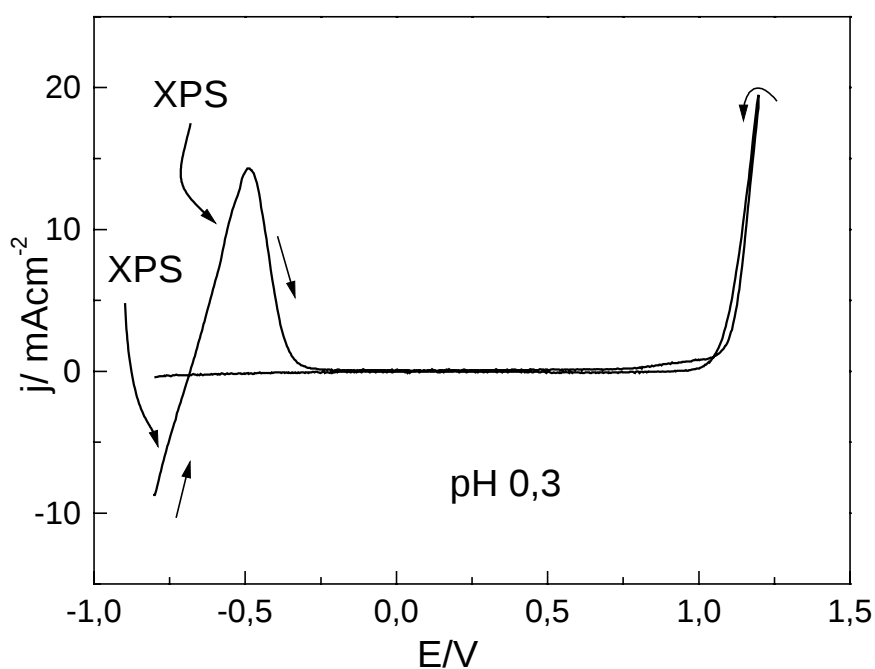


FIGURA 7.34 – Voltamograma, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$, mostrando a região em que foram feitas as polarizações para análises por XPS.

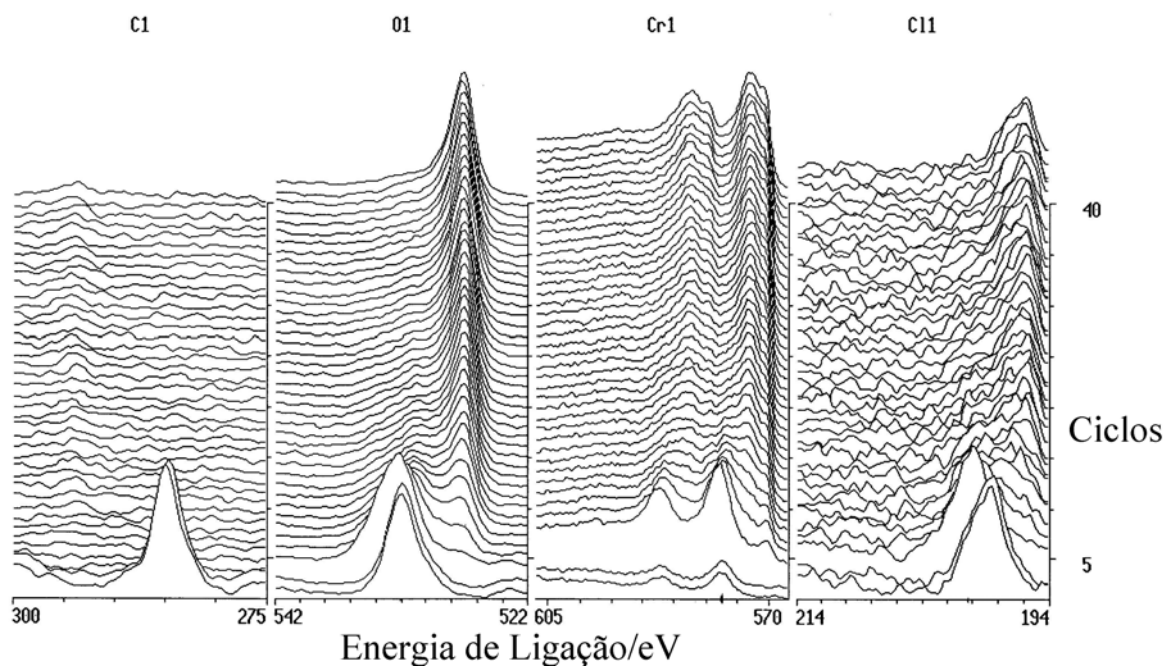


FIGURA 7.35 – Análise da composição química da superfície do cromo após polarização de 3 min em $-0,76$ V, pH 0,3. Espectros de XPS para a superfície e em profundidade, após diversos ciclos de decapagem com Ar^+ .

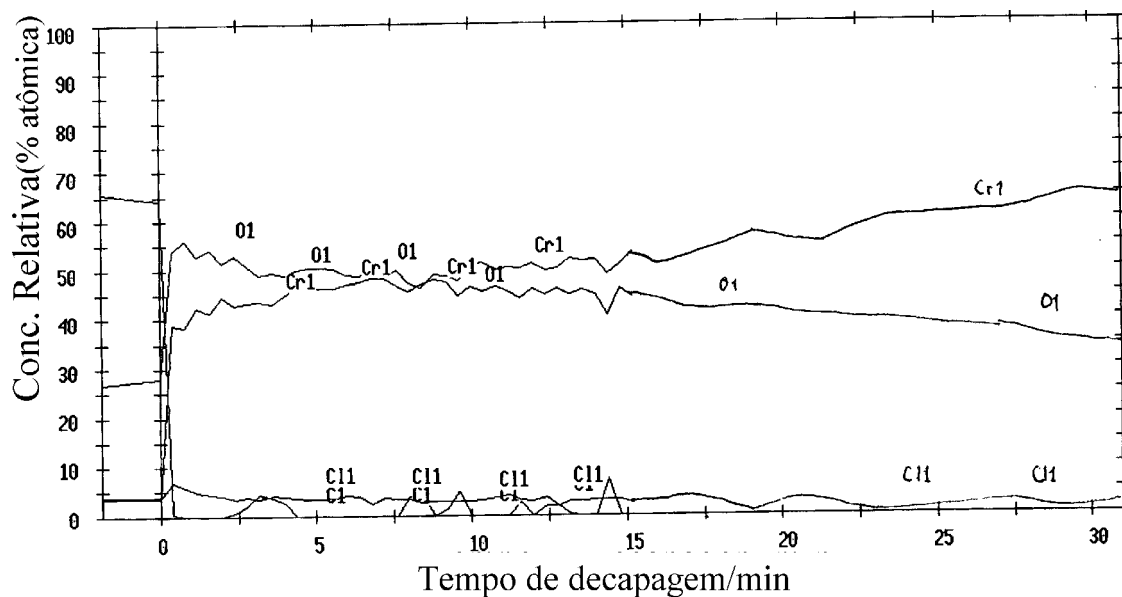


FIGURA 7.36 – Variação das concentrações relativas dos elementos detectados por XPS nos espectros registrados durante a remoção gradativa do filme por decapagem com Ar^+ .

Como discutido no ítem 5 do Capítulo 5 o pico de C, presente nos espectros iniciais, situado em 284,4 eV serve como referência para calibração dos espectros referentes aos demais elementos [162-163] e provém do C da atmosfera. A calibração também pode ser feita para os últimos espectros, neste caso podem ser considerados os valores característicos para o Ar ou o esperado para o próprio substrato de crômio.

As análises da energia dos picos das amostras foram feitas comparando-se com as energias de padrões previamente relacionados na literatura [74-75,80,193-194]. As energias de ligação correspondente aos picos mais importantes do Cr, O, Cl em diversos compostos são mostrados na Tabela 7.8.

TABELA 7.8 – ENERGIAS PADRÕES DE LIGAÇÃO PARA XPS

Composto	valência	Energia de Ligação/eV	referência
Cr(2p_{3/2})			
Cr	0	574,1	11
Cr ₂ O ₃	III	576,63	11
		576,5	
		576,52	
		576,75	
		576,8	
Cr(OH) ₃	III	576,52	
CrCl ₃ · 6H ₂ O	III	577,50	11
CrO ₂		575,4	
		576,3	
CrO ₃	VI	578,3	
		579,07	
CrO ₄ ²⁻	VI	578,9-579,8	
O(1s)			
óxido		530,5	74
hidróxido		532,0	74
Cl(2p_{3/2})			
		198	162 e 208

Na Figura 7.35 observam-se picos característicos das decapagens iniciais que se deslocam no decorrer da análise. Durante os dois primeiros ciclos aparecem picos não simétricos referentes ao O 1s. O pico em 532 eV é atribuído ao íons OH⁻ no oxihidróxi ou hidróxido de crômio [80]. Nos ciclos subsequentes o pico se desloca para 527 eV, que é um valor de energia mais próximo dos íons O²⁻ em Cr₂O₃ [194]. Nos demais ciclos de decapagem, ou seja, aumentando-se a profundidade de análise observa-se o aparecimento de apenas um pico mais simétrico em 529 eV, indicando a predominância de oxigênio do oxihidróxi ou hidróxido. A presença de compostos oxigenados mesmo quando a polarização é feita em -0,76 V pode ser explicada pelo aumento do pH local durante a polarização da solução, pois nesta região tem-se a reação de desprendimento de hidrogênio. Este aumento de pH pode favorecer a formação de hidróxidos ou óxidos na superfície do metal.

Na região correspondente ao Cr 2p observou-se picos em 577,5 e 587,5 eV, nos primeiros ciclos. Após o quinto ciclo os picos deslocaram-se para 573,5 e 582,5 eV, respectivamente. O pico em 573,5 eV é característico do crômio metálico [74-75,194]. Porém o pico em 582,5 eV não é compatível com valores da literatura para hidróxidos ou óxidos de crômio. O pico referente ao cloro em 199 eV se desloca para 197 eV.

As análises também detectaram a presença de silício, conforme mostra a porcentagem relativa dos elementos na Tabela 7.9. Este elemento que em princípio não deveria estar presente pode ser um contaminante proveniente do processo de tratamento de superfície pelo polimento com lixa.

TABELA 7.9 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA POLARIZADA EM -0,76 V.

Elemento	area(cts-eV/s)	fator de sensibilidade	concentração (% em massa)
Si2p	10700	0,339	16,10
O1s	93171	0,711	66,83
Cr2p	42514	2,427	8,93
Cl2p	14228	0,891	8,14

A análise após polarização num potencial menos negativo, porém, ainda na região de dissolução, $E = -0,56$ V (Figuras 7.37-7.39) revelou as mesmas características gerais encontradas quando se polarizou a amostra em $-0,73$ V. Picos de oxigênio em 531 eV, típicos de oxihidróxi compostos de cromo nos primeiros ciclos e nos demais ciclos picos em 527 eV atribuídos aos óxidos. Observa-se que os picos referentes ao cloro neste espectro se apresentam muito difusos, nos primeiros ciclos e desaparece para os demais.

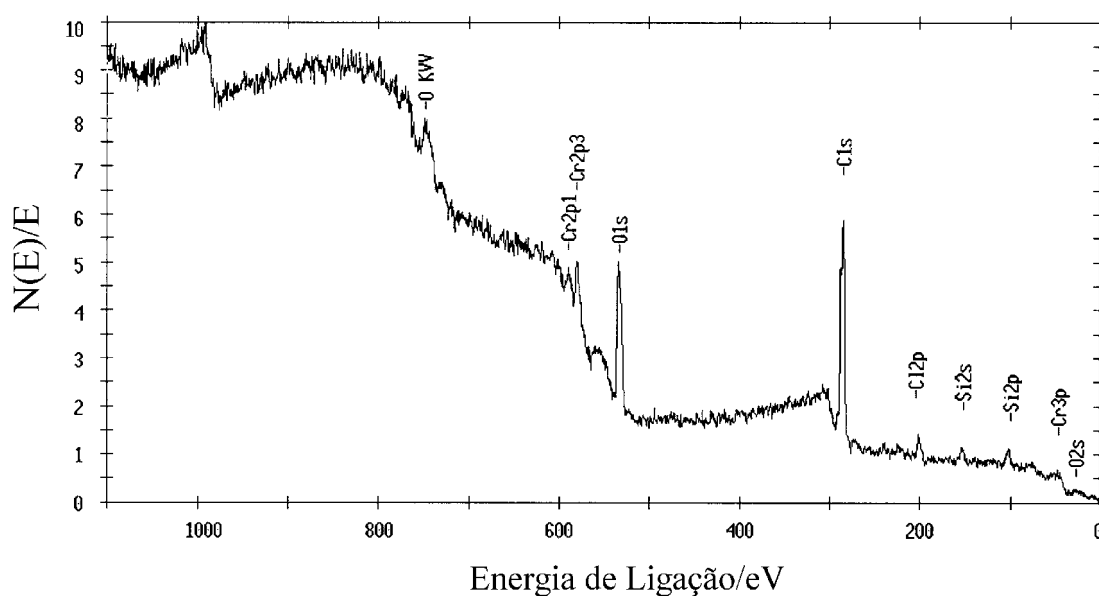


FIGURA 7.37 – Espectro de XPS obtido para amostra polarizada em $-0,56$ V durante 3 min em solução com pH 0,3.

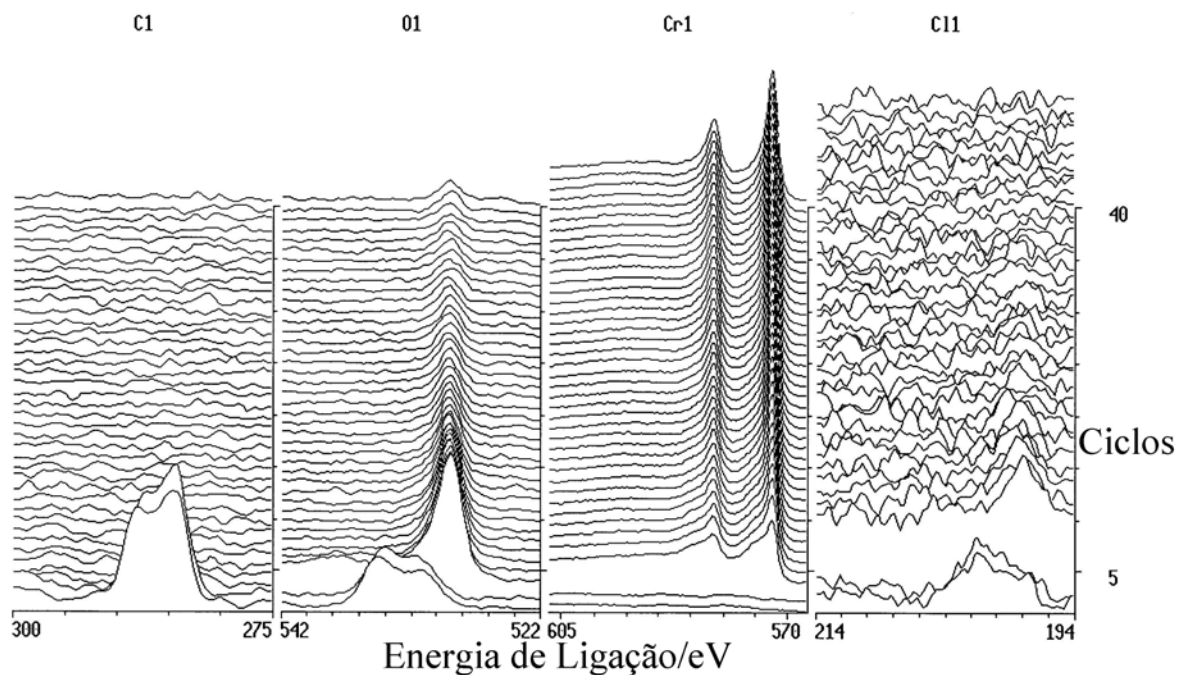


FIGURA 7.38 – Análise da composição química da superfície do crômio após polarização de 3 min em $-0,56$ V, pH 0,3. Espectros de XPS para a superfície e em profundidade, após diversos ciclos de decapagem com Ar^+ .

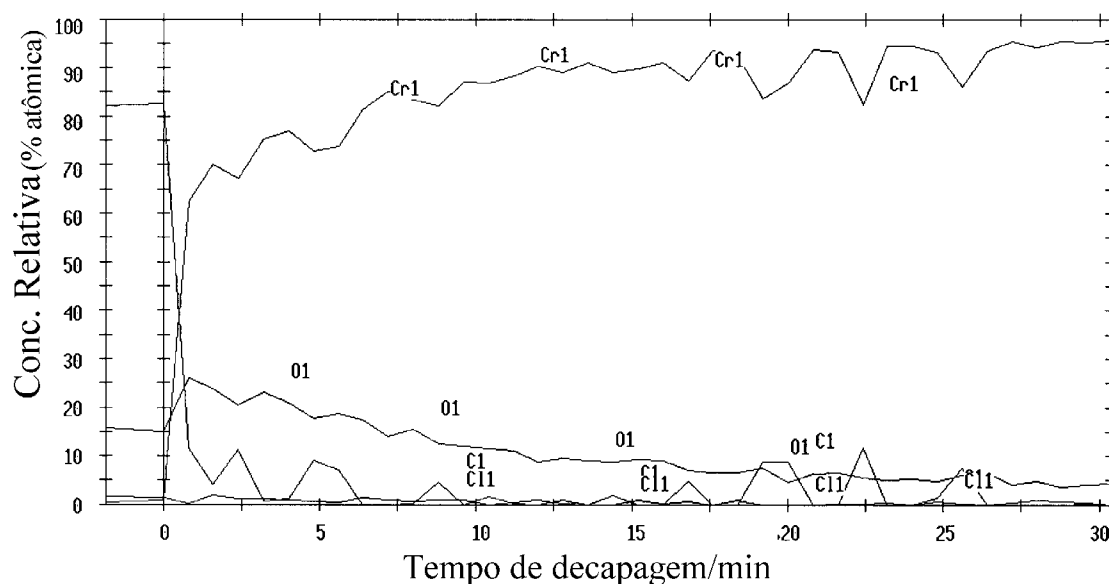


FIGURA 7.39 – Variação das concentrações relativas dos elementos detectados por XPS nos espectros registrados durante a remoção gradativa do filme por decapagem com Ar^+ .

Observou-se apenas variações nas porcentagens dos elementos, conforme mostra a Tabela 7.9.

TABELA 7.10 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA POLARIZADA EM -0,56 V.

Elemento	area(cts-eV/s)	fator de sensibilidade	concentração (% em massa)
Si2p	6210	0,339	14,76
O1s	57080	0,711	66,68
Cr2p	39240	2,427	13,03
Cl2p	8330	0,891	7,53

7.4 Conclusões

O comportamento eletroquímico do cromo em soluções ácidas contendo cloreto é fortemente dependente do pH. No processo de dissolução do cromo a reação anódica produz Cr^{2+} enquanto que na reação catódica há formação de gás hidrogênio em meio fortemente ácido. O Cr^{2+} se oxida rapidamente a Cr^{3+} na forma de óxidos ou hidróxidos.

O metal cromo se passiva mesmo em soluções ácidas contendo íons cloreto. O pico de corrente característico da região de transição dissolução ativa/passivação é relativamente largo, indicando que a oxidação do cromo para formar o filme passivante ocorre em várias etapas, formando espécies com valência superior a Cr^{2+} , especialmente Cr^{3+} e também Cr^{6+} .

Os experimentos utilizando voltametria cíclica mostram dois comportamentos distintos no processo de dissolução em função do pH da solução: para soluções com $\text{pH} < 3$ a formação da camada passiva ocorre via dissolução/precipitação enquanto que para $\text{pH} > 3$ parece haver formação direta do filme, pois não se observa o pico de corrente de dissolução de cromo.

Os íons cloreto devem participar do processo de dissolução e passivação do cromo, porém para se propor um mecanismo com sua participação é necessário uma análise bastante criteriosa com a detecção dos possíveis intermediários.

Neste trabalho, apenas um intermediário importante, o íon Cr^{2+} , pôde ser detectado, além de alguns óxidos, especialmente Cr_2O_3 .

Pôde ser sugerido também a presença de espécies de Cr^{6+} incorporadas ao filme na região passiva, de forma indireta, ou seja, pela existência de um pico de redução na região de potenciais correspondente à redução de Cr^{6+} a Cr^{3+} .

Conforme foi visto no Capítulos anteriores a região de passivação do cromo estende-se por um amplo intervalo de potenciais. Numa tentativa de se buscar informações acerca da formação do filme passivo foram obtidas curvas cronoamperométricas e espectros de impedância eletroquímica e fotoeletrônicos de Raios-X nesta região.

8.1 Estudo através da cronoamperometria

As Figuras 8.1 a 8.6 mostram os cronoamperogramas do cromo obtidos aplicando-se vários potenciais constantes, em diferentes soluções. Antes de cada experimento era feito um tratamento de superfície aplicando-se $-0,8$ V por 15 segundos e depois era aplicado o potencial desejado.

Verifica-se que na Figuras 8.1 o salto de potencial até $-0,5$ V produz corrente, pois nesta região tem-se a dissolução ativa, por outro lado, os saltos de potencial até 0 e $0,5$ V não produzem corrente significativa, em todo intervalo de pH estudado (Figuras 8.1 a 8.6). Quando o potencial aplicado ficou entre 0 e $1,0$ V não se obteve corrente faradaica, indicando tratar-se da região passiva. Os saltos de potencial entre $1,0$ ou $1,2$ V produziram uma corrente maior, porém não se observaram máximos ou mínimos.

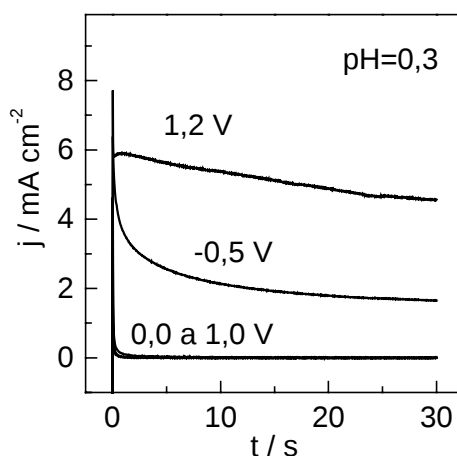


FIGURA 8.1 – Cronoamperogramas do cromo em solução com $\text{pH}=0,3$.

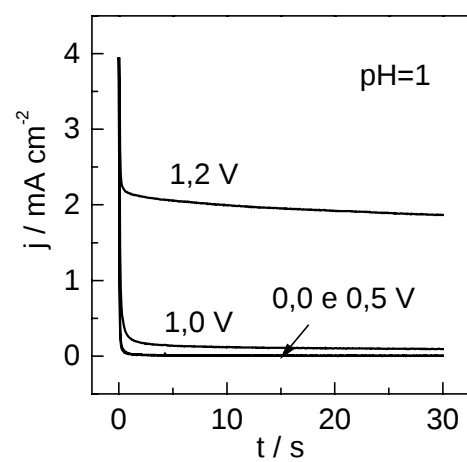


FIGURA 8.2 – Cronoamperogramas do cromo em solução com $pH=1$.

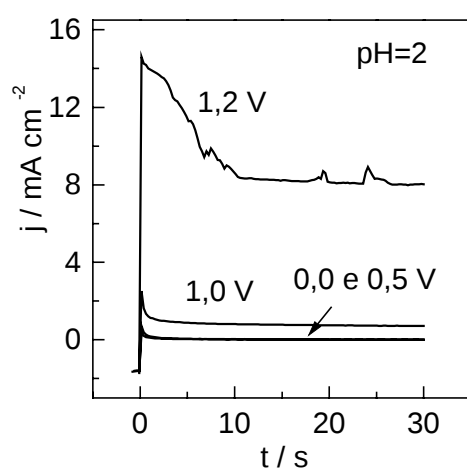


FIGURA 8.3 – Cronoamperogramas do cromo em solução com $pH=2$.

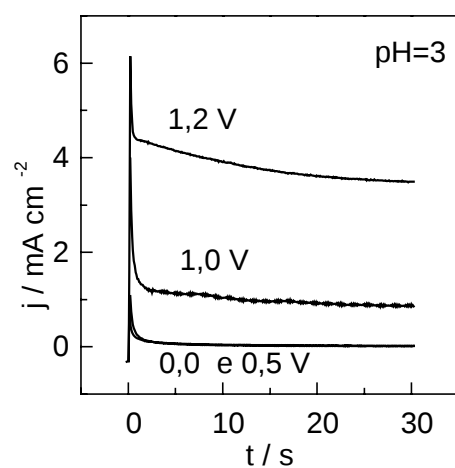


FIGURA 8.4 – Cronoamperogramas do cromo em solução com $\text{pH}=3$.

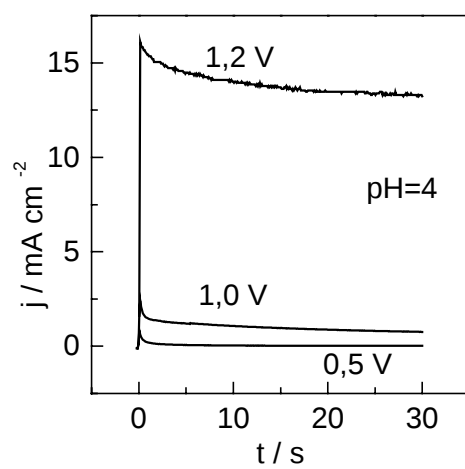


FIGURA 8.5 – Cronoamperogramas do cromo em solução com $\text{pH}=4$.

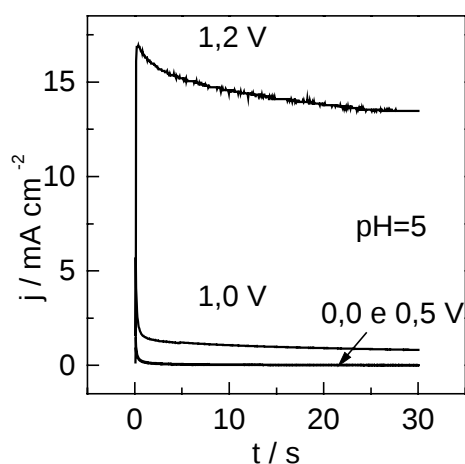


FIGURA 8.6 – Cronoamperogramas do cromo em solução de HCl pH=5.

8.2 Estudo da região passiva por meio de espectroscopia de Impedância eletroquímica

Nas medidas de impedância eletroquímica geralmente usa-se uma onda senoidal de potencial com 5 a 20mV de amplitude [141-143]. Por isso, neste trabalho fez-se alguns ensaios preliminares para se observar a influência da amplitude de potencial nos diagramas de impedância. Nestes experimentos também admitiu-se que o sistema satisfazia a condição de causalidade, linearidade, estabilidade, características básicas para as relações de Kramers-Kronig⁵ [146-147]. Embora alguns pesquisadores [148] façam restrições ao uso dessas relações, este procedimento é às vezes usado para validar os resultados obtidos na impedância de sistemas eletroquímicos [147].

A Figura 8.7 mostra 4 diagramas do tipo Nyquist para o eletrodo de cromo na solução mais ácida (pH=0,3), obtido no intervalo de frequência de 50 kHz a 1 mHz com diferentes amplitudes de potencial. Na região de alta frequência não se observa mudanças consideráveis nos valores da impedância. Entretanto, na região de baixa frequência nota-se que o diagrama obtido com sinal de 20 mV de amplitude apresenta uma grande diminuição da impedância, enquanto que para

⁵ As relações de Kramers-Kronig estão descritas no Apêndice C.

as demais amplitudes não há discrepância desses valores. Por isso, nestes experimentos optou-se por aplicar a perturbação de 10 mV de amplitude.

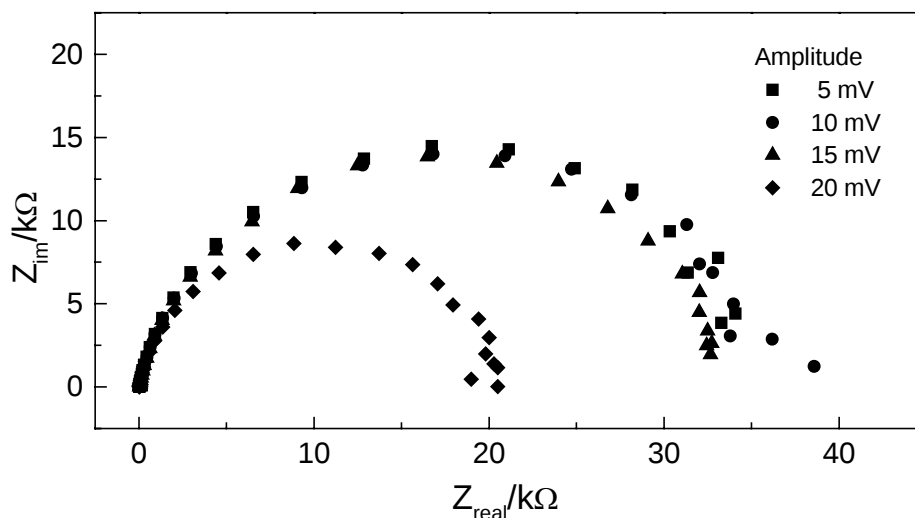


FIGURA 8.7 – Espectro de impedância complexa do crômio em solução com $\text{pH}=0,3$.

Os diagramas foram obtidos aplicando-se o potencial de estado estacionário. Esses diagramas foram tratados considerando-se que a interfase eletrodo|solução pode ser representada por circuitos elétricos equivalentes. Então são atribuídos elementos a esses circuitos tais como: resistores, capacitores etc., conforme os prováveis processos que ocorrem nesta interfase. Uma maneira de se verificar se o circuito proposto é adequado consiste em fazer uma simulação e compará-las aos resultados experimentais. Neste trabalho, realizou-se estas simulações utilizando-se o método dos Mínimos Quadrados Não Linear, empregado no programa desenvolvido por Boukamp [135-136]. Este programa usa códigos que representam os circuitos, por exemplo um circuito do tipo da Figura 8.8 é representado por $R_s(CR_1)$, onde R_s é a resistência da solução, C a capacitância da dupla camada elétrica e R_1 é a resistência de transferência de carga.

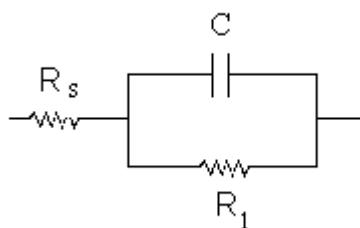


FIGURA 8.8 – Esquema de um circuito elétrico resistivo capacitivo.

Para efeito de comparação alguns diagramas também foram tratados utilizando-se os programas Zplot e Ziew, com resultados bastantes coerentes aos obtidos através do programa Equivalent Circuit.

As Figuras 8.9 a 8.11 mostram os diagramas de Nyquist obtidos em soluções com diferentes valores de pH, no potencial de estabilização eletrodo|solução.

Verifica-se que os diagramas em solução com pH=0,3 e pH=1 apresentam um semi-círculo capacitivo achatado, com diminuição da impedância em baixas frequências, sendo essa mais pronunciada em pH=0,3. Também verifica-se que o diagrama em solução com pH=1 apresenta um *loop* em baixas frequências, sugerindo que durante o processo de passivação/dissolução formam-se intermediários de reação. Dobbelaar et. al. [78-79], trabalhando em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, também encontraram um semi-círculo capacitivo quando o diagrama era obtido na região de passivação.

Os diagramas obtidos em solução com valores de pH=2 a pH=5 apresentam um perfil que não completa um semi-círculo. Isto indica que deve haver processos que envolvam forte passivação nestes valores de pH no intervalo de frequências empregado neste trabalho.

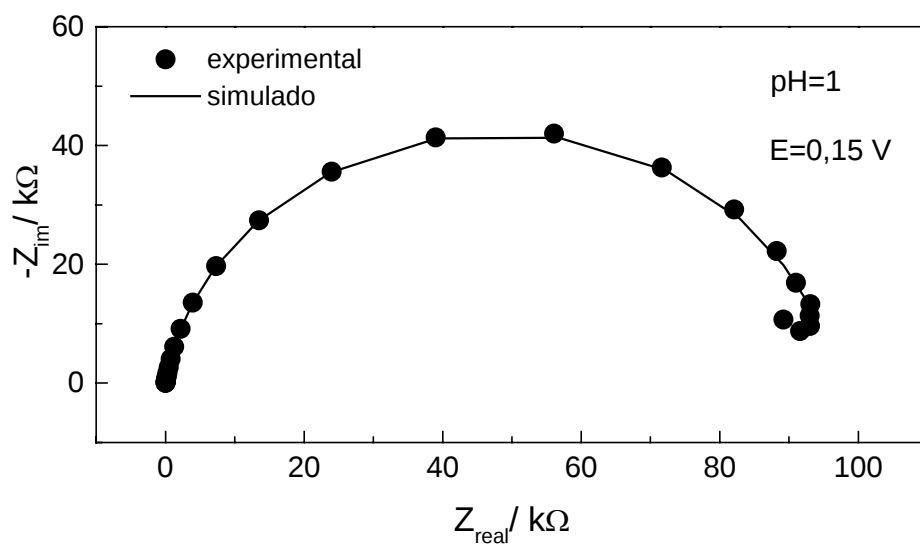
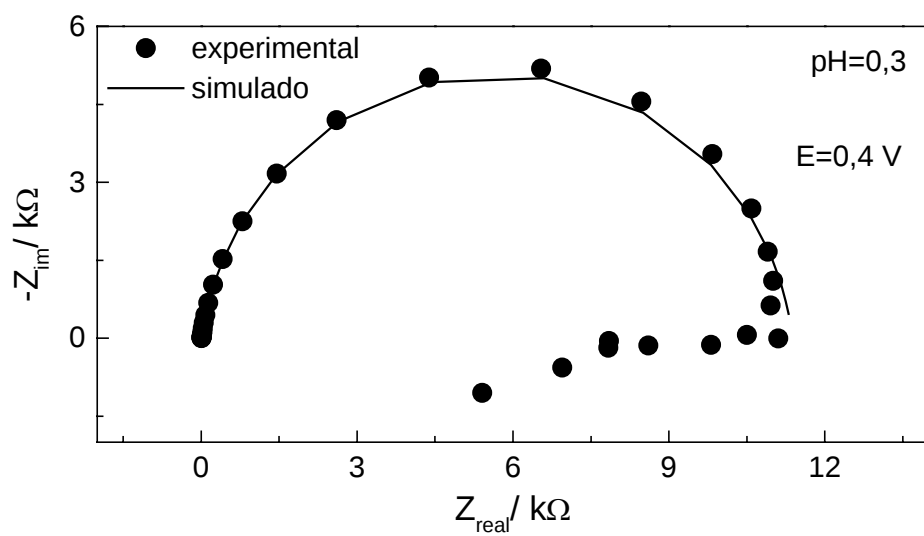


FIGURA 8.9 - Diagramas de Nyquist do crômio em soluções com $pH=0,3$ e $pH=1,0$.

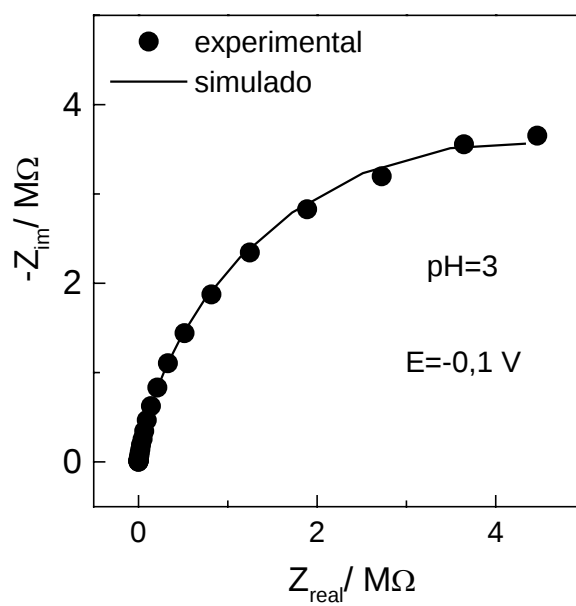
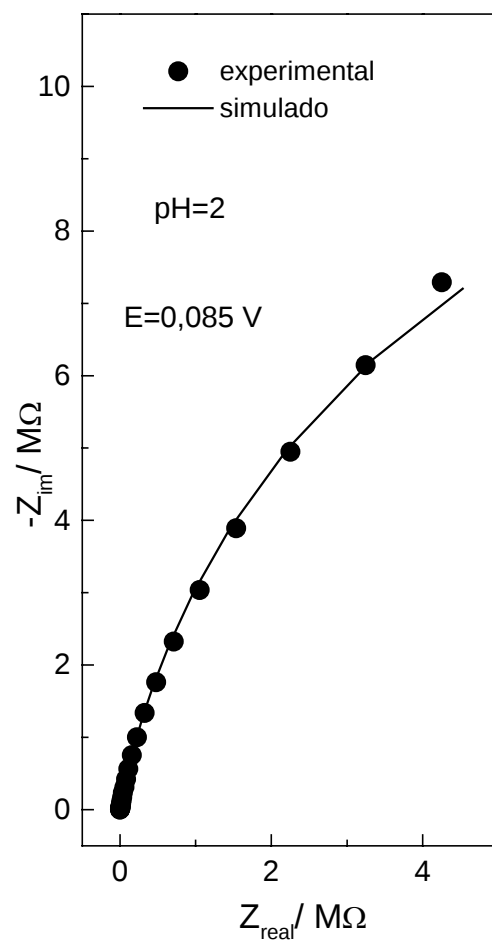


FIGURA 8.10 - Diagramas de Nyquist do crômio em soluções com pH=2,0 e pH=3,0.

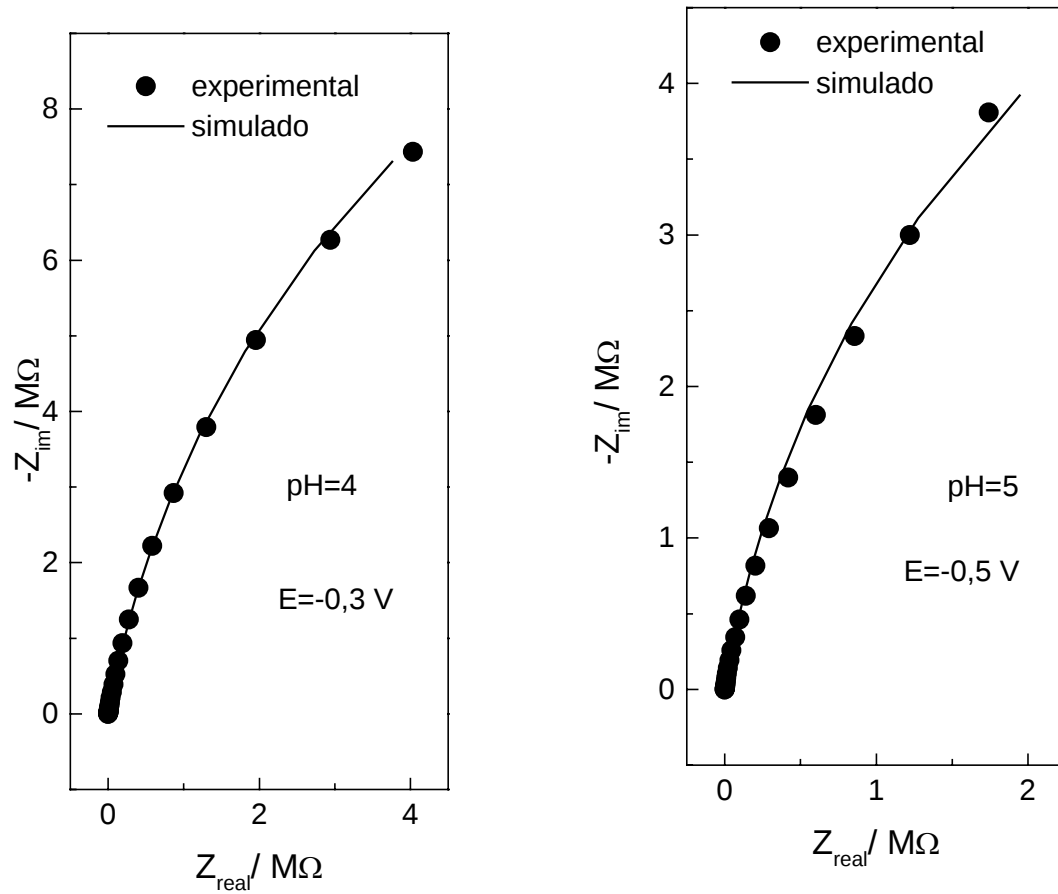


FIGURA 8.11 - Diagramas de Nyquist do crômio em soluções com pH=4,0 e pH=5,0.

A Figura 8.12 mostra os diagramas de Bode em função do módulo de Z e em função do ângulo de fase nos diferentes eletrólitos. Em solução com pH 0,3 e 1 tem-se o gráfico de Bode em função do módulo de Z com uma constante de tempo, enquanto que o gráfico de Bode em função do ângulo de fase apresenta um máximo.

Os diagramas de Bode em função do módulo de Z obtidos nas demais soluções apresentam mais que uma constante de tempo. Segundo a literatura[88] pelo menos duas constantes de tempo no diagrama de impedância podem ser explicadas pela retardação da reação de dissolução, neste caso em função da cobertura da superfície por hidrogênio adsorvido. Os diagramas de Bode em função do ângulo de fase apresentam um pico largo, sugerindo ter dois máximos na região de altas frequências.

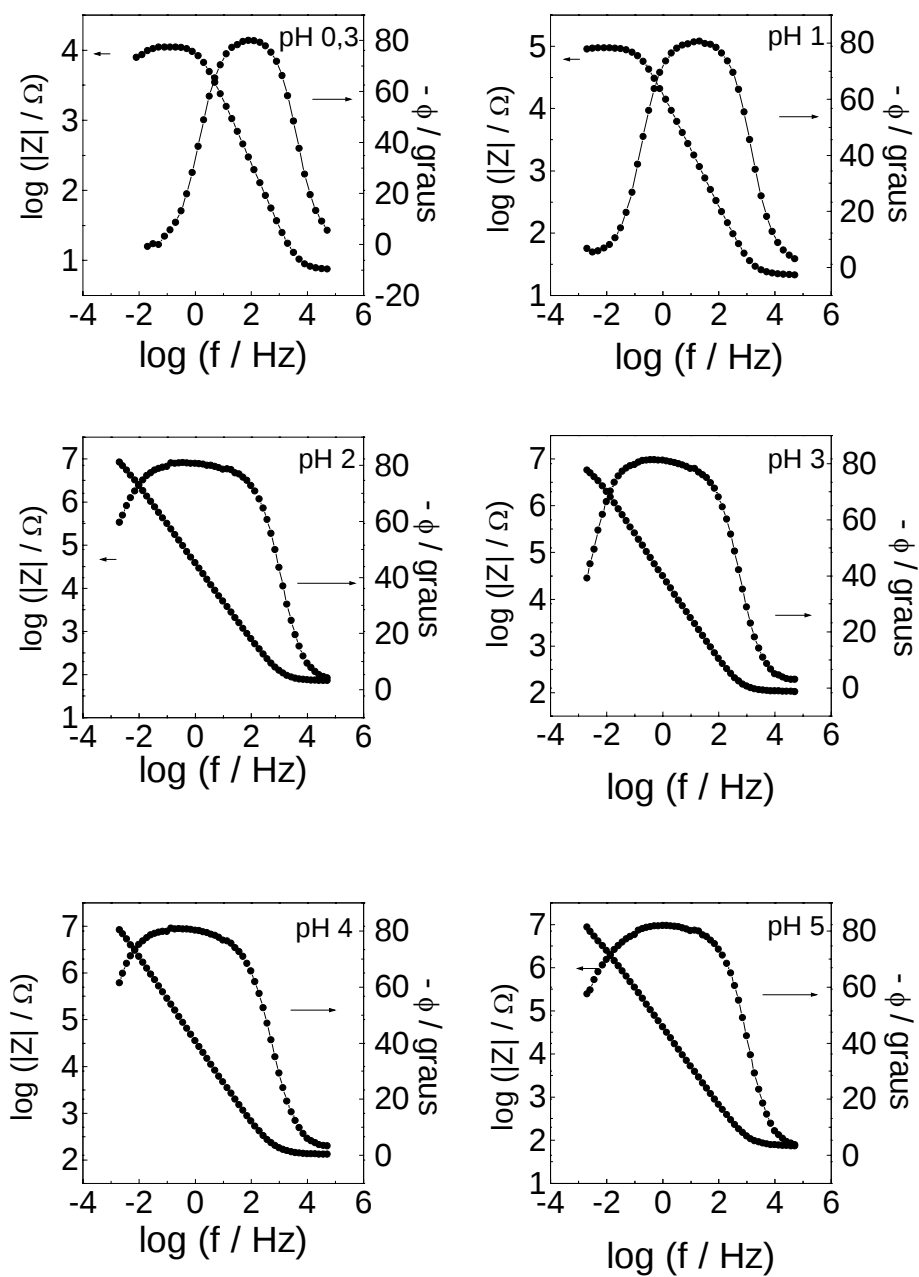
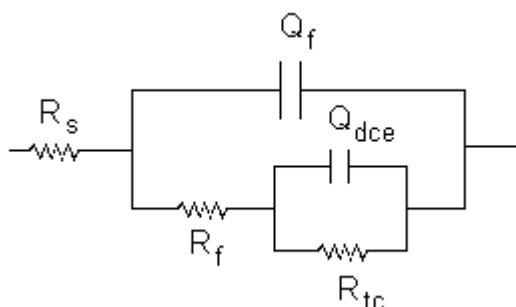


FIGURA 8.12- Diagramas do tipo Bode do crômio em soluções com diferentes valores de pH.

Para o tratamento dos diagramas de impedância obtidos acima foram utilizados os circuitos elétricos equivalentes que estão esquematizados abaixo:

a) pH=0,3



b) pH=1 a pH=5

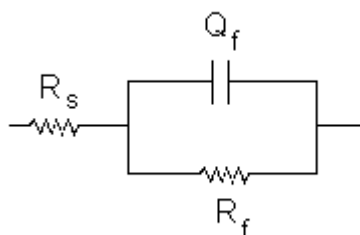


FIGURA 8.13 – Esquema de circuitos elétricos

A suposição desses circuitos mostra certa concordância entre os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e a voltametria cíclica. Pois a partir da voltametria cíclica observou-se que o comportamento I-E para soluções mais ácidas era distinto das demais.

Os valores dos elementos que compõem os circuitos acima estão relacionados na Tabela 8.1.

TABELA 8.1 - VALORES DOS PARÂMETROS OBTIDOS PELO AJUSTE DO MÉTODO DO BOUKAMP PARA OS MODELOS DE INTERFACE⁶

pH	R _s /Ω	R _f /MΩ	R _{tc} /kΩ	Q _f		Q _{dce}		χ ² ×10 ³
				Y _o /μS	(n)	Y _o /μS	(n)	
0,3	7(4)	0,006(1,3)	5(2,3)	11(6)	0,92(1)	31(3,8)	-0,7(2,6)	8,2
1	22(1)	0,095(1)	-	11(1)	0,91(0,3)	-	-	1,1
2	74(0,9)	22(5)	-	5(0,5)	0,89(0,1)	-	-	0,8
3	109(1)	8.3(3)	-	6(0,7)	0,90(2)	-	-	1,1
4	140(1)	27(10)	-	5(0,9)	0,88(2)	-	-	2,2
5	76(1)	17(5)	-	4,7(0,8)	0.90(0,2)	-	-	1,8

onde
$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (f(X_i) - Y_i)^2}{N - n}$$

Na tabela acima o parâmetro R_s indica a resistência do eletrólito, que embora a maioria dos valores tenha uma pequena porcentagem de erro apenas o valor encontrado para a solução com pH=0,3 é compatível com a resistência encontrada para a solução. Os elementos Q_f e R_f correspondem à capacitância e resistência do filme, respectivamente, Q_{dce} e R_{tc} correspondem à capacitância da dupla camada elétrica e resistência de transferência de carga. Os valores de n indicam que estas capacitâncias não são puras.

⁶ Os números entre parênteses correspondem à porcentagem de erro.

8.3 Caracterização da superfície por XPS

A Figura 8.14 a 8.16 mostram os espectros de XPS da amostra polarizada a -0,52 V, que corresponde a um potencial onde há formação do filme passivo. Observa-se a presença de picos referentes ao oxigênio, ao crômio, ao cloro e novamente ao silício na superfície da amostra.

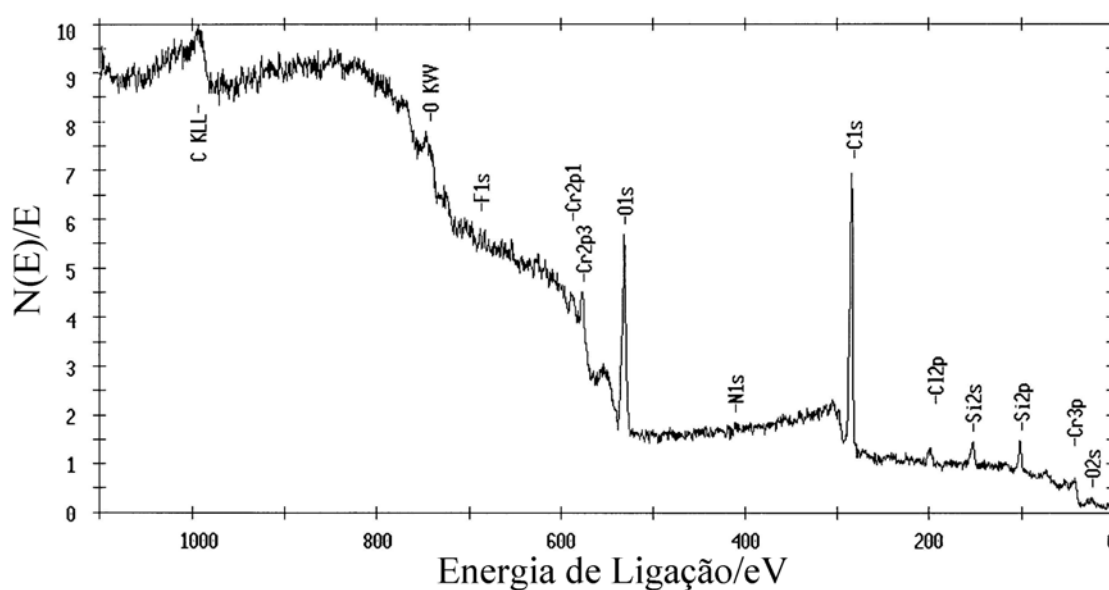


FIGURA 8.14 - Espectro de XPS da superfície da amostra polarizada a -0,52 V em solução com $pH=0,3$.

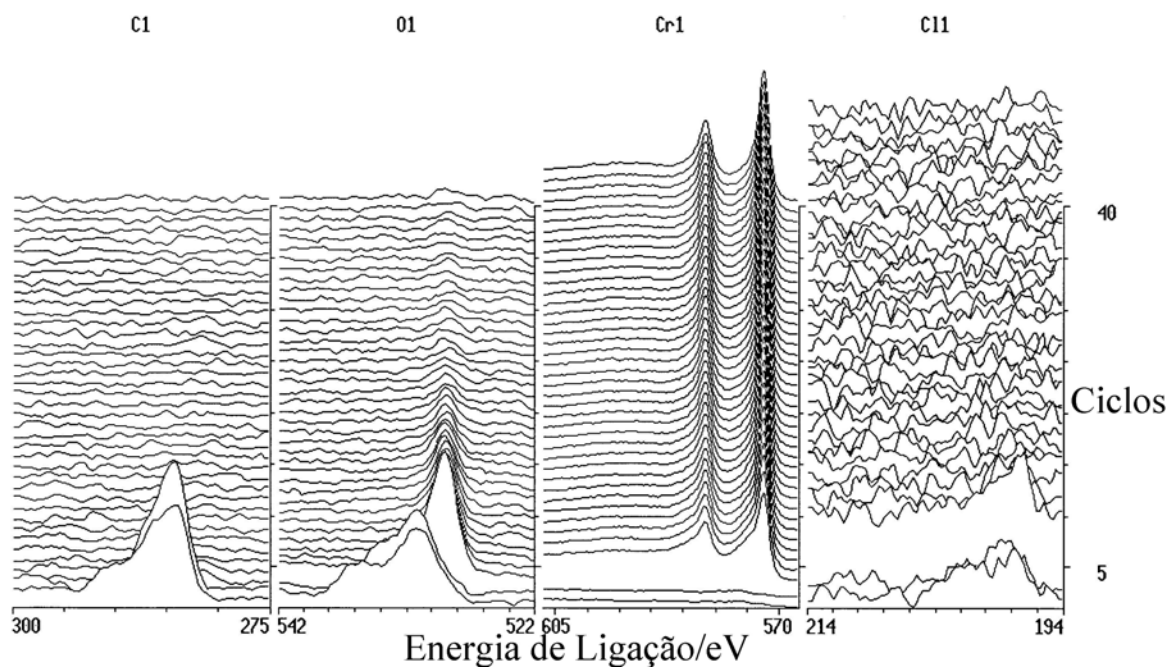


FIGURA 8.15 - Espectro da superfície da amostra polarizada a -0,52 V em solução com pH=0,3.

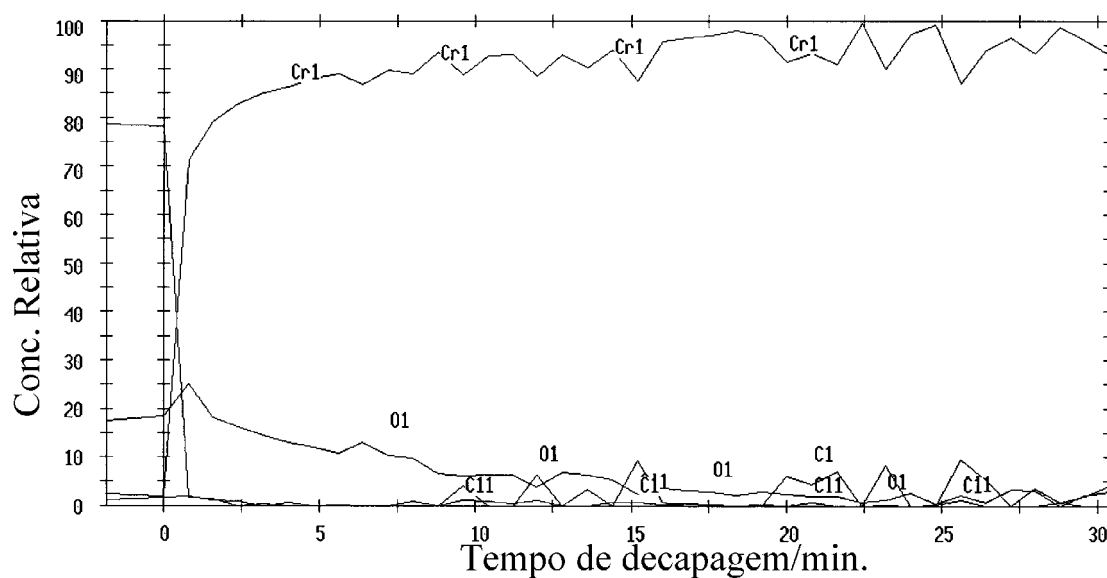


FIGURA 8.16 - Espectro de XPS da superfície da amostra polarizada a -0,52 V em solução com pH=0,3.

Os valores da concentração atômica estão na Tabela 8.2.

TABELA 8.2 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA POLARIZADA EM -0,52 V.

elemento	area(cts-eV/s)	fator de sensibilidade	concentração (%)
Si2p	8280	0,339	17,55
O1s	66480	0,711	67,17
Cr2p	36540	2,427	10,82
Cl2p	5540	0,891	4,47

Na Figura 8.15 são mostrados os aspectos obtidos em 40 ciclos de decapagem por íons Ar^+ observa-se picos definidos de Cl em 198,7 eV presente até o terceiro ciclo, indicando que este íon está presente apenas nas camadas mais externas do filme. Este desaparece a partir do quinto ciclo. Também observa-se dois picos de oxigênio em 532,1 e de oxihidróxidos em 536,9 eV no primeiro ciclo, mudando para 532,1 e 535,7 eV no segundo ciclo e a partir do terceiro ciclo somente é observado um pico em 529,7 eV. Os picos de cromo aparecem bem definidos em 579,1 e 584,6 eV permanecendo durante os 40 ciclos. De acordo com a literatura [53] o pico em 579,1 eV pode ser atribuído aos compostos Cr_2O_3 e CrCl_3 e o pico em 584,6 eV pode ser atribuído ao CrO_3 . Como não há picos de cloro, a energia em 579,1 eV atribui-se aos compostos Cr_2O_3 .

8.4 Conclusões

Os resultados experimentais permitem concluir que cromo se apresenta passivado em um amplo intervalo de potencial nas soluções estudadas, mesmo em soluções fortemente ácidas e contendo cloreto.

A análise dos resultados obtidos a partir da cronoamperometria não permitiram um tratamento que pudesse obter informações acerca dos processos de superfície tais como nucleação e crescimento do filme. Tais experimentos sugerem um processo dissolução/precipitação ou formação direta de filme, dependendo do pH da solução.

Os resultados obtidos através da espectroscopia de impedância mostram dois tipos de circuito equivalente superfície do eletrodo: para $\text{pH}=0,3$, tem-se os elementos referentes ao filme enquanto que $0,3 < \text{pH}$ tem-se apenas elementos referentes a transferência de carga, além da resistência da solução para ambos.

Os resultados obtidos por XPS de filmes crescidos em diferentes potenciais mostraram que Cr_2O_3 é o composto predominante no filme passivo em solução com $\text{pH}=0,3$.

A região de transpassivação corresponde à dissolução do filme formado durante a passivação. Conforme visto nos Capítulos anteriores o crômio se passiva em um amplo intervalo de potencial nas soluções estudadas, fazendo com que a transpassivação ocorra apenas em potenciais acima de 1,0 V. A interface passivada contém fundamentalmente Cr_2O_3 [93] que por ser muito resistente à dissolução mostra uma grande região de potencial entre o início da formação de espécies de Cr^{6+} e a transpassivação. O aumento do potencial na região passiva aumenta a quantidade de Cr^{6+} incorporado ao filme de óxido.

Muitos autores estudaram a transpassivação do crômio em diversas soluções [66,69,70,81,84,89, 93]. De maneira geral, há um consenso que na transpassivação o crômio se dissolve como Cr^{6+} na forma de cromato ou dicromato, conforme o pH do meio. Entretanto o mecanismo pelo qual esta dissolução ocorre ainda é bastante discutido.

Na presente Tese estudou-se a transpassivação do crômio empregando-se as técnicas de polarização, voltametria cíclica e eletrólise a potencial controlado. A solução eletrolisada e a superfície do eletrodo foram analisadas através da espectroscopia Uv-vis e microscopia eletrônica, respectivamente.

9.1 Estudo da região de transpassivação por meio de curvas de polarização

A Figura 9.1 mostra as curvas de polarização na região transpassiva para as soluções com diferentes valores de pH, obtidas a $1,0 \text{ mVs}^{-1}$. Pode-se observar que durante a passivação tem-se a mesma magnitude de corrente para

todas soluções, até aproximadamente 0,8 V. A partir de 0,8 V ocorre a ruptura do filme, fazendo com que a corrente aumente exponencialmente.

O potencial de ruptura aumenta à medida que diminui o pH da solução. Este comportamento pode ser entendido considerando a dependência do potencial de oxidação de Cr^{3+} a Cr^{6+} , equações 9.1 e 9.2.

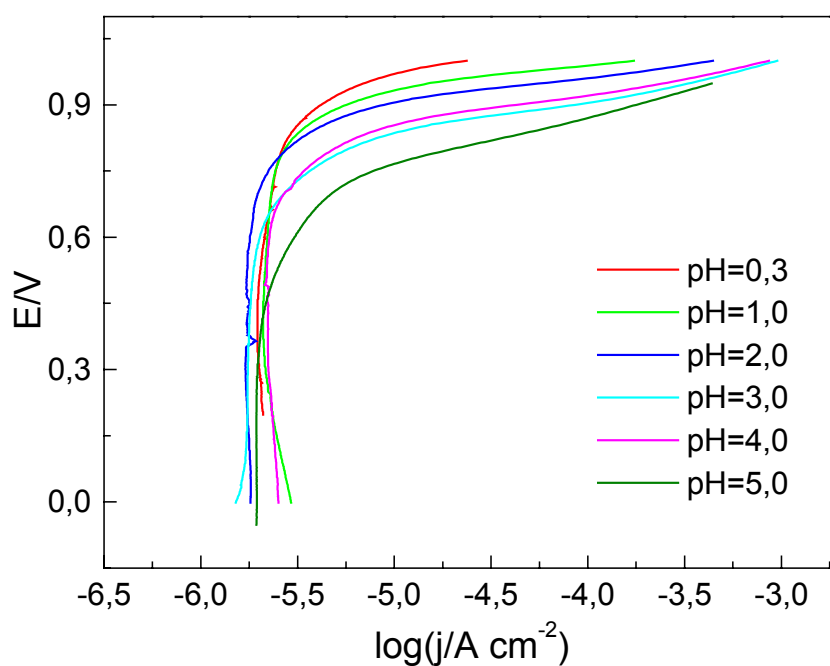
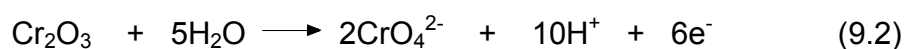
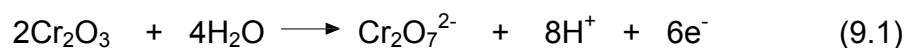


FIGURA 9.1 – Curvas de polarização do crômio na região de transpassivação em soluções com diferentes valores de pH.

Schmuki *et al.* [93] obtiveram perfis semelhantes na região transpassiva para a oxidação do cromo e do Cr_2O_3 em solução de ácido sulfúrico, sugerindo um modelo de dissolução transpassiva do cromo que passa por Cr_2O_3 , e que íon Cr^{6+} é formado no filme de Cr_2O_3 antes de se dissolver. Assim Cr_2O_3 deveria se oxidar diretamente a CrO_4^{2-} (ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em solução ácida) segundo o mecanismo: $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Como a primeira etapa é mais rápida que a segunda, durante a transpassivação a superfície sempre estará coberta com o óxido.

Entretanto, mais recentemente Bojinov *et al.* [84] propuseram um mecanismo para transpassivação do cromo em solução de ácido sulfúrico (pH=0 e pH=5), no qual grande parte do cromo se dissolve como Cr^{6+} e parte como Cr^{3+} . Esses autores supõem a dissolução como Cr^{3+} baseados na utilização de eletrodo de disco-anel rotativo, onde observaram uma corrente de oxidação no anel atribuída ao processo $\text{Cr}^{3+}_{\text{sol.}} \rightarrow \text{Cr}^{6+}_{\text{sol.}}$. Para caracterizar a formação de espécies de Cr^{6+} as soluções após a eletrólise nos potenciais da região transpassiva foram analisadas por espectrofotometria Uv-vis (próxima seção).

A partir da Figura 9.1 é possível estimar os coeficientes de Tafel anódicos para o início do processo de transpassivação. A Tabela 9.1 mostra os valores desses coeficientes.

TABELA 9.1 – COEFICIENTE DE DE TAFEL NA REGIÃO DE TRANSPASSIVAÇÃO PARA SOLUÇÕES COM DIFERENTES VALORES DE pH.

pH	Tafel/ mV dec^{-1}
0,3	93
1,0	64
2,0	60
3,0	67
4,0	71
5,0	104

Exceto os valores obtidos nos extremos de pH estudados os demais coeficientes de Tafel são da ordem de 65 mVdec^{-1} , valores similar ao encontrado por El-Basiouny [72], que foi de 60 mVdec^{-1} .

Ainda a partir da Figura 9.1 é possível fazer uma análise da variação do potencial com o pH da solução, para um valor constante de corrente. Os resultados dessa análise estão na Figura 9.2 e Tabela 9.2.

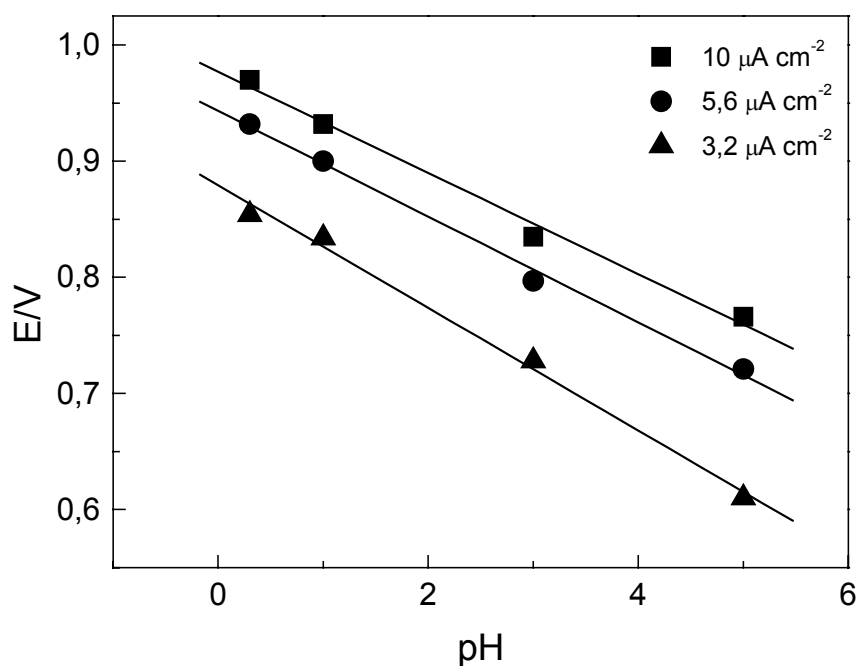


FIGURA 9.2 – Gráfico do potencial em função do pH na região de transpassivação do crômio a densidade de corrente constante.

TABELA 9.2 – COEFICIENTE ANGULAR DE POTENCIAL-PH NA REGIÃO DE TRANSPASSIVAÇÃO PARA TRÊS DENSIDADES DE CORRENTE CONSTANTE.

$I/\mu\text{A cm}^{-2}$	$\left(\frac{dE}{dpH}\right)_i$
3,2	52 mV/pH
5,6	46 mV/pH
10	43mV/pH

Neste intervalo de correntes observou-se um valor médio de $\left(\frac{dE}{dpH}\right)$ igual a 47 mV/pH muito próximo dos 50 mV/pH obtido por El-Basiouny [72].

9.2 Análise da solução por espectroscopia UV-vis

Realizou-se eletrólise a potencial controlado em 1,3 V (região de transpassivação) com o eletrodo a 1000 rpm. Durante a eletrólise retirou-se alíquotas da solução e mediu-se a absorção na região do UV-vis.

A solução de íons Cr^{6+} possui cor laranja e é inclusive usada como padrão em espectroscopia UV-vis.

A Figura 9.3 mostra a evolução do espectro UV-vis da solução com $\text{pH}=0,3$, eletrolisada em 1,3 V, em diferentes tempos.

Observando-se a evolução da absorbância da banda em 350 nm, dos produtos durante a eletrólise pode-se analisar a cinética da formação do Cr^{6+} , nesta solução [202-203]. A Figura 9.4 mostra que o sistema segue a relação característica de cinética de primeira ordem.

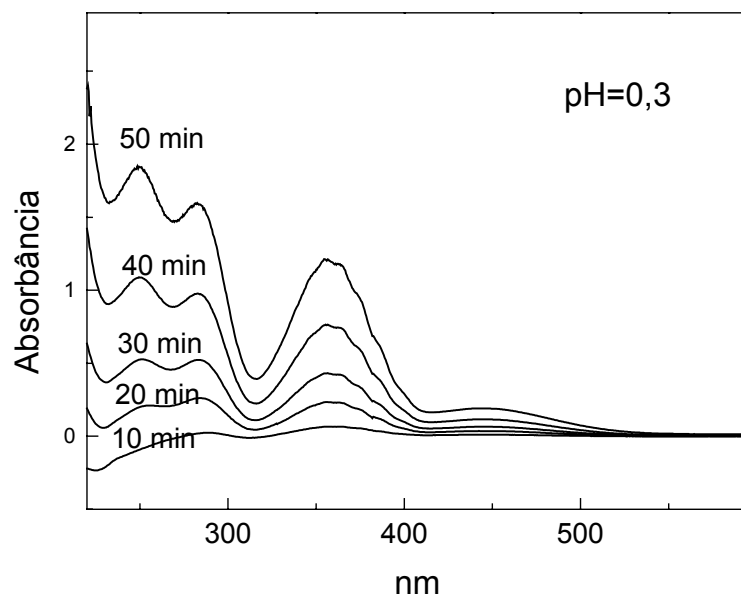


FIGURA 9.3 – Absorbância da solução pH 0,3 em diferentes tempos de eletrólise a potencial controlado em 1,3 V.

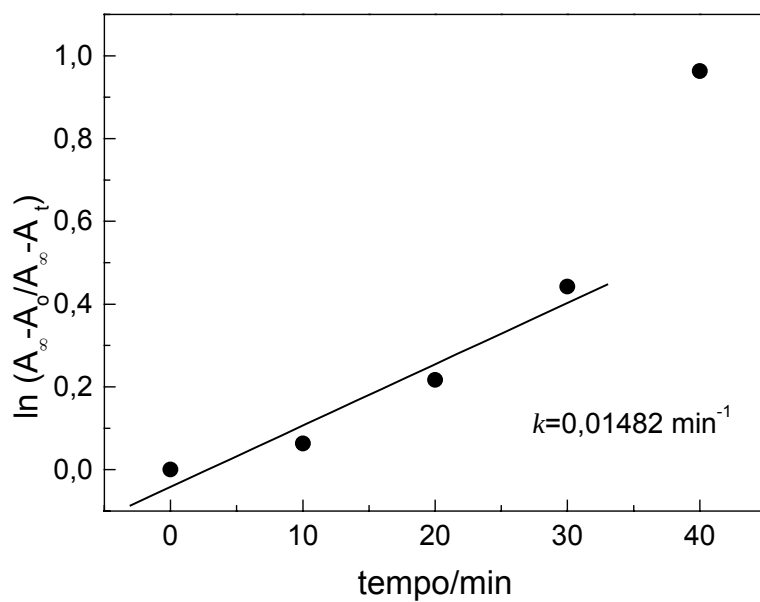
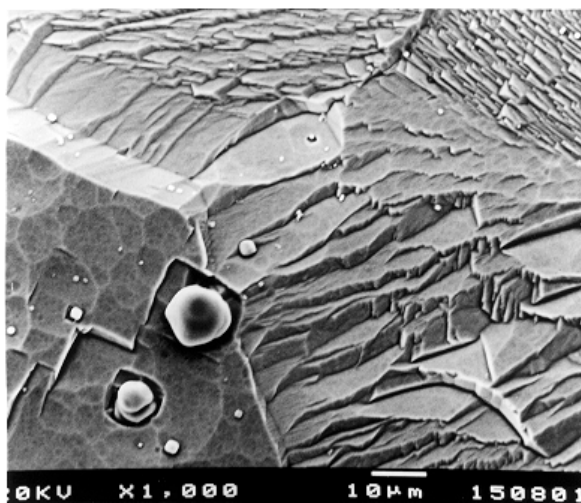


FIGURA 9.4 – Gráfico de $\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$ medida a 350 nm em função do tempo.

A microscopia da superfície do cromo após eletrólise em 1,3 V é mostrada na Figura 9.5, com dois aumentos para um mesmo campo.

Observa-se na Figura 9.5 regiões de grande desgaste tanto no interior como nos contornos dos grãos. Verifica-se claramente um ataque nos grãos. Observa-se também os contornos bem destacados e algumas incrustações de partículas esféricas.

a)



b)

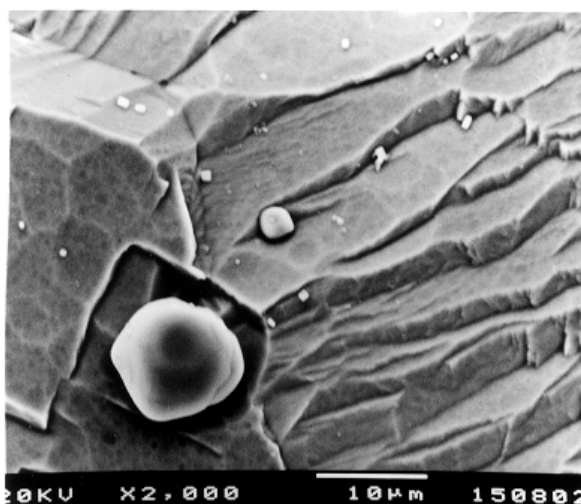


FIGURA 9.5 – Micrografia da superfície do cromo após eletrólise a potencial controlado em solução pH=0,3, a) aumento de 1000x e b) aumento de 2000x.

9.3 Estudo da região de transpassivação por voltametria cíclica

As Figuras 9.6 e 9.7 mostram os voltamogramas do crômio na região de transpassivação. Em solução com pH=0,3 e 1,0 a ruptura do filme ocorre em aproximadamente 1,05 V, enquanto que nas soluções com pH=4,0 e 5,0 o filme rompe antes de 1,0 V, conforme esperado da influência do pH (vide item 9.1).

Em todos voltamogramas verificou-se a presença de uma histerese negativa que está relacionada à ruptura do filme formando íons dicromato [204-210]. A histerese negativa está associada, neste caso, a um aumento da área ativa na varredura inversa comparada com a varredura direta, uma vez que já ocorreu a ruptura do filme. Além disso, em pH=4,0 e 5,0 observa-se na varredura inversa um pequeno aumento de corrente, devido à redução de dicromato que deve estar em maior quantidade que nas soluções mais ácidas. Isso ocorre porque o sobrepotencial imposto a dissolução de Cr_2O_3 é maior quando se aplica 1,3 V para soluções com pH maior.

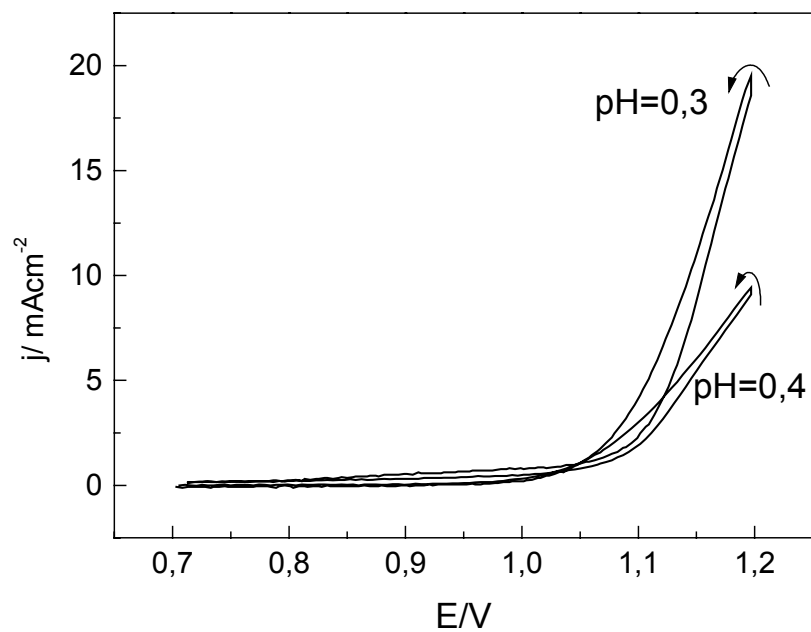


FIGURA 9.6 – Voltamogramas cíclicos do crômio em solução com $\text{pH} = 0,3$ e $1,0$ a 20 mVs^{-1} .

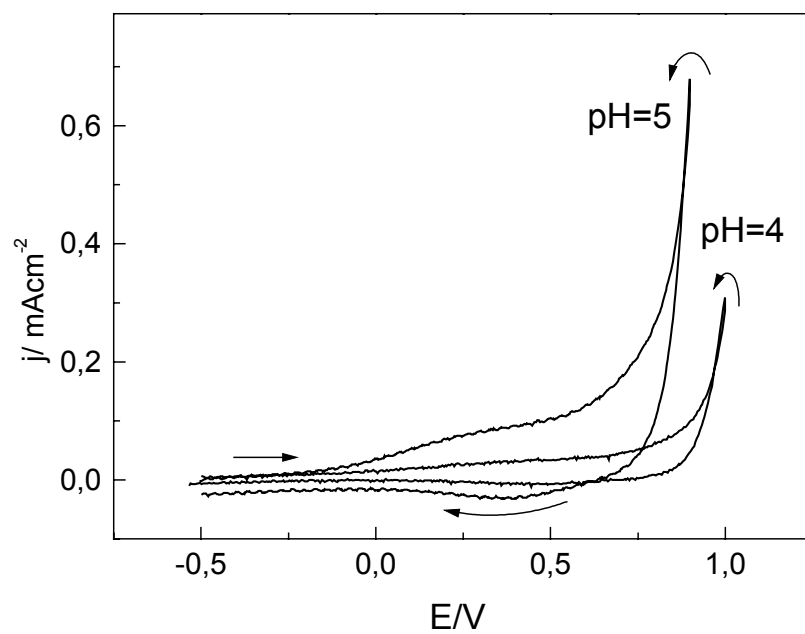


FIGURA 9.7 – Voltamogramas cíclicos do crômio em solução com $\text{pH} = 4,0$ e $5,0$ a 20 mVs^{-1} .

9.4 Conclusões

Na região de transpassivação o cromo se dissolve como dicromato nas soluções estudadas neste trabalho, conforme comprovado por espectroscopia UV-vis.

O potencial de início da ruptura do filme passivo, ou seja, de sua dissolução aumenta com a diminuição do pH a uma razão de cerca de $-0,042$ V por unidade de pH.

Tudo indica que a reação global mais importantes na dissolução do filme e do cromo é:



A dissolução do cromo na transpassivação ocorre tanto na região dos contornos de grão como no interior dos grãos.

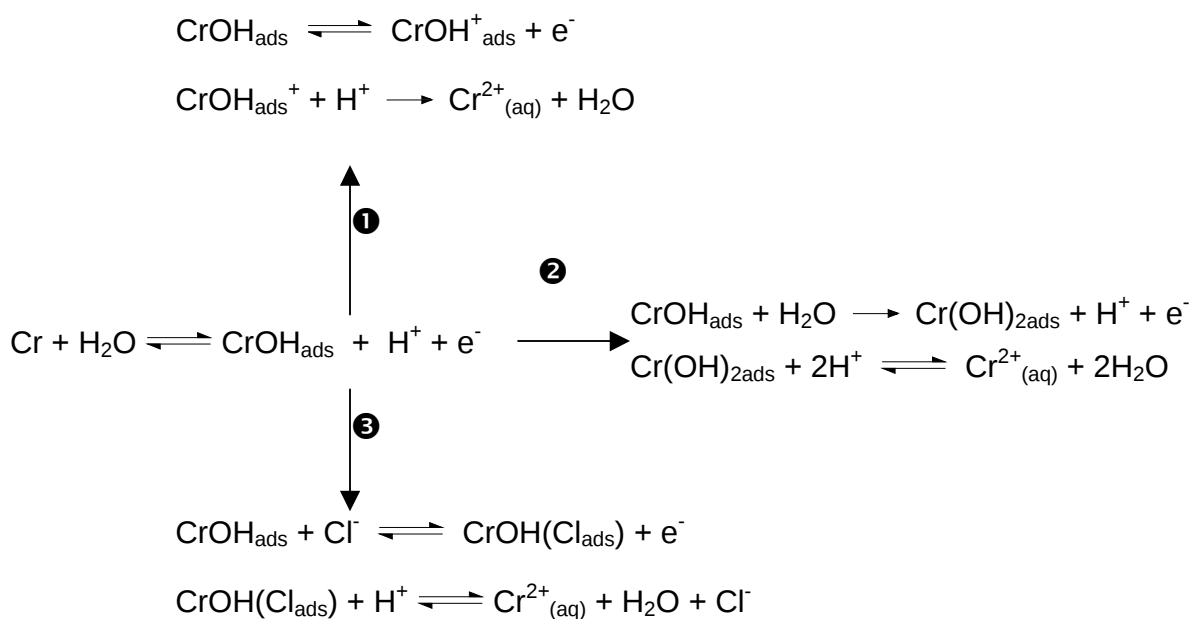
O comportamento eletroquímico do cromo nas soluções estudadas é fortemente dependente do pH. Em soluções com $\text{pH} < 3$ observa-se curvas I/E típicas de dissolução ativa, passivação e transpassivação, enquanto que em soluções com $\text{pH} > 3$ não se observa a dissolução ativa. Na região ativa o cromo se dissolve principalmente como Cr^{2+} .

A passivação ocorre em um amplo intervalo de potencial. O filme formado nesta região é rico em Cr_2O_3 contendo espécies de Cr^{6+} .

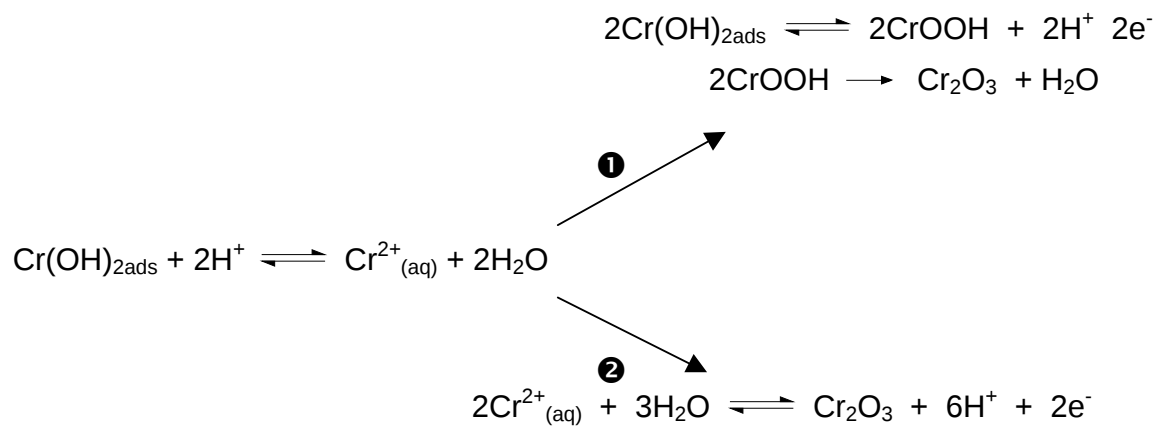
O cromo ou o filme de Cr_2O_3 se dissolve como Cr^{6+} na região transpassiva. O íon Cr^{6+} parece ser incorporado ao filme à medida que o potencial avança na região passiva.

O conjunto de reações a seguir resume o comportamento do cromo verificado neste trabalho.

DISSOLUÇÃO ATIVA



PASSIVAÇÃO



TRANSPASSIVAÇÃO



Como mencionado na revisão verificou-se recentemente que o cromo pode apresentar o efeito SERS em determinadas condições. Em estudos futuros esta técnica poderá ser usada como mais um instrumento para se avaliar a natureza química da superfície do filme.

APÊNDICE A

Tabela de potenciais de eletrodos de referência em solução aquosa.

	V vs. NHE	V vs. SCE
Hg/HgO, NaOH(0.1 M)	0.926	0.685
Hg/Hg ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ (0.5 M)	0.68	
Hg/Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ (sat'd)	0.64	0.40
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl(0.1 M)	0.3337	
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl(1 M) NCE	0.2801	
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl(sat'd) SCE	0.2412	0.0000
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , NaCl(sat'd) SSCE	0.2360	
Ag/AgCl, KCl(sat'd)	0.197	-0.045
NHE	0.0000	-0.2412

(Extraída de *Reference Electrodes Theory and Practice*, D.J. G. Ives and G. J. Janz, Academic Press, New York, 1961).

APÊNDICE B

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O termo adsorção é usado para exemplificar diversos fenômenos tais como: fisiosorção, quimiosorção, eletrosorção, eletroquimiosorção. Se a interação entre as espécies é fraca o processo é dito de fisiosorção, por outro lado se a interação entre as espécies é forte o processo é de quimiosorção. Porém nem sempre é fácil distinguir entre um ou outro processo. A adsorção pode ser aumentado ou diminuída pela aplicação de um potencial externo, neste caso, processo denomina-se eletrosorção ou eletroquimiosorção.

Uma isoterma de adsorção é a relação entre a quantidade de espécie adsorvida sobre uma superfície por unidade de área e a atividade dessa espécie na fase volume da solução, numa dada temperatura.

A expressão termodinâmica da isoterma de adsorção é desenvolvida considerando que no equilíbrio o potencial químico das espécies i na interfase (μ_i^a) é igual ao potencial químico das espécies na fase volume da solução (μ_i^s):

$$\mu_i^a = \mu_i^s \quad (11.1)$$

portanto,

$$\mu_i^{0,a} + RT \ln a_i^a = \mu_i^{0,s} + RT \ln a_i^s \quad (11.2)$$

rearranjando (11.2) tem-se:

$$a_{ia} = a_i^s \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (11.3)$$

onde ΔG_{ads}^0 é a energia livre padrão de adsorção

As expressões particulares das isotermas derivam de modelos termodinâmicos, a seguir é tratado os casos mais importantes de isotermas de adsorção.

a) Isoterma de Langmuir:

- a isoterma não pode ocorrer além da cobertura de uma monocamada
- todos os sítios são equivalente e a superfície é uniforme
- a habilidade da molécula para adsorver em dado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos

para um equilíbrio:



Nesta expressão M representa a superfície dos sítios, A a concentração do adsorbato, $MA_{(sup)}$ as espécies adsorvidas e por fim k_a e k_d são as constantes de velocidade de adsorção e desorção, respectivamente.

Chamando as concentrações de M, A e MA de C_M , C_A e C_{MA} , respectivamente, tem-se:

$$v' = k_a C_M C_A - k_d C_{MA} \quad (11.5)$$

C_M pode ser descrito como a diferença entre a concentração máxima de espécies adsorvidas, $C_{M-A}^{máx}$ e C_{MA} :

$$C_M = C_{M-A}^{máx} - C_{MA} \quad (11.6)$$

substituindo em (11.5) vem:

$$v' = k_a (C_{MA}^{máx} - C_{MA}) C_A - k_d C_{MA} \quad (11.7)$$

dividindo (11.7) por $C_{M-A}^{máx}$ e chamando $\theta = \frac{C_{MA}}{C_{MA}^{máx}}$:

$$v = \frac{d\theta}{dt} = k_a (1 - \theta) C_A - k_d \theta \quad (11.8)$$

na condição de equilíbrio $v = 0$, então

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} C_A \quad (11.9)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_A \quad (11.10)$$

b) Isoterma de Frumkin/Temkin

- Frumkin: Considera as interações (atração ou repulsão) entre as moléculas adsorvidas
- Temkin: Considera que a energia livre dos sítios da superfície varia com a cobertura da superfície.

Sendo assim pode-se corrigir a equação (11.8) considerando que as constantes de velocidade de adsorção e desorção dependem de θ .

$$v = \frac{d\theta}{dt} = k_a (1-\theta) C_A \exp(-g\theta) - k_d \theta \exp(g\theta) \quad (11.11)$$

no equilíbrio, $v = 0$, tem-se a isoterma de Frumkin:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} C_A \exp(-2g\theta) \quad (11.12)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_A \exp(-2g\theta) \quad (11.13)$$

quando θ vale aproximadamente 0,5 tem-se que:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cong 1 \quad (11.14)$$

ou seja,

$$\exp(2g\theta) = KC_A \quad (11.15)$$

a equação (11.15) é denominada isoterma de Temkin

As isotermas de Frumkin e Temkin tem a mesma forma matemática. Conforme a definição do parâmetro g tem-se uma outra isoterma.

Na isoterma de Frumkin g define as interações (atrativa ou repulsiva) entre as moléculas das espécies adsorvidas, quando g é negativo tem-se forças atrativas, quando g é positivo tem-se forças repulsivas e quando $g=0$ a equação (11.13) se reduz à isoterma de Langmuir.

Na isoterma de Temkin g é um termo que relaciona a mudança da energia livre de superfície com a cobertura.

APÊNDICE C

Relações de Kramers-Kronig

A parte imaginária parte do espectro e impedância estão relacionados pelas seguintes equações:

$$Z_{im} = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^\infty \frac{Z_{real}(x) - Z_{real}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$Z_{real}(\omega) = Z_{real}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{xZ_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

para altas frequências a parte real fica:

$$Z_{real}(\omega) = Z_{real}(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\frac{x}{\omega} - Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

para baixas frequências a relação entre o angulo de fase e o módulo da impedância é:

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln(|Z(x)|)}{x^2 - \omega^2} dx$$

-
1. STOCK, J. T.; ORNA, M. V. *Electrochemistry, past and present.*, Eds. Washington DC, 1989.
 2. CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A. *Techniques and mechanisms in electrochemistry*: Oxford Blackie Academic & Professional, 1993.
 3. FENTOM, J. M. Electrochemistry: energy, environment, efficiency, and economics. *J. Electrochem. Soc. Interface* – spring, p. 38-44, 1994.
 4. ABBOTT, A. Focus on electrochemistry: bringing electrochemistry to life. *Chem. Soc. Rev.*, iii-iv, p.26, 1997.
 5. SIMONSSON, D. Electrochemistry for a cleaner environment. *Chem. Soc. Rev.*, v. 26, p. 181-189, 1997.
 6. GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. New York: Pergamon Press, 1990.
 7. STOTT, F. H.; WOOD, G. C. ; STRINGER, J. The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales. *Oxidation of Metals*, v. 44, p. 113-145, 1995.
 8. STENBERG, T.; KEARÄNEN, J.; VUORISTO, P.; MÄNTYLÄ, T.; VIRTANEN, S.; SHUMUKI, P.; BÜCHLER, M.; BÖHNI, H. Characterisation of r.f. sputtered Fe-Cr oxide films. *Vacuum*, v. 52, p. 477-483, 1999.
 9. SCHMUTZ, P.; LANDOLT, D. In-situ microgravimetric studies of passive alloys: potential sweep and potential step experiments with Fe-25Cr and Fe-17Cr-33Mo in acid and alkaline solution. *Corrosion Sc.*, v. 41, p. 2143-2163, 1999.
 10. ALHAJJI, J. Pitting corrosion of stainless steels in acidic environment. *British Corrosion Journal*, v. 32, p. 291-296, 1997.
 11. MOFFAT, T. P.; LATANISION, R. M.; RUF, R. R. Electrochemistry of chromium-metalloid alloys in sulfuric acid-II. *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, p. 1013-1021, 1992.
 12. MOFFAT, T. P.; LATANISION, R. M.; RUF, R. R. An X-Ray photoelectron spectroscopy study of chromium-metalloid alloys-III. *Electrochim. Acta*, v. 40, p. 1723-1734, 1995.
 13. BIANCO, R. ; RAPP R. A; SMIALEK, J. L. Chromium and reactive element modified aluminide diffusion coatings on superalloys: environmental testing. *J. Electrochem. Soc.*, v. 140, p. 1191-1203, 1993.

14. TAN, M. W.; AKIYAMA, E.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. The effect of air expose on the corrosion behavior of amorphous Fe-8Cr-Mo-13P-7C alloys in 1 M HCl. *Corrosion Sc.*, v. 37, p. 1289-1301, 1995.
15. ANGELIU, T. M.; WAS, G. S. The effect of chromium, carbon, and yttrium on the oxidation of nickel-base alloys in high-temperature water. *J. Electrochem. Soc.*, v. 140, p. 1877-1883, 1993.
16. BHATTARAI, J.; AKIYAMA, E.; HABAZAKI, H.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. Electrochemical and XPS studies on the passivation behavior of sputter-deposited W-Cr alloy in 12 M HCl solution. *Corrosion Sc.*, v. 40, p. 155-175, 1998.
17. DE LAET, J.; ZHOUR, X.; SKELDOM, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; HABAZAKI, H.; TAKAHIRO, K.; YAMAGUCHI, S.; SHIMIZU, K. The behaviour of chromium during anodizing of Al-Cr alloys. *Corrosion Sc.*, v. 41, p. 213-227, 1999.
18. KEDAM, M.; MATTOS, O. R.; TAKENOUTI, H. Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances I: experimental results and reactions model. *Electrochim. Acta*, v. 31, p. 1147-1158, 1986.
19. KEDAM, M.; MATTOS, O. R.; TAKENOUTI, H. Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances II: elaboration of the reaction model. *Electrochim. Acta*, v. 31, p. 1159-1165, 1986.
20. STOCKEMER, J.; WINAND, R.; VANDEN BRANDE, P. Comparison of wear and corrosion behaviors of Cr and CrN sputtered coatings. *Surf. Coatings Tech.*, v. 115, p. 230-233, 1999.
21. ARCHER, M. D.; CORKE, C. C.; HARJI, B. H. The electrochemical properties of metallic glasses. *Electrochim. Acta*, v. 32, p. 13-26, 1987.
22. HAARE, J. P. On the mechanisms of chromium electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, v. 126, p. 190-199, 1979.
23. BUCINSKIENE, D.; VIRBALYTE, D.; SUDAVICIUS, A.; JUZELIUNAS, E. Corrosion characteristics of chromated zinc in sodium chloride solutions. *Corrosion Sc.*, v. 53, p. 142-146, 1997.
24. LYTLE, F. W.; GREGOR, R. B.; BIBBINS, G. L.; BLOHOWIAK, K. Y.; SMITH, R. E.; TUSS, G. D. An investigation of the structure and chemistry of a chromium-conversion surface layer on aluminum. *Corrosion Sc.*, v. 37, p. 349-369, 1995.

25. MAGALHÃES, A. A. O.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel. *Electrochim. Acta*, v. 44, p. 4281-4287, 1999.
26. LALVANI, S. B.; KANG, J.-C.; MURTHY, M. The passivation of electrodeposited chromium due to electrochemical pretreatment. *Corrosion Sc.*, v. 37, p. 1599-1604, 1995.
27. NIELSEN, C. B.; LEISNER, P.; HORSEWELL, A. On texture formation of chromium electrodeposits. *J. Applied Electrochem. Soc.*, v. 28, p. 141-150, 1998.
28. FALDINI, S. B. Estudo da redução eletroquímica do Cr(VI) em soluções aquosas contendo íons Cl^- , SO_4^- e ClO_4^- . 1985. Tese (Doutoramento em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
29. BENNOUNA, A.; DURAND, B.; VITTORI, O. Influence des ions chlorure sur la reduction electrochimique du chrome(VI). *Electrochim. Acta*, v. 31, p. 831-835, 1986.
30. SOUZA, C. E.; MACHADO, S. A.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. Oxidação eletroquímica do cromo (III) sobre Pb/PbO₂. *Química Nova*, n. 5, v. 16, p. 426-430, 1993.
31. MARTINET, S.; BOUTEILLON, J.; CAIRE, J. P. Modelling of cyclic voltammograms for two-step metal deposition on an inert electrode with adsorption. *J. App. Electrochem.*, v. 28, p. 819-925, 1998.
32. TIDBLAD, A. A.; MÅRTENSSON, J. *In situ* ellipsometric characterization of films formed by cathodic reduction of chromate. *Electrochim. Acta*, v. 42, p. 389-398, 1997.
33. GOLIMOWSKI, J.; KRASNODEBSKA, B.; NAJDEKER, E. Voltammetric determination of Cr(III) in plating baths containing Cr(III) salts as the main component. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 352, p. 544-546, 1995.
34. NILSSON, J.O.; HORNSTROM, S. E.; HEDLUND, E.; KLANG, H.; UVDAL, L. K. Characterization of chromated Hot-Dip-Galvanized steel and 55-percent alzn-coated steel using ESCA and AES. *Surf. and Interf. Anal.*, v. 19, p. 379-385, 1992.
35. HINE, F.; TAKAYASU, K.; KOYANAGI, N. A new anode for chromium electroplating. In: SYMPOSIUM ON ENGINEERING OF INDUSTRIAL ELECTROLYTIC PROCESSES, 1986. *Proceedings of the Electrochemical Society.*, v. 86-8, p. 268-277, 1986.

36. LANTELME, F.; EL-HAMID, C. Fundamental study of transient electrochemical techniques. Application to the reduction of chromium(II) in fused salts. *J. Electroanal. Chem.*, v. 297, p. 409-423, 1991.
37. DELONG, H. C.; CLINTON, D. E.; HAGANS, P. L.; O'GRADY, W. E.; TRULOVE, P. C. Electrodeposition and nucleation studies of chromium from ambient temperature chloroaluminate molten salts. In: ISE Paris Abstract, n. 433.
38. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. Electrochemistry and the environment. *J. Applied Electrochem. Soc.*, v. 24, p. 1077-1091, 1994.
39. ABDA, M.; GAVRA, Z.; OREN, Y. Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrodes: column effects. *J. Applied Electrochem. Soc.* v. 21, p. 734-739, 1991.
40. PLETCHER, D; WHYTE, I.; WALSH, F. C.; MILLINGTON, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams: part I: Mass transport studies. *J. Applied Electrochem. Soc.*, v. 21, p. 659-666, 1991.
41. KUHN, A. T. Electrochemical techniques for effluent treatment. *Chemistry and Industry*, v. 21, p. 946-950, 1971.
42. PLETCHER, D; WHYTE, I.; WALSH, F. C.; MILLINGTON, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. part III: Studies of a single pass reactor. *J. Applied Electrochem. Soc.*, v. 23, p. 82-85, 1993.
43. BOCKRIS, J.O'M. *Electrochemistry of Cleaner Environments*. New York: Plenum Press, 1972.
44. GOYAL, R. N.; MITTAL, A. Application of electroanalytical techniques in monitoring metal-ions pollution in water: a review. *J. Scientific & Industrial Research*, v. 52, p. 607-623, 1993.
45. WALSH, F. C.; GABE, D. R. Electrochemical cell designs for metal removal and recovery. In: *SYMPOSIUM ON ELECTROPLATING ENGINEERING AND WASTE RECYCLE NEW DEVELOPMENTS AND TRENDS*. Proceedings, v. 83-12, p. 314-366, 1983.
46. KUHN, A. T.; CLARKE, R. Electrolytic oxidation of chromium salts. *J. App. Chem. and Biotech.*, v. 26, p. 407-418, 1976.
47. WEININGER, J. L.; KIM, B. M. Electrochemical Removal of Heavy Metals from Wastewater. In: *SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL PROGRESS AN PLANT DESIGN*. Proceedings, v. 83-6, p. 270-278, 1983.
48. PLETCHER, D.; WALSH, F. C. *Industrial electrochemistry*. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1993.

49. MANSFELD, M.; BRESLIN, C. B.; PARDO, A.; PEREZ, F. J. Surface modification of stainless steels: green technology for corrosion protection. *Surf. & Coatings Tech.*, n. 3, v. 90, p. 224-228, 1997.
50. FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; BONI, G.; BONORA P. L. EIS study of environmentally coil coating performances. *Progress in Organic Coatings*, n. 29, v. 1-4, p. 89-96, 1996.
51. VREEKE, M S.; MAH, D. T.; DOYLE, C. M. Report of the electrolytic industries for the year 1997. *J. Electrochem. Soc.*, v.145, p. 3668-3696, 1998.
52. CHRISTENSEN, J. M. Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results. *Science of the Total Environment*, v. 166, p. 89-135, 1995.
53. JADHAV, S. V.; TUREL, Z. R. Determination of chromium in aquatic environment by substoichiometric thermal neutron activation analysis. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 177, p. 185-191, 1994.
54. WECKHUYSSEN, B. M.; WACHS, I. E.; SCHOOHEYDT, R. A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chem. Rev.*, v. 96, p. 3327-3349, 1996.
55. POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
56. MUYLDER, J. V. Thermodynamics of corrosion. In: BOCKRIS, J.O'M; CONWAY, B. E.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E. *Comprehensive treatise of electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1981, v. 4, p. 1-96.
57. MARCUS, P.; PROTOPOPOFF, E. Potential-pH diagrams for sulfur and oxygen adsorbed on chromium in water. *J. Electrochem. Soc.*, v. 144, p. 1586-1590, 1997.
58. OUTOKUMPU HSC Chemistry for Windows *Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive thermochemical Data Base: user's Guide version 2.0*, Antti Roine, 94027 – ORCT. CD-Rom.
59. BEVERKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25-300 °C. *Corrosion Sc.*, v. 39, p. 43-57, 1997.
60. SATO, N. Anodic breakdown of passive films on metals. *J. Electrochem. Soc.*, v.129, p.255-260, 1982.
61. SATO, N.; OKAMOTO, G.. In: BOCKRIS, J.O'M; CONWAY, B. E.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York, Plenum Press, 1981. v. 4, p. 193.

62. FRANKENTHAL, R. P.; KRUGER, J. Passivity of metals. *Corrosion monograph series: the electrochemical society*. New Jersey, Princeton, 1978.
63. DIGGLE, J. W. *The anodic behavior of metals and semiconductors series*. New York: Marel Dekker, 1972. v. 2.
64. BOJINOV, M. A model of the anodic oxidation of metals in concentrated solutions: second-order dynamics at the anodic film|solution interface. *J. Electroanal. Chem.*, v. 405, p. 15-22, 1996.
65. KOLOTYRKIN, M. Y. Electrochemical behaviour and anodic passivity mechanism of certain metals in electrolyte solutions. *Z. Elektrochem*, v. 62, p. 664-669, 1958.
66. HEUMANN T.; PANESAR, H. S. Contribution to the electrochemical behavior of chromium and iron-chromium alloys in the transpassive region. *J. Electrochem. Soc.*, v. 110, p. 628-633, 1963.
67. GENSHAW, M. A.; SIROHI, R. S. An ellipsometric study of chromium passivation. *J. Electrochem. Soc.*, v. 118, p. 1558-1563, 1971.
68. KNOEDLER, R.; HEUSLER, K. E. The mechanism of oxidation of chromium to chromate. *Electrochim. Acta*, v. 17, p. 197-213, 1972.
69. ARMSTRONG, R. D.; HENDERSON, M. The transpassive dissolution of chromium. *J. Electroanal. Chem.*, v. 32, p. 1-11, 1971.
70. ARMSTRONG, R. D.; HENDERSON, M. The impedance of transpassive chromium. *J. Electroanal. Chem.*, v. 40, p. 121-131, 1972.
71. ARMSTRONG, R. D.; HENDERSON, M.; THRISK, H. R. The impedance of chromium in the active-passive transition. *J. Electroanal. Chem.*, v. 35, p. 119-128, 1972.
72. EL-BASIOUNY, M. S.; HARUYAMA, S. The polarization behaviour of chromium in acidic sulphate solutions. *Corrosion Sc.*, v. 17, p. 405-414, 1977.
73. OKUYAMA, M.; KAWAKAMI, M.; ITO, K. Anodic dissolution of chromium in acidic sulphate solutions. *Electrochim. Acta*, v. 30, p. 757, 1985.
74. HAUPT, S.; STREHBLOW, H. H. The formation of the passive layer on Cr in 0.5 M H₂SO₄ a combined electrochemical and surface analytical study. *J. Electroanal. Chem.*, v. 228, p. 365-392, 1987.
75. MOFFAT, T. P.; LATANISION, R. M. An electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy study of the passive state of chromium. *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, p. 1869-1879, 1992.

76. MOFFAT, T. P.; YANG, H.; FAN, F. F.; BARD, A. J. Electron-Transfer Reactions on Passive Chromium. *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, p. 3158-3167, 1992.
77. DE WIT, J. H. W.; DOBBELAAR, J. A. L.; GERRETSEN, J. H. The active-passive transition of chromium in situ ellipsometry combined with cyclic voltammetry and impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, v. 34, p. 1175-1177, 1989.
78. DOBBELAAR, J. A. L.; DE WIT, J. H. W. Impedance measurements and analysis of the corrosion of chromium. *J. Electrochem. Soc.*, v. 137, p. 2038-2046, 1990.
79. DOBBELAAR, J. A. L.; DE WIT, J. H. W. The Corrosion behavior of polycrystalline and single-crystal chromium: a revised model. *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, p. 716-724, 1992.
80. MAURICE, V.; YANG, W. P.; MARCUS, P. XPS and STM Investigation of the passive film formed on Cr(110) single-crystal surfaces. *J. Electrochem. Soc.*, v. 141, p. 3016-3027, 1994.
81. BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; SAARIO, T. The mechanism of the transpassive dissolution of chromium in acid sulfate solutions. *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, p. 2043-2050, 1998.
82. BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; SAARIO, T.; SUNDHOLM, G. Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions. *Electrochim. Acta.*, v. 44, p. 247-261, 1998.
83. BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; IHONEN, J.; LAITINEN, T.; PIIPPO, J.; SAARIO, T. Combination of different electrochemical techniques to characterize the anodic behaviour of chromium. *Electrochemical methods in corrosion research*, v. VI, pt. 1-2, p. 117-126, 1998.
84. BOJINOV, M.; BETOVA, I.; RAICHEFF, R.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; SAARIO, T. Mechanism of the transpassive dissolution and secondary passivation of chromium in sulphuric acid solutions. *Electrochemical methods in corrosion research*, v. VI, pt. 1-2, p. 1019-1028, 1998.
85. BOJINOV, M.; BETOVA, I.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; RAICHEFF, R.; SAARIO, T. The stability of the passive state of iron-chromium alloys in sulphuric acid solution. *Corrosion Sc.*, v. 41, p. 1557-1584, 1999.
86. BJÖRNKVIST, L.; OLEFJORD, I. The electrochemistry of chromium in acidic chloride solutions: anodic dissolution and passivation. *Corrosion Sc.*, v. 32, p. 231-242, 1991.
87. MELENDRES, C. A.; PANKUCH, M.; LI, Y. S.; KNIGHT, R. L. Surface enhanced Raman Spectroelectrochemical studies of the corrosion films on

- iron and chromium in aqueous solution environments. *Electrochim. Acta*, v. 37, p. 2747-2754, 1992.
88. RUBIM, J. C.; DÜNNWALD, J. Enhanced Raman scattering from passive films on silver-coated iron electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, v. 258, p. 327-344, 1989.
 89. ITAGAKI, M.; MATSUZAKI, A.; WATANABE, K. The electrochemical impedance response of transpassive dissolution of chromium in neutral solutions containing sodium chloride and sodium fluoride. *Corrosion Sc.*, v. 37, p. 1867-1878, 1995.
 90. SEO, M.; SAITO, R.; SATO, N. Ellipsometry and Auger analysis of chromium surfaces passivated in acidic and neutral aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.*, v. 127, p. 1909-1912, 1980.
 91. OBLONSKY, L. J.; DEVINE, T. M. A Surface Enhanced Raman Spectroscopy study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel. *Corrosion Sc.*, v. 37, p. 17-41, 1995.
 92. SUNSERI, C.; PIAZZA, S.; DIQUARTO, F. Photocurrent Spectroscopic investigations of passive films on chromium. *J. Electrochem. Soc.*, v. 137, p. 2411-2417, 1990.
 93. SCHMUKI, P.; VIRTANEN, S.; DAVENPORT, A. J.; VITUS, C. M. Transpassive dissolution of Cr and sputter-deposited Cr oxides studied by *In Situ* X-ray Near-Edge Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, v. 143, p. 3997-4005, 1996.
 94. KIM, C.; PAIK, P. Early stages of passive film formation on chromium studied by three-parameter ellipsometry. *J. Electrochem. Soc.*, v. 144, p. 1581-1585, 1997.
 95. CHENG, X.; MA, H. CHEN, S.; NIU, L.; LEI, S.; YU, R. AND YAO, Z. Electrochemical behaviour of chromium in acid solutions with H₂S. *Corrosion Sc.*, v. 41, p. 773-788, 1999.
 96. BARD, A. J.; FALKNER, R. L. *Electrochemical methods fundamental and applications*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
 97. GILEADI, E. *Electrode kinetics for, chemical engineers, and material scientists*. New York: VCH, 1993.
 98. BOCKRIS, J.O'M.; KHAN, S. U. M. *Surface electrochemistry a molecular level approach*. New York: Plenum Press, 1993.
 99. BOCKRIS, J.O'M.; REDDY, K. N. *Modern electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1971.
 100. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica princípios e aplicações*. São Paulo: Edusp, 1998.

101. OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C. *Fundamentals of electrochemical science*. San Diego: Academic Press, 1998.
102. NOEL, M.; VASU, K. I. *Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry*. Londres: Aspect Publications LTD, 1990.
103. FISHER, A. C. *Electrode dynamics*. Oxford: Oxford University Press, 1996. Oxford Chemistry Primers, n. 34.
104. AMATORE, C.; METHOU, M.; HÉBERT, S. Fundamental principles of electrochemical ohmic heating of solutions. *J. Electroanal. Chem.*, v. 457, p. 191-203, 1998.
105. ERHARDT, W. C. The measurement and correction of electrolyte resistance in electrochemical tests. STP 1056. In: SCRIBNER, L. L.; TAYLOR, S. R., Eds. Philadelphia: ASTM, 1990, p. 32.
106. BERKE, N. X.; SHEN, D. F.; SANDBERG, K. M. The measurement and correction of electrolyte resistance in electrochemical tests. STP 1056. In: SCRIBNER, L. L.; TAYLOR, S. R., Eds. Philadelphia: ASTM, 1990, p. 192.
107. ROCCHINI, G. A theoretical study of the influence of the ohmic drop on polarization curves. *Corrosion Sci.*, v. 38, p. 655-668, 1996.
108. BENTO, M. F.; THOUIN, L.; AMATORE, C. Potential measurements in steady voltammetry at low electrolyte/analyte concentration ratios. Role of Convection on ohmic drop: a simplified model. *J. Electroanal. Chem.*, v. 446, p. 91-105, 1998.
109. TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. Racine: Pair ODoc Publications, 1994.
110. ROCCHINI, G. Experimental verification of the validity of the linear polarization method. *Corrosion Sc.*, v. 39, p. 877-891, 1997.
111. ROCCHINI, G. Corrosion rate monitoring of metallic materials using the linear response. *Corrosion Sc.*, v. 36, p. 1047-1061, 1994.
112. ROCCHINI, G. Analysis of experimental data with the Mansfeld method. *Corrosion Sc.*, v. 40, p. 861-870, 1998.
113. ROCCHINI, G. The evaluation of corrosion rate through an inversion method. *Corrosion Sc.*, v. 38, p. 2007-2018, 1996.
114. SCHWENZ, R. W.; MOORE, R. J. *Physical chemistry a dynamic curriculum*, American Chemical Society, 1993, p. 394-410,
115. FALKNER, L. Understanding electrochemistry: some distinctive concepts. *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 262-264, 1983.

116. MALOY, J. T. Factors affecting the shape of current-potential curves. *J. Chem. Ed.*, v. 60, p. 285-289, 1983.
117. EVANS, D.; O'CONNELL, K. M.; PETERSEN, R. A.; KELLY, M. J. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 290-292, 1983.
118. SMITH, D. E. Thermodynamic and kinetic properties of the electrochemical cell. *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 299-301, 1983.
119. MABBOT, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 697-701, 1983.
120. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 702-706, 1983.
121. BENSCHOTEN, J. J. V.; LEWIS, J. Y.; HEINEMAN, W. R.; ROSTON, D. A.; KISSINGER, P. T. Cyclic voltammetry experiment. *J. Chem. Educ.*, v. 60, p. 772-776, 1983.
122. AMATORE, C.; THOUIN, L.; BENTO, M. F. Steady state voltammetry at low electrolyte/reactant concentration ratios: what it means and what it not mean. *J. Electroanal. Chem.*, v. 463, p. 45-52, 1999.
123. BENTO, M. F.; THOUIN, L.; AMATORE, C.; IRENE MONTENEGRO, M. About potential measurements in steady state voltammetry at low electrolyte/analyte concentration ratios. *J. Electroanal. Chem.*, v. 443, p. 137-148, 1998.
124. JAWORSKI, A.; DONTEN, M.; ZBIGNIEW, S. Chronoamperometry of uncharged species in the presence of a very low concentration of supporting electrolyte: a simulation. *J. Electroanal. Chem.*, v. 407, p. 75-81, 1996.
125. HYK, W.; STOJEK, Z. Chronoamperometry of uncharged species under the conditions of deficiency of supporting electrolyte: experiment versus theory. *J. Electroanal. Chem.*, v. 422, p. 179-184, 1997.
126. LANTELME, F.; CHERRAT, E. Fundamental study of transient electrochemical techniques. Application to the reduction of chromium (II) in fused salts. *J. Electroanal. Chem.*, v. 297, p. 409- 423, 1991.
127. DI IGLIA, R. A.; SOUSA, M. F. B.; BERTAZZOLI, R. Redução do Cr(VI) sobre eletrodo de carbono vítreo. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 10., 1996, São Carlos.
128. ELLEOUET, C; QUENTAL, F.; MADEC, C. Determination of trace amounts of chromium (VI) in water by electrochemical methods. *Analytica Chimica Acta*, v. 257, p. 301-308, 1992.

129. SMART, N.; HITCHAMN, M. L.; ANSELL, R. O.; FORTUNE, J. D. Chromium (VI) determination at a rotating disc electrode. *Anal. Chim. Acta*, v. 292, p. 77-80, 1994.
130. KANG, C.; ANSON, F. C. Electrochemical properties of the unstable complexes of chromium (III) with superoxide and hydroperoxide anions and with dioxygen. *Inor. Chem.*, v. 33, p. 2624-2630, 1994.
131. JIN, W.; JIA, X.; LU, J. Investigations on adsorption potentiometry: part X - derivative adsorption chronopotentiometry of chromium(III). *Electroanalysis*, v. 7, p. 962-966, 1995.
132. TURRYAN, I.; MANDLER, D. Selective determination of Cr(VI) by a self-assembled monolayer-based electrode. *Anal. Chem.*, v. 69, p. 894-897, 1997.
133. EPELBOIN, I.; GABRIELLI, C.; KEDDAN, M.; TAKENOUTI, H. The study of the passivation process by the electrode impedance analysis. In: BOCKRIS, J.O'M; CONWAY, B. E.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E. *Comprehensive treatise of electrochemistry*. New York: Plenum Press, v. 4, p. 151-192, 1981.
134. KENDIG, M.; MANSFELD, F. Corrosion rates from impedance measurements: an improved approach for automatic analysis. *Corrosion*, v. 39, p. 466-467, 1983.
135. BOUKAMP, B. A. A package for impedance/admittance data analysis. *Solid State Ionics*, v. 18 19, p. 136-140, 1986.
136. BOUKAMP, B. A. Equivalent circuit (Equivcrt.pas). Netherlands: University of Twente, 1989.
137. MACDONALD, J. R. Impedance spectrometry and its use in analyzing the steady-state ac response of solid and liquid electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* v. 223, p. 25-25, 1987.
138. WALTERS, G. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, 2., 1992, Santa Barbara, CA.
139. DAROWICKI, K. Corrosion rate measurements by non-linear electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Sc.*, v. 37, p. 913-925, 1995.
140. DIARD, J. P.; LE GORREC, B.; MONTELLA. Corrosion rate measurements by non-linear electrochemical impedance spectroscopy. Comments on the paper by K. Darowicki, *Corros. Sci.* V. 37, p. 913, 1995. *Corrosion Sc.*, v. 40, p. 495-508, 1998.

141. MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and systems*. New York: John Wiley & Sons, 1987.
142. MACDONALD, D. D. Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 10, p. 1509-1525, 1990.
143. SLUYTERS-REHBACH, M. Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation part 1 - cells with metal electrodes and liquid solutions. *Pure & Appl. Chem.*, v. 9, p. 1831-1891, 1994.
144. HARRINGTON, D. A. Electrochemical impedance of multistep mechanisms: a general theory. *J. Electroanal. Chem.*, v. 449, p. 9-28, 1998.
145. HARRINGTON, D. A. Electrochemical impedance of multistep mechanisms: mechanisms De With static species. *J. Electroanal. Chem.*, v. 449, p. 29-37, 1998.
146. AGARWAL, P., ORAZEM, M. E.; GARCIA-RUBIO, L. H. Application of the Kramers-Kronig Relations in Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: SCULLY, J. R.; SILVERMAN, D. C.; KENDIG, M. W. *Electrochemical impedance: analysis and interpretation*. ASTM STP 1188. Philadelphia: American Society for Testing and Materials. 1993, p. 115-139.
147. MACDONALD, D. D. AND URQUIDI-MACDONALD, M. Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical systems. *J. Electrochem. Soc.*, v. 132, p. 2316-2319, 1985.
148. SHIH, H.; MANSFELD, F. Should the Kramers-Kronig transforms be used for the validation of experimental impedance data? *Corrosion*, v. 45, p. 325-328, 1989.
149. ERNE, B. H.; VANMAEKELBERGH, D. The low-frequency impedance of anodically dissolving semiconductor and metal electrodes: a common origin? *J. Electrochem. Soc.*, v. 144, p. 3385-3392, 1997.
150. DAROWICKI, K. The amplitude analysis of impedance spectra. *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 439, 1995.
151. ROBERGE, P. P.; HALLIOP, E.; ASPLUND, M. A Electrochemical impedance spectroscopy as a valuable monitoring technique for various forms of corrosion. *J. App. Electrochem.*, v. 20, p. 1004-1008, 1990.
152. HEPEL, T.; OSTERYOUNG, J. Impedance relaxation spectrum for small passivating chromium. *J. Electrochem. Soc.*, v. 133, p. 757-760, 1986.
153. ANNERGREN, I.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy and rotating ring-disc measurements on Fe-Cr alloys. *Electrochim. Acta*, v. 38, p. 763-771, 1993.

154. ANNERGREN, I.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, THIERRY, D. Modeling of the passivation mechanism of Fe-Cr binary alloys from ac impedance and frequency resolved *rrde* – I. Behaviour of Fe-Cr alloys in 0.5 M H₂SO₄. *Electrochim. Acta*, v. 41, p. 1121-1135, 1996.
155. ANNERGREN, I.; ZOU, F.; THIERRY, D. Application of localised electrochemical techniques to study kinetics of initiation and propagation during pit growth. *Electrochim. Acta*, v. 44, p. 4383-4393, 1999.
156. KOLB, D. M. Structural investigations of electrodes Surfaces. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, v. 92, p. 1175-1187, 1988.
157. GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D. AND ROBINSON, J, - *Instrumental methods in electrochemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1985.
158. ABRUÑA, H. D. *Electrochemical interfaces*. New York: VCH, 1991.
159. VARMA, R. AND SELMAN, J. R. *Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes*. New York: John Wiley & Sons, 1991.
160. BALASUBRAMANIAN, M.; MELENDRES, C. A. An X-ray absorption near-edge spectroscopy study of the oxidation state of chromium in electrodeposited oxide films. *Electrochim. Acta*, v. 44, p. 2941-2945, 1999.
161. GRAHAM, M. J. Recent advances in oxide film characterization. *Pure and App. Chem.*, v. 64, p. 1641-1645, 1992.
162. MOULDER, J.F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Minnesota: Ed. Jill Chastain, 1992.
163. BRIGGS, D.; SEAH, M. P. *Practical surface analysis*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.
164. HAMMOND, J. S.; WINOGRAD, N. Experimental methods in electrochemistry In: BOCKRIS, J.O'M. *Comprehensive treatise of electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1984, v. 8, p. 445.
165. JOY, D. C.; ROMIG JR., A. D.; GOLDSTEIN, J. I. *Principles of analytical electron microscopy*. New York: Plenum Press, 1989.
166. GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, C. D. *Scanning electron microscopy an X-Ray microanalysis: a textbook for biologist, materials scientists and geologists*. New York: Plenum Press, 1994.
167. CHANDLER, J. A. *X-Ray microanalysis in the electron microscope*. Amsterdam: North-Holland Pub., 1987.

168. FLEGLER, S. L.; HECKMAN JR., J. W.; KLOMPARENS, K. *Scanning and transmission electron microscopy an introduction*. New York: W.H. Freeman and Company, 1993.
169. BURGESS, C.; KNOWLES, A. K. *Standard in absorption spectrometry ultraviolet spectrometry group, techniques in visible and ultraviolet spectrometry*. Londres: Chapman and Hall, 1981. v. 1.
170. CLARK, B. J.; FROST, T.; RUSSEL, M. A. *Uv spectroscopy techniques, instrumentation, data handling – Uv spectrometry group*. Londres: Chapman and Hall, 1993, v. 4.
171. KUHN, A. T. *Techniques in electrochemistry, corrosion and metal finishing: a handbook*. New York: John Wiley & Sons, 1987.
172. GALE, R. J. *Spectroelectrochemistry theory and practice*. New York, Plenum Press, 1988.
173. FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. Vinte anos do efeito SERS. *Química Nova*, v. 22, p. 541-552, 1999.
174. BIRKE, R. L. AND LOMBARDI, J. R. *Spectroelectrochemistry theory and practice*. New York: Plenum Press, 1988.
175. EFRINA, E. Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). In: CONWAY, B. E.; WHITE, R. E.; BOCKRIS, J.O'M. *Modern aspects of electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1985, v. 16, p. 253-369.
176. ZHANG, C.; PARK, S. Simple technique for constructing thin-layer electrochemical cells. *Anal. Chem.*, v. 60, p. 1639-1642, 1988.
177. PYUN, C. H.; PARK, S. Construction of a microcomputer controlled near normal incidence reflectance spectroelectrochemical system and its performance evaluation. *Anal. Chem.*, v. 58, p. 251-256, 1986.
178. SAWYER, D. T.; ROBERTS, J. L. JR. *Experimental electrochemistry for chemists*. New York, Wiley-Interscience, 1974.
179. IVES; D.J. G.; JANZ; G. J. *Reference electrodes theory an practice*. New York: Academic Press, 1961.
180. FELTHAM, A.M.; SPIRO, M. Platinized platinum electrodes. *Chemical Reviews*, v. 71, p. 177,1971.
181. GARREAU, D.; SAVEANT, J.M.; BINH, S.K. Application of dual reference electrode to electrochemical studies in highly resistive media. *J. Electroanal. Chem.*, v. 89, p. 427-430, 1978.
182. HERMANN, C.C.; PERRAULT ,G.G.; PILLA , A. A. Dual reference electrode for electrochemical pulse studies. *Anal. Chem.*, v. 40, p. 1173-1174, 1968.

183. MANSFELD, F.; LIN, S.; CHEN, Y.C.; SHIH, H. Minimization of High-Frequency Phase Shifts in Impedance Measurements. *J. Electrochem. Soc.* v. 135, p. 906-907, 1988.
184. VOURIHEHTO, K.; TAMMINEN, A.; YLASAARI, S. Electrochemical removal of dissolved oxygen from water. *J. App. Electrochem.*, v. 25, p. 973-977, 1995.
185. TAMMINEN, A.; VOURIHEHTO, K.; YLASAARI, S. Scale-up of an electrochemical cell for oxygen removal from water. *J. App. Electrochem.*, v. 26, p. 113-117, 1996.
186. ENYO, M. Hydrogen electrodes reaction on electrocatalytically active metals. In: BOCKRIS, J.O'M; CONWAY, B. E.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E. *Comprehensive treatise of electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1983, v. 7.
187. GABE, D. R. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. *J. App. Electrochem.*, v. 27, p. 908-915, 1997.
188. YANG, Q.; LUO, J. L. The hydrogen-enhanced effects of chloride ions on the passivity of type 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 3927-3937, 2000.
189. ALLEN, T. L. Microdetermination of chromium with 1,5-diphenylcarbohydrazide. *Analytical Chemistry*, v. 30, p. 447-450, 1958.
190. MEITES, L. *Handbook of analytical chemistry*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1963.
191. JUNGREIS, E. *Chemical analysis spot test analysis, clinical, environmental, forensic and geochemical applications*. 2. ed. New York, John Wiley & Sons, v. 141, 1997.
192. FEIGEL, F. *Spot tests in inorganic analysis*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1958.
193. GERRETSEN, J. H.; DE WIT, J. H. W. An investigation of the passivation and breakdown of passivity of chromium by cyclic voltammetry and ellipsometry. *Corrosion Sc.*, v. 30, p. 1075-1084, 1990.
194. HURLEN, T.; HORNKJØL, S.; GULBRANDSEN, E. The active dissolution of chromium. *Electrochim. Acta*, v. 38, p. 643-645, 1993.
195. STYPULA, B.; BANAS, J. Passivity of chromium in sulfuric-acid-solutions. *Electrochim. Acta*, v. 38, p. 2309-2314, 1993.
196. STYPULA, B.; STOCH, J. The characterization of passive films on chromium electrodes by XPS. *Corrosion Sc.*, v. 36, p. 2159-2167, 1994.

197. CRUNDWELL, F. K. The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions. *Electrochim. Acta*, v. 37, p. 2707-2714, 1992.
198. DESLOUIS, C.; TRIBOLLET, B.; MENGOLI, G.; MUSIANI, M. M. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation. *J. App. Electrochem.*, v. 18, p. 374-383, 1988.
199. SRINIVASAN, S.; GILEADI, E. The potential-sweep method: a theoretical analysis. *Electrochim. Acta*, v. 11, p. 321-335, 1966.
200. NOEL, M.; CHANDRASEKARAN, S.; AHAMED A. C. Linear sweep voltammetric approach for the study of monolayer formation. Distinct features of adsorption, nucleation-growth-collision and combined models. *J. Electroanal. Chem.*, v. 225, p. 93-109, 1987.
201. NAKAZATO, R. Z. Estudo do comportamento eletroquímico do zinco em solução de íons cromo (VI) no intervalo de pH 1,8-8,4. 1996. Tese (Doutoramento em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
202. PIAO, T.; PARK, S. Spectroelectrochemical studies of passivation and transpassive breakdown reactions of stainless steel. *J. Electrochem. Soc.*, v. 144, p. 3371-3377, 1997.
203. EHRNSTÉN, U. M.; LIKONEN, J.; CARPÉN, L. I.; VARJONEN, O. A. Studying localized corrosion in stainless steels with surface-sensitive methods. *Materials Characterization*, v. 36, p. 279-289, 1996.
204. KIM, J. S.; KWON, H. S. Analysis on the passive films of Fe, Cr and Fe-25Cr alloy by photo-electrochemical methods. *Material Science Forum*, v. 289-292, p. 1119-1126, 1998.
205. YASHIRO, H.; ITOH, T.; TANNO, K. The hydrolysis of chromium(III) related to depassivation of stainless steel in a high temperature chloride solution. *Corrosion Sc.*, v. 32, p. 125-138, 1991.
206. DAWSON, J. L.; FERREIRA, G. S. Crevice corrosion on 316 stainless steel in 3% sodium chloride solution. *Corrosion Sc.*, v. 26, p. 1027-1040, 1986.
207. POU, T. E.; MURPHY, O.; YOUNG, V.; BOCKRIS, J. O'M. Passive films on iron: The mechanism of breakdown in chloride containing solutions. *J. Electrochem. Soc.*, v. 131, p. 1243-1251, 1984.
208. MCCAFFERTY, E. A competitive adsorption Model for the inhibition of crevice corrosion and pitting. *J. Electrochem. Soc.*, v. 137, p. 3731-3737, 1990.
209. FLETCHER, S.; HALLIDAY, C. S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T AND NELSON, G. The response of some nucleation/growth processes to

triangular scans of potential. *J. Electroanal. Chem.*, v. 159, p. 267-285, 1983.

210. FLETCHER, S. Some new formula applicable to electrochemical nucleation/growth/collision. *Electrochim. Acta*, v. 28, p. 917-923, 1983.