**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DAS INTERFASES
ESTANHO/CLORETO DE SÓDIO E ESTANHO/CLORETO
DE SÓDIO/ÁCIDO CÍTRICO.**

**HEBERT ALVES MOREIRA
Mestrando**

**TIBOR RABÓCKAY
Orientador**

**SÃO PAULO
2002**

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005406

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Moreira, Hebert Alves
M838e^t Estudo eletroquímico das interfases estanho/cloreto de
sódio e estanho/cloreto de sódio/ácido cítrico / Hebert Alves
Moreira. -- São Paulo, 2002.
98p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Rabóczkay, Tibor

1. Eletroquímica 2. Corrosão : Estanho : Química
inorgânica I. T. II. Rabóczkay, Tibor, orientador.

541.37 CDD

*“Estudo Eletroquímico das Interfaces
Estanho/Cloreto de Sódio e Estanho/Cloreto
de Sódio/Ácido Cítrico”*

HERBERT ALVES MOREIRA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Mestre em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. TIBOR RABOCZKAY
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ – USP

Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI
IQ – UNESP Araraquara

SÃO PAULO
11 DE NOVEMBRO 2002.

Dedico esta dissertação:

a meus pais, Geraldo e Maria dos Anjos,

a minha esposa, Paula Leandra,

a meu filho, Nalbert Lucas

Agradeço:

ao Prof. Dr. Tibor Rabóczkay, pela oportunidade à realização deste trabalho, bem como, pela orientação e conselhos transmitidos,

ao Prof. Dr. Biagio Fernando Giannetti, pela orientação, idéias, sugestões e pelo espaço concedido no seu laboratório na Universidade Paulista,

aos colegas de laboratório, Wagner, Cecília e Silvia, pelo convívio e discussões que serviram como contribuição a este trabalho,

e aos técnicos Nivaldo e Efigênia, pelo apoio prestado na obtenção de materiais e reagentes diversos.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	1
1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1.1.	Revisão Bibliográfica em meio de cloreto.....	4
1.2.	Revisão Bibliográfica em outros meios.....	11
2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	33
2.1.	Aparelhagem.....	33
2.1.1.	Sistema eletroquímico de medidas.....	33
2.1.2.	Equipamento para caracterização dos eletrodos de trabalho.....	33
2.1.3.	Célula eletroquímica e acessórios.....	33
2.2.	Reagentes.....	39
2.3.	Escolha do pH da solução de trabalho.....	40
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
3.1.	Influência do pré-tratamento da superfície do eletrodo.....	41
3.1.1.	Pré-tratamento por procedimentos mecânicos.....	41
3.1.2.	Pré-tratamento por procedimentos eletroquímicos.....	42
3.2.	Estudos preliminares do sistema Sn / NaCl.....	43
3.2.1.	Influência da variação da rotação do eletrodo de trabalho.....	46
3.2.2.	Influência da variação do potencial de corte anódico.....	52
3.2.3.	Influência da variação do potencial de corte catódico.....	57
3.3.	Estudo da corrosão do estanho em cloreto de sódio.....	59
3.3.1.	Estudo da corrosão do estanho na região pré-passiva.....	59
3.3.2.	Efeito da adição de ácido cítrico sobre a corrosão do estanho na região pré-passiva.....	67
3.3.3.	Estudo da corrosão por pites do estanho em cloreto de sódio.....	73
3.3.4.	Transientes potencioestáticos do sistema Sn / NaCl.....	76
3.3.5.	Variação do potencial de nucleação de pites com o pH.....	80

	3.3.6. Efeito da adição de ácido cítrico sobre a corrosão por pites.....	83
4.	CONCLUSÕES.....	88
5.	SUGESTÃO PARA TRABALHO POSTERIOR.....	91
6.	RESUMO.....	92
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

INTRODUÇÃO

O Estanho metálico é resultante do processo de fundição e refino da cassiterita que é o minério de estanho (SnO_2). Por suas características físicas e químicas: baixo ponto de fusão (232°C), facilidade de difusão no ferro, cobre e outros metais, resistência à oxidação e ação de ácidos comuns, e pela não toxicidade (não contamina o meio-ambiente), tornou-se um metal de grande importância industrial.

A corrosão aquosa do estanho é um assunto de vital importância que cerca muitos interesses industriais, comerciais, e aqueles relacionados ao meio ambiente. Como notado por Leidheiser [1], o uso de estanho puro em qualquer aplicação é grandemente restrito pelo seu alto custo, baixo ponto de fusão e pouca resistência. Como resultado, a funcionalidade do estanho é tipicamente encontrada na forma de finos revestimentos ou como ligas com outros metais. Algumas das aplicações do estanho em combinação com outros metais formando ligas são:

- a) Soldas Brandas, ligas de estanho e chumbo, aplicadas na indústria eletro-eletrônica e automobilística, devido a grande afinidade do estanho com outros metais principalmente o cobre e pelo seu baixo ponto de fusão.
- b) Babbitt ou White Metal, principalmente para mancais e peças ornamentais; Ligas fusíveis; e Ligas Pewter para peças decorativas e objetos de uso doméstico, que são composições de estanho, chumbo e outros metais como antimônio e cobre.
- c) Bronze, largamente utilizado na indústria naval e na indústria química devido a sua boa resistência química e mecânica que provém da adição do estanho no cobre.
- d) Ligas Estanho-zinco, utilizadas no revestimento de peças e ferramentas, por oferecerem resistência à corrosão.

- e) Ligas Estanho-Níquel, empregadas no revestimento de peças de relógios e instrumentos científicos, e muitas outras ligas de uso mais restrito.
- f) Revestimento de chapas de aço (folha-de-flandres) para a indústria de latas e conservas alimentícias, que se faz através de imersão à quente (banho de estanho), ou por processo de deposição eletrolítica de sais de estanho (estanato de sódio e outros).

Como consequência desta vasta aplicação, pesquisas sobre a corrosão do estanho tomaram uma relevante importância, sobretudo porque a corrosão é um dos maiores problemas da indústria de alimentos. Ela causa enormes perdas devido à contaminação metálica de alimentos enlatados, mudando sua coloração e textura. Todavia, a maioria das publicações na literatura aborda a corrosão do estanho em soluções contendo ácidos orgânicos (presentes em suco de frutas), e pouca atenção tem sido dada à corrosão do metal em embalagens de alimentos contendo salmoura.

Esta ausência de trabalhos na literatura que descrevam os processos eletroquímicos ocorridos no sistema Sn/NaCl (utilizando sobretudo como técnica de investigação a voltametria cíclica), além do fato de que o grupo de pesquisa, embora ter publicado vários trabalhos sobre o estanho [68-70,81-83], nunca ter estudado o comportamento eletroquímico do metal em cloreto de sódio, serviram de incentivo e justificativa para a realização deste trabalho.

OBJETIVOS

Estudar e aumentar as informações presentes na literatura, sobre a estabilidade, a passivação e o processo de corrosão que ocorre no sistema Sn/NaCl 2% m/m.

Simular dentro das limitações experimentais empregadas, as condições existentes em alimentos contidos em embalagens metálicas: folha-de-flandres e salmoura.

Após o entendimento eletroquímico do sistema, entender o efeito produzido pela adição de pequenas quantidades de ácido cítrico (10^{-5} a 10^{-2} M) no sistema Sn/NaCl. Este ácido está presente em muitos alimentos, sobretudo em suco de frutas, e reconhecidamente, adicionado em quantidades reduzidas não apresenta efeitos tóxicos ao organismo humano.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tendo em vista a natureza agressiva e complexante do íon cloreto, resolveu-se apresentar a revisão bibliográfica deste trabalho em ordem cronológica e em duas partes: em soluções contendo íons cloreto (visando, sobretudo analisar, do ponto de vista eletroquímico, os efeitos produzidos por estes íons sobre o estanho) e nas demais soluções.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO ESTANHO EM MEIO DE CLORETO

As publicações acerca do comportamento eletroquímico do estanho datam aproximadamente a partir da década de vinte, embora durante esse período poucos trabalhos foram direcionados ao estudo eletroquímico do estanho em soluções contendo íons cloreto. Como ponto de partida, Hoar [2], por meio de medidas de potencial a circuito aberto, estudou o comportamento do estanho em soluções próximas da neutralidade, verificando, sobretudo que em meio contendo cloreto, ocorre o aparecimento de manchas escuras sobre a superfície do metal. Embora fosse conhecida a ação agressiva dos íons halogênios sobre a maioria dos metais, Hoar demonstrou que mesmo com a presença de íons agressivos o estanho era passivado por um filme de óxido poroso e, por meio de diagramas termodinâmicos, potencial-pH, dos pares redox Sn/SnO , Sn/SnO_2 e $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, concluiu que o sal básico se forma preferencialmente ao óxido em soluções cujo pH é inferior a 2,5.

Britton e Michael [3], vinte anos depois, confirmaram os resultados obtidos por Hoar, estudando a corrosão do estanho em soluções diluídas de cloreto de sódio com a presença de diversos inibidores. Os autores concluíram que o início da corrosão localizada na superfície do metal é

superfície, pelo contato com outro metal mais nobre como cobre ou níquel e pelo abaixamento do pH da solução. Como dito anteriormente por Hoar [2], a presença de halogênios favorece a passivação do metal, assim como, a adição em quantidades adequadas de cromato, benzoato, bicarbonato, silicato, nitrito ou fosfato.

A dissolução ativa do estanho em soluções de ácido clorídrico foi estudada por Johnson e Liu [4], num intervalo de pH compreendido entre -2 a 2,9. Por meio de medidas potencioestáticas e galvanostáticas, os autores concluíram que a valência aparente dos íons dissolvidos variou aproximadamente de 0,4 a 2,4, em função da concentração do eletrólito e da densidade de corrente. Os coeficientes de Tafel próximos a 30 mV/dec, obtidos a partir das regiões lineares das curvas de polarização, bem como, a relação linear $\partial V / \partial \log \alpha_{Cl} = -105$ mV, levaram os autores a propor o seguinte mecanismo de reação:

sendo que a última equação é a etapa determinante da velocidade da reação. Nas soluções onde o $\text{pH} < 1$ não houve passivação do metal, devido à ação complexante do íon Cl^{-} . Nos valores de pH de 2 a 3 o metal é passivado por um filme de SnO ou Sn(OH)_2 em potenciais próximos de -0,3 a -0,2 V. Para potenciais mais positivos é possível observar espécies de Sn (IV), como SnO_2 ou Sn(OH)_4 .

Estudos dos parâmetros cinéticos realizados por Stirrup e Hampson [5] utilizando eletrodos giratórios de estanho em ácido clorídrico ($\text{pH} = -2$ a 2,9) apontaram para um coeficiente de Tafel igual a 64mV/dec, levando a conclusão de que a etapa determinante da velocidade na dissolução do metal envolve a transferência simultânea de dois elétrons. Com relação ao

ion cloreto a ordem da reação é unitária, e o possível mecanismo foi proposto:

O SnCl^+ então sofre uma série de reações químicas em solução:

juntamente com:

O efeito da concentração de H^+ pode estar relacionado às duas últimas reações, sendo que para baixos valores de pH, ocorre a formação e o espalhamento do cloreto básico de estanho solúvel sobre a superfície do eletrodo. O aumento da corrente com o tempo, observado nas medidas potencioestáticas, foi explicado como uma possível ruptura do filme. Neste caso os autores utilizaram a mesma explicação dada por Hoar [2], no estudo do estanho em soluções quase neutras.

Abd El Wahab e colaboradores [6] empregaram quatro técnicas independentes visando provar que o estanho sofre corrosão por pites em soluções aquosas. A adição de cloreto em concentrações inferiores ou iguais a 10^{-4} M, praticamente não produziu diferenças no perfil potenciodinâmico obtido somente com o eletrólito suporte. Com a adição de quantidades maiores de cloreto a curva registrada mostrou o aparecimento de uma alta densidade de corrente anódica, característica de corrosão por pites. O

potencial de nucleação de pites se deslocou no sentido negativo, conforme o aumento da concentração de cloreto. Desta forma os resultados obtidos, demonstraram claramente que em condições bem definidas, o estanho sofre corrosão localizada, invalidando a teoria empregada por Vijh [7], de que o estanho em soluções de cloreto formava SnCl_4 líquido.

Shibuya e colaboradores [8] empregaram outras técnicas de análise visando estudar os produtos da corrosão do estanho em soluções ácidas. Usando espectroscopia Mössbauer foi verificado que em 5,7 M de HCl a corrosão de estanho (na forma de uma chapa estanhada) produz espécies de Sn(II) e Sn(IV). A difração de raios-x destas espécies em comparação a uma amostra padrão, revelou que o principal produto presente nestas espécies era $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$.

Investigações sobre a influência de íons cloreto sobre a dissolução anódica do estanho em pH=4, foram realizadas por Drogowska e colaboradores [9]. A ordem da reação com respeito ao Cl^- é 0,9 e a dissolução do estanho revela um comportamento de Tafel enquanto a superfície do metal não é coberta. O valor do coeficiente de Tafel igual a 40 mV/dec, difere significativamente dos valores apresentados na literatura [3 e 4] e sugeriram o seguinte mecanismo para pH=4:

Na região do patamar de corrente observado ao longo de uma curva $\log i$ vs E , o metal é completamente coberto por um produto de corrosão, e que pela análise de diagramas E -pH [10] revela ser composto de $\text{SnOHCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. O uso de um eletrodo rotativo neste intervalo de potenciais sugere que a etapa determinante da velocidade é a difusão de espécies iônicas para o interior da solução.

El-Rehim e colaboradores [11] estudaram a corrosão e a passivação do estanho em soluções de carbonato de sódio, bem como, a influência da

adição Cl^- , Br^- e I^- . Sem a presença de haletos, a curva de polarização anódica apresentou dois picos de corrente, uma região passiva e uma região transpassiva, antes da evolução de oxigênio. A composição do filme referente à região passiva foi examinada por difração de raios X, e os resultados indicaram a existência de um filme de natureza dupla, formado por SnO e SnO_2 . Por outro lado a presença de íons haletos causou a quebra do filme passivo e a corrosão por pites. A agressividade destes íons diminui segundo a ordem $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, e parece estar relacionada ao raio iônico [12], uma vez que o íon Cl^- , por ser menor que os demais, pode penetrar no filme mais facilmente.

O efeito de inibidores sobre a corrosão do estanho em soluções de salmoura foi estudado por Galić e colaboradores [13]. Visando simular os processos de corrosão que podem ocorrer em enlatados, contendo alimentos em salmoura, os autores realizaram curvas de polarização do metal em 2 % m/m de NaCl com e sem a presença de nitrito e nitrato. O desenvolvimento de um denso filme branco sobre a superfície do eletrodo foi atribuído à formação de um sal básico [2], segundo a reação:

A formação de pites também foi investigada em virtude do aparecimento de manchas brancas sobre a superfície do metal. Um maior número de manchas foi encontrado nas soluções de cloreto/nitrito e cloreto/nitrato, comparado com a solução de cloreto de sódio sem nitrito e nitrato. A presença de nitrito e nitrato numa concentração de 0,002% m/m na solução de cloreto de sódio aumentou a corrosão do metal com o aumento da temperatura. Com a mistura de todas as soluções, $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$, houve um leve efeito inibidor à corrosão.

A passivação e a corrosão por pites do estanho em soluções de gluconato de sódio, sem e com íons haletos, foram investigadas por Refaey [14], por meio de técnicas de voltametria cíclica, Raios X e MEV. Os

resultados revelaram que o gluconato de sódio possui um efeito inibidor sobre a corrosão por pites do estanho em soluções quase neutras. A vantagem de se utilizar o gluconato de sódio como inibidor se deve ao fato dele não ser tóxico e ser inofensivo ao meio ambiente. A presença de íons haletos desloca os picos de corrente anódica e os respectivos potenciais na direção ativa do metal, indicando um decréscimo no efeito inibidor e protetor do gluconato sobre o estanho. A magnitude do deslocamento dos picos de corrente e dos potenciais de pite, segue a ordem já mencionada por [11].

Posteriormente, o mesmo autor [15] realizou estudos similares com soluções de borato de sódio sem e com a presença de NaCl ou NaBr. A curva anódica I/E realizada somente com a solução de borato, apresentou dois picos de corrente, uma região permanente passiva e uma região transpassiva (pico III), antes da evolução de gás oxigênio. Para tais resultados o autor utilizou conclusões procedentes da literatura para o estanho em meio alcalino, isto é, ele atribuiu à região de potencial referente ao pico I, a formação de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ com a possível desidratação a SnO . O pico II foi relacionado à formação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ que pode ser desidratado a SnO_2 . Ambos SnO e SnO_2 se dissolvem em meio alcalino para gerar HSnO_2^- e HSnO_3^- , e sendo assim, o óxido estânico pode estar presente como íon estanato. A presença de haletos na solução de borato de sódio causa mudanças no perfil potenciodinâmico, devido à quebra do filme e da corrosão por pites. Tais mudanças podem ser atribuídas à participação direta destes íons nos processos de dissolução e a formação de complexos do tipo SnX_3^- e SnX_6^{2-} [16]. Os dados obtidos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que na presença de cloreto a superfície do metal ficou coberta com uma alta densidade de pites. Quanto à ação agressiva dos haletos, o autor utilizou as mesmas conclusões do trabalho realizado com gluconato de sódio.

Kliškić e colaboradores [17] estudaram a polarização de duas ligas de Al-Sn (0,02% e 0,4% em estanho na base de alumínio) em 2 M de solução de cloreto de sódio. Com a liga contendo 0,02% em estanho, pode haver

formação de SnH_4 em regiões de potenciais altamente negativos, bem como, hiperativação da superfície, resultando na formação de quebras no filme. No caso da liga com maior conteúdo de estanho, o fenômeno de hiperativação não ocorre, mas sim a superativação da superfície, provavelmente em consequência do ataque localizado na forma de pites, através da retenção e aglomeração de espécies metálicas altamente móveis sobre a superfície do eletrodo. Outra liga metálica, CoSn_2 , com 80% de Sn e 20% de Co, apresentou segundo os estudos de Refaey [18], maior resistência à corrosão generalizada em soluções alcalinas de borato de sódio, bem como à corrosão por pites após a adição de cloreto e brometo, em relação à corrosão do estanho puro nestas soluções. Segundo o autor esta liga serve como alternativa ao uso de cromo em banhos de eletrodeposição decorativa, por causar menos prejuízos ao meio ambiente.

Poucos trabalhos da literatura realizaram estudos de identificação de filmes anódicos em situ, e neste sentido Huang e colaboradores [19] empregaram espectroscopia Raman e de absorção de infravermelho em situ para investigar os filmes formados no processo de corrosão de estanho em 0,15 M de NaCl. A resposta obtida destas investigações e dos voltamogramas cíclicos mostra que o filme gerado é composto basicamente de $\text{Sn}(\text{OH})_2$, SnO_2 e/ou SnO .

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO ESTANHO EM OUTROS MEIOS.

Como já foi mencionado na seção anterior, as primeiras publicações sobre a capacidade protetiva do estanho constam das décadas de 20 e de 30. Neste período, Hoar [20] realizou estudos sobre o par estanho-ferro e dos metais puros, em soluções ácidas, concluindo que a resistência à corrosão se deve à formação espontânea de um filme de óxido de estanho sobre a superfície do metal. Nestas investigações pioneiras, observou-se que o estanho é mais nobre que o ferro, em condições que não destruam o óxido formado espontaneamente. Este mesmo autor, juntamente com Havenhand [21], mostraram que o Sn(II) atua como inibidor à corrosão de aço, em soluções diluídas de ácidos orgânicos em contato com o ar. Koehler [22], confirmou este efeito inibidor do estanho sobre a corrosão do aço, realizando medidas de perda de massa com o par estanho-aço em soluções de ácido cítrico. Nos testes realizados com amostras de aço, com a adição de quantidades de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ igual a 0,025 g/l, o potencial de corrosão se deslocou na direção positiva. Tal fato mostra que a presença de Sn(II) dissolvido na solução atua como inibidor anódico.

O efeito de cátions metálicos sobre a corrosão do estanho em meio ácido foi verificado por Buck e Leidheiser [23]. A dissolução do estanho é controlada catódicamente e a presença destes íons metálicos acelera a corrosão do estanho. Logo, se for desejada uma baixa velocidade de corrosão do estanho, deve-se evitar a presença de contaminantes que possam catalisar a reação de evolução de hidrogênio. Kamm e Willey [24] relataram que o potencial de repouso do estanho em ácido cítrico 0,1M tamponado em $\text{pH} = 3,8$, independe da concentração de Sn^{2+} dissolvido na solução, até quantidades não superiores a 5 μM . Para quantidades superiores do cátion o potencial torna-se proporcional ao logaritmo da concentração de estanho.

Os primeiros trabalhos sobre o comportamento do estanho em meio alcalino começaram a serem publicados na década de 60, tendo em vista

que os trabalhos até então divulgados, correspondiam apenas ao comportamento eletroquímico do estanho em meios ácido e neutro [2,3,20-24]. Um dos primeiros trabalhos sobre o comportamento eletroquímico do estanho em meio alcalino foi publicado por El Wakkad e colaboradores [25], que concluíram que o metal passiva em soluções de borato, devido a formação de um fino filme de Sn(OH)_2 que posteriormente se oxida a Sn(OH)_4 . Como estes autores utilizaram estanho eletrodepositado, Shah e Davies [26] resolveram investigar o mesmo sistema, porém, estudando os óxidos formados sobre estanho puro. Os resultados apresentaram um desacordo em relação àqueles obtidos por El Wakkad e colaboradores [25], no que se refere ao mecanismo de formação do filme. Segundo Shah e Davies [26], dois processos ocorrem simultaneamente durante a polarização anódica, pois metade da carga anódica é consumida na formação de óxido(s) e a outra metade é consumida na dissolução do estanho. É possível que o SnO não seja formado diretamente do Sn , mas a partir de Sn(OH)_2 , conforme a reação:

Duas reações, uma envolvendo a desidratação de hidróxido de estanho II e outra envolvendo a dissolução de estanho como íon estanito, podem ocorrer:

A reação global é:

Em potenciais mais positivos (0,2 V em relação ao Ag/AgCl) o SnO_2 começa a se formar na interface óxido/solução, provavelmente primeiro em pontos isolados, e depois se estende por toda a superfície do SnO .

Shah e Davies [27] em continuidade ao trabalho com borato de sódio realizaram estudos semelhantes com soluções de carbonato de sódio e cromato de potássio. Em carbonato de sódio o estanho mostrou comportamento similar à solução de borato, somente em densidades de corrente superiores a $56 \mu\text{A/cm}^2$. Isto se deve a maior solubilidade dos

óxidos de estanho em carbonato de sódio desaerado. Já em cromato de sódio a passivação ocorre em densidades de corrente próximas a $2,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a qual é inferior ao valor de $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, relativo a passivação em borato de sódio. A espessura do filme de óxido aumentou mesmo quando o potencial do eletrodo ultrapassou o valor de 0,2 V (vs Ag/AgCl), ao passo que em borato de sódio o filme parava de crescer neste potencial. Isto é explicado pelo fato de que a condutividade do filme formado em cromato de sódio não é desprezível nesta faixa de potenciais, como no caso do filme formado em soluções de borato.

Shams El Din e ABD El Wahab [28] realizaram estudos sobre a passivação do estanho em soluções de NaOH a várias concentrações, inclusive com a adição de estanito e estanato na solução de trabalho. Os resultados desta investigação mostraram que o primeiro estágio de oxidação do metal em meio alcalino, resulta da formação de $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Dependendo da magnitude da corrente na polarização, e da alcalinidade da solução, o hidróxido formado se dissolve gerando estanito. Este processo de dissolução continua até que a saturação da interface metal/solução com estanito cristalice o $\text{Sn}(\text{OH})_2$ sobre a superfície do eletrodo. A subsequente descarga de íons OH^- resulta na oxidação de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ a $\text{Sn}(\text{OH})_4$, onde ocorre o estágio permanente de passivação do metal e o $\text{Sn}(\text{OH})_4$ se dissolve como estanato. No potencial de evolução de oxigênio o $\text{Sn}(\text{OH})_4$ se desidrata parcialmente formando ácido metaestânico. A pré-saturação da solução com produtos anódicos facilita as passivações primária e permanente, mas não altera o curso da oxidação do metal.

Embora neste período a maioria dos estudos sobre o comportamento eletroquímico do estanho foi realizada em meio alcalino, alguns trabalhos [29 e 30] foram publicados em meio ácido e neutro. Rumpel e Davison [29] estudaram a perda de massa de anodos de estanho sólido e amálgama de estanho, em soluções aquosas de clorato e nitrato. A dissolução ultrapassa a quantidade teórica de carga necessária para oxidar o metal ao estado II. A explicação para tal fenômeno pode estar relacionada à existência de uma

possível espécie intermediária de estanho de valência unitária, antes da oxidação definitiva a Sn^{2+} . Esta hipótese pode ser mais bem explicada pelo esquema de reação a seguir:

Straumanis e Dutta [30], encontraram somente estanho na forma Sn^{2+} , quando o metal (na forma de amálgama) foi dissolvido na ausência de uma corrente externa, em soluções ácidas. A explicação dada por Straumanis e Dutta coincide com a de Johnson e Liu [4], na qual a existência de valências menores que 2, se deve a algumas perdas do metal que não contribuem com a corrente faradaica.

Pugh e colaboradores [31] por meio de métodos de polarização potenciodinâmica, investigaram o mecanismo de passivação anódica do estanho em meio alcalino, e encontraram que a formação de filmes envolveu um processo de dois estágios, correspondendo a formação inicial de SnO ou $\text{Sn}(\text{OH})_2$ o qual é oxidado a $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Esta última espécie, mantém-se estável (exceto em condições referentes a altos valores de pH e baixas temperaturas), até sua quebra gerando ácido metaestânico, antes da evolução de oxigênio. Estes pesquisadores também fizeram estudos de difração eletrônica de filmes após o passivamento primário, produzidos em meios com pH alto, e concluíram que tais filmes possuíam uma natureza dupla, consistindo de SnO e $2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hampson e Spencer [32] concluíram dos experimentos realizados em soluções altamente alcalinas de KOH , que o passivamento primário ocorre a partir do momento em que a capacidade do eletrólito em estender camadas ao redor da superfície do eletrodo por $\text{Sn}(\text{OH})_2$ e HSnO_2^- , é excedida, e a passivação secundária ocorre como

resultado do término da formação de um filme de SnO_2 a partir de SnO . Utilizando medidas de difração de elétron dos filmes formados sobre os anodos, os autores mostraram que tais filmes tinham uma natureza dupla, consistindo de uma grossa e pouco aderente camada, geralmente amorfa, de $5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sobrepondo um filme fino e fortemente aderente, de pequenos cristais de SnO_2 .

O mecanismo de dissolução proposto por Jongkind [33], coincide com o de Shah e Davies [26] para o primeiro estágio de passivação e difere na passivação secundária:

Elbourne e Buchanan [34, 35] estudaram a formação de complexos de $\text{Sn}(\text{II})$ nas soluções dos seguintes ácidos: cítrico, tartárico, málico, succínico e acético. Por meio de métodos potenciométricos, eles mediram o potencial do eletrodo de estanho em diferentes concentrações desses ácidos, e a partir de tais valores, propuseram várias estruturas para os complexos formados entre esses ligantes com $\text{Sn}(\text{II})$.

Awad e Kassab [36], concluíram que a oxidação do estanho em NaOH resulta na formação de SnO . A sobretensão é independente do pH em soluções puras, bem como, em soluções contendo excesso de sais neutros. Do número de elétron correspondente a 4, eles sugeriram que existem moléculas diatômicas sobre a superfície de átomos de estanho. Um sub óxido do tipo Sn_2O é formado primeiro, o qual sofre oxidação a SnO :

O fato da presença de sais neutros afetar a concentração de OH^- na interface anodo-solução e não afetar as relações lineares de Tafel, levou os autores a formularem o seguinte mecanismo de reação:

A última reação é a etapa determinante da velocidade, desde que utilize 4 elétrons. A natureza diatômica do estanho permite a formação de óxido de estanho II na forma dimérica, Sn_2O_2 , e então explica porque o metal não se dissolve em baixas densidades de corrente, em estanato, na forma monomérica.

Visando obter mais informações sobre as constantes de estabilidade dos complexos formados entre Sn^{2+} e alguns ácidos orgânicos, numa faixa de concentrações similar à encontrada em embalagens de sucos de frutas, Sherlock e colaboradores [37-40] realizaram medidas de potencial do eletrodo de estanho comercial [37] e do estanho eletrodepositado [38] na presença de vários ácidos orgânicos. Os resultados mostraram que as constantes de estabilidade destes ácidos aumentam segundo a ordem abaixo:

A relação entre tais constantes de estabilidade e a velocidade de corrosão, levaram os autores a concluir que a influência no potencial do eletrodo e na velocidade de corrosão depende diretamente da concentração de Sn^{2+} na solução. Em continuidade a isto, Sherlock e Britton [39] estudaram o efeito do aumento da dissolução do estanho provocada por íons nitrato, muitas vezes observado em enlatados estanhados, contendo produtos alimentícios. Os autores concluíram que a velocidade de redução do nitrato é então da

velocidade de dissolução do estanho, aumenta à medida que o potencial de corrosão do metal se torna mais positivo. Assim, a dissolução do estanho provocada por diferentes ácidos orgânicos, geralmente presentes em muitos produtos alimentícios, aumenta com a adição de nitrato. Dois anos depois, Sherlock [40] estudou a inibição da corrosão de aço moderado por íons Sn^{2+} , como adição a alguns trabalhos já mencionados na literatura [22 e 23]. Este efeito inibidor, ocorre provavelmente devido à deposição de estanho metálico sobre a chapa de aço, por uma reação de substituição química. A quantidade total de estanho dissolvido em alimentos enlatados, necessária para fornecer uma inibição adequada deve ser maior que 20-30 ppm. Isto, por causa da absorção de estanho dentro da fase sólida do alimento e da oxidação de estanho pelo oxigênio já presente no interior das embalagens. Para soluções de citrato (numa faixa de pH entre 2,5 a 6,5), a adição de íons Sn^{2+} além de 20 a 30 ppm, não melhorou a inibição da corrosão da chapa de aço.

Em 1976, Stirrup e Hampson [41], retomaram os estudos sobre a dissolução ativa do estanho em meio alcalino, pois embora já fosse estabelecido que o estanho torna-se passivo em potenciais suficientemente positivos, havia alguma dúvida sobre o mecanismo exato dos estágios iniciais que levam ao passivamento do metal. Neste estudo foram empregadas técnicas de impedância e de voltametria com eletrodo rotativo. A relação entre o inverso da densidade de corrente e da velocidade de rotação do eletrodo de estanho (i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$) forneceu um valor de 30 mV/dec, o qual é indicativo de uma reação que envolve a transferência reversível de dois elétrons. Assim, as seguintes equações foram consideradas:

A ordem de reação próxima a 2 com respeito ao íon OH^- sugere que a reação (1) é um processo de transferência de carga que ocorre no anodo de estanho durante a dissolução ativa. Também, do conhecimento da química do estanho em meio alcalino, sabe-se que em soluções alcalinas, a espécie estável que contém Sn(II) é o estanito, logo, a conciliação entre este fato e o processo de transferência de carga, sugeriu o seguinte mecanismo de reação:

Os processos ocorridos durante a passivação foram investigados posteriormente por voltametria [42]. Os resultados desta investigação indicaram que a passivação primária corresponde a um mecanismo de dissolução-precipitação, envolvendo o bloqueio da superfície do eletrodo por espécies de Sn(II). Outro aspecto interessante é a evidencia de que durante a passivação secundária não houve somente oxidação de espécies de Sn(II) à Sn(IV), mas também a oxidação direta de Sn metálico a Sn(IV). Desta forma, a passivação ocorre quando SnO_2 forma-se sobre a superfície do eletrodo, provavelmente quando a solubilidade limite de estanato é excedida, e assim, ocorre a inibição do processo de dissolução. Os processos descritos para o passivamento primário e secundário, resultam provavelmente em um filme composto, consistindo de uma camada de SnO_2 entre a superfície do eletrodo de estanho e um filme descontínuo de SnO e/ou $\text{Sn}(\text{OH})_2$, em contato com a solução.

Vertes e colaboradores [43] realizaram estudos de espectroscopia Mössbauer do filme formado potenciodinamicamente sobre estanho em soluções tampão de borato ($\text{pH} = 8,5$). Os resultados mostraram que as espécies predominantes no filme passivo continham Sn^{4+} , e a espessura do filme depende do potencial aplicado, correspondendo a um valor entre 0,8 a 2,5 nm.

Estudos por meio de eletrodo rotativo, realizados por Dickson e Lotfi [44], em soluções de NaOH, resultaram num coeficiente de Tafel da ordem de 30 mV/dec e numa ordem de reação relativa à hidroxila igual a 3. A partir destes resultados os autores propuseram o seguinte mecanismo para a dissolução do estanho nesse meio:

Visando substanciar o mecanismo proposto, Dickison e Lotfi [45] estudaram a natureza do íon estanito produzido durante a dissolução anódica do estanho, por meio de medidas de força eletromotriz. Os resultados confirmaram a fórmula Sn(OH)_3^- , contradizendo àquela utilizada por Stirrup e Hampson [41], ou seja, Sn(OH)_4^{2-} .

Do Duc e Tissot [46, 47] realizaram ensaios em solução de fosfato (meio neutro), utilizando eletrodos de disco anel. Tais ensaios sugerem que o processo de passivação ocorreria a partir da precipitação das espécies solúveis e do conseqüente processo de nucleação e crescimento do filme de óxido em potenciais suficientemente positivos. Por meio da análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, bem como difração de raios X, eles concluíram que o filme consiste de uma mistura de óxido (ou hidróxido) de estanho e fosfato. Nas reações propostas, encontra-se o mesmo intermediário proposto por Dickson e Lotfi [44]:

Os autores [47] acreditam que a formação do filme passivo ocorre devido às reações (3), (4) e (6).

Baraka e colaboradores [48], estudaram a dissolução do estanho em soluções de HNO_3 , HCl , H_2SO_4 e H_3PO_4 , pelo método termométrico. Os resultados desta investigação mostraram que a dissolução do metal é retardada segundo a ordem:

O HNO_3 mostrou-se mais corrosivo devido à sua natureza oxidante, enquanto que o efeito produzido pelo HCl foi explicado em termos da peptização e reprecipitação de ácido m-estânico, aumentadas pelo acréscimo da concentração deste ácido. No que se refere a H_2SO_4 e H_3PO_4 , eles retardariam a dissolução devido à adsorção de seus anions sobre a superfície do metal.

Por meio de medidas utilizando técnicas potenciodinâmicas, potenciostáticas e galvanostáticas, Kapusta e Hackerman [49] estudaram a passivação do estanho em meio levemente alcalino. O estágio inicial de passivamento do metal ocorre quando um espesso filme de uma ou duas camadas moleculares de SnO ou $\text{Sn}(\text{OH})_2$ é formado, segundo o mecanismo de dissolução-precipitação elaborado por Muller [50], para condições potenciostáticas, e evoluído por Calandra e colaboradores [51], para condições potenciodinâmicas. Este filme é imediatamente oxidado a uma espécie mais estável, isto é, $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Quando a passivação ocorre a potenciais inferiores a 1,6 V (vs. ECS) o crescimento do filme é contínuo, descrito pelo mecanismo de Sato e Cohen [52], e para passivamento a potenciais mais positivos, pode ocorrer a oxidação direta de $\text{Sn}(0)$ a $\text{Sn}(\text{IV})$, onde o filme cresce controlado por um processo de nucleação tri-dimensional [53].

Os resultados observados nas medidas potenciostáticas e galvanostáticas apresentaram um comportamento relativamente semelhante aos obtidos pelo método potenciodinâmico, embora no caso galvanostático, fosse mais difícil relacionar os resultados experimentais com qualquer teoria, em função da natureza complexa dos processos envolvidos durante o crescimento, nucleação, evolução de oxigênio e dissolução do metal. No mesmo período, Kapusta e Hackerman [54-57], efetuaram medidas de capacitância, reflectométricas e fotoeletroquímicas, do filme passivo formado potenciodinamicamente sobre a superfície do estanho. Deste modo, os autores confirmaram que os filmes crescidos a baixos e altos valores de potenciais apresentam propriedades diferentes, bem como, semicondutores do tipo n. Pelas respostas fotoeletroquímicas ficou evidente que o processo de desidratação com posterior passivamento, gera uma mudança na estequiometria do filme, formando uma estrutura polimérica, tal como $\text{SnO}_{2y} \cdot \text{H}_2\text{O}_z$.

Abdel e Osman [58] mostraram que o passivamento do estanho em soluções de KOH e K_2CO_3 , entre 0,1 M a 0,5 M, ocorre em duas etapas. A primeira envolve $\text{Sn}(\text{OH})_2$ e a segunda corresponde à oxidação desta espécie a $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Em ambas as soluções a densidade de corrente crítica aumenta com o aumento da concentração de álcali, provavelmente por causa da dissolução da camada de $\text{Sn}(\text{OH})_4$, aumentando o conteúdo de íons OH^- na solução [36]. A adição de íons haleto nas soluções de KOH e K_2CO_3 causou um efeito inibidor na região ativa do metal, todavia, para concentrações de cloreto superiores a 10^{-1} M houve quebra do passivamento. O comportamento da corrosão do estanho em soluções de ácidos orgânicos (pH entre 2 e 6) foi investigado por Gouda e colaboradores [59]. Os resultados indicam que a corrosão do estanho nestas soluções é controlada anódicamente. Isto pode ser atribuído à formação de complexos de estanho com anions de ácidos orgânicos que atuam como ligantes. A comparação entre a velocidade de corrosão nos ácidos investigados indica que a ordem de agressividade é a seguinte:

oxálico > cítrico > tartárico

De fato, foram observadas maiores velocidades de corrosão nas soluções de oxalato, sobretudo, pela maior ação complexante deste anion em relação aos anions citrato e tartarato. Outrossim, para pH entre 5 e 6 houve um considerável decréscimo na concentração dos complexos de estanho, o que levou a conclusão de que pH 4 é o meio mais agressivo nas soluções investigadas.

O efeito acelerador da corrosão do estanho pela presença de antimônio em ácido cítrico 0,33 M, foi observado por Leidheiser e colaboradores [60], e serviu de acréscimo e comprovação ao seu estudo anteriormente realizado juntamente com outro autor [23]. A explicação para o grande efeito acelerador do antimônio mesmo em baixas concentrações (da ordem de ppm), é que a corrosão do estanho é controlada pela reação catódica:

Esta evidência foi tirada do trabalho anterior [23], bem como, de muitas observações feitas com o par ferro/estanho, em enlatados de alimentos. Esta reação pode ser despolarizada por: (i) contato do estanho com outro metal que tenha maior densidade de corrente de troca para a reação de evolução de hidrogênio, (ii) oxigênio dissolvido na solução, (iii) agentes oxidantes, tal como o nitrito, (iv) aceptores de hidrogênio como certas enzimas e compostos orgânicos insaturados e (v) impurezas no estanho. As curvas de polarização do estanho e o antimônio levam a conclusão de que o antimônio é parcialmente oxidado no potencial de corrosão do estanho, conforme a reação:

sendo que o óxido serve como catalisador para a remoção de átomos de hidrogênio reduzidos sobre a superfície de átomos de estanho, nas vizinhanças de átomos de antimônio.

No mesmo ano, Muralidharan e colaboradores [61], por meio de estudos de voltametria de varredura de potencial, comprovaram que a relação entre a corrente de pico e a velocidade de varredura, do primeiro pico anódico do estanho em soluções alcalinas, segue o modelo de resistência nos poros, já mencionado por Kapusta e Hackerman [49]. Segundo estes autores, as oscilações observadas após o primeiro pico anódico, não se devem à dissolução do filme, gerando estanito [31], e sim, à natureza não estequiométrica do filme de óxido formado sobre o metal.

Estudos eletroquímicos e de Mössbauer, in situ, sobre a passivação do estanho em tampão de borato, foram realizados por Varsányi e colaboradores [62]. Por meio de técnicas potenciodinâmicas foi registrada a presença de um novo pico de corrente anódica próximo a -1180mV (vs ESC), ainda não identificado em outros trabalhos sobre o estanho em soluções de borato [25,26,31 e 49]. Entretanto, a passivação primária ocorre em -1180mV, somente em altas velocidades de varredura, e as reações de oxidação mais prováveis neste potencial, são:

Entre -1180 e -800mV a razão de Sn(IV)/Sn(II) sobre a superfície do metal muda continuamente em função do potencial, e pelas medidas de Mössbauer, em -780 mV a camada de filme consiste apenas de estanho tetravalente. Tal fato, contradiz os resultados obtidos por Kapusta e Hackerman [49], os quais mostraram que neste potencial também havia a formação de espécies de Sn (II), porém sem nenhuma evidência direta para esta conclusão.

As diferenças do estanho formado por plasma e do estanho convencional, βSn , foram estudadas por Chen e colaboradores [63], numa investigação sobre filmes formados nos dois tipos de estanho. As respostas obtidas por microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios x revelaram que o estanho formado por plasma ao ser polarizado anódicamente em solução de citrato 0,33 M, nas mesmas condições do estanho convencional, forma filmes cuja camada de óxido é mais delgada, constituída de grãos finos com desejável morfologia. Todavia, não foi possível precisar a natureza protetiva do filme formado, sendo necessários experimentos adicionais.

As influências de diversos fatores na oxidação de íons Sn^{2+} pelo oxigênio atmosférico em soluções ácidas tais como ácido cítrico e tartárico, foram investigadas por Antonov e Agapov [64]. Nestes ensaios ficou comprovado que a etapa determinante da velocidade de oxidação é diretamente proporcional à área da interface solução / atmosfera e à difusão do oxigênio do ar na solução. O aumento da concentração de ácido diminui a velocidade de oxidação, o que é atribuído à formação de complexos estáveis de Sn^{2+} com ácidos orgânicos. Sobretudo, é importante ressaltar que os resultados obtidos nas medidas de velocidade de oxidação, em meio aerado, são opostos aos encontrados em meio desaerado [37,59], onde o meio mostrou ser mais agressivo.

A importância da presença do oxigênio no processo de corrosão de estanhados, foi estudada por Bastidas e colaboradores [65]. Assim, eles verificaram por meio de curvas de polarização, medidas de impedância e dígramas de Evans, que a presença de oxigênio promove maior inibição à corrosão de aço estanhado em soluções tampão de citrato, pH = 6. Nos ensaios realizados ficou visível que a ação do inibidor à corrosão (alquenil succinato de sódio) foi maior em soluções aeradas, ao passo que em soluções desaeradas o efeito inibidor não foi tão pronunciado.

Kim e Sukhotin [66,67] investigaram o processo de passivação e corrosão do estanho em uma ampla faixa de pH (0 a 14). Desta forma, os

autores [66] relacionaram as condições de passivação do metal, os diversos meios e os diagramas E-pH, determinando os potenciais característicos de transição entre os estados ativo e passivo, em soluções de perclorato, nitrato, sulfato, acetato e fosfato. Por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas, eles concluíram que tais potenciais característicos variam pouco com a natureza do anion, estando profundamente relacionados com o sistema Sn-H₂O. Com a determinação dos potenciais de corrosão dos eletrólitos citados [67], denotando a formação de pites nas soluções de perclorato, sulfato e nitrato, bem como, com os dados do trabalho anterior, os autores construíram diagramas de E-pH para os sistemas estudados.

Giannetti e colaboradores realizaram diversos estudos sobre o comportamento eletroquímico do estanho em meio ácido cítrico [68-70]. Utilizando ensaios de voltametria cíclica [68], os autores concluíram que o processo envolvido na oxidação do estanho em meio ácido cítrico 0,5 M, pH 1,8, é complexo, apesar da simplicidade do perfil potenciodinâmico. A oxidação anódica do metal dá origem à formação de espécies solúveis de Sn²⁺, que são posteriormente oxidadas a Sn⁴⁺. A passivação do metal ocorre provavelmente após a formação de Sn⁴⁺, por meio de uma reação de hidrólise, cujas etapas podem ser assim representadas:

O aumento da estabilidade do filme protetivo é devido à desidratação e envelhecimento do mesmo. A baixas velocidades de varredura a formação do filme é controlada por difusão, e a altas velocidades de varredura o processo é controlado pela resistência da solução nos poros do filme, devendo ocorrer uma nucleação instantânea com crescimento lateral.

Posteriormente, Giannetti e colaboradores [69] aplicaram várias perturbações eletroquímicas ao eletrodo de estanho e observaram a superfície do metal por meio de microscopia eletrônica de varredura, com o intuito de verificar as modificações estruturais e morfológicas causadas nos filmes passivantes. Tais ensaios levaram à conclusão de que quando o eletrodo é submetido a baixas velocidades de varredura, a corrente de oxidação se deve, sobretudo, à dissolução do metal. Em condições experimentais potencioestáticas, ocorre a confirmação dos resultados obtidos em condições potenciodinâmicas [68], mostrando características de hidratação e crescimento por precipitação.

Giannetti e Raboczkai [70], também, tendo como base o modelo de nucleação e crescimento de filmes a velocidades de varredura superiores a 7 V/s, calcularam a densidade de sítios ativos na superfície do estanho ($3 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$) e a velocidade de crescimento dos núcleos de SnO_2 (29 / s), e desta forma concluíram que a nucleação depende da densidade de sítios ativos na superfície do metal.

Séruga e Metikös [71], estudaram a passivação do estanho em solução tampão de citrato 0,05M (pH=3-6), utilizando voltametria cíclica, fotopolarização, medidas de resistência e capacitância. Os resultados destas medidas levaram os autores a assumir que a dissolução do metal ocorre em duas etapas:

É possível que, pelo fato do meio ser altamente complexante, a maioria dos íons Sn^{2+} formem complexos solúveis com íons citrato [37, 59]:

sendo que somente uma pequena fração da concentração total de Sn^{2+} fica na forma livre [59]:

Em potenciais mais positivos ocorrem as possíveis reações:

e a hidrólise de íons Sn^{4+} também é possível:

Em tampões com pH 5 e 6 deve ocorrer um mínimo de dissolução, e assim, os dois picos encontrados nos primeiros estágios de passivação são relacionados às equações (4) e (6), respectivamente. A corrente anódica é controlada pela resistência da solução nos poros do filme, conforme o modelo de Müller-Calandra [50-51]. Já em tampões com pH 3 e 4 há uma concorrência entre a dissolução do metal (equações 1 e 2) e a formação de filme (equações 4 e 6). Neste caso há ainda a possibilidade de formação de filme considerando as equações (7) e (9), porque íons de estanho e complexos de citrato sofrem hidrólise em soluções de baixos valores de pH.

A corrosão por pites do estanho em meio de sulfato foi abordada por El-Rehim e colaboradores [72], empregando técnicas potenciodinâmicas, microscopia eletrônica de varredura e análises de difração de raios-X. Dos resultados obtidos, os dois primeiros picos de corrente anódica encontrados foram relacionados à formação de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ e/ou SnO , e $\text{Sn}(\text{OH})_4$ e/ou SnO_2 ,

respectivamente. A potenciais mais positivos ocorre um eminente aumento na corrente anódica, característico de corrosão por pites.

O início da corrosão por pites pode ser atribuído à adsorção competitiva entre os íons sulfato e os íons passivantes, OH^- ou O^{2-} , nos sítios de adsorção da superfície coberta de óxido. O potencial crítico de formação dos pites depende do pH do meio, da concentração de íons sulfato e da velocidade de varredura.

O comportamento anódico do estanho em 4,5 - 8 M de H_2SO_4 , foi investigado por Laitinen e colaboradores [73]. Pelos resultados obtidos nas medidas de voltametria de eletrodo de disco anel, polarização no estado estacionário e análises de superfície, foi proposto o seguinte mecanismo para a dissolução do metal no estado ativo:

No ano seguinte, Bojinov e colaboradores [74] concluíram que para condições de circuito aberto, o estanho em solução aquosa de ácido sulfúrico se dissolve de forma similar ao mecanismo citado acima, ou seja, apresenta duas etapas rápidas de transferência de carga, seguidas por uma reação química de superfície, a qual deve ser provavelmente a etapa determinante da velocidade. Nos primeiros estágios de passivação do metal, a formação e a dissolução do filme ocorrem paralelamente, resultando num comportamento negativo de impedância. Com o aumento do potencial, um filme é formado sobre a superfície do estanho, apresentando um comportamento similar ao de metais válvula. Num dado potencial, as velocidades de crescimento e dissolução do filme se igualam, definindo assim, um estado estacionário, onde o filme para de crescer. Em potenciais mais positivos [75] ($> 0,6 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{sat.})$) a camada passivante

torna-se fotoativa, em virtude da formação de um novo filme de óxido onde o estanho apresenta valência maior que 2. A natureza não estequiométrica do óxido de estanho, SnO_x ($1 < x < 2$), é provavelmente a causa da fotocondutividade.

Chan e colaboradores [76] registraram a presença de um filme branco durante a corrosão do estanho nas soluções aquosas de ácido cítrico, citrato de sódio e bissulfato de sódio, bem como, nas misturas destas soluções. Este composto basicamente cristalino foi associado à formação de um complexo de hidróxido de estanho-citrato, cuja composição e estrutura, exatas, não foram determinadas. Berković e colaboradores [77] investigaram a corrosão de estanho, ferro e alumínio nos seguintes sucos de frutas: maçã, cereja, limão, laranja, uva, pêra e maracujá. A partir de curvas de polarização foram determinados os parâmetros eletroquímicos, os quais mostraram que a ordem de corrosão destes metais é a seguinte:

Dos sucos investigados, o de limão foi o mais corrosivo e o suco de maracujá apresentou menor efeito corrosivo sobre os metais estudados.

Gamal K.Gomma [78] estudou a corrosão do estanho em soluções de ácido acético, 10^{-3} M a 2 M, por meio de polarização. Os coeficientes de Tafel, anódico (b_a) e catódico (b_c) de $120 \pm 10 \text{ mV/dec}$ e 40 mV/dec , respectivamente, bem como, as relações lineares entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (i_{corr}) com o pH, levaram o autor a considerar o seguinte mecanismo, sem uma referência à ordem com relação ao íon acetato:

sendo (b) a etapa determinante da velocidade de reação. Considerando que a espécie $(\text{SnOH})^{++}$ segue uma adsorção de Temkin, o autor chegou à

conclusão de que o mecanismo proposto trata-se de um processo onde a etapa determinante corresponde à transferência de dois elétrons.

Em 1996, Seruga e colaboradores [79], retomaram o trabalho anterior [71], e realizaram um estudo, por meio de voltametria cíclica e espectroscopia eletrônica de raios-X, do filme passivo formado sobre estanho em solução tampão de citrato, pH = 6. Nos resultados das análises por XPS, três espécies diferentes contendo oxigênio foram encontradas, tanto na região pré-passiva, quanto na região passiva: estanho-óxido, estanho-hidróxido e água adsorvida. As espécies de estanho-hidróxido estavam em predominância na composição das amostras investigadas. Possivelmente o $\text{Sn}(\text{OH})_4$ formado inicialmente se desidrata com o passar do tempo e aumenta os potenciais na direção positiva, para um estado mais estável termodinamicamente. A desidratação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ à SnO_2 envolve uma variação na energia de Gibbs de -38 kJ mol^{-1} .

Gervasi e colaboradores [80] investigaram os processos de eletrorredução de filmes anódicos crescidos sobre o estanho em soluções tampão de carbonato-bicarbonato, combinando técnicas de voltametria e transientes de corrente-tempo. Os processos observados nos transientes correspondentes à passivação primária, podem ser descritos por um mecanismo de nucleação instantânea e crescimento 3D, sob controle difusional. No que se refere a filmes formados em potenciais mais positivos, o duplo pico registrado nos transientes de corrente catódica, são associados com uma estrutura de filme na forma de duas camadas. Nesta faixa de potenciais, a eletrorredução da camada passiva pode ser possivelmente explicada segundo uma nucleação progressiva e um processo de crescimento 3D, sob controle de transferência de carga.

Almeida e colaboradores [81] verificaram que a eletroquímica do estanho em meio de perclorato de sódio desaerado é suficientemente complicada, devido à redução do anion perclorato a cloreto. Esta redução pode ocorrer segundo duas etapas: a formação de cloreto básico de estanho, SnOHCl , seguida pela sua redução produzindo íon cloreto. A presença de

ácido cítrico na solução de perclorato diminui, mas não inibe completamente a formação de cloreto durante a redução, bem como, induz o crescimento de uma camada de óxido que contém átomos de estanho e cloro. A corrosão do metal em perclorato de sódio 0,5M [82], depende, sobretudo do pH da solução de trabalho, uma vez que para pH 1 e 2 a corrosão apresenta-se de forma generalizada e para pH 3 e 4 ela caracteriza-se pela formação de pites. O potencial crítico que leva à corrosão generalizada ou por pites foi determinado por métodos potenciodinâmicos e potenciostáticos, nas faixas de pH citadas, avaliando inclusive, o efeito produzido pela adição de ácido cítrico na solução de trabalho. Em pH 3 e 4 o início da formação dos pites é precedido pela formação de um óxido, descrito por um mecanismo de dissolução-precipitação para a passivação do metal. Em pH 4, o crescimento dos pites ocorre em duas etapas e pode, em princípio, ser descrito pela nucleação instantânea seguida pela nucleação progressiva. Posteriormente, os autores [83] desenvolveram um diagrama de estabilidade relacionado à prevenção contra a corrosão e à engenharia de materiais. Assim, como a corrosão do metal em ácido cítrico puro é generalizada e em perclorato de sódio ela ocorre pela formação de pites, a mistura de ambas as soluções permitiu uma melhor avaliação na mudança do tipo de corrosão, devida à variação da composição da solução.

Quraishi e colaboradores [84] investigaram a corrosão de latas estanhadas em ácido cítrico na presença e ausência de sacarose e nitrato, os quais são os principais constituintes de frutas como manga, abacaxi e laranja. Os resultados revelaram que o nitrato atua como um fraco inibidor, enquanto a sacarose apresentou uma inibição próxima a 42%. A influência da glicina sobre a corrosão do estanho em enlatados contendo sucos de manga e abacaxi também foi estudada. Ela apresentou uma eficiência à inibição da corrosão do estanho superior a 90% em todos os sucos estudados, atuando predominantemente como um inibidor catódico.

A dissolução eletroquímica do estanho em soluções de ácido metanossulfônico (HMSA) utilizadas no processo de revestimento de

estanho, bem como, a determinação dos parâmetros eletroquímicos de várias reações de eletrodo como a evolução de hidrogênio, a redução de oxigênio e a corrosão de estanho, foram estudadas por Greef e colaboradores [85]. Dos parâmetros determinados, foi concluído que a oxidação de Sn a Sn(II) apresentou uma densidade de corrente de troca próxima a $5 \times 10^3 \text{ A m}^{-2}$, e assim, o transporte de massa de Sn(II) praticamente determina a relação potencial-densidade de corrente. A corrosão de estanho pelo oxigênio é determinada pelo transporte de massa de oxigênio até o eletrodo de estanho, bem como, pelos parâmetros cinéticos da redução de oxigênio sobre o eletrodo de estanho.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. APARELHAGEM

2.1.1 SISTEMA ELETROQUÍMICO DE MEDIDAS

As medidas eletroquímicas potenciodinâmicas e potenciostáticas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato, modelo Autolab (PGSTAT20) interfaceado a um computador, por meio de um software GPES.

2.1.2 EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Na caracterização sistemática da superfície dos eletrodos de trabalho, após o polimento mecânico, bem como, após as perturbações eletroquímicas aplicadas, empregou-se um microscópio ótico da Unimet-Union, modelo 8580, acoplado a uma máquina fotográfica Polaróide.

2.1.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ACESSÓRIOS

Para realização dos ensaios com eletrodo de trabalho estático foi empregada uma célula eletroquímica convencional de dois compartimentos e três eletrodos. O corpo principal da célula (compartimento interno) constitui-se de um copo de vidro de 150 ml de capacidade, munido com uma tampa acrílica dotada com orifícios necessários para adaptação dos componentes da célula. O compartimento externo era utilizado para resfriamento ou aquecimento, necessários ao controle da temperatura durante os ensaios (fig. 2.1).

Nos ensaios com eletrodo rotativo foi empregada uma nova célula eletroquímica, de mesmo volume, porém com uma geometria interna e externa adaptável ao sistema disco-anel EG&G-modelo 636 (figura 2.2).

Fig. 2.1 Representação da célula eletroquímica e seus acessórios (eletrodo estático).

Fig. 2.2 Representação da célula eletroquímica e seus acessórios (eletrodo rotativo).

Legenda: figuras 2.1 e 2.2

- A – eletrodo de referência/capilar de Luggin-Haber.
- B – eletrodo auxiliar/compartimento com frita de vidro.
- C – eletrodo de trabalho
- D – borbulhador
- E – tampa
- F - termômetro

COMPONENTES DE VIDRO

- a) Compartimento do eletrodo de referência: um capilar de Luggin-Haber, cujo objetivo é de diminuir a resistência da solução entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (fig. 2.1A);
- b) Compartimento do eletrodo auxiliar: um tubo de vidro de 1 cm de diâmetro cuja extremidade inferior é fechada com uma frita de vidro, cuja finalidade é evitar a mistura do eletrólito deste compartimento com o eletrólito em estudo (fig. 2.1B);
- c) Borbulhador de gás nitrogênio: um tubo de vidro com diâmetro de 3 mm.

ELETRODOS

- a) Eletrodo de referência: foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl comercial, por apresentar boa estabilidade no intervalo de pH empregado durante os ensaios [86], bem como, por possuir um anion comum à solução de trabalho.
- b) Eletrodo auxiliar: utilizou-se um fio de platina-platinizada.
- c) Eletrodos de trabalho: foram empregados dois tipos de eletrodo de trabalho, onde a construção e as características dos mesmos são descritas a seguir:

(i) Eletrodo estático:

Este eletrodo consistia de um fio de estanho de diâmetro 0,8mm, imerso em resina poliéster (figura 2.2). Para tanto um contato elétrico de cobre de aproximadamente 15 cm de comprimento era soldado ao fio de estanho (fig.2.2-A), e o conjunto era então colocado em um molde cilíndrico de borracha, preso a um tubo de vidro (fig.2.2-B). Em seguida preenchia-se tanto o molde de borracha quanto o tubo de vidro, com resina poliéster anteriormente catalisada, evitando assim possível contato com a solução de trabalho durante os ensaios. Após o tempo suficiente para a secagem da

resina, o molde de borracha era retirado e a parte superficial do eletrodo era polida (fig. 2.2-C).

Durante as medidas eletroquímicas este eletrodo era posicionado verticalmente (figura 2.1), visando minimizar a possibilidade de acúmulo de gases sobre a superfície do eletrodo.

Figura 2.2. Construção do eletrodo de trabalho, estático.

(ii) Eletrodo rotativo:

Este eletrodo constava de um fio de estanho inserido num cilindro de resina poliéster, adaptado à haste do sistema disco-anel EG&G-modelo 636. Em virtude da dificuldade em obter um eletrodo onde a área exposta do estanho ficasse totalmente centralizada, primeiramente foi construído um cilindro de resina poliéster (previamente catalisada) (fig. 2.3-A), que após a secagem era conduzido a um processo de usinagem, até um diâmetro de 11 mm, e perfurado no centro com um furo equivalente ao diâmetro do fio de estanho (fig. 2.3-B). A seguir era cortado em pedaços de 4mm, polido com lixa d'água para acabamento final e, encaixado no suporte de teflon (fig. 2.3-C).

Figura 2.3. Construção do eletrodo de trabalho, rotativo.

2.2 REAGENTES

a) CLORETO DE SÓDIO, ÁCIDO CÍTRICO, CLORETO DE ESTANHO II, NITRATO DE SÓDIO, ÁCIDO CLORÍDRICO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Os reagentes: cloreto de sódio, ácido cítrico, nitrato de sódio e cloreto de estanho II, utilizados no preparo das soluções de trabalho eram todos de procedência da Merck. No controle do pH das soluções empregadas foram utilizados ácido clorídrico e hidróxido de sódio, também provenientes da Merck.

b) ESTANHO

O fio de estanho (99,999%) utilizado na construção dos eletrodos de trabalho é proveniente da Aldrich.

c) NITROGÊNIO

O nitrogênio utilizado para desaerar a solução de trabalho era de alto grau de pureza, procedente da White Martins, tipo SS.

d) ÁGUA

No preparo das soluções empregou-se água destilada num destilador de vidro Quimis, e purificada num purificador Milipore (modelo Mili Q Académic), equipado com filtro milipak 0,22 μm , que elimina partículas e microorganismos;

2.3 ESCOLHA DO pH

A maioria dos alimentos enlatados é de natureza ácida. Em alguns produtos a base de frutas o pH pode ser inferior a 2,3, porém uma faixa de pH de 3,3 - 4 com 0,5 – 1,0 % de ácido é mais comum. Normalmente estão presentes nestes produtos, o ácido cítrico ou o ácido málico, mas também podem ocorrer os ácidos tartárico, succínico, benzoico, quínico, entre outros. Ácido láctico e ácido acético são encontrados em conservas e produtos similares. Algumas bebidas carbonadas contêm ácido fosfórico. Vegetais, carne e produtos contidos em salmoura, usualmente abrangem uma faixa de pH em torno de 4,5 – 6,5 [1].

Tendo em vista que o sistema em estudo simula dentro das condições experimentais a corrosão do estanho em enlatados contendo salmoura, bem como tomando como referência alguns trabalhos da literatura do estanho [9,13], os ensaios foram realizados com soluções de trabalho numa faixa de pH entre 4 e 7. A escolha da concentração de cloreto de sódio segue a referência [13].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PRÉ-TRATAMENTO

O eletrodo de estanho antes da realização dos ensaios apresenta uma camada de óxido formado pela exposição da sua superfície ao ar. Desta forma a superfície recoberta pode gerar influências nos processos eletroquímicos, e sendo assim, afetar a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos.

Para amenizar tais efeitos empregou-se um tratamento prévio a superfície dos eletrodos, consistindo basicamente de duas etapas: pré-tratamento mecânico e pré-tratamento eletroquímico.

3.1.1 PRÉ-TRATAMENTO POR PROCEDIMENTOS MECÂNICOS

Os procedimentos realizados nesta etapa consistiam no polimento mecânico da amostra em lixa de carbeto de silício com granulometria 600. A escolha deste tipo de lixa, bem como, da granulometria se deve ao fato de que lixas mais grossas produziram deformações muito profundas na superfície da amostra. Conseqüentemente, poderia gerar valores de área diferentes para cada ensaio, causando diferenças nas quantidades das cargas dos perfis potenciodinâmicos.

Em alguns ensaios durante o pré-tratamento mecânico utilizou-se suspensão de alumina (Arotec, 99,98%) e granulometria 0,2 μm nos polimentos. Entretanto tal emprego não resultou em qualquer melhoria na reprodutibilidade, definição ou aumento dos picos de corrente.

Observações feitas com o microscópio metalográfico comprovaram que outro fato que desaprova a utilização de alumina nos polimentos, é a possibilidade dos seus grãos penetrarem no estanho (que é um metal mole), gerando incrustações indesejáveis, conhecidas na literatura como “caldas de cometa” [87]. Estas incrustações quando são arrancadas pelo polimento, deixam buracos na superfície do eletrodo.

Como a pressão de trabalho e a velocidade de polimento causavam deformações plásticas na superfície do metal, utilizou-se água como lubrificante e trocador de calor, visando diminuir tais efeitos.

Após o polimento mecânico a amostra era limpa com água em abundância, lavada com água destilada e posteriormente examinada no microscópio metalográfico. Quando a superfície apresentava riscos muito profundos, eliminava-os através de um novo polimento com maior sensibilidade manual, até o desaparecimento destes riscos.

3.1.2 PRÉ-TRATAMENTO POR MEIO DE PROCEDIMENTOS ELETROQUÍMICOS

Após o processo de polimento o eletrodo era então colocado na célula eletroquímica onde se realizou o pré-tratamento eletroquímico. Tal pré-tratamento consistia em aplicar um potencial de catodização ao eletrodo de trabalho, visando à redução do possível óxido formado ao ar, ainda existente na superfície do eletrodo mesmo após o pré-tratamento mecânico.

A escolha do potencial, bem como do tempo de catodização se procedeu através de uma série de ensaios divididos em grupos, onde em cada grupo era aplicado um potencial e um tempo de catodização específicos. Foram realizados ensaios com potenciais de catodização numa faixa próxima a evolução de hidrogênio (-2 V , -1.7 V e -1.4 V).

Os resultados mostram que as curvas obtidas num potencial de catodização igual a $-1,4\text{ V}$ apresentaram pouca reprodutibilidade e muita resistência. Tal fato pode estar relacionado à redução incompleta do óxido pré-existente na superfície do eletrodo.

Os dados referentes a uma catodização fixada em -2 V apresentam picos de corrente pouco definidos, provavelmente pelo excesso de bolhas de gás hidrogênio desprendidas durante o ensaio, e que estariam assim, bloqueando a superfície do eletrodo.

Dentre os potenciais de catodização testados, o valor de $-1,7\text{ V}$ apresentou uma melhor reprodutibilidade, bem como, picos de corrente mais definidos, em relação aos casos anteriores. O tempo de catodização por sua

vez, foi fixado em 60 s, visto que as curvas obtidas em tempos muito prolongados também apresentam picos de corrente pouco definidos. Tal fato parece estar coerente com a idéia de que tempos prolongados de catodização provocam além da total redução do óxido pré-existente na superfície do eletrodo, uma quantidade excessiva de bolhas de gás hidrogênio, que terminam por bloquear a superfície, apesar desta estar posicionada verticalmente na célula eletroquímica.

3.2 ESTUDOS PRELIMINARES DO SISTEMA Sn/NaCl

Há poucos trabalhos na literatura que relatam o comportamento do estanho em soluções contendo íons cloreto. Além disso, dentre os poucos trabalhos já elaborados, a maioria descreve o efeito dos íons cloreto em adição a outro eletrólito, analisando-os, sobretudo, como íons agressivos. Por isso, no início deste trabalho foram realizadas diversas varreduras de potenciais utilizando vários limites de potencial, catódico e anódico, visando um reconhecimento inicial do sistema. Após estes testes realizados optou-se por uma pequena faixa de potenciais, compreendida entre o potencial de catodização, isto é, -1,7 V, e um limite de potencial anódico igual a -0,5 V, tendo em vista que nesta região de potenciais escolhida foi observada a presença picos de corrente de oxidação e redução.

No voltamograma cíclico representado na figura 3.1 verifica-se o aparecimento de dois picos de corrente anódica, assinalados arbitrariamente como A_1 e A_2 . Na onda inversa verifica-se a presença de um pico de corrente catódica, assinalado como C_1 , e a potenciais mais negativos surge outro pico de corrente catódica, representado como C_2 .

Fig. 3.1 Voltamograma cíclico do estanho, em cloreto de sódio 2 %m/m
pH = 5,5 , ν = 100 mV/s

Outros voltamogramas cíclicos semelhantes ao da figura 3.1 foram publicados na literatura [19, 72,81], porém destes, apenas um [19] foi obtido em soluções de cloreto de sódio. Neste trabalho [19] os autores não verificaram a presença dos picos definidos acima como A_2 e C_2 , ao passo que o pico A_1 , foi associado a eletroformação de $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Ao pico A_2 os autores [72,81] associaram à eletroformação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$, uma vez que estes picos abrangem a região de potenciais referentes a formação destas espécies [88,89]. A desidratação de ambas espécies, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ e $\text{Sn}(\text{OH})_4$ é provável, uma vez que estas reações são favorecidas pelo decréscimo de energia livre [28]:

A oxidação direta de $\text{Sn}(0)$ a $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ou SnO_2 é pouco provável, pois tal reação não é favorecida termodinamicamente [28].

Outros estudos eletroquímicos sobre o estanho em soluções contendo íons cloreto, nos quais foram empregadas outras técnicas de investigação, também citam a formação de óxido ou hidróxido. Galić e colaboradores [13], trabalhando num sistema eletroquímico similar ao utilizado neste trabalho, confirmaram a presença destas espécies, por meio de análises XPS, ao passo que a presença do íon cloreto foi associada à formação de um sal básico (SnOHCl), bem como, de espécies do tipo SnCl_2 . Porém, Hoar [2] afirmou que o cloreto básico de estanho forma-se preferencialmente ao óxido somente em valores de pH inferiores a 2,5.

Deve-se ressaltar que tais resultados retirados de outras publicações da literatura do estanho não são suficientes para caracterizar os processos eletroquímicos que ocorrem nos picos A_1 e A_2 , bem como, nos picos C_1 e C_2 , uma vez que, são diversas as diferenças entre as condições experimentais empregadas neste estudo e aquelas empregadas nestas publicações. Desta forma, serão necessárias outras perturbações eletroquímicas (como: variação do potencial de corte anódico, variação da velocidade de rotação e variação do potencial de corte catódico) para melhor caracterizar os processos eletroquímicos existentes na região de potenciais dos picos mencionados.

3.2.1 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO.

Após o reconhecimento inicial do comportamento eletroquímico do estanho na solução de cloreto de sódio a 2% em massa, a partir do perfil potenciodinâmico mostrado na figura 3.1, foram realizados alguns ensaios com a finalidade de verificar se os picos de corrente de oxidação A_1 e A_2 ocorrem somente em função da formação de espécies solúveis provenientes da dissolução do metal, ou se há também a precipitação de um filme de óxido ou hidróxido sobre a superfície do eletrodo de estanho, conforme foi colocado previamente nas publicações da literatura.

Ensaio potenciodinâmico realizado a vários ciclos sucessivos, isto é, sem o polimento e conseqüentemente sem a renovação da superfície do eletrodo após cada ciclo, mostraram que com o aumento do número de ciclos a altura dos picos de corrente A_1 e C_1 diminui (figura 3.2).

Fig. 3.2 Sucessivas varreduras de potencial triangular do estanho em NaCl à 2 %m/m, pH 5,5 , $v = 100$ mV/s.

Este decréscimo na altura dos picos deve ocorrer em função do bloqueio parcial da superfície do eletrodo após cada ciclo, tornando a área exposta do metal cada vez menor. Pela figura 3.2, acredita-se que após a realização do sexto ciclo a superfície do eletrodo encontra-se bem reduzida, visto que a altura dos picos de corrente neste ciclo também diminuiu consideravelmente em relação ao primeiro ciclo. Dentre as possíveis respostas a esse bloqueio da superfície do eletrodo com o aumento dos ciclos é de que um filme estaria sendo formado sobre a superfície do metal após o primeiro ciclo e desta forma não estaria sendo completamente reduzido na onda catódica, deixando assim parte da superfície comprometida no segundo ciclo e aí sucessivamente com o desenvolvimento dos demais ciclos. Outra possibilidade é de que ao invés de estar havendo formação de filme durante a onda anódica, poderia estar ocorrendo somente a formação de espécies solúveis e que parte destas espécies não estariam sendo reduzidas na onda de redução, bloqueando algumas áreas da superfície do metal.

Para verificar qual das possibilidades acima mencionadas realmente diz respeito aos processos ocorridos no perfil potenciodinâmico optou-se por variar a velocidade de rotação do eletrodo de trabalho, tendo em mente que se os picos de oxidação A_1 e A_2 estivessem relacionados à formação de espécies solúveis, os picos C_1 e C_2 , referentes à onda inversa, provavelmente desapareceriam com a agitação da solução.

A rotação do eletrodo de trabalho propiciou uma pequena mudança no perfil potenciodinâmico, todavia mesmo com a agitação da solução houve o aparecimento dos picos de corrente A_1 e A_2 na onda anódica, bem como dos picos C_1 e C_2 na onda catódica (figura 3.3). Desta forma conclui-se que na região de potenciais do pico de corrente A_1 deva ocorrer a dissolução do metal e posteriormente a precipitação de um filme passivante, de modo que a resistência aumenta e conseqüentemente a corrente cai. Este filme é posteriormente oxidado na região do pico A_2 .

Fig. 3.3 Voltamograma cíclico do eletrodo rotativo de estanho em cloreto de sódio 2 %m/m , pH 5,5 , $v = 100$ mV/s, obtido a 500 rpm.

Nos voltamogramas da figura 3.4 são mostrados os efeitos da variação da rotação do eletrodo rotativo de estanho, numa varredura de 100 mV/s. Com o aumento da frequência de rotação do eletrodo de estanho a altura dos picos de corrente diminui chegando a um valor constante em 1400 rpm. Para rotações superiores o perfil potenciodinâmico manteve-se constante mesmo com o aumento do transporte. Este decréscimo na altura dos picos de corrente parece mostrar que à medida que a rotação do eletrodo aumenta, aumenta também o transporte de espécies geradas a partir da dissolução do metal, como por exemplo, cátions Sn^{2+} . Assim com o aumento da rotação do eletrodo de trabalho, maior é o transporte destas espécies para o âmago da solução, o que acarreta num decréscimo da concentração destas espécies nas imediações da interface eletrodo/solução. Conseqüentemente, ocorre uma redução nos processos eletroquímicos

característicos desta região de potenciais, denotando obviamente um decréscimo da altura dos picos de corrente do perfil potenciodinâmico.

Fig. 3.4 Voltamogramas cíclicos do eletrodo rotativo de estanho em NaCl a 2 %m/m, obtidos a diversas rotações: 400, 600, 1000, 1400 e 2000 rpm.

Não foram verificadas quaisquer relações lineares entre as correntes de pico e a velocidade de rotação, previstas pela equação de Levich. O que ficou claro foi a relação encontrada entre as cargas dos dois picos de oxidação, A_1 e A_2 , observada a partir da variação da rotação do eletrodo de trabalho. Dos dados apresentados na tabela 3.1 é possível verificar que a carga de ambos os picos de oxidação mantém sempre uma relação quantitativa, de modo que a carga do pico A_2 se reduz proporcionalmente com a redução da carga do pico A_1 . Neste sentido pode-se concluir que as espécies geradas no pico A_1 são de fato, oxidadas no pico A_2 .

Em vista dos resultados obtidos até o momento resolveu-se adicionar Sn(II) na solução de cloreto de sódio e observar quais os efeitos produzidos sobre os picos de corrente A_1 e A_2 . No perfil potenciodinâmico da figura 3.5 obtido após a adição de 1 mM de cloreto de estanho II, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na solução de trabalho, nota-se que após a adição de S(II) houve variações apenas nos picos de corrente já existentes, de modo que novos picos de corrente em decorrência do aumento da concentração de íons Sn(II) não foram verificados. Com a adição de Sn(II) houve o aumento na altura dos picos, e estes se deslocaram para potenciais mais negativos.

Frequência / rpm	Carga do pico A_1 / μC	Carga do pico A_2 / μC
200	21	13
400	12	6
600	9	5
800	8	5
1000	8	4
1200	7	4
1400	7	4

Tabela 3.1 Relação entre a frequência de rotação e as cargas dos picos A_1 e A_2 .

Outra evidência a partir destes resultados, diz respeito ao fato de que o pico A_2 sofreu um aumento muito mais significativo que o verificado no pico A_1 . Isto deve ocorrer por que provavelmente no pico A_1 ocorra dissolução do estanho metálico a íons Sn(II) e a adição de mais Sn(II) aumenta a carga anódica neste pico, mas num dado momento a interface eletrodo / solução torna-se saturada dessas espécies e conseqüentemente a altura do pico pára de aumentar. Já no pico A_2 deve ocorrer a oxidação das espécies de

Sn(II) a Sn(IV), e desta forma, com a adição de Sn(II) a carga relativa a este pico aumenta, em decorrência de uma oxidação mais efetiva de espécies Sn(II) a Sn(IV).

Fig. 3.5 Efeito da adição de Sn(II) sobre o perfil potenciodinâmico do estanho em NaCl a 2% m/m, $v = 100$ mV/s.
Linha tracejada: sem a adição de Sn(II).
Linha contínua: após a adição de 1mM de Sn(II).

3.2.2 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORTE ANÓDICO ($E_{\lambda a}$) SOBRE O PERFIL POTENCIODINÂMICO

Uma simples análise do perfil potenciodinâmico da figura 3.1 não é suficiente para fazer uma relação entre os processos de oxidação verificados nos picos de corrente A_1 e A_2 , com os processos de redução verificados nos picos de corrente C_1 e C_2 . Para tanto é necessário variar o potencial de corte anódico e posteriormente verificar as consequências desta variação no perfil potenciodinâmico.

Quando a varredura de potenciais atinge um valor de potencial de corte anódico igual ou mais negativo que -960 mV, isto é, numa faixa anterior ao surgimento dos picos A_1 e A_2 , não há o aparecimento do pico C_2 nem mesmo de qualquer parcela do pico C_1 na onda inversa (figura 3.6).

Fig. 3.6 Voltamograma cíclico do estanho, em cloreto de sódio 2 %m/m pH = 5,5, $v = 100$ mV/s e $E_{\lambda a} = -960$ mV.

Com o prolongamento da janela de potenciais em 40 mV no sentido positivo, já é possível verificar o início do pico A_1 e na onda de redução o início do pico C_1 . Esta correspondência entre os processos ocorridos nos picos A_1 e C_1 tornam-se ainda mais evidentes quando os voltamogramas cíclicos são varridos até um potencial de corte anódico igual a -700 mV. Esta região mencionada abrange tanto o pico A_1 quanto o pico C_1 , confirmando a idéia de que os produtos oxidados no pico A_1 são reduzidos no pico C_1 (figura 3.7).

Fig. 3.7 Voltamogramas cíclicos do estanho, $v = 100$ mV/s, $E_{\lambda c} = -1700$ mV, registrados a crescentes valores de $E_{\lambda a}$: -900 mV, -870 mV, -800 mV e -700 mV.

Quando a varredura de potenciais ultrapassa um potencial de corte anódico igual a -700 mV, isto é, alcança a região de potenciais correspondente ao pico de oxidação A_2 , verifica-se na onda catódica a potenciais suficientemente negativos o aparecimento do pico de redução C_2 (figura 3.8). Isto confirma que os produtos oxidados no pico A_2 são reduzidos no pico C_2 .

Fig.3.8 Voltamogramas cíclicos do estanho em NaCl a 2%*m/m*, $v=100$ mV/s, $E_{\lambda c}=-1.7$ V, registrados a crescentes valores de $E_{\lambda a}$: -700mV – linha tracejada ; -600mV e -500mV – linha contínua

Não foram observados deslocamentos superiores à 5 mV nos potenciais dos picos C_1 e C_2 , e portanto, conclui-se que os potenciais destes picos não se alteram com a variação do potencial de corte anódico.

Com o prolongamento do potencial de corte anódico na varredura de potenciais acima de -400 mV, verifica-se o aparecimento de uma corrente anódica de formato exponencial, e em consequência dessa dissolução intensa surge na onda inversa um novo pico de redução assinalado como c_1 (figura 3.9). Neste caso, nota-se um decréscimo na altura dos picos de redução C_1 e C_2 , obviamente pela alteração da superfície após o aumento na densidade de corrente. Ensaio complementares serão realizados ao longo deste trabalho, visando caracterizar melhor esta faixa de potenciais.

Fig.3.9 Voltamogramas cíclicos do estanho, $v = 100 \text{ mV/s}$, $E_{\lambda c} = -1700 \text{ mV}$, registrados a dois valores de $E_{\lambda a}$: -500 mV e -300 mV .

A irreversibilidade do voltamograma cíclico do estanho em cloreto de sódio a 2% m/m mostrado até o momento, pode ser avaliada a partir da relação entre as cargas anódica (Q_a) e catódica (Q_c) e a variação do potencial de corte anódico ($E_{\lambda a}$). Estes resultados são mostrados no gráfico da figura 3.10.

A razão das cargas Q_a/Q_c permanece próxima à unidade até o valor de potencial de corte anódico igual a -900 mV . Para valores de potencial de corte anódico mais positivos que -900 mV esta razão se desvia da unidade, ou seja, a carga anódica aumenta continuamente com o $E_{\lambda a}$, enquanto a carga catódica mantém-se ligeiramente constante num valor próximo de $3 \mu\text{C}$.

Fig. 3.10 Dependência das cargas anódica e catódica sobre o potencial de corte anódico

Estes resultados indicam que nem toda a carga anódica é utilizada na oxidação do metal à Sn(II) na região do pico A_1 , e na posterior oxidação das espécies de Sn(II) à Sn(IV) na região do pico A_2 . Provavelmente parte da carga anódica está associada à precipitação do filme passivo, previsto na literatura [26]. Também, outros processos como a dissolução do metal e a dissolução do filme podem estar consumindo carga anódica [49].

3.2.3 INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DE CORTE CATÓDICO ($E_{\lambda c}$) NO PERFIL POTENCIODINÂMICO

Nestes ensaios variou-se o potencial de corte catódico $E_{\lambda c}$, mantendo-se constante o potencial de corte anódico, $E_{\lambda a}$. Contudo, tem-se em vista, analisar os efeitos produzidos por esta variação na formação dos picos de corrente de oxidação A_1 e A_2 .

A figura 3.11 mostra a variação do $E_{\lambda c}$ num potencial de corte anódico fixo e igual a -800 mV. Esta faixa de potenciais relaciona-se apenas ao pico A_1 , pois o segundo pico de oxidação surge a potenciais mais positivos. O decréscimo na altura dos picos de corrente de oxidação após o primeiro corte catódico demonstra que nem todo o filme formado na varredura de oxidação anterior foi reduzido, isto é, parte da superfície do eletrodo encontra-se parcialmente coberta pelo filme de óxido ou hidróxido remanescente, o que resulta numa menor área livre para a oxidação.

Fig. 3.11 Variação do potencial de corte catódico ($E_{\lambda c}$), com o $E_{\lambda a} = -800$ mV. $v = 100$ mV/s, $\text{pH} = 5,5$.

Na figura 3.12 observam-se voltamogramas cíclicos varridos até um potencial de corte anódico fixo e igual a -500 mV a diferentes potenciais de corte catódico. Diferentemente da figura anterior, esta abrange tanto o pico de oxidação A_1 como o pico de oxidação A_2 . Logo, nestes ensaios é possível analisar também as influências da variação do $E_{\lambda c}$ sobre o pico A_2 .

De modo similar aos ensaios da figura 3.11, também ocorre diminuição na altura dos picos de corrente de oxidação, posteriores a redução incompleta do filme formado, tanto para A_1 como para A_2 . Todavia tal redução é bem mais pronunciada para o pico A_1 . Outro fato a ser observado na figura 3.12 é a onda anódica obtida após um corte catódico mais positivo que -870 mV. Esta onda foi obtida a potenciais mais positivos que o pico A_1 , abrangendo apenas a região de potenciais do pico de corrente A_2 , entretanto, não se observa a formação do pico A_2 , e sim, a presença de uma corrente apenas residual, comprovando que a formação do pico A_2 depende da formação anterior do pico A_1 .

Fig. 3.12 Variação do potencial de corte catódico ($E_{\lambda c}$), com o $E_{\lambda a} = -500$ mV. $v = 100$ mV/s, pH 5,5.

3.3 ESTUDO DA CORROSÃO DO ESTANHO EM CLORETO DE SÓDIO

3.3.1 ESTUDO DA CORROSÃO NA REGIÃO PRÉ-PASSIVA

Para estudar a corrosão do estanho em cloreto de sódio a 2% em massa na região pré-passiva, isto é, estudar as condições prévias a formação do filme passivo já mencionado nas seções anteriores, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmicas, utilizando como procedimento para obtenção das curvas o método padrão da ASTM [90], cujas etapas principais consistem em:

1. registrar o potencial de corrosão (E_{corr}) após 5 e 55 minutos de imersão;
2. aplicar um potencial 30 mV mais negativo que o potencial de corrosão registrado após 55 minutos;
3. um minuto após a aplicação do potencial 30 mV mais negativo que o potencial de corrosão, inicia-se a varredura de potenciais numa velocidade de 0,6 V/h, registrando o potencial e a densidade de corrente continuamente.

Para investigar apenas a transferência de carga e eliminar qualquer possibilidade de uma etapa de reação ser controlada por fenômenos de transporte, na obtenção das curvas de polarização empregou-se um eletrodo rotativo e variou-se a frequência de rotação do eletrodo até que não fossem observadas mais variações no perfil das curvas de polarização anódica, decorrentes da rotação do eletrodo. Nestas curvas empregou-se um fator de rugosidade igual a 2 [91] no cálculo da área real, necessário para converter a corrente em densidade de corrente. Esta é registrada na escala logarítmica, pois em geral, escalas logarítmicas são melhores para incorporar dados relacionados às relações de Tafel [92].

A curva de polarização observada na figura 3.13 foi registrada com eletrodo de trabalho estático e a densidade de corrente está na escala logarítmica. No ramo catódico observa-se o aparecimento de uma corrente limite e no ramo anódico verifica-se a existência de duas regiões

arbitrariamente assinaladas como I e II. A região I refere-se à região de Tafel e a região II compreende a faixa de formação de filme. Na figura 3.14 podem-se observar os efeitos da agitação da solução, uma vez que estas curvas foram obtidas a diferentes rotações do eletrodo de trabalho: 500, 750 e 1000 rpm.

Fig. 3.13 Curva de polarização potenciodinâmica do estanho em NaCl a 2% m/m, pH 4, $v=0,6$ V/h, obtida com eletrodo estático.

Fig. 3.14 Curvas de polarização anódica do estanho em NaCl a 2% m/m, pH 4, $v=0,6$ V/h, obtidas a diferentes rotações:
Linha contínua: 500, 750 e 1000 rpm / Linha tracejada: sem rotação.

Com a agitação da solução o potencial de corrosão se deslocou no sentido negativo, isto é, de -503 mV para -507 mV , dando conta que o transporte de espécies na solução favorece a corrosão do estanho em solução de cloreto de sódio. Também fica claro que quando a rotação ultrapassa 750 rpm não se verifica mais o efeito do transporte sobre a corrosão do metal, uma vez que não se observam mais diferenças no perfil das curvas de polarização potenciodinâmicas. Assim, nessas condições experimentais, acredita-se que a etapa determinante da velocidade da reação (e.d.v.) seja governada pela transferência de carga.

Na tabela 3.2 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das regiões lineares das curvas de polarização.

Tabela 3.2 Parâmetros eletroquímicos para a corrosão de estanho em cloreto de sódio a diferentes rotações:

FREQUÊNCIA rpm	E_{CORR} mV	I_{CORR} $\mu\text{A} / \text{cm}^2$	b_a mV / dec	R_p $\text{k}\Omega / \text{cm}^2$
0	-503 ± 1	$7,5 \pm 0,5$	40 ± 2	$108,0 \pm 2,0$
500	-507 ± 1	$60,0 \pm 0,5$	40 ± 2	$19,0 \pm 1,0$
750 e 1000	-507 ± 1	$83,5 \pm 1,0$	40 ± 2	$18,5 \pm 1,0$

Dos dados da tabela verifica-se que a corrosão do estanho em cloreto de sódio aumenta com o aumento da rotação do eletrodo de trabalho, já que com o aumento da rotação a resistência à polarização diminui e a corrente de corrosão aumenta. O valor de 40 mV/década para o coeficiente anódico de Tafel é equivalente ao obtido por Drogowska e colaboradores [9], que estudaram a dissolução do estanho na presença de íons cloreto em condições experimentais próximas às empregadas neste trabalho. Outros

autores publicaram valores de coeficiente de Tafel suficientemente diferentes. Johnson e Liu [4] registraram um valor de 30 mV/década para a dissolução do estanho em soluções de ácido clorídrico a $\text{pH} \leq 2,9$, ao passo que Stirrup e Hampson [5] sob condições experimentais aproximadamente iguais, registraram um valor de 64 mV/década. A um coeficiente de Tafel de 30 mV/década é associado a uma seqüência de reação tendo uma etapa química como determinante da velocidade (e.d.v.), precedida pela transferência de dois elétrons no equilíbrio, gerando espécies SnCl_3^- . Já o valor de 64 mV/década é associado à transferência simultânea de dois elétrons como e.d.v., gerando espécies SnCl^+ .

Os coeficientes de Tafel das reações anódica (b_a), e catódica (b_c), descrevem a variação linear entre o logaritmo da densidade de corrente (i) e a sobrepotencial (E) aplicada, conforme a equação [93-95]:

$$b = \frac{\partial E}{\partial \log i} \quad (3)$$

sendo que para a reação anódica a razão linear entre o logaritmo da densidade de corrente e a sobretensão é descrita por [93-95]:

$$b_a = \frac{\partial E}{\partial \log i} = 2,303 \frac{RT}{\alpha_a z F} \quad (4)$$

Se for considerado que a dissolução inicial do estanho em cloreto de sódio ocorre em duas etapas consecutivas, ou seja, com uma etapa determinante da velocidade (e.d.v.), na qual ocorre a transferência de um único elétron ($z=1$), temos que a 25°C a equação (4) torna-se:

$$\frac{\partial E}{\partial \log i} = \frac{0,059}{\alpha_a} \quad (5)$$

a qual requer um o coeficiente de transferência de carga anódica, $\alpha_a = 1,5$, para obtermos um valor experimental de 40 mV/década, ou seja: $\alpha_a = 1+\beta$ [94,95], admitindo um fator de simetria, $\beta = 0,5$ [94,95].

Desta forma, um $\alpha_a = 1,5$ pode ser atribuído à transferência consecutiva de dois elétrons, em duas etapas (o qual é mais provável) [9,94 e 95], conforme o seguinte mecanismo proposto:

Entretanto, deve-se ressaltar que o íon cloreto pode estar envolvido em tais processos, e sendo assim, foram realizados alguns ensaios variando a concentração de cloreto de sódio, mantendo-se constante a força iônica da solução de trabalho por meio da adição de um eletrólito monovalente, como NaNO_3 , ou seja:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \cdot [i] \quad (8)$$

Para a solução empregada a força iônica (I) é obtida por:

$$I = \frac{1}{2} (z_{\text{Na}^+}^2 \cdot [\text{Na}^+] + z_{\text{Cl}^-}^2 \cdot [\text{Cl}^-] + z_{\text{Na}^+}^2 \cdot [\text{Na}^+] + z_{\text{NO}_3^-}^2 \cdot [\text{NO}_3^-]) \quad (9)$$

de modo que à medida que diminuiu a concentração de cloreto $[\text{Cl}^-]$ na solução, aumentou proporcionalmente a concentração de nitrato $[\text{NO}_3^-]$.

Os ensaios realizados com diferentes concentrações de cloreto, mantendo-se constante a força iônica da solução, podem ser verificados nas curvas de polarização da figura 3.15. A partir destes dados foi obtido o gráfico da figura 3.16, o qual registra a relação logarítmica entre a densidade de corrente e a concentração de íons cloreto (a potencial constante e igual a -490 mV) na solução de trabalho.

Fig. 3.15 Curvas de polarização anódica do estanho a diferentes concentrações de cloreto: (1)=0,3 M , (2)=0,25 M , (3)=0,2 M , (4)=0,15 M e (5)= 0,1 M, com a força iônica constante pela adição de NaNO_3 .

Fig. 3.16 Variação logarítmica entre a densidade de corrente e a concentração de íons cloreto na solução de trabalho, a baixas sobretensões ($E = -490 \text{ mV}$).

Do gráfico da figura 3.16 obteve-se um coeficiente angular igual a $1,20 \pm 0,05$, o qual fornece a ordem de reação com relação ao íon cloreto:

$$\left| \frac{\partial \log i}{\partial \log [\text{Cl}^-]} \right|_E \approx 1$$

Assim, conhecendo que a ordem de reação com relação ao íon cloreto equivale à unidade, as equações (6) e (7) foram reformuladas de modo a incluir a presença do íon cloreto, com a formação de espécies SnCl^+ :

Tais resultados confirmam aqueles obtidos por Drogowska e colaboradores [9], na qual realizaram estudos relativamente semelhantes aos empregados neste trabalho.

O íon SnCl^+ pode sofrer uma série de reações químicas formando complexos [5], principalmente com o aumento do pH do sistema. De qualquer modo, esta espécie pode sofrer hidrólise:

e/ou reagir com os íons hidroxila:

resultando na formação de um filme passivo de cloreto básico de estanho [9,10,13].

A análise do diagrama de estabilidade do estanho em soluções de cloreto [10] revela que no potencial de -890 mV , referente o pico de oxidação

A₁ da figura 3.1, a única espécie estável nessa condição de pH é o cloreto básico de estanho, já que o Sn(OH)₂ somente se forma em valores superiores de pH, quando há a presença de íons cloreto em solução. Ainda, levando em consideração os dados termodinâmicos, verifica-se que o sal básico é posteriormente oxidado a Sn(OH)₄ na região de potenciais do pico A₂ (da figura 3.1), já que o potencial referente a este pico de oxidação é levemente mais negativo do que os potenciais de predominância desta espécie no diagrama de estabilidade.

3.3.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO SOBRE A CORROSÃO DO ESTANHO EM CLORETO DE SÓDIO.

Na seção anterior foi verificada a dissolução do estanho em solução de cloreto de sódio a 2% m/m pura, isto é, sem a presença de qualquer outro composto. Nesta seção do trabalho serão abordados os efeitos da adição de ácido cítrico a baixas concentrações, sobre a dissolução do estanho em cloreto de sódio. Contudo busca-se verificar como o ácido cítrico afeta o comportamento eletroquímico do estanho em cloreto de sódio, em condições prévias a formação do filme passivante.

Para o propósito mencionado foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmicas em condições experimentais semelhantes às aquelas empregadas na seção anterior, partindo da adição de 10^{-6} M até uma concentração de 10^{-2} M de ácido cítrico. Com posse dos resultados podem-se observar dois comportamentos diferentes com o aumento da concentração de ácido cítrico e também que para adições iguais ou inferiores a 10^{-6} M não houve qualquer mudança no perfil das curvas de polarização potenciodinâmica.

Na figura 3.17 são registradas as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas após as adições de 10^{-5} e 10^{-4} M de ácido cítrico no sistema Sn / NaCl. A princípio nota-se que com a adição de ácido cítrico no sistema o potencial de corrosão se desloca no sentido positivo, apresentando o mesmo valor para as duas concentrações de ácido empregadas. Isto sugere que nestas condições o ácido cítrico atua como um inibidor anódico. Entretanto, a resistência do metal à polarização diminuiu com o aumento da concentração de ácido cítrico. Estes e outros parâmetros eletroquímicos retirados da região de Tafel destas curvas de polarização são observados na tabela 3.3.

Fig. 3.17 Efeito da adição de ácido cítrico sobre as curva de polarização potenciodinâmica do estanho em NaCl a 2% m/m, pH=4, $v=0,6$ V/h, obtida a 750 rpm:
 Linha contínua: (A) 10^{-5} e (B) 10^{-4} M de ácido cítrico
 Linha tracejada: sem a presença de ácido cítrico.

Tabela 3.3 Parâmetros eletroquímicos para a corrosão de estanho em cloreto de sódio após a adição de 10^{-5} e 10^{-4} M de ácido cítrico.

[ÁC.CÍTRICO]adic. mol / L	E_{CORR} mV	I_{CORR} $\mu\text{A} / \text{cm}^2$	b_a mV / dec	R_p $\text{k}\Omega / \text{cm}^2$
0	-507 ± 1	$83,5 \pm 1,0$	40 ± 2	$18,5 \pm 1,0$
10^{-5}	-494 ± 2	$73,2 \pm 1,0$	42 ± 1	$3,0 \pm 0,2$
10^{-4}	-494 ± 1	$62,0 \pm 3,0$	43 ± 2	$2,9 \pm 0,1$

Os coeficientes de Tafel de 42 mV/década e 43 mV/década, estão muito próximos do valor de 40 mV/década verificado na curva de polarização obtida sem a presença de ácido cítrico. Isto significa que nestas concentrações de ácido adicionadas, não ocorre mudança no mecanismo de reação abordado no caso da solução de cloreto de sódio pura.

Concentrações superiores de ácido cítrico também foram testadas e os resultados podem ser verificados na figura 3.18.

Fig. 3.18 Efeito da adição de ácido cítrico sobre as curvas de polarização potenciodinâmica do estanho em NaCl a 2% m/m, pH=4, $v=0,6$ V/h, obtida a 750 rpm:
 Linha contínua: (A) 10^{-2} e (B) 10^{-3} M de ácido cítrico
 Linha tracejada: sem a presença de ácido cítrico.

Assim, após a adição de 10^{-3} e 10^{-2} M de ácido cítrico na solução de cloreto de sódio, fica claro que o potencial de corrosão se desloca bastante no sentido negativo, o que aumenta a corrosão inicial do metal. Estes valores

de potencial de corrosão coincidem com os registrados por Gouda e colaboradores [59], e que segundo eles, nestas concentrações de ácido cítrico ocorre a formação de complexos entre os íons Sn(II) e os íons citrato. Outros fatores como a resistência do metal à polarização, densidade de corrente de corrosão e coeficiente de Tafel do ramo anódico da curva de polarização, são mostrados na tabela 3.4

Tabela 3.4 Parâmetros eletroquímicos para a corrosão de estanho em cloreto de sódio após a adição de 10^{-5} e 10^{-4} M de ácido cítrico.

[ÁC.CÍTRICO]adic. mol / L	E_{CORR} mV	I_{CORR} $\mu A / cm^2$	b_a mV / dec	R_p $k\Omega / cm^2$
0	-507±1	83,5±1,0	40±2	18,5±1,0
10^{-3}	-572±1	85,2±2,0	62±1	22,7±2,0
10^{-2}	-602±2	208,0±1,0	62±1	18,2±1,0

A eficiência de inibição (E.I.) do ácido cítrico à corrosão do estanho em cloreto de sódio pode ser calculada por meio da seguinte equação [84]:

$$E.I. = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \cdot 100 \quad (eq. 14)$$

onde i_{corr} é a densidade de corrente da solução de cloreto de sódio pura e i'_{corr} é a densidade de corrente após a adição de ácido cítrico. Os resultados da eficiência de inibição à corrosão para as diferentes concentrações de ácido cítrico empregadas são mostrados na tabela 3.5.

Dentre as concentrações de ácido cítrico empregadas, o valor de 10^{-4} M foi aquele que apresentou o maior efeito inibidor à corrosão do estanho em

cloreto de sódio, reduzindo em aproximadamente 25% a corrosão pré-passiva do metal. Fica claro também que para estas considerações a adição de quantidades inferiores a 10^{-4} M de ácido cítrico produz pouca inibição, ao passo que adições superiores desse composto não geram qualquer efeito inibidor à corrosão do estanho na região de Tafel.

Tabela 3.5 Valores da eficiência de inibição à corrosão de estanho em NaCl para diversas concentrações de ácido cítrico.

[ÁC.CÍTRICO] / mol.L ⁻¹	E.I. / %
10^{-5}	12,3
10^{-4}	25,7
10^{-3}	—
10^{-2}	—

Outro fato a ser notado diz respeito ao valor de 62 mV/década relativo ao coeficiente de Tafel do ramo anódico da curvas de polarização, obtidas após a adição de 10^{-3} e 10^{-2} M. Este valor sugere que nestas concentrações de íons citrato ocorre uma alteração no mecanismo de transferência de carga proposto nas equações 10 e 11, já que um coeficiente de Tafel de 62 mV/década pode ser atribuído à transferência simultânea de dois elétrons ($z = 2$) [5], em uma única reação elementar. Desta forma, a 25°C, a equação (4) torna-se:

$$\frac{\partial E}{\partial \log i} = \frac{0,059}{2\alpha_a} \quad (\text{eq. 15})$$

o que requer um $\alpha_a = 0,5$, ou seja, $\alpha_a = \beta$ [93-95] para obter-se o valor experimental de 62 mV/década.

Mediante tais resultados, o mecanismo de reação após a adição de 10^{-3} e 10^{-2} M de ácido cítrico, pode ser:

ou:

Posteriormente o SnCl^+ pode sofrer as transformações químicas descritas nas equações (12) e (13).

3.3.3 ESTUDO DA CORROSÃO POR PITES DO ESTANHO EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO

Como já observado na seção 3.2.2, o perfil potenciodinâmico do estanho em cloreto de sódio a 2%*m/m* quando obtido mediante a uma varredura de potenciais igual ou mais positiva que -400 mV, apresenta um aumento drástico da densidade de corrente anódica, atribuído a um aumento na área da superfície do eletrodo, característico de processos de corrosão por pites. Muitas publicações da literatura [11,14,15,72] associam este fenômeno à quebra do filme passivante, formado a potenciais mais negativos. Estes detalhes são mostrados no voltamograma da figura 3.19.

Fig. 3.19 Voltamograma cíclico do estanho , $v=100 \text{ mV/s}$, $E_{\lambda c}=-1.7\text{V}$.

Dentre muitos conceitos, pode-se dizer que a corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que se caracteriza pela dissolução local,

levando a formação de cavidades em metais ou ligas passivados que são expostos a soluções aquosas quase neutras, contendo anions agressivos [96]. Neste sentido, a composição da solução é um dos principais fatores dentre aqueles que causam a corrosão por pites, e o íon cloreto é o mais agressivo.

Uma análise fotográfica da superfície do eletrodo de estanho após o ensaio do perfil potenciodinâmico da figura 3.19 revela a presença de inúmeros buracos sobre a superfície passivada, e estes registros fotográficos são mostrados nas figuras 3.20 e 3.21.

Fig. 3.20 Registro fotográfico da superfície do eletrodo de estanho após o ensaio da curva 3.19.
Escala 300 : 1

Fig. 3.21 Detalhe do registro fotográfico mostrado na figura 3.20.
Escala : 1000 : 1

No detalhe acima fica claro que após os ensaios potenciodinâmicos a superfície apresenta em sua maioria, regiões acinzentadas que estão relacionadas ao filme passivo. Os pontos escuros possivelmente são decorrentes da presença de buracos, que em função de suas profundidades não recebem o alcance da luz. Nos buracos mais rasos é possível ver o brilho metálico no fundo destas cavidades.

Muitos são os métodos utilizados para se avaliar a corrosão por pite, sobretudo, grande parte desses métodos conduzem à determinação de potenciais característicos da região de potenciais onde ocorre tal fenômeno. Dentre estes potenciais destaca-se o potencial de nucleação de pites (E_{np}), que é o valor de potencial no qual a densidade de corrente anódica começa a aumentar drasticamente na região passiva [96]. Assim, este potencial caracteriza a resistência de um dado metal ou liga à formação de corrosão por pites.

A fim de avaliar posteriormente como a adição de ácido cítrico afetaria a corrosão por pites do estanho na solução de cloreto de sódio,

resolveu-se determinar o potencial de nucleação por pites, utilizando o método potencioestático.

3.4 TRANSIENTES POTENCIOESTÁTICOS DO SISTEMA Sn/NaCl

Há dois caminhos para determinar o potencial de nucleação de pites por meio de técnicas potencioestáticas:

- 1) Registra-se a densidade de corrente anódica em função do tempo a diversos potenciais constantes, usando uma nova amostra para cada curva;
- 2) Registra-se a densidade de corrente em função do tempo em um potencial constante, precedido pela ativação da amostra em um potencial altamente anódico, correspondente a uma fácil nucleação de pites. Para tanto, uma nova amostra deve ser utilizada para cada curva.

No método (1), um valor de potencial (E_{np}) é determinado quando $E < E_{np}$, a densidade de corrente cai com o tempo, e a superfície do metal se mantém passiva. De qualquer modo, se $E \geq E_{np}$, a densidade de corrente aumenta porque o metal está sujeito a formação de pites. No método (2), um procedimento similar é aplicado após a ativação da superfície do metal no $E \gg E_{np}$, até que os pites são formados. Depois, o potencial é alterado para $E \geq E_{np}$, e a curva da densidade de corrente em função do tempo é registrada.

Por questões de simplicidade resolveu-se empregar o método (1) na obtenção das curvas potencioestáticas, i vs t . Para tanto foram feitos vários ensaios, aplicando um potencial constante para cada experimento, a partir de -450 mV e daí prosseguido com potenciais cada vez mais positivos.

Para curvas obtidas para $E \leq -420$ V o perfil é semelhante ao apresentado na figura 3.22.

Fig. 3.22 Curva i vs t a potencial constante, $E_{np} = -420$ mV , em cloreto de sódio 2% m/m , pH = 4.

Nesta curva não se observa qualquer aumento na densidade de corrente com o passar do tempo , e sim, fenômenos associados à carga e a descarga da interfase eletrodo/solução [97]. Com a aplicação de potenciais mais positivos o aspecto da curva i vs t se modifica, visto que a densidade de corrente atinge um mínimo e depois forma um pequeno máximo de corrente após 9 s (figura 3.23), no qual acredita-se estar relacionado à precipitação do filme passivo. Este máximo aumenta à medida que o potencial aplicado se torna mais positivo e posteriormente há formação de um patamar (curvas 1 e 2), ou a corrente começa a aumentar com o tempo (curvas 3 a 4).

Os resultados verificados nas curvas da figura 3.23 sugerem que em pH = 4, o E_{np} é igual a -340 mV, uma vez que é neste potencial que a densidade de corrente começa a aumentar em função do tempo.

Fig. 3.23 Curvas i vs t à potencial constante, em cloreto de sódio 2% m/m , pH 4, E_{np} = (1) -380 mV, (2) -360 mV, (3) -340 mV, (4) -320 mV e (5) -300 mV.

A obtenção destas curvas potencioestáticas com a aplicação de potenciais constantes durante tempos superiores a 6 minutos, promove a ocorrência de um processo de repassivação dos pites [98], uma vez que a densidade de corrente atinge um máximo e após este intervalo de tempo cai a valores suficientemente baixos, formando um patamar próximo à densidade de corrente zero (figura 3.24). Neste momento a superfície do metal encontra-se completamente coberta por um produto de corrosão (filme acinzentado), facilmente visualizado, e que é apresentado na imagem da figura 3.25. Drogowska e colaboradores [9], verificaram por meio de análises de XPS a existência de um átomo de Sn para um átomo de Cl, o que corrobora com a idéia de que este precipitado consista basicamente de $\text{SnOHCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fig 3.24 Curva i vs t a potencial constante, em cloreto de sódio 2% m/m , pH 4, $E_{np} = -340$ mV.

Fig. 3.25 Registro fotográfico da superfície do eletrodo de estanho após o ensaio da curva 3.24.
Escala 300 : 1

3.3.5 VARIACÃO DO POTENCIAL DE NUCLEAÇÃO DE PITES COM O pH

O aumento do pH da solução de cloreto de sódio dentro de uma faixa anteriormente mencionada, ou seja, entre 4 e 7, foi investigado, principalmente na região de potenciais relativa à formação e quebra do filme passivo (fig. 3.26). Este decréscimo na acidez da solução de trabalho gerou algumas mudanças no perfil potenciodinâmico apresentado na figura 3.19. A princípio deslocou os potenciais dos picos de corrente A_1 e A_2 no sentido positivo, tornando mais difícil a ocorrência dos processos ocorridos na região de potenciais destes picos. Por outro lado, o aumento no pH desloca os potenciais de nucleação de pites no sentido negativo, ou seja, o Enp diminui linearmente com o aumento do pH (figura 3.27).

Fig. 3.26 Voltamogramas lineares do estanho registrados em NaCl à diversos valores de pH: 4, 5, 6 e 7.

Fig. 3.27 Dependência do potencial de nucleação de pites com o pH.

Da relação linear observada no gráfico entre o E_{np} e o pH da solução de cloreto de sódio 2% m/m, no intervalo de pH de 4 a 7, pode-se delimitar a região onde ocorre o pite pela equação:

$$E_{np} = E^{\circ}_{np} - 10 \text{ pH}$$

onde E°_{np} é o potencial de nucleação de pites para $\text{pH} = 0$.

Estes resultados mostram que com o aumento do pH, a estabilidade do filme passivo contra a corrosão por pites diminui. Um comportamento similar a este foi obtido por Refay [14] no seu estudo sobre a corrosão do estanho em soluções de gluconato de sódio. Segundo o autor, em meio ácido o complexo formado entre o grupo carboxil e o íon Sn(II) apresenta baixas constantes de estabilidade, enquanto em meio mais alcalino tais constantes são maiores. Assim, o aumento do pH facilita a formação de complexos Sn-gluconato em alguns locais da superfície do eletrodo promovendo a

dissolução anódica local, resultando na nucleação de pites. Sabendo que a solução de NaCl é um meio altamente complexante, o aumento do pH deve facilitar a formação de complexos envolvendo o íon cloreto. Desta forma pode-se concluir que os processos de dissolução anódica parecem estar relacionados com a abundância de íons OH^- e Cl^- em solução [11].

Outro aspecto importante a ser salientado é o aparecimento de um novo pico de corrente anódica em -460 mV , assinalado como A_3 , para valores de pH superiores a 5. A altura deste novo pico aumenta com o aumento do pH, sobretudo em $\text{pH} = 7$ (fig.3.28). Em vista do aumento da concentração de íons OH^- , este novo processo anódico é provavelmente causado pela precipitação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ nos poros do filme [14]. Huang e colaboradores [19] registraram a presença deste pico de corrente anódica em 0,15 M de NaCl, e por meio de análises de Espectroscopia Raman in situ, os autores confirmaram a presença de $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

Fig. 3.28 Voltamograma cíclico do Sn em NaCl 2% m/m, $\text{pH}=7$, $v=100 \text{ mV/s}$.

Huang e colabores [19] também relataram que o pico de corrente anódica em -460 mV é reduzido em -590 mV , o que corresponde aos

potenciais dos picos de corrente A_3 e C_3 , respectivamente assinalados na figura 3.28. Embora há essa correspondência nos resultados, vale lembrar que esses autores não registraram a presença do pico c_1 em -530 mV, o qual deve corresponder à eletrorredução de produtos dissolvidos pela corrosão por pites [72].

3.3.6 O EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO SOBRE A CORROSÃO POR PITES.

Na seção 3.3.2 foi abordado o efeito produzido pela adição de quantidades mínimas de ácido cítrico sobre a corrosão do estanho em solução de cloreto de sódio sob condições prévias a formação do filme passivo. Nesta etapa o procedimento experimental será o mesmo, porém será investigado o efeito da adição de ácido cítrico sobre a corrosão por pites, isto é, após a formação e ruptura do filme passivo.

Os ensaios foram conduzidos mantendo-se o pH do sistema Sn / NaCl / ácido cítrico igual a 4, já que nessa condição experimental a estabilidade do filme sobre a corrosão por pites foi maior do que nos demais valores de pH investigados. Para adições de ácido cítrico inferiores a 10^{-3} M (curva contínua da figura 3.29), não foram observadas mudanças no aspecto do perfil potenciodinâmico registrado somente com cloreto de sódio, nem mesmo no aspecto da superfície, que manteve semelhante ao registro fotográfico da figura 3.20. Estes resultados corroboram com àqueles registrados na seção 3.3.2, nos quais mostraram que para adições de 10^{-4} e 10^{-5} M de ácido cítrico não há alteração no mecanismo de transferência de carga. Assim, embora essas concentrações de ácido cítrico apresentaram maior eficiência de inibição, elas não modificam a cinética de formação do filme e conseqüentemente, não produzem efeitos significativos contra a corrosão por pites.

Fig. 3.29 Voltamogramas cíclicos do Sn em NaCl 2%*m/m* com e sem ácido cítrico, pH=4, $v=100$ mV/s:
 Linha contínua: com 10^{-4} M de ac.cítrico
 Linha tracejada: branco.

Para adições iguais ou superiores a 10^{-3} M de ácido cítrico no sistema Sn / NaCl já é possível verificar algumas mudanças no perfil potenciodinâmico (figura 3.30). Ocorre um aumento intenso na altura do pico de corrente A_3 , em -460 mV, em consequência da formação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ nessa região de potenciais. Também fica evidente o decréscimo na densidade de corrente proveniente da corrosão por pites do metal.

Da observação da superfície com o microscópio ótico (figura 3.31), verifica-se que esta contém a presença buracos mais rasos, além de regiões aparentemente relacionadas a uma corrosão mais generalizada.

Fig. 3.30 Voltamogramas cíclicos do Sn em NaCl 2%*m/m* com e sem ácido cítrico, pH=4, *v*=100 mV/s:
Linha escura: com 10⁻³ M de ácido cítrico / Linha clara: branco.

Fig. 3.31 Registro fotográfico da superfície do eletrodo de estanho após o ensaio da curva 3.30.
Escala 300 : 1

Os picos de corrente A_1 e A_2 se deslocaram para potenciais mais positivos, de modo que o filme formado nesta região de potenciais torna-se mais protetivo com a presença de ácido cítrico na solução de cloreto. Entretanto, um efeito bem mais pronunciado ocorre no pico de redução c_1 que diminui e se desloca 50 mV no sentido positivo. Isto se deve ao decréscimo na dissolução do metal, bem como, na formação de produtos de corrosão que se reduzem na região de potenciais deste pico. O potencial de nucleação de pites, E_{np} , se desloca de -340 mV para -305 mV, mostrando que o ácido cítrico apresenta um leve efeito inibidor à corrosão por pites.

Com a adição de 10^{-2} M de ácido cítrico o perfil potenciodinâmico muda radicalmente (figura 3.32), já que se observa a presença de novos picos de corrente nas duas ondas da varredura de potenciais, bem como o desaparecimento da densidade de corrente proveniente da quebra do filme passivo e da dissolução do metal. Assim, os dois novos picos de corrente anódica em -640 mV e -445 mV, assinalados como A_4 e A_5 , são decorrentes da presença dos íons citrato na solução de cloreto de sódio. Estes picos são reduzidos no pico de redução em -670 mV, assinalado com c_{II} . A análise efetiva do perfil potenciodinâmico da figura 3.32 requer um estudo mais detalhado, já que estes novos processos podem estar relacionados com a formação de complexos estanho-citrato. Neste sentido, muitas publicações na literatura [37, 59, 34 e 79] relataram que a maioria dos íons Sn^{2+} , produzida pela dissolução de estanho em soluções de citrato, encontra-se na forma de diferentes quelatos, ou seja, complexos de citrato- $Sn(II)$, ao passo que somente pequenas frações dos íons $Sn(II)$ estão na forma livre. Seruga e colaboradores [79] realizaram estudos potenciodinâmicos do estanho em soluções tampão de citrato, e os voltamogramas cíclicos registrados apresentam dois picos de oxidação, cujos potenciais são semelhantes aos potenciais dos picos A_4 e A_5 . Segundo estes autores os complexos Sn -citrato formados durante a dissolução do metal sofrem hidrólises [97], dando a formação de uma fina camada de $Sn(OH)_2$

e/ou SnO_2 na região de potenciais do pico A_4 , enquanto no pico A_5 ocorre a oxidação destas espécies a $\text{Sn}(\text{OH})_4$ e/ou SnO_2 .

A eficiência do ácido cítrico sobre a corrosão por pites nas concentrações de 10^{-3} M e principalmente 10^{-2} M, parece estar relacionada com a mudança no valor do coeficiente anódico de Tafel, ou seja, na cinética de transferência de carga, bem como, na formação de complexos entre os íons citrato e os íons $\text{Sn}(\text{II})$. Desta forma, embora a adição de 10^{-3} e 10^{-2} M de ácido cítrico aumenta a corrosão do estanho na região pré-passiva, ela inibe a corrosão por pites.

Fig. 3.32 Voltamogramas cíclicos do Sn em NaCl 2% m/m após a adição de ácido cítrico:
 Linha escura: com 10^{-3} M / Linha clara: 10^{-2} M.
 pH=4, $v=100$ mV/s.

4. CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

O comportamento eletroquímico do estanho em cloreto de sódio a 2% em massa, com e sem a presença de ácido cítrico, foi investigado por meio de técnicas potenciodinâmicas e potenciostáticas, e as transformações ocorridas na superfície do eletrodo de trabalho foram acompanhadas por registros fotográficos de um microscópio ótico.

Os primeiros ensaios potenciodinâmicos deste presente estudo revelaram a presença de dois picos de oxidação em -890 mV e -660 mV. Ensaios variando-se o potencial de corte anódico dos voltamogramas cíclicos revelaram que as espécies oxidadas nestes picos são reduzidas nos picos de redução registrados em -950 mV e -1400 mV, respectivamente. Com a rotação do eletrodo de estanho os picos de corrente diminuíram, porém não desaparecem e pela adição de íons Sn(II) na solução de cloreto de sódio, ficou clara a participação deste íons nos processos relacionados aos dois picos de corrente anódica citados.

A relação entre as cargas anódica e catódica mostrou uma irreversibilidade entre os processos de oxidação e redução, de modo que outros processos paralelos à formação do filme passivo devem ocorrer, como por exemplo, a dissolução do metal e do filme passivante.

Os estudos sobre a corrosão do metal na região de Tafel, realizados a partir de curvas de polarização potenciodinâmicas em condições quase estacionárias, conduziram a um coeficiente anódico de Tafel próximo a 40 mV/década, depois de eliminada experimentalmente a possibilidade de uma reação controlada por transporte de massa. Destes resultados chegou-se à conclusão de que a etapa determinante da reação de dissolução do estanho em solução de cloreto de sódio, ocorre pela transferência consecutiva de dois elétrons (um em cada etapa), segundo o mecanismo de reação proposto:

onde a segunda reação é a etapa lenta.

A ordem de reação com relação ao íon cloreto foi verificada, e por ser praticamente unitária sugeriu a formação de espécies SnCl^+ , conforme o mecanismo proposto a seguir:

O SnCl^+ sofre hidrólise e/ou reage quimicamente com os íons OH^- , precipitando um filme de SnOHCl , o qual é posteriormente oxidado a $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

A adição de quantidades inferiores a 10^{-5} M de ácido cítrico sobre o sistema Sn / NaCl não alterou a dissolução do metal na região pré-passiva, ao passo que adições iguais ou superiores afetaram o perfil das curvas de polarização e desta forma, a dissolução do metal. Para baixas concentrações de ácido cítrico adicionado, isto é, 10^{-5} e 10^{-4} M, a corrosão diminui em 12,3 % e 25 %, respectivamente. Nestas concentrações o ácido cítrico atua como um inibidor permanentemente anódico, já que desloca o potencial de corrosão no sentido positivo. O coeficiente anódico de Tafel manteve-se próximo a 40 mV/década, mostrando que o mecanismo de transferência de carga proposto não se altera com a adição destas quantidades de ácido cítrico.

Em quantidades superiores de ácido cítrico, digo, 10^{-3} e 10^{-2} M, o efeito se modifica, já que nestas quantidades a dissolução do metal aumenta, e o potencial de corrosão se desloca intensamente no sentido ativo. O coeficiente anódico de Tafel se altera para 62 mV/década, como consequência de uma provável mudança no mecanismo de transferência de carga. Nestas condições ocorre a transferência simultânea de dois elétrons, formando SnCl^+ , em quantidades inferiores ao caso anterior, já que nestas

quantidades de ácido cítrico, parte dos íons Sn(II) livres formam complexos com os íons citrato.

A presença do íon cloreto também provoca a quebra localizada do filme passivante, de modo que com o aumento do pH a corrosão por pites aumentou em virtude de um aumento na formação de complexos entre os íons cloreto e os íons Sn(II) ainda na forma livre.

A presença de 10^{-5} e 10^{-4} M de ácido cítrico na solução de cloreto de sódio não causou qualquer inibição à corrosão por pites, embora com a adição de quantidades superiores, sobretudo 10^{-2} M de ácido cítrico, a corrosão por pites desaparece, já que o mecanismo de transferência de carga se altera e parte dos íons Sn(II) livres em solução forma complexos com os íons citrato. Estes complexos sofrem hidrólises, e desta forma, há formação de uma fina camada de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ e/ou SnO , e posteriormente estas espécies são oxidadas a $\text{Sn}(\text{OH})_4$ e/ou SnO_2 .

5. SUGESTÃO PARA TRABALHO POSTERIOR

5. SUGESTÃO PARA TRABALHO POSTERIOR

Dentre as principais investigações que podem ser conduzidas como prosseguimento ao estudo realizado nesta dissertação, pode-se :

- I) Estudar mais detalhadamente as espécies presentes nos filmes formados sobre a superfície do metal, sobretudo, utilizando outras técnicas de investigação, como por exemplo, as técnicas espectroscópicas in situ, a fim de comparar os resultados obtidos por meio destas investigações com os apresentados neste trabalho;
- II) Expandir o estudo sobre o efeito de espécies inibidoras à corrosão do estanho em solução de cloreto de sódio, adicionando outros aditivos que possam apresentar um efeito inibidor mais representativo que o ácido cítrico;
- III) Abordar de forma mais intensa a natureza dos complexos Sn – citrato, como requisito necessário para explicar melhor a mudança na cinética de transferência de carga provocada pela adição de quantidades significativas de ácido cítrico, tal como 10^{-2} mol/L .

6. RESUMO

6. RESUMO

O comportamento eletroquímico do estanho em solução de cloreto de sódio a 2% em massa, com e sem a presença de quantidades mínimas de ácido cítrico, foi investigado por meio de medidas potenciodinâmicas e potencioestáticas. O sistema simula, dentro das limitações experimentais, os processos eletroquímicos ocorridos em enlatados (folha de flandres) contendo salmoura.

Os primeiros ensaios potenciodinâmicos mostraram a ocorrência de dois processos de oxidação, relacionados após as medidas com eletrodo de disco rotativo, aos estágios de passivação do metal.

Os parâmetros eletroquímicos da corrosão na região pré-passiva de potenciais, foram determinados pela extrapolação da região de Tafel das curvas de polarização potenciodinâmica, realizadas com e sem a adição de ácido cítrico. Um mecanismo de reação foi proposto segundo os resultados destes parâmetros eletroquímicos, bem como, a eficiência de inibição do ácido orgânico sobre a corrosão pré-passiva do metal em meio de cloreto. A complementação deste estudo cinético foi verificada mediante a determinação da ordem de reação com relação aos íons cloreto, a qual aproxima-se da unidade, levando à conclusão de que a etapa determinante da velocidade da reação inclui a presença destas espécies.

Em complementação foram realizadas medidas potencioestáticas e potenciodinâmicas, a fim de avaliar a corrosão por pites do estanho em cloreto de sódio, de modo que as alterações ocorridas na superfície do eletrodo foram acompanhadas microscopicamente. Novamente verificou-se o efeito da adição de quantidades mínimas de ácido cítrico, porém agora, sobre a corrosão por pites. Os resultados mostraram que a concentração necessária para inibir efetivamente a corrosão por pites é 10^{-2} M.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Leidheiser, "The corrosion of copper, tin and their alloys", Wiley, NY (1971)
- [2] T.P.Hoar, Trans. Faraday Soc., 33 (1937) 1152.
- [3] S.C.Britton e D.G.Michael, J.Appl. Chem., 7 (1957) 349.
- [4] J.W.Johnson e E.C.Liu, J.Less Common Metals, 34 (1974) 13.
- [5] B.N.Stirrup e N.A.Hampson, J.Appl.Electrochem., 6 (1976) 353.
- [6] F.M.Abd El Wahab, J.M.Abd El Kader, H.A.El Shayeb e A.M.Shams El Din, Corrosion Science, 18 (1976) 997.
- [7] A.K.Vijh, Corrosion Science, 13 (1973) 805.
- [8] M. Shibuya, K.Endo e H. Sano, Bull. of the Chem.Soc. of Japan, 51 (1978) 1363.
- [9] M.Drogowska e L.Brossard, H.Ménard, J. Appl. Electrochem., 19 (1989) 231.
- [10] C.I.House e G.H.Kensall, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1459.
- [11] S.S.Abd El-Rehim, F.Taha, M.B.Saleh e S.A.Mohamed, Collect.Czech.Chem.Comm., 58 (1993) 2013.
- [12] P.R.E Serravalle, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges. Phys.Chem., 62 (1958) 759.
- [13] K.Galić, M.Pavić e N.Ciković, Corrosion Science, 36 (1994) 785.
- [14] S.A.M. Refay, J.Appl. Electrochem., 26 (1996) 503.
- [15] S.A.M. Refay, Electrochim. Acta, 41 (1996) 2545.
- [16] F.A.Cotton e G.Wilkinson, Advanced Inorg. Chem., 3ª ed. Wiley, London 1972.

- [17] M.Kliškić, J.Radošević, S.Gudić e M.Šmith, *Electrochim.Acta*, 43 (1998) 3241.
- [18] S.A.M.Refaey, *Applied Surface Science*, 147 (1999), 67.
- [19] B.X.Huang, P.Tornatore e Y.S.Li, *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 671.
- [20] T.P.Hoar, *Trans.Faraday Soc.*, 30 (1934) 472.
- [21] T.P.Hoar e D.Havenhand, *J.Iron and Steel Inst.*, 133 (1936) 239.
- [22] E.L.Koekler, *J.Electrochem. Soc.*, 103 (1956) 486.
- [23] W.R.Buck e H.Leidheiser, Jr., *J.Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 203.
- [24] G.G.Kamm e A.R. Willey, *Corrosion Science*, 17 (1961) 99.
- [25] S.E.S.El Wakkad, A.H.Shams El Din e J.A.El Sayed, *J.Chem. Soc.*, 27 (1954) 3103.
- [26] S.N.Shah e D.Eurof Davies, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 663.
- [27] D.Eurof Davies e S.N.Shah, 8 (1963) 703.
- [28] A.M.Shams El Din e F.M.Abd El Wahab, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 883.
- [29] M.L.Rumpel, A.W.Davidson e J.Kleinberg, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 935.
- [30] M.E.Straumanis e M.Duta, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 992.
- [31] M.Pugh, L.M.Warner e D.R.Gabe, *Corros. Science*, 7 (1967) 807.
- [32] N.A.Hampson e N.E.Spencer, *Br. Corrosion J.*, 3 (1968) 1.
- [33] J.C.Jongkind, *Plating*, 55 (1968) 722.
- [34] R.P.G.Elbourne e G.Buchanan, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 32 (1970) 493.
- [35] R.P.G.Elbourne e G.Buchanan, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 32 (1970) 3559.
- [36] S.A.Awad e A.Kassab, *J.Electroanal. Chem.*, 26 (1970) 127.
- [37] J.C.Sherlock e S.C.Britton, *Br.Corrosion J.*, 7 (1972) 180.
- [38] J.C.Sherlock, J.H.Hancox e S.C.Britton, *Br.Corrosion J.*, 7 (1972) 222.

- [39] J.C.Sherlock e S.C.Britton, Br.Corrosion J., 8 (1973) 210.
- [40] J.C.Sherlock, Br.Corrosion J., 10 (1975) 144.
- [41] B.N.Stirrup e N.A.Hampson, 67 (1976) 45
- [42] B.N.Stirrup e N.A.Hampson, 67 (1976) 57
- [43] A.Vértes, H.Leidheiser,Jr., M.L.Varsányi, G.W.Simmons e L.Kiss, J.Electrochem. Soc.,125 (1978) 1946.
- [44] T.Dickinson e S.Lofti., Electrochim. Acta, 23 (1978) 513.
- [45] T.Dickinson e S.Lofti., Electrochim. Acta, 23 (1978) 995.
- [46] H.Do Duc e P.Tissot, Corrosion Science, 19 (1979) 179.
- [47] H.Do Duc e P.Tissot, Corrosion Science, 19 (1979) 191.
- [48] A.Baraka, M.E.Ibrahim e M.M.Al-Abdallah, Br. Corrosion J., 15 (1980) 212.
- [49] S.D.Kapusta e N.Hackerman, Electrochim. Acta, 25 (1980) 1625.
- [50] W.J.Muller, Trans. Faraday Soc., 27 (1931) 737.
- [51] A.J.Calandra, N.R.Tacconi, R.Pereiro e A.J.Arvia, Electrochim. Acta, 19 (1974) 901.
- [52] N.Sato e .Cohen, J.Electrochem.Soc., 111 (1964) 512.
- [53] M.Fleischmann e H.Thirsk, Electrochim. Acta, 1 (1959) 146.
- [54] S.Kapusta e N.Hackerman, Electrochim. Acta, 25 (1980) 949.
- [55] S.Kapusta e N.Hackerman, Electrochim. Acta, 25 (1980) 1001.
- [56] S.Kapusta e N.Hackerman, J.Electrochem. Soc.,128 (1981) 327.
- [57] S.Kapusta e N.Hackerman, J.Electrochem. Soc.,129 (1982) 1886.
- [58] M.S.Abdel Aal e A.H.Osman, Corrosion-NACE, 36 (1980) 591.
- [59] V.K.Gouda, E.N.Riskalla, S.Abd El Wahab e E.M.Ibrahim, Corrosion Science, 21 (1981) 1.

- [60] H.Leidheiser Jr, A.F.Hauch, E.M. Ibrahim e R.D.Granata, J.Electrochem. Soc., 129 (1982) 1651.
- [61] V.S. Muralidharam, K. Thangavel e K.S.Rajagopalan, Electrochim. Acta, 28 (1983) 1611.
- [62] M.L.Varsanyi, J.Jaen, A.Vertes e L.Kiss, Electrochim. Acta, 30 (1985) 529.
- [63] Y.M.Chen, T.J.O'Keefe e W.J.James, Thin Solid films, 129 (1985) 205.
- [64] P.G.Antonov e I.A.Agapov, Zhur.Prikl.Khim., 61 (1988) 1723.
- [65] J.M.Bastidas, J.J.Damborenea, J.A.Gonzales, E.Otero, M.E.Chacon, W.I.Archer, J.D.Scantelbury e K.Alston, Corrosion Science, 30 (1990) 171.
- [66] N.D.Kim e A.M.Sukhotin, Zhur.Prikl.Khim., 63 (1990) 1737.
- [67] N.D.Kim e A.M.Sukhotin, Zhur.Prikl.Khim., 63 (1990) 1818.
- [68] B.F.Giannetti, P.T.A.Sumodjo e T.Rabóczkai, J.Appl.Electrochem., 20 (1990) 672.
- [69] B.F.Giannetti, P.T.A.Sumodjo, T.Rabóczkai, A.M.Souza e J.Barbosa, Electrochim.Acta, 37 (1992) 143.
- [70] B.F.Giannetti e T.Rabóczkai, Anais Assoc.Brasil.Química, 43 (1994) 1.
- [71] M.Seruga e M.Metikos-Hukovic, J.Electroanal.Chem., 334 (1992) 223.
- [72] S.S.Abd El-Rehim, Fouad Taha, M.B.Saleh e S.A.Mohamed, Corrosion Science, 33 (1992) 1789.
- [73] T.Laitinen, K.Salmi, G.Sundholm, P.Viinikka e A.Yli-Pentti, Electrochim. Acta, 37 (1992) 1797.
- [74] M.Bojinov, K.Salmi e G.Sundholm, J.Electroanal. chem., 347 (1993) 207.
- [75] M.Bojinov, K.Salmi e G.Sundholm, J.Electroanal. chem., 358 (1993) 177.

- [76] C.Y.Chan, K.H.Khoo, Y.C.Chua e S.Guruswamy, *Br.Corrosion Journal.*, 28 (1993) 53.
- [77] K.Berković, M.Pavić, N.Ciković e M.Gačić, *Acta Alimentaria*, 24 (1995) 31.
- [78] G. K.Gomma, *Revue Roumaine de Chimie*, 41 (1996) 717.
- [79] M.Šeruga, M.Metikoš-Huković, T.Valla, M.Milun, H.Hoffschultz e K.Wandelt, *J.Electroanal. Chem.*, 407 (1996) 83.
- [80] C.A.Gervasi, F.E.Varela, J.R.Vilche e P.E.Alvarez, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 537.
- [81] C.M.V.B.Almeida, B.F.Giannetti e T.Rabóczkay, *J.Eletroanal.Chem.*, 422 (1997) 186.
- [82] C.M.V.B.Almeida, B.F.Giannetti e T.Rabóczkay, *J.Appl.Electrochem.*, 29 (1999) 123.
- [83] C.M.V.B.Almeida, B.F.Giannetti e T.Rabóczkay, *Anais Assoc. Bras. Quím.*, 48 (1999) 102.
- [84] M.A.Quraishi e J.Rawat, *J.Food.Science Technol.*, 37 (2000) 529.
- [85] R.A.T.Greef e L.J.Janssen, *J.Applied Electrochem.*, 31 (2001) 31.
- [86] D.T.Sawyer e J.L.Roberts Jr. "Experimental Electrochemistry for Chemists", John Wiley, New York (1974) 39.
- [87] G.L.Kehl, "Fundamentos de la pratica metalografica", Aguilar, Madrid, (1963) 27
- [88] M.Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria", Pergamon Press Ltda., Oxford, (1974) capítulo 17.4.
- [89] W.M.Latimer, *Oxidation Potentials*, Prentice Hall, New York, 39 (1953).
- [90] G 59 – 97, *Annual Book of ASTM Standards*, PA, Vol. 03.02. (1997) 1-3.

- [91] A.T.Kuhn, "Techniques in Electrochemistry Corrosion and Metal Finishing – A Handbook", John Wiley and Sons, Chichester,(1987) 95.
- [92] G 3 – 89, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 14.02. (1989) 1-8.
- [93] L.Kiss, Kinetics of electrochem.metal dissolution, Elsevier, Amsterdam-NY (1988).
- [94] J.O'M.Bockris, A.K.N.Reddy, Electroquímica Moderna, Reverte, Barcelona, 2 (1978).
- [95] E.Gileadi, Electrode Kinetics for Chem., eng. and mat.scientists, VCH, NY,(1993).
- [96] S.Szklarska-Smialowska, "Pitting Corrosion of Metals", NACE, Houston, (1986).
- [97] D.D. Macdonald., "Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, NY, (1977).
- [98] F 746-87, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 03.02. (1987) 1-6.
- [99] A.E.Smith, Analyst, 98 (1973) 209.