BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DO AÇO INOXIDÁVEL ESPECIAL UNS S31254
VISANDO SEU EMPREGO EM TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

Lúcia Helena Terra
Tese de Doutorado

Profa. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho
Orientadora

São Paulo
2004

DEDALUS - Acervo - CQ

30100006268

Ficha Catalográfica

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

Terra, Lúcia Helena

T323e Estudo do aço inoxidável especial UNS S31254 visando
seu emprego em técnicas eletroanalíticas Lúcia Helena
Terra. -- São Paulo, 2004.
131p.

Tese (doutorado) -- Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Agostinho, Silvia Maria Leite

1. Eletroquímica 2. Corrosão : Aço : Metalurgia 3. Química
eletroanalítica T. II. Agostinho, Silvia Maria Leite, orientador.

541.37 CDD

***“Estudo do aço inoxidável especial UNS
S31254 visando seu emprego em
técnicas eletroanalíticas”***

LÚCIA HELENA TERRA

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

Aprovado(a) por:

Profa. Dra. SILVIA MARIA ZEITE AGOSTINHO
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. LÚCIO ANGNES
IQ – USP

Prof. Dr. RENATO SANCHES FREIRE
IQ – USP

Prof. Dr. STÉPHAN WOLYNEC
EP – USP

Profa. Dra. NEUSA ALONSO FALLEIROS
EP – USP

SÃO PAULO
19 de AGOSTO 2004

Este trabalho foi realizado sob a orientação da
Profa. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho

Ao Gunga e ao Murilo

AGRADECIMENTOS

À Profa. Silvia Agostinho, pela paixão na execução de suas atividades de docência e pesquisa, e por nunca deixar de acreditar neste trabalho.

Às minhas queridas amigas Mônica e Ruth, que sempre me incentivaram e ajudaram, com as quais compartilhei algumas tristezas, e agora compartilho esta alegria.

Aos amigos que já passaram pelo Laboratório de Eletroquímica II, mas que deixaram saudades e boas recordações, e, mesmo à distância, sempre torceram por mim: Zé Maria, Hernani, Lorenzo, Paulo, Maico, Maurício, Célia, Karen e Isis.

Aos amigos atuais do Laboratório de Eletroquímica II, cuja convivência tem sido muito valiosa: Gisele, Juliana, Douglas, Jocicler, Carlos, André e Inada.

Ao Nivaldo e ao Paulinho, por quebrarem simplesmente TODOS os galhos que surgiram (e não foram poucos...) durante este trabalho.

À Nivalda, por nos ajudar em tudo o que precisamos.

Ao prof. Pedro Nascente, do DEMa/UFSCar, pela realização das medidas por XPS, e pelo auxílio na interpretação dos resultados.

Aos meus pais e aos meus irmãos.

Ao Gunga, ao Murilo e ao Matheus, que me ajudaram de todas as formas durante todo este trabalho e principalmente durante sua conclusão.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Introdução	1
 Capítulo 1. Revisão Bibliográfica	 3
1.1. Caracterização dos aços inoxidáveis	3
1.1.1. Efeito do tratamento superficial na resistência à oxidação	4
1.1.2. Comportamento de aços inoxidáveis em diferentes meios	6
1.1.3. Efeito dos elementos de liga no comportamento de aços inoxidáveis	12
1.2. Emprego de diferentes materiais metálicos como eletrodos indicadores	15
1.3. Utilização de carboidratos em soluções eletrolíticas	21
1.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) – fundamentos da técnica e sua aplicação no estudo de interfaces aço inoxidável - eletrólito	23
 Capítulo 2. Materiais e Métodos	 29
2.1. Técnicas Empregadas	29
2.2. Materiais Empregados	29
2.2.1. Eletrodos	29
2.2.2. Célula Eletroquímica	31
2.2.3. Soluções	32
2.2.4. Equipamentos	34
2.3. Temperatura de Trabalho	34
2.4. Métodos	34
2.4.1. Medidas de potencial de circuito aberto	34
2.4.2. Curvas de polarização potencioestática e potenciodinâmica	35
2.4.3. Voltametria cíclica	35
2.4.4. Medidas de condutividade e titulações condutimétricas	36
2.4.5. Medidas potenciométricas	37

2.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	37
2.4.7. Medidas de ressonância ciclôtrônica de íons por transformadas de Fourier (FTICR)	38
2.4.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	38
Capítulo 3. Caracterização das diferentes interfases estudadas	39
3.1. Caracterização eletroquímica dos diferentes materiais metálicos utilizando-se técnicas eletroquímicas	39
3.1.1. Caracterização dos materiais metálicos em meios ácidos	39
3.1.1.1. Estudos realizados em H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , e HAc com concentrações $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	39
3.1.1.2. Estudos realizados em meios de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	46
3.1.2. Estudos realizados em meios neutros	51
3.2. Caracterização da superfície do aço 254 utilizando-se técnicas não eletroquímicas	56
3.2.1. Caracterização do aço em meio ácido utilizando-se MEV/EDS	57
3.2.2. Caracterização do aço em meio ácido utilizando espectrometria de massas com ressonância ciclôtrônica de íons por transformadas de Fourier (FTICR)	63
3.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	65
Capítulo 4. Emprego de Eletrodos de Aço Inoxidável em Técnicas Eletroanalíticas e Outras Aplicações	70
4.1. Emprego dos aços 254 e 316 L como eletrodos indicadores em titulações potenciométricas	70
4.1.1. Titulação potenciométrica de HCl por NaOH	70
4.1.2. Titulação potenciométrica de HAc por NaOH	74
4.2. Emprego do aço 254 como eletrodo indicador em titulações condutimétricas	79
4.3. Emprego do aço 254 como eletrodo indicador em medidas de pH	84
4.4. Emprego do aço 254 na determinação da constante de equilíbrio (K_{eq}) do ácido acético (HAc)	88

Capítulo 5. Estudos de Interesse Biológico	96
5.1. Estudos envolvendo os ácidos D–galacturônico (HG) e poligalacturônico (PGA)	96
5.1.1. Caracterização da estabilidade eletroquímica do ácido D–galacturônico em meio de HCl 3,0 mol L ⁻¹	96
5.1.2. Caracterização eletroquímica da interfase aço 254/HCl 3,0 mol L ⁻¹ , na ausência e presença de ácido D–galacturônico	100
5.1.3. Caracterização eletroquímica das interfaces aços inoxidáveis/NaCl 0,15 mol L ⁻¹ , na ausência e presença de HG e PGA	101
5.1.4. Emprego do aço 254 como eletrodo indicador na titulação potenciométrica de ácido D–galacturônico (HG)	106
5.2. Emprego do aço 254 como medidor de pH em suco gástrico	108
Capítulo 6. Conclusões	115
6.1. Caracterização dos diferentes materiais metálicos	115
6.2. Viabilidade do emprego de aços inoxidáveis em medidas eletroanalíticas	117
6.3. Influência do ácido D–galacturônico (HG) e poligalacturônico (PGA) nas interfaces Aço 254/HCl e Aço/NaCl	117
6.4. Viabilidade do emprego de diferentes aços inoxidáveis como eletrodo indicador para medidas de pH	118
Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros	119
Referências Bibliográficas	121

RESUMO

O aço especial UNS S31254 (aço 254), um aço inoxidável austenítico contendo 20,1% de cromo, 18,4% de níquel e 6,42% de molibdênio foi estudado com o objetivo de ser aplicado em técnicas eletroanalíticas, tais como a potenciometria, a condutimetria e como eletrodo indicador em medidas de pH. Os estudos eletroanalíticos foram precedidos de curvas de polarização potencioestáticas e potenciodinâmicas e de ensaios não eletroquímicos (FTICR, MEV e XPS), em que se caracterizou a presença do filme passivante. Grande parte dos estudos incluíram, para efeito de comparação, os aços UNS S 31603 (aço 316 L) e UNS S31678 (aço F 138), o primeiro de largo emprego comercial e o último, aplicável em implantes ortopédicos.

Os estudos, realizados a 25° C, se iniciaram com a caracterização eletroquímica dos referidos materiais imersos em meios aquosos de ácidos clorídrico, acético, nítrico, sulfúrico e galacturônico, e dos sais cloreto de sódio, sulfato de sódio e nitrato de sódio, variando-se a concentração do eletrólito. O aço 254 se mostrou passivado, na grande maioria dos meios estudados, em toda a faixa de potenciais que se estende do potencial de corrosão (E_{corr} , potencial de circuito aberto estacionário) até o potencial de transpassivação (onde ocorre o rompimento do filme e, na maioria dos meios, a oxidação generalizada da superfície e a reação H_2O/O_2). Em meio de ácido acético a faixa de potencial em que o referido aço se mantém passivado é a mais ampla, indicando que o rompimento do filme passivo exige maior energia, em virtude do maior teor de molibdênio superficial detectado por MEV. A corrosão por pite foi observada em meios de HCl e de NaCl a potenciais mais positivos do que o de transpassivação. A caracterização da superfície por MEV mostrou que as inclusões presentes no aço são constituídas basicamente de óxidos de alumínio e de cálcio. A análise por XPS da superfície do aço 254 apenas polido e exposto ao ar revelou a presença de Mo (VI) na superfície; em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹ há o enriquecimento gradual de Mo (VI) quando se varia o potencial desde o E_{corr} , passando por um potencial passivo e se estendendo a um potencial 50 mV acima do potencial de transpassivação.

O aço 254 pode ser empregado em substituição à platina em todas as determinações eletroanalíticas realizadas neste trabalho, envolvendo titulações potenciométricas, medidas condutimétricas e determinação de pH. Em medidas de pH em sistemas com força iônica mais baixa, entretanto, é necessário um controle mais adequado do tratamento superficial, além dos realizados neste trabalho, para que a

resposta de potencial seja mais rápida. Estes estudos podem contribuir para baixar o custo de análises industriais e de experimentos que venham a ser realizados em laboratórios didáticos.

ABSTRACT

Special UNS S31254 stainless steel (254 SS), an austenitic stainless steel with 20.1% Cr, 18.4% Ni and 6.42% Mo has been studied in order to be applied in electroanalytical techniques as potentiometry, conductimetry and as a sensor in pH measurements. The electroanalytical studies were preceded of potentiostatic and potentiodynamic polarization curves. The surface characterization was made using FTICR, SEM and XPS as techniques. The studies have included, for comparison, UNS S 31603 (316 L SS) and UNS S31678 (F 138 SS); the former is commercially employed in a large extension and the latter is applicable in orthopedic implants.

The experiments were made at 25° C, beginning with the electrochemical characterization of the ferrous materials in different aqueous media: chloridric, acetic, sulfuric, nitric and D–galacturonic acids and saline solutions of sodium chloride, sodium sulfate and sodium nitrate, changing the electrolyte concentration. SS 254 is passivated in most of the studied media, on the entire potential range analyzed (from corrosion potential to transpassivation potential).

In acetic media it was observed the largest potential range where 254 SS is passivated, indicating that a higher energy is necessary to disrupt the passivant film, due to a higher Mo concentration at the surface, detected using SEM. Pitting corrosion was observed in HCl and NaCl media at potential more positive than E_{tr} . SEM surface characterizations have shown aluminium oxide and calcium oxide inclusions. XPS analyses have indicated the presence of Mo (VI) on the polished surface and that there is a gradual Mo (VI) increasing, in solution, when the potential changes from E_{corr} to $E > E_{tr}$.

254 SS can be used in potentiometric and conductimetric titrations and as a sensor electrode for pH measurements. However, in biological applications a more adequate surface treatment is needed in order to obtain rapid responses.

Overall the results suggest that 254 can be used as substitute of platinum in different electroanalytical techniques. This finding contributes to lower the cost of experiments to be performed in didactic laboratories and/or industrial analyses.

INTRODUÇÃO

Tem crescido, nos últimos anos, o desenvolvimento industrial de aços inoxidáveis especiais, mais resistentes à corrosão do que os convencionais. Em paralelo, é grande o número de investigações científicas sobre o comportamento eletroquímico destes aços em diferentes meios, visando aplicações das mais diversas: na indústria, em utensílios domésticos, na medicina e na odontologia (sobretudo em equipamentos cirúrgicos, implantes e próteses).

A substituição de metais nobres, como ouro e platina, por aços inoxidáveis especiais, em aplicações eletroanalíticas vem sendo, também, objeto de estudo. A principal razão para este interesse se prende ao fato de haver uma relação de custo, quando se comparam os primeiros materiais com os últimos. Isto torna estes materiais ferrosos interessantes como eletrodos indicadores tanto em laboratórios industriais como em laboratórios didáticos.

No Brasil, o interesse por aços inoxidáveis e outros materiais alternativos como eletrodos indicadores, tem sido motivo de pesquisa em diferentes universidades.

Neste trabalho serão estudados os seguintes aços inoxidáveis: UNS S 31603 (aço 316 L), UNS S31678 (aço F 138) e UNS S31254 (aço 254). O aço 254 apresenta-se passivado em diversos meios, e por isso tem sido estudado como eletrodo indicador em diferentes determinações eletroanalíticas. O aço 316 L é largamente utilizado enquanto que o aço F 138 encontra aplicações na medicina, na área de implantes ortopédicos.

Os aços 316 L e F 138 vêm sendo largamente empregados em meios contendo cloreto. O aço 254 apresenta maior resistência ao ataque por pite do que os anteriores, chegando a resistir a este tipo de ataque, a 25 °C, mesmo quando a concentração de cloreto é igual a 5 mol L⁻¹.

Estudos anteriores com o aço 254 como eletrodo indicador em titulações potenciométricas de oxi-redução mostraram que o seu desempenho apresenta alta especificidade, dependendo da natureza do eletrólito suporte e da natureza do par redox envolvido, o que torna o tema interessante sob o ponto de vista científico.

Este trabalho tem como objetivos:

- caracterizar o comportamento eletroquímico dos aços 316 L, F 138 e 254 em diferentes eletrólitos diluídos;

- ampliar os estudos eletroanalíticos com os aços inoxidáveis, mostrando seu desempenho em diferentes técnicas, empregando diferentes meios, alguns de interesse biológico.

- mostrar a viabilidade do emprego do aço inoxidável 254 na determinação de parâmetros termodinâmicos.

- Interpretar, sob o ponto de vista eletroquímico, as diferentes interfases estudadas a partir do emprego de técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas.

As seguintes técnicas foram empregadas neste trabalho:

- medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo;
- titulações potenciométricas;
- curvas de polarização potencioestática e potenciodinâmica;
- voltametria cíclica;
- condutimetria;
- microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- espectroscopia fotoeletrônica de raios -X (XPS);
- ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier (FTICR).

Os estudos foram realizados à temperatura ambiente de 25 °C.

A presente tese se encontra estruturada da seguinte forma:

- Capítulo 1: revisão dos trabalhos da literatura que abordam aços inoxidáveis em diferentes meios, a utilização de diferentes materiais metálicos como eletrodos indicadores, utilização de carboidratos em soluções eletrolíticas, bem como a utilização da técnica de microscopia fotoeletrônica de raios-X na caracterização de superfícies de aços inoxidáveis;

- Capítulo 2: descrição dos materiais e dos procedimentos utilizados;

- Capítulo 3: caracterização eletroquímica e não eletroquímica dos diferentes aços utilizados;

- Capítulo 4: utilização de aços inoxidáveis em aplicações eletroanalíticas;

- Capítulo 5: estudos envolvendo sistemas de interesse biológico;

- Capítulo 7: conclusões;

- Considerações finais ;

- Referências bibliográficas.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste primeiro capítulo serão abordados artigos da literatura que envolvem temas de interesse para este trabalho. Inicialmente serão relacionados artigos que descrevem o comportamento de aços inoxidáveis em diferentes meios. A seguir, serão relatados trabalhos nos quais diferentes materiais metálicos são utilizados como eletrodos indicadores. Finalmente serão descritos trabalhos que envolvem a utilização de eletrólito contendo carboidratos, em especial os ácidos D–galacturônico e poligalacturônico.

Neste trabalho foram utilizadas como técnicas não eletroquímicas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS), já descrita nos trabalhos de Silva [1] e de Santos [2], além de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformadas de Fourier (FTICR), descrita no trabalho de Villamil [3]. Além destas técnicas, utilizou-se a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), que será descrita na parte final deste capítulo.

1.1. Caracterização dos aços inoxidáveis

A corrosão pode ser definida como a deterioração de material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades: indústrias químicas, petrolífera, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte, na odontologia, na medicina e em obras de arte (monumentos e escultura) [4]. Diante deste quadro, é de suma importância o desenvolvimento de materiais que possam resistir à corrosão em diferentes meios [5]. Por terem uma superfície lisa e pouco porosa, os aços inoxidáveis são bastante higiênicos e por isso são largamente empregados em restaurantes, cozinhas industriais, hospitais e laboratórios [6]. Como se sabe, a inércia de um dado material depende, entre outros fatores, do ambiente a que é exposto e do fim a que se destina. A eletroquímica desempenha um papel fundamental na previsão do comportamento anticorrosivo dos aços inoxidáveis em diferentes meios.

O estudo do comportamento eletroquímico de interfases do tipo aços inoxidáveis– solução eletrolítica é de difícil interpretação, em virtude de uma série de fatores:

- composição química complexa do aço, envolvendo uma multiplicidade de elementos e diferentes fases, metálicas e não metálicas;
- características do tratamento superficial sobre o comportamento da interfase;
- natureza do tratamento térmico a que previamente o aço foi submetido;
- quantidade e natureza das inclusões, responsáveis pelas fases não metálicas como óxidos, sulfetos, carbeto;
- impurezas presentes na solução, ou provenientes da atmosfera.

Consequentemente, um estudo eletroanalítico deve ser precedido da caracterização eletroquímica destes materiais nos diversos meios a serem estudados.

Alguns dos fatores acima apresentados serão detalhados a seguir, na forma de revisão bibliográfica, dando ênfase aos aços inoxidáveis 316 L, F 138 e 254 e às soluções diluídas dos eletrólitos envolvidos. Outros aços, como o 304, serão abordados por terem sido mais estudados, à medida que as informações tiradas da consulta bibliográfica contribuam para a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

1.1.1. Efeito do tratamento superficial na resistência à oxidação

Hong e outros autores [7] discutem a existência de uma relação entre o tratamento superficial e a susceptibilidade do aço 430 em sofrer corrosão por pites: superfícies mais lisas reduzem a incidência de pites devido à redução substancial do número de sítios capazes de formar os mesmos. Foram realizados diferentes tratamentos superficiais em amostras de aços inoxidáveis (polimento e polimento seguido de passivação em diferentes soluções de ácido nítrico), e o potencial de pite foi analisado através de impedância eletroquímica, em solução de cloreto de sódio. Os resultados mostraram que, após o tratamento em HNO_3 , a superfície se torna mais passiva e um número maior de sítios susceptíveis à nucleação de pites são eliminados. A maior passividade da superfície pode ser explicada devido a um enriquecimento em cromo na superfície do aço, enquanto que o deslocamento do potencial de pites para valores maiores se deve à remoção de sulfetos da superfície. Em um trabalho semelhante Hong e outros autores [8] discutem que a corrosão por pites pode ocorrer em dois estágios: nucleação do pite (que, segundo

os autores é um processo controlado por transferência de carga) e o crescimento dos pites (processo controlado por difusão). Estes autores mostram que o crescimento de pites depende da manutenção da difusão de espécies através de um filme que se forma sobre este pite. O filme de sal formado sobre o pite diminui com o aumento da concentração de Cr na superfície, e esta é aumentada com o aumento da concentração de ácido nítrico. Assim, quanto maior a concentração deste ácido utilizado no tratamento superficial, maior é o valor do potencial de pites, mostrando que a nucleação e/ou o estágio de crescimento se tornam mais difíceis.

Outro trabalho que aborda o efeito do tratamento superficial em HNO_3 na resistência à corrosão por pite do aço 316 em meio de NaCl foi realizado por Noh e outros [9]. O potencial de pite foi obtido através de curvas de polarização, e se analisou a superfície do aço após o tratamento em HNO_3 através de XPS, para se verificar a relação entre a composição da superfície e a susceptibilidade à corrosão localizada. Estes autores mostraram que o tratamento com HNO_3 leva a um enriquecimento de Cr no filme passivo e o aumento da concentração de ácido leva a um aumento na razão Cr/Fe no filme formado. O maior efeito benéfico de pré tratamento em HNO_3 é que este dissolve as inclusões de sulfeto de manganês (II), que normalmente agem como sítios para a iniciação de pites. Por outro lado, como as inclusões de alumínio não são removidas com este tratamento, elas podem atuar como iniciadores da corrosão localizada em NaCl.

Rodrigues [10] também estudou o efeito de diferentes tratamentos superficiais (lixamento em lixas de carbetto de silício com diferentes granulometrias) no comportamento do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 2,0 mol L^{-1} . Neste trabalho foi mostrado que quanto maior a granulometria da lixa utilizada, e portanto menor a rugosidade da superfície, maior a velocidade de corrosão generalizada deste material.

Ensaio gravimétricos realizados por Aranha [11] quando o aço 304 é imerso em soluções contendo ácidos nítrico e fluorídrico mostraram que, com o aumento do tempo de imersão, há uma diminuição nos valores de velocidade de corrosão deste material. Segundo Aranha, esta diminuição se dá pela formação na superfície do aço de uma película passivante. Ensaio potencioestáticos e potenciodiâmicos mostraram que, de fato, este material encontra-se passivado neste meio. A análise da superfície por XPS mostrou a presença de nitrogênio na superfície da amostra, que contribui para a formação do filme passivo neste meio.

A fosfatização como um tratamento superficial para aço carbono é um método muito utilizado para que a superfície possa receber um tratamento posterior, como pintura ou deposição de filmes orgânicos. Sabe-se que este tratamento apresenta propriedades protetoras com relação à corrosão, além de promover uma boa adesão dos produtos aplicados em um tratamento posterior [12]. A fosfatização também pode ser aplicada em superfícies de ferro, e as características do filme formado dependem, segundo Bortoluzzi [13] da concentração do eletrólito, do tempo de polarização, do potencial aplicado, da temperatura e do pH da solução. Além dos parâmetros já assinalados, Narayanan [14] chama a atenção para o fato de que aços com pequenas quantidades de metais mais nobres (tais como cromo, níquel e molibdênio) podem ser fosfatizados sem muita dificuldade. Porém, se a concentração destes elementos excede um certo limite, então o aço sofrerá um menor ataque do banho fosfatizante, resultando em depósitos de qualidade inferior. Além destes elementos, a quantidade de carbono, fósforo, enxofre, manganês e silício também pode influenciar na facilidade do aço sofrer fosfatização. Além da composição da liga, as condições da superfície também influenciam na formação de filme: quanto maior a rugosidade da superfície, melhor a qualidade do filme formado; superfícies com alto grau de polimento respondem pobremente à fosfatização.

Estes relatos da literatura indicam, em primeiro lugar, que a comparação entre diferentes aços inoxidáveis deve ser precedida de um idêntico tratamento superficial das amostras. A imersão de aços inoxidáveis em banhos fosfatizantes pode mudar as características iniciais da superfície e a imersão em ácido nítrico, ou em misturas HF/HNO₃ pode mudar a condição da superfície no que se refere à resistência à corrosão localizada, além de estabelecer um filme passivante mais protetor.

1.1.2. Comportamento de aços inoxidáveis em diferentes meios

Vários autores estudaram o comportamento de aços inoxidáveis em diferentes meios ácidos. Neste item serão abordados trabalhos que discutem o comportamento destes materiais em eletrólitos diluídos, uma vez que estes são os que mostram interesse para este trabalho.

Otero e colaboradores [15] estudaram a influência da concentração de HNO₃ (10, 20,35 e 65%) na resistência à corrosão dos aços 304 e 316 L sinterizados, através de

curvas de polarização e medidas de potencial em função do tempo. Os resultados obtidos para estes materiais foram comparados aos obtidos para aços 304 e 316 L convencionais, submetidos às mesmas condições. Foi observado que um aumento da concentração do ácido leva a um aumento do potencial de corrosão e diminuição da região passiva; a maior velocidade de corrosão é atingida para a maior concentração de eletrólito, independente do material estudado. Os aços convencionais expostos às diferentes concentrações possuem uma maior resistência de polarização que os aços sinterizados, demonstrando assim sua maior característica passiva. Um exame nas superfícies dos aços mostrou ataque localizado nos aços sinterizados, enquanto que os aços fundidos apresentaram ataque generalizado quase imperceptível.

Kolman e colaboradores [16] estudaram o comportamento do aço 304 em soluções contendo HNO_3 e NaCl , com temperaturas variando desde a ambiente até a de ebulição. As concentrações de HNO_3 variaram desde $0,41 \text{ mol L}^{-1}$ até 12 mol L^{-1} , e a de NaCl desde $0,01$ até 3 mol L^{-1} . Através deste trabalho pode-se observar que o aumento da concentração de NaCl promove uma maior dissolução do material e corrosão por pite. Concentrações intermediárias de HNO_3 promovem dissolução em todas as temperaturas estudadas, além de uma maior susceptibilidade à corrosão por pites; conforme se aumenta a concentração de ácido há uma diminuição da corrosão por pites, até um ponto onde ela não ocorre mais. Existem combinações de HNO_3/NaCl que promovem a passividade do aço 304, e por isto podem ser utilizadas com segurança para esta liga.

O comportamento de aços inoxidáveis em meios de H_2SO_4 , H_3PO_4 e HCl tem sido estudado por diferentes autores [5,10,17-19]. O comportamento de aços inoxidáveis em meios de H_2SO_4 e de H_3PO_4 foi estudado por Otero e colaboradores [17], que compararam os aços 304L e 316L sinterizados com os convencionais, através do acompanhamento da evolução do potencial com o tempo, medidas de perda de massa, cronoamperometria, além da análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todos os materiais analisados apresentam, em H_3PO_4 , potencial de corrosão que se estabiliza em altas concentrações. Os aços convencionais apresentam-se passivos em H_3PO_4 com concentrações entre 1–25% em massa, enquanto que os aços sinterizados apresentam velocidade de corrosão duas ordens de magnitude maior. Em meio de H_2SO_4 os aços convencionais apresentam-se mais nobres que os sinterizados e o aço 316 L é ainda mais resistente à corrosão que o aço 304L; neste meio as densidades de corrente aumentam significativamente quando a concentração do ácido é maior do que

25%, em massa, para todos os materiais estudados. Os autores justificam a elevada velocidade de corrosão dos aços sinterizados quando comparados aos convencionais, em meios de H_2SO_4 e H_3PO_4 , devido ao ataque através das frestas; este ataque se inicia nos poros e se move através do material durante a exposição ao meio agressivo.

Rodrigues [10] mostrou, através de espectrometria de emissão atômica, polarização potenciodinâmica e por microscopia óptica que o aço 304, em meio de H_2SO_4 2,0 mol L^{-1} , não apresenta dissolução seletiva dos componentes de liga, sofrendo corrosão generalizada neste meio. Estudos deste mesmo material em meio de H_2SO_4 2,0 e 0,5 mol L^{-1} mostraram que, para a menor concentração de ácido, o potencial estacionário (chamado de potencial de corrosão- E_{corr}) é mais negativo do que o observado em solução mais concentrada, provocando desta forma um deslocamento para valores mais negativos no potencial correspondente à densidade de corrente crítica e no potencial de transpassivação. Apesar de haver um deslocamento dos potenciais para valores mais negativos, Rodrigues mostrou que os valores de densidade de corrente obtidos são sempre menores para a solução mais diluída, indicando que a dissolução da liga é menos acentuada nesta condição.

A corrosão do aço 304 em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} também foi estudada por Abdallah [18] através de técnicas de polarização potenciodinâmica. Este trabalho mostrou que o aço 304 sofre corrosão neste meio, e as curvas de polarização apresentam quatro regiões distintas, dependendo do potencial: dois picos anódicos, A e B, (o primeiro referente à formação de óxidos de Fe, Cr e Ni (II) e dependente da concentração de ácido, e o segundo relacionado à formação de óxidos de Fe e Cr com estados de oxidação mais elevados), uma região passiva, C, (onde ocorre o espessamento do filme protetor, conforme o potencial é aumentado, independente da concentração de ácido) e um último pico anódico, D, (relacionado à formação de O_2 e reação do filme passivo com formação de espécies solúveis). O aumento da concentração de H_2SO_4 faz com que o segundo e o último pico ocorram a potenciais mais elevados, e que as densidades de corrente aumentem em toda a curva de polarização, indicando uma maior dissolução do metal. Os resultados obtidos por este autor são mostrados na figura 1.1:

Figura 1.1: Curva de polarização potenciodinâmica do aço 304 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [18]

Cunha [19] também estudou o aço 304 em meio de H_2SO_4 . Neste trabalho a concentração de ácido estudada foi igual a $4,5 \text{ mol L}^{-1}$. Cunha mostrou que, para este material o potencial de circuito aberto evolui, com o tempo, para valores mais positivos, indicando a formação de uma camada de óxidos mais protetora do que a formada ao ar. Ensaio potencioestáticos mostraram que este material também sofre dissolução neste meio, e a curva de polarização também apresentou dois picos anódicos. Baseado em dados da literatura [20], o autor atribuiu este segundo pico à presença de fósforo na liga: este elemento favorece o processo de adsorção de átomos de hidrogênio junto à superfície metálica e, com o aumento do potencial estes átomos podem ser reoxidados, resultando no segundo pico anódico. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que este material sofre, neste meio, ataque acentuado em toda a matriz, com alguns pontos preferenciais de dissolução, provavelmente em torno das inclusões.

De Micheli [5] estudou os aços 254 e 316 L em meios de HCl e H_3PO_4 . Foi mostrado que, para o aço 254 em meio de HCl $1,0$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, o potencial evolui para valores mais positivos, enquanto que para soluções mais concentradas (até $5,0 \text{ mol L}^{-1}$) a evolução do potencial se dá para valores mais negativos. As curvas de polarização para o

aço 254 em meio de HCl mostraram que este material apresenta-se passivado para concentrações de HCl igual ou inferiores a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e que, quando se aumenta a concentração para valores maiores que $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ inicia-se o processo de dissolução do aço. Apesar disto os valores de densidade de corrente observados são baixos. O aço 316L, em meio de HCl mostrou-se ativo em concentração igual a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$; nas demais concentrações estudadas ($0,5$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) as curvas apresentam uma região ativa e uma pequena região passiva mas, com o aumento do potencial, há o aumento da corrente, evidenciando o rompimento do filme que estava se formando. Em meio de HCl, De Micheli mostra que o aço 254 apresenta densidades de corrente uma ordem de grandeza menor do que as encontradas para o aço 316 L. Em meio de ácido fosfórico, o aço 254 se mostra passivado para concentrações até $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ mas este estado passivo é alterado quando se adiciona NaCl à solução (neste caso o potencial estacionário obtido para o aço 254 é mais negativo, e o aço apresenta uma região onde ocorre dissolução). A passivação em meio de H_3PO_4 é atribuída, pelo autor, à presença de íons fosfato, uma vez que este favorece a formação da camada passiva. Além disso, o aumento da concentração de ácido leva a um aumento no potencial de transpassivação observado para o aço 254; como o fosfato modifica a camada passiva, tornando-a mais protetora, também deve colaborar com o aumento do potencial de transpassivação. A análise por MEV da superfície do aço submetida a tratamento em $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de transpassivação, mostrou um ataque pequeno e não foram evidenciados pites neste material. Os resultados obtidos para o aço 316 L são semelhantes aos obtidos para o aço 254: o aço apresenta-se passivado em soluções de H_3PO_4 até a concentração estudada ($6,0 \text{ mol L}^{-1}$), mas a adição de $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a esta solução faz com que o material apresente uma região ativa, seguida por uma pequena região passiva, além de corrosão por pites, confirmada pela análise da superfície por MEV.

Estudos realizados por Terra [21] utilizando aços 304 e 316L em soluções de HCl com concentrações variando entre $4,0$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura variando entre 25 e 55°C , mostraram que a velocidade de corrosão destes materiais aumenta com o aumento da temperatura da solução e da concentração de ácido utilizada. Os ensaios gravimétricos mostraram que a velocidade de corrosão é sempre maior para o aço 304 do que para o aço 316 L e os ensaios potencioestáticos e potenciodâmicos indicaram densidades de corrente sempre maiores para o aço 304. À medida que se diminui a concentração de ácido utilizada, a corrosão destes materiais passa de generalizada a localizada

O comportamento do aço F 138, aplicado em implantes ortopédicos, em meio de NaCl 0,9% foi estudado por Viaro [22] e se mostrou que este material sofre corrosão por fresta e por pites neste meio. Quando comparado à liga de titânio, este metal apresentou uma menor região passiva, mas a corrosão por frestas se propaga mais facilmente na liga de titânio.

Villamil e outros autores [23] mostraram que, em meio de NaCl 0,9 %, o aço F 138 sofre corrosão localizada. Análise por MEV da superfície do aço F 138 mostrou que a corrosão localizada se inicia na região em torno das inclusões. Comparando os aços 316 L e F 138 em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹, a 36,5° C, Villamil [24] mostrou que o potencial de circuito aberto destes materiais evolui para valores positivos e estes aços sofrem corrosão por pite, com potencial em torno de 300 mV/ECS; os valores de densidade de corrente de passivação para o aço 316 L são menores do que os encontrados para o aço F 138, mostrando que o filme formado sobre a superfície do aço 316 L possui característica passivante menos efetiva. Villamil também estudou o aço F 138 em soluções Ringer e Ringer Lactato [25]. Em solução Ringer Lactato (solução fisiológica constituinte basicamente de lactato de sódio e cloretos de sódio, potássio e cálcio) estes materiais também apresentam corrosão localizada, mas o potencial de pite é cerca de 100 mV/ECS mais positivo do que o encontrado em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹. Em meio de solução Ringer (de composição semelhante à Ringer Lactato, exceto pela ausência de lactato de sódio) estes materiais também sofrem ataque localizado e a análise por MEV/EDS da superfície revelou a presença de cloreto nas bordas do ataque, sugerindo sua presença como um produto de corrosão.

Afonso e outros autores [26] compararam o comportamento dos aços 254 e F 138 em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹, a 36,5° C. Neste meio, o aço F 138 sofre intenso ataque localizado, enquanto que para o aço 254 este tipo de ataque só é verificado para potenciais acima do potencial de transpassivação. As densidades de corrente obtidas para o aço 254 são sempre menores do que as obtidas para o aço F 138, indicando que este material é menos resistente do que o aço 254. A análise por MEV/EDS das superfícies, realizada em um potencial 50 mV/ECS acima do potencial de elevação da corrente mostraram a presença de cloreto, indicando que este está presente nos produtos de corrosão.

Mori e Dosinger [27] estudaram a corrosão do aço F 138, que é normalmente utilizado em implantes ortopédicos, em solução fisiológica de NaCl, através de técnicas

potenciostáticas e microscopia eletrônica de varredura. Estes autores mostraram que este material pode sofrer corrosão localizada neste meio, e que este tipo de corrosão pode ser favorecido em sistemas onde ocorrem frestas. Quando aplicados em implantes, a corrosão localizada pode também estar associada à corrosão por fadiga.

1.1.3. Efeito dos elementos de liga no comportamento de aços inoxidáveis

A resistência à corrosão de aços inoxidáveis depende das propriedades dos produtos da reação formados em sua superfície. A resistência à corrosão de aços inoxidáveis pode ser aumentada, desta maneira, pela adição de elementos de liga que confirmem à superfície do aço um óxido de maior estabilidade, já que a composição e as propriedades do filme dependem da composição da liga [28,29].

Uma maneira de promover um aumento na resistência à corrosão de aços é melhorar as características deste filme [12-14,30,31]. O óxido de cromo é o filme mais estável formado sobre o aço, e o responsável pelas características passivas. Nomura e Ujihira [29] e Stefanov e outros autores [31] mostraram que é possível preparar óxidos de cromo em aço 316 L através de imersão de amostras desta liga em soluções contendo ácidos crômico e sulfúrico a quente. A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) da estrutura do filme mostra que este é formado por uma camada exterior hidratada, fina e provavelmente constituída de hidróxido ou oxi-hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou CrOOH), e uma camada interna constituída de óxido de cromo, Cr_2O_3 .

Diferentes elementos de liga também podem influenciar as propriedades dos aços inoxidáveis no que diz respeito especialmente à resistência à corrosão:

- cromo: confere a passividade (quando acima de 12%), eleva a resistência à corrosão com aumento do teor deste elemento, forma uma película de óxido fina e aderente que impede ou retarda a ação do meio corrosivo;
- níquel: eleva a resistência à corrosão e facilita a passivação em determinados meios não oxidantes;
- molibdênio: eleva a resistência à corrosão generalizada de aços ferríticos e austeníticos, e eleva a resistência à corrosão localizada.

Vários autores têm estudado a influência de diferentes elementos de liga na resistência à corrosão de aços inoxidáveis [10,32-39].

Rodrigues [10] estudou o comportamento de aços inoxidáveis com diferentes teores de molibdênio, em meio de H_2SO_4 2,0 mol L^{-1} . Neste trabalho foi verificado que o aumento do teor de molibdênio na liga faz com que haja uma diminuição na sua velocidade de corrosão. Além disso, os valores de potencial estacionário obtidos são sempre mais positivos para as ligas que contém maior teor de Mo. Quando os materiais são submetidos à polarização anódica, Rodrigues observou que há uma diminuição das densidades de corrente para a liga com maior teor de molibdênio, mostrando que o aço fica mais resistente à corrosão. O aumento do teor de molibdênio no aço confere portanto uma maior resistência à oxidação da liga em meio de H_2SO_4 2,0 mol L^{-1} .

Varga e colaboradores [32] estudaram o efeito da adição de rutênio ao aço 316 L e compararam o desempenho deste material ao apresentado pelo aço 304, ao qual não foi adicionado este elemento. Aços modificados com rutênio possuem uma resistência à corrosão mais acentuada em meios de HCl e de H_2SO_4 quando comparados aos aços isentos de rutênio. Pequenas quantidades de rutênio, quando adicionadas à liga, aumentam a resistência à corrosão, tornando o potencial estacionário (E_{corr}) mais positivo, além de diminuir a densidade de corrente crítica destes materiais em HCl e H_2SO_4 . Utilizando HClO_4 0,1 mol L^{-1} , na presença de H_2SO_4 1×10^{-3} mol L^{-1} , e análise de solução por emissão atômica, os autores mostraram que a dissolução do aço 304 (que não possui Ru adicionado) é bem mais acentuada que a do aço 316 L (com adição de Ru). Os autores não observaram a presença de rutênio na solução analisada, mostrando que este elemento não se dissolveu e portanto possui papel fundamental no processo de passivação do aço 316 L.

O efeito da adição de cromo, níquel e molibdênio na resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis foi estudada por Malik e outros autores [33]. Foram comparados os desempenhos de aços com diferentes teores destes elementos através de ensaios por câmaras de névoa salina, medidas de resistência de polarização além de curvas de polarização. Os aços com maiores teores de Cr, Ni e Mo apresentaram as menores velocidades de corrosão, além de maiores valores de potencial de pite. Além disso, as ligas com elevados teores destes elementos não apresentaram propagação na corrosão por frestas, ao contrário dos aços convencionais.

Elementos como nitrogênio, tungstênio, molibdênio e cobre também podem influenciar na resistência à corrosão de diferentes aços inoxidáveis (com teor de cromo igual a 17% e de níquel igual a 13%), quando estes são testados em H_2SO_4 , segundo Belfrouh e colaboradores [34]. Os autores reportam que elementos como cobre ou molibdênio têm sido utilizados para aumentar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis em meios ácidos não oxidantes, e que a adição de tungstênio e nitrogênio em aços inoxidáveis que contém molibdênio é benéfica em meios neutro ou contendo ácido clorídrico. Neste trabalho os autores estudam a influência de molibdênio, cobre, nitrogênio e tungstênio, sozinhos ou combinados, na resistência à corrosão de aços inoxidáveis em meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . Foi mostrado que a adição de molibdênio ao aço aumenta a resistência à corrosão, levando o potencial estacionário para valores mais positivos e diminuindo a densidade de corrente na região anódica; nesta região, há aumento na relação Cr/Fe e Mo/Fe. Por outro lado o nitrogênio e o tungstênio, quando adicionados ao aço que contém molibdênio, diminuem a resistência destes aços, deslocando o potencial estacionário para valores mais negativos e diminuindo a relação Cr/Fe; a diminuição da quantidade de cromo na superfície metálica mostra que há uma dissolução seletiva deste elemento. A adição de nitrogênio a ligas que contenham molibdênio não diminui o efeito benéfico deste último, uma vez que o filme passivo é facilmente formado e é enriquecido em cromo e molibdênio. Na região passiva, observa-se que há um pequeno aumento da corrente quando cobre é adicionado à liga que contém molibdênio, mostrando o efeito maléfico deste elemento nas qualidades do filme passivante. O efeito de elementos de liga é muito dependente do potencial sob o qual esta liga é analisada: para potenciais correspondentes à região passiva, o cromo é o elemento responsável pela baixa velocidade de dissolução do aço (molibdênio, cobre, tungstênio ou nitrogênio apresentam efeito muito pequeno no filme passivo, nesta região de potenciais). Em regiões de potenciais mais anódicos, o tungstênio ou nitrogênio sozinhos são prejudiciais, enquanto que a presença de molibdênio leva a um aumento do teor de cromo na superfície do aço, favorecendo o aumento na resistência à corrosão.

O efeito do nitrogênio em aços inoxidáveis também foi estudado por Chou e outros autores [35] em aços com baixos teores de C. Neste tipo de aço, a adição de N se faz necessária para aumentar a resistência mecânica. Em meio de H_2SO_4 foi mostrado que a adição de N pode tanto inibir a velocidade de corrosão quanto ajudar na passivação deste material. Os autores justificam a passivação de aços com baixos teores de carbono e

elevado teor de nitrogênio pela formação de NH_3 , que pode causar uma diminuição da acidez local, diminuindo a velocidade de corrosão. Aços inoxidáveis aplicados em implantes ortopédicos, como o F138 e o ISO 5832-9 contém nitrogênio com o objetivo de tornar estes materiais mais resistentes à corrosão em meio de cloreto, presentes nos fluidos biológicos [40].

Qvarfort [36] também assinala a influência do molibdênio na corrosão por pites de aço 254 em meio de NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O molibdênio possui um papel muito pronunciado na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis; provavelmente o molibdênio atua em mais de uma etapa durante a formação e crescimento dos pites. Foi mostrado neste trabalho que o potencial de pite, para este meio, ocorre em potenciais acima de 1050 mV/ECS. A análise da superfície por MEV mostrou que as paredes do pite são cobertas pelo produto da corrosão, que é enriquecido em Mo e empobrecido em Ni, quando comparada à matriz. O metal imediatamente abaixo desta camada está empobrecido em ferro, níquel e molibdênio; o conteúdo de cromo é maior tanto na superfície do metal dentro do pite quanto nos produtos de corrosão. Segundo o autor, nos primeiros estágios de propagação do pite, forma-se uma camada porosa fina, rica em óxidos de Mo (IV) que precipita nas paredes do pite. Se o potencial é aumentado, o molibdênio pode ser oxidado a Mo (VI). Este produto de corrosão, que se deposita sobre o pite, faz com que a velocidade de corrosão seja diminuída, favorecendo a repassivação da superfície.

Potgoeter [37] faz uma revisão onde mostra que a resistência à corrosão de aços inoxidáveis pode ser aumentada pela adição de elementos do grupo da platina. Se o aço possui Mo, há um efeito sinérgico entre o Mo e os elementos do grupo da platina presentes na liga, de modo que o teor destes elementos, necessários para promover a resistência à corrosão, é diminuído.

1.2. Emprego de diferentes materiais metálicos como eletrodos indicadores

Um eletrodo indicador é aquele que responde diretamente a uma espécie química que se pretende determinar, doando ou recebendo elétrons. O potencial do eletrodo indicador depende, desta forma, da concentração do íon que está sendo determinado. O eletrodo indicador metálico mais comum é feito de platina, que é relativamente inerte; seu

propósito é simplesmente transferir elétrons para uma espécie em solução ou a partir dela [41,42].

Vários trabalhos têm procurado mostrar a viabilidade da aplicação de eletrodos indicadores metálicos diferentes de ouro ou platina, em determinações eletroanalíticas, em virtude especialmente do elevado custo destes. Eletrodos de cobre tem sido utilizados em determinações potenciométricas e/ou amperométricas de diferentes analitos [43-47], e o potencial do eletrodo de cobre é dado pela quantidade de íons cobre livres. Desta forma, compostos que formam complexos com íons de cobre fazem com que sua concentração diminua, causando variação no potencial [43-45,47]. Eletrodos de cobre também podem ser utilizados para determinação de amino-ácidos utilizando-se potenciometria [44]; a corrente varia com o aumento da concentração de amino-ácidos na solução, uma vez que ocorre dissolução da camada de CuO ou Cu(OH)_2 pela formação de complexos entre os íons Cu (II) e os amino-ácidos.

A titulação de fluoreto foi realizada por Nair e outros autores [48] utilizando como eletrodo indicador fios de alumínio. Segundo os autores, deve-se primeiro remover a camada de óxidos da superfície do eletrodo, para que a resposta seja reprodutível. Eletrodos de cobalto também podem ser utilizados como eletrodo indicador para quantificar Ca^{+2} e Mg^{+2} em águas naturais, segundo o trabalho de Chen e Adans [49]. Como o cobalto funciona como um eletrodo indicador para fosfato, os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} podem ser determinados a partir da quantidade de PO_4^{-3} precipitados na forma de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ou $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Os metais nobres são muito utilizados como eletrodos indicadores para O_2 , já que neste tipo de detecção não pode haver corrosão do eletrodo no potencial em que a detecção ocorre. O problema em se utilizar eletrodos de ouro ou platina reside no custo dos eletrodos. Eletrodos constituídos por ligas de níquel e cobre foram utilizados por Nei [50] como sensores neste tipo de detecção. Os resultados obtidos através de curvas voltamétricas mostraram que as ligas contendo de 70 a 90% de cobre podem ser utilizadas como eletrodos indicadores.

Uma outra classe de eletrodos indicadores utilizados constitui-se do eletrodo metal/óxido metálico. Em geral a sensibilidade destes eletrodos depende da espessura e da natureza do filme de óxido formado. Diversos autores mostraram a viabilidade do emprego destes eletrodos [51-54]. Gomes e outros autores [52] estudaram eletrodos formados por $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$, em sistemas de diferentes valores de pH, com óxidos crescidos

de duas maneiras: ao ar e através de um potencial anódico controlado. Estes eletrodos foram utilizados em titulações ácido-base e de óxi-redução, e os resultados foram comparáveis, independente do tipo de tratamento utilizado.

Pihlar e Cenic [53] utilizaram eletrodos de Zr/ZrO_2 na determinação amperométrica e potenciométrica de íons fluoreto e mostraram que, devido à variação apresentada pelo potencial no ponto de equivalência, os resultados apresentados por este eletrodo se mostraram tão bons quanto os obtidos por um eletrodo de íon seletivo.

Compostos de tungstênio também foram utilizados para medida de pH e em titulações potenciométricas de sistemas redox, por Wechter e outros autores [54]. Este eletrodo foi utilizado em titulações de $HClO_4$ por $NaOH$ (meio aquoso) e de anilina por $NaOH$ (em ácido acético glacial) e os resultados, comparados àqueles obtidos utilizando-se eletrodo de vidro, foram similares. Quando utilizados em sistemas redox, o volume equivalente obtido foi semelhante ao encontrado quando se utiliza eletrodo de platina. Os autores concluem que este material pode ser utilizado como eletrodo indicador mas, considerando-se que a resposta se deve à redução de espécies em sua superfície, a mesma deve ser mantida limpa para que se obtenham resultados satisfatórios.

Uma vez que sobre a superfície de aços inoxidáveis também se formam películas finas, aderentes e estáveis de óxidos e como estes materiais se mostram inertes em diferentes meios, estas ligas podem, em princípio, ser utilizadas como eletrodos indicadores em determinações analíticas.

Trabalhos realizados por De Micheli [5] mostraram que o aço 254 pode ser utilizado como eletrodo indicador em diferentes sistemas. Em titulações potenciométricas de óxi-redução e ácido-base, este material apresenta resultados satisfatórios, quando comparados aos obtidos utilizando-se eletrodo de platina. De Micheli mostrou que o desempenho deste material depende da natureza do eletrólito suporte utilizado. Estudos potenciométricos mostraram que o par ferri-ferrocianeto responde bem à equação de Nernst em meio de cloreto e pH variando entre 0 e 6,5 (com $\partial E/\partial pH$ próximo do valor teórico esperado, 60 mV). Em meio de sulfato os resultados mostraram que este material não responde reversivelmente a este par redox. De fato, De Micheli observou, por espectroscopia Raman, a presença de um filme condutor contendo ligações $CN-Fe(II)/CN-Fe(III)$ na interfase metal/solução em meio de KCl enquanto que, em meio de Na_2SO_4 foi observada apenas a presença de um pico relativo ao sulfato, sugerindo que

este esteja adsorvido na superfície do eletrodo, dificultando a interação do par redox com o mesmo.

Estudos realizados por Clemente e outros autores [55] empregando voltametria cíclica para a interfase aço 254/ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, KCl 1,0 mol L⁻¹ mostraram que o par redox apresenta comportamento irreversível, mas as densidades de corrente de pico catódica e anódica são proporcionais à concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ na solução, indicando que, para estas análises, este material pode ser satisfatoriamente empregado.

Diversos autores têm utilizado diferentes aços inoxidáveis (316L, F 138 e 254) em determinações analíticas: o aço F 138 foi utilizado na padronização de ácidos fracos por bases fortes por Flach e colaboradores [56] e na determinação potenciométrica de ácido fosfórico em refrigerantes por Santos e outros autores [57]; o aço 316 L foi utilizado em titulações de óxi-redução (sistema Fe(II)/dicromato em meio ácido) e de neutralização por Chissini e outros [58]. O aço 254 também foi testado, por Moreira e colaboradores, como eletrodo indicador em titulações ácido-base, de óxi-redução e de complexação [59].

Smith e colaboradores [60] mostraram que o aço inoxidável também pode ser utilizado como eletrodo indicador para titulações potenciométricas de peróxido de hidrogênio, no lugar dos eletrodos usuais de ouro ou platina, com a vantagem do aço ser mais barato e mais facilmente disponível do que Au ou Pt. Foi mostrado que, na titulação potenciométrica de H₂O₂ por permanganato de potássio, os resultados encontrados com eletrodos de aço inoxidável como eletrodo indicador estão de acordo com aqueles obtidos utilizando-se colorimetria.

Forizs e Muzsnay [61] utilizaram diferentes eletrodos indicadores (prata, prata amalgamada, aço inoxidável e platina polida) na titulação condutimétrica de tiosulfato por íons prata. Para todos os eletrodos estudados, mostrou-se ser possível este tipo de titulação, com um erro menor do que 1% (exceto para o eletrodo de platina). Por outro lado o eletrodo de prata amalgamado apresentou maior sensibilidade, seguido do de prata, enquanto que o de aço inoxidável mostrou-se o de menor sensibilidade.

Viaro e outros autores [62] verificaram a influência do tratamento superficial na faixa de pH em que o eletrodo de aço 254 responde linearmente com o potencial. Estes autores utilizaram eletrodos submetidos a três diferentes condições de tratamento: eletrodo sem tratamento, eletrodo submetido a tratamento térmico em estufa a 200° C (por 1 ou 2 horas) e tratamento em banho de ultra som (por 15 ou 30 minutos) em solução contendo molibdato de amônio. Os autores mostraram que, de maneira geral, os

diferentes tratamentos térmicos aumentam a faixa de linearidade e o aumento do tempo de tratamento das amostras também aumenta esta faixa.

Lowy e Oniciu [63] mostraram a viabilidade do emprego do aço 316, em titulação de HCl por NaOH, como eletrodo indicador medido contra o eletrodo de calomelano saturado. Este eletrodo exibiu a curva sigmoidal típica da titulação, além de responder linearmente entre pH 2 e 12. Segundo os autores este comportamento se deve ao recobrimento da superfície do aço de um filme de óxido enriquecido em Fe, Cr, Ni e Mo, que se mantém estável em diferentes meios. Esta camada de óxidos interage com os prótons presentes no eletrólito em um processo redox reversível:

Gomes e outros autores [64] utilizaram o eletrodo de aço 316 como eletrodo indicador em titulações potenciométricas em meio não aquoso. Pelo fato da boa resposta do eletrodo de aço ser devida à camada de óxido presente na sua superfície, estes autores utilizaram solução de Cr_2O_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ para propiciar a formação de uma camada de filme mais espessa. O eletrodo assim preparado foi utilizado na titulação de L-arginina em meio de ácido acético glacial, e os resultados obtidos comparados com os obtidos utilizando-se eletrodo de vidro. Os dois eletrodos utilizados apresentaram volumes equivalentes (volumes gasto nas titulações) comparáveis, levando à conclusão de que o aço 316 pode substituir o eletrodo de vidro convencional neste tipo de determinação.

Zamprônio e colaboradores [65] utilizaram eletrodos de aço 316L como detector potenciométrico para misturas de ácidos oxálico e succínico por NaOH, em uma célula em fluxo. O eletrodo foi inicialmente preparado por imersão em $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$, a uma temperatura de 70°C por 1 hora. Neste trabalho foi mostrado que estes eletrodos apresentam-se estáveis em relação à sua resposta durante todo o período de realização do trabalho (aproximadamente 1 mês). Estes autores porém fazem uma ressalva em relação às soluções nas quais estes eletrodos podem ser utilizados: para soluções com pH menor do que 3, e em meios que contenham cloreto, o tempo de vida útil do eletrodo diminui para aproximadamente uma semana.

Nomura e outros [30] compararam o desempenho dos aços inoxidáveis 304 e 316L como eletrodos indicadores. Os filmes óxidos formados sobre estas ligas são

aderentes e resistentes, o que faz com que as mesmas apresentem resposta estável à variação do pH. Para que a resposta seja rápida, é importante que o filme formado seja uniforme e tão fino quanto possível. Neste trabalho, a formação do óxido foi promovida por aquecimento, sobre o aço 304, em diferentes temperaturas. Para a maior temperatura estudada (700° C), o eletrodo apresentou uma resposta Nernstiana para uma faixa mais ampla de pH. Para as demais temperaturas estudadas (400, 500 e 600° C), a resposta apresentou-se instável, provavelmente pela presença de imperfeições (micro-rachaduras ou “buracos”) na superfície do filme. Em meios de NH_4^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- , o eletrodo mostrou resposta estável numa faixa de pH de 1 a 13. Quando imerso em solução de NaCl, a resposta tornou-se instável, provavelmente devido à ruptura do filme formado na superfície. Para o aço 316 L, o óxido formado por tratamento térmico sobre a superfície do eletrodo não permitiu que o mesmo pudesse ser utilizado como medidor de pH. Para se obter uma resposta mais eficiente, o aço 316 foi imerso em uma solução de CrO_3 2,5 mol L⁻¹ e H_2SO_4 5,0 mol L⁻¹ a 70° C por 30 minutos, para a formação do filme óxido. O filme formado sobre o aço 316 é mais tolerável ao íon cloreto, e por isto mais utilizado para medir pH neste meio. A análise dos filmes formados sobre os aços 304 e 316 mostrou que a concentração de Cr e Mo aumentam, e a de Fe e Ni diminuem no óxido mais externo do aço 316. Visto que o filme formado sobre o aço 316 contém óxidos de molibdênio em maior concentração, considera-se que este óxido tenha um papel importante na prevenção ao ataque por íon cloreto.

Os aços 304 e 316 L também foram utilizados por Wilburn e colaboradores [66] como eletrodo indicador em potenciometria e em titulações ácido-base. Os autores destacam que a estabilidade deste tipo de eletrodo depende da qualidade do óxido formado sobre a superfície metálica. Neste trabalho os autores utilizaram tratamento térmico para a formação desta camada de óxido sobre a liga. Este eletrodo age como um medidor de pH do tipo metal/óxido metálico, uma vez que o óxido formado sobre sua superfície reage reversivelmente com íons H^+ . Em potenciometria, o eletrodo de aço inox mostrou uma resposta Nernstiana e, em titulação ácido-base apresentou boa resposta quando comparado ao eletrodo convencional de vidro utilizado para medir pH. A vantagem do eletrodo de aço inoxidável, segundo os autores, reside no fato de os óxidos formados serem insolúveis em meio aquoso e serem estáveis em uma faixa de pH entre 2 e 13.

A literatura, conforme mostrado, é vasta no emprego de superfícies metálicas passivadas como eletrodos indicadores. Não foi encontrado, entretanto, nenhum trabalho

na literatura em que aços inoxidáveis fossem empregados, em lugar da platina, em medidas condutimétricas.

1.3. Utilização de carboidratos em soluções eletrolíticas

Carboidratos são moléculas com três ou mais carbonos, que contêm mais de um grupo hidroxila. Possuem em sua estrutura um grupo aldeído ou um grupo cetônico, e podem ser classificados em monossacarídeos (que contêm entre três e seis átomos de carbono e não podem ser hidrolisados em carboidratos mais simples), dissacarídeos (combinação de dois monossacarídeos), oligossacarídeos (contêm entre três e seis monossacarídeos) e polissacarídeos (contêm mais de seis monossacarídeos). Os carboidratos podem ser usados para a geração de energia; são importantes componentes estruturais intra e extra- celular; podem se combinar com lipídeos e proteínas, formando os glicolipídeos e as glicoproteínas [67].

A pectina é um termo genérico que designa um grupo de polissacarídeos presentes na parede celular de plantas que produzem sementes. Esses polissacarídeos funcionam em combinação com a celulose e a hemicelulose, como material de cimentação intercelular [68]. A pectina consiste principalmente de unidades de ácido D- galacturônico, formando cadeias lineares de polissacarídeos, e é classificada de acordo com o grau de esterificação [69]. Estes polissacarídeos são solúveis em água, soluções ácidas e agentes quelantes e podem ser obtidos por extração aquosa de plantas comestíveis adequadas, usualmente frutas cítricas e maçãs [69,70]. A presença de grupos ionizáveis ao longo desta cadeia é responsável por muitas funções biológicas destas moléculas e faz com que, quando dissolvidas em água, estas produzam macroíons [71].

A interação de biopolímeros aniônicos e cátions metálicos tem importância fisiológica e biológica, bem como na indústria alimentícia. Os grupos carboxílicos das pectinas formam associações estáveis com cátions multivalentes. Esta propriedade leva não somente à bioacumulação de poluentes como íons de cobre e cádmio por plantas mas também pode ser aproveitada na eliminação de chumbo, por exemplo, do corpo humano [72].

Íons Cr (VI), originários de dejetos industriais podem contaminar o solo, apresentando portanto sérios riscos ambientais devido à sua toxicidade. Como o ácido D - galacturônico é o maior constituinte das pectinas, e estas também se localizam nas raízes de plantas, o entendimento de sua interação com íons Cr (VI) pode prover informações de interesse ecológico e/ou biológico. Branca, Micera e Dessi [73] discutem a redução de íons Cr (VI) pelo ácido D-galacturônico. Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o íon Cr (VI) pode ser convertido a íon Cr (III) pelo ácido D-galacturônico; esta reação é favorecida pelo meio ácido e se processa através da produção de espécies intermediárias que contêm o íon Cr (V). Assim, em solos poluídos, o acúmulo de espécies Cr (V) , gerados pela redução de Cr (VI), pode ocorrer no interior das raízes que se tornam, desta forma, um veículo de contaminação ambiental.

A redução de íons Cr (VI) pelo ácido D-galacturônico também foi discutida por Deiana e colaboradores [74]. Estes autores mostram que esta redução pode ocorrer de maneira mais fácil na presença de íons como Cu (II). A reação se processa através da formação de um complexo entre o ácido D-galacturônico, que envolve o grupo carboxílico e o oxigênio do anel do açúcar. Este complexo faz com que o anel do açúcar se abra, deixando livre um grupo aldeído, que é redutor. O aldeído da molécula de açúcar é oxidado a ácido fórmico e o carbono do final da cadeia restante é oxidado a um grupo carboxílico. A formação de intermediários e a produção de ácido fórmico como produto da reação de oxidação do ácido D-galacturônico foi também observada por Micera e outros autores [75], que estudaram este composto na presença de íons vanádio (V).

Deiana também propôs um mecanismo semelhante para a redução de íons Fe (III) por ácido D - galacturônico [76,77]. A redução do Fe (III) a Fe (II) ocorrendo no sistema Fe (III)/ácido D-galacturônico se processa através da formação de um complexo entre o íon Fe (III) e o íon galacturonato, que age como agente redutor. A presença de íons Cu (II) favorece a redução do Fe (III). Neste caso também ocorre a formação de um complexo estável de Cu (II) e ácido D-galacturônico, levando à abertura do anel do açúcar e formando grupos aldeídicos, redutores.

Diferentes íons metálicos podem influenciar na redução de íons Fe (III) pelo ácido D-galacturônico. Deiana e outros autores [78] estudaram a influência de íons Cd (II), Ni (II), U (VI) e Pb (II) neste processo e mostraram que íons Cd (II) e Ni (II) não modificam a quantidade de Fe (II) formada, enquanto que o íon U (VI) e mais acentuadamente o íon

Pb (II) favorecem este processo, que se dá através de um mecanismo de formação de complexos entre o íon metálico e o ácido D–galacturônico.

Os trabalhos aqui apresentados mostram que o ácido D–galacturônico possui interesse na área de bioinorgânica. Porém, não foram encontrados na literatura estudos envolvendo seu emprego em interfases eletroquímicas. Sua capacidade em formar macroíons, bem como sua grande afinidade por cátions metálicos, podem fazer com que sua presença, em solução, leve a mudanças nas propriedades da interfase metal/solução e desta forma gere interesse no campo da eletroquímica.

1.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)-fundamentos da técnica e sua aplicação no estudo de interfases aço inoxidável-eletrólito

O estudo e a análise de materiais expostos a processos de corrosão exige a utilização de técnicas de caracterização física, química e estrutural dos materiais. Esta caracterização tem por objetivo a identificação dos processos químicos em curso pela análise dos produtos da corrosão, avaliação da extensão da superfície afetada, e da espessura do material em que as alterações são observadas [79].

A análise da superfície por espectroscopia de elétrons aproveita a emissão de elétrons com energias características quando a superfície de um material é excitada por uma radiação eletromagnética [79]. O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico. A energia transportada por um fóton de raios-X é absorvida pelo átomo alvo, levando à origem do estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização de átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas do átomo [80]. Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A intensidade dos picos é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter informações sobre a composição da superfície.

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor pois os níveis de energia dos elétrons de caroço (elétrons mais internos) dependem do

ambiente químico (estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc) do átomo [80,81].

Enquanto a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a análise de amostras espessas, com obtenção de imagens com aparência tridimensional, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é utilizada para caracterização de camadas mais superficiais.

Diversos trabalhos têm utilizado a técnica de XPS para analisar a superfície de aços inoxidáveis e os óxidos formados nesta superfície, quando estes materiais são submetidos a diferentes tratamentos [82-86].

Stoychev e colaboradores [82] estudaram, através de medidas de potencial em função do tempo, curvas de polarização e análise de superfície por XPS, a formação de filmes passivos de óxidos de cromo sobre o aço 316 L. A formação do filme de óxido foi feita através da imersão das amostras de aço em soluções contendo CrO_3 e H_2SO_4 com temperaturas entre 65°C e 80°C . Os filmes formados foram testados em soluções de H_2SO_4 . A análise por XPS dos diferentes filmes formados mostrou que estes são constituídos basicamente de óxidos internos de Fe e Cr, e óxido de Ni em menor quantidade. O enriquecimento em cromo na superfície pressupõe um aumento na resistência à corrosão do aço porém, os resultados obtidos pelos autores indicaram o oposto. Os autores justificam estes resultados propondo um modelo de filme formado por duas camadas: uma camada de filme passivo sobre a superfície do aço, e uma camada adicional, porosa, formada pela interação entre os produtos de corrosão do aço com o meio (esta camada aumenta a espessura do filme, mas não contribui com um aumento na resistência à corrosão). Provavelmente esta camada porosa permite ataque direto do H_2SO_4 ao filme contendo Fe (III) (filme mais interno) acelerando, desta forma, a corrosão do aço.

A estrutura de filmes passivos formados em aços 304 e 316 L, quando imersos em solução de NaCl, foi analisada através de XPS tanto na região passiva quanto próximo ao potencial de pite, em trabalho de Bastidas e colaboradores [83]. Neste trabalho mostrou-se que a característica das curva de polarização dos materiais depende da concentração de molibdênio na liga: a densidade de corrente na região passiva é maior no material que não contém Mo (aço 304). Na região passiva, os espectros de XPS dos dois materiais mostrou a presença de ferro metálico, Fe (II) e Fe (III), além de Cr (III), na forma de óxidos e hidróxidos, e níquel metálico. Quando o aço 316 L é polarizado próximo ao potencial de

pite, além dos elementos anteriores, o espectro de XPS mostra também o molibdênio e o cloro: o molibdênio aparece em um único estado de oxidação, Mo (IV), formando MoO_2 e o sinal referente ao elemento cloro aparece sem a presença de um sinal para o sódio, o que indica que este não se deve ao NaCl do eletrólito. A presença de Mo (IV) e de Cl^- indica, segundo os autores, a formação de cloro-complexos de Mo, que diminui a concentração de íons cloreto próximos à superfície. Desta forma, na presença de molibdênio, menos cloreto é introduzido no filme passivo durante sua formação e crescimento. Os autores admitem que isto seja responsável pelo maior potencial de pite observado nas ligas que contém molibdênio.

Bera e colaboradores [84] também estudaram o crescimento de filmes passivos em ligas ferrosas (aços 304 e 316) através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. Esta análise foi realizada nas amostras após polimento e após polarização na região passiva, em solução de H_2SO_4 . Estes autores também mostraram, através de curvas de polarização, que o aço 316 é mais resistente do que o aço 304 e atribuíram este comportamento à presença de molibdênio no aço 316. A presença de molibdênio normalmente torna o filme passivo mais estável e protetor. Para estes materiais observou-se a presença de cromo metálico e Cr (III) no filme passivo, e a quantidade de cromo diminui com o tempo de passivação. Para elemento ferro, os autores encontraram os estados Fe, Fe (II) e Fe (III). No caso do aço 316, resultados similares foram observados; o molibdênio (presente somente no aço 316) aparece na forma de Mo (VI) no filme formado. A razão Cr/Fe nos filmes formados aumentou em todas as superfícies depois da passivação. O Cr (III), segundo os autores, apresentou-se na forma de hidróxidos, em uma camada superficial, e na forma de óxidos logo abaixo, em contato com o metal.

Filmes óxidos formados ao ar sobre aços austeníticos foram analisados, através de XPS, por Lothongkum e outros autores [85]. Os autores reportam que, para os aços 304 L e 316 L, a espessura do filme de óxido formado depende do tratamento superficial. Além disso, ligas contendo alto teor de cromo possuem filmes passivos com menor espessura; a espessura do filme aumenta com o aumento do conteúdo de molibdênio presente. Para os aços 304 L e 316 L, imersos em HCl, HNO_3 e H_2SO_4 , os autores reportam que ocorrem mudanças nos óxidos ou hidróxidos formados, dependendo da solução em que estes materiais são estudados. Em HNO_3 e H_2SO_4 , a quantidade de hidróxido diminui, mas a concentração de óxido aumenta; o resultado oposto é observado para a solução de HCl. Para os aços austeníticos convencionais, não é encontrado Ni no

filme passivante. Por outro lado, se o teor de níquel aumenta na composição da liga, este pode ser encontrado no filme. Neste trabalho os autores mostraram que o filme passivo formado ao ar, em aço inoxidável austenítico, é composto de duas camadas principais: uma camada de hidróxido de cromo no topo da superfície, e uma camada de óxido logo abaixo desta. Os autores propõem, baseados em resultados obtidos por XPS, que a camada de óxido de cromo é subdividida em duas subcamadas: uma primeira camada contendo óxido de cromo e de ferro, além de ferro e níquel metálicos; óxido de cromo contendo ferro, cromo e níquel metálicos constitui a segunda camada, em contato com o metal (o níquel pode ou não aparecer na camada que contém os óxidos de ferro e cromo, dependendo de seu conteúdo na liga). Segundo os autores, a camada de óxido de ferro e de óxido de cromo que contém ferro e níquel metálicos parece ter um papel importante na resistência à corrosão por pite. Se o teor de níquel no aço é elevado, este elemento pode ser encontrado na superfície do filme, aumentando a resistência à corrosão da liga.

A influência do cromo e do molibdênio na passivação de aços inoxidáveis também foi objeto de estudo de Doh e outros autores [86], que utilizaram técnicas de XPS. Estes autores assinalam que elementos como cromo e molibdênio aumentam a resistência à corrosão de aços inoxidáveis; o filme passivo é enriquecido em cromo próximo à liga, enquanto que hidróxidos e água podem ser encontrados em camadas mais superficiais do filme. Neste trabalho, utilizando duas ligas com diferentes teores de molibdênio (0 e 2%) os autores mostraram que a relação $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ diminui gradualmente no filme passivo, com o tempo, enquanto que a quantidade de Mo aumenta com o tempo de passivação. O aumento na resistência à corrosão da liga que contém molibdênio é atribuído, pelos autores, à substituição de óxidos de cromo por óxidos de molibdênio. Dados de XPS mostram que o ferro existe, na camada passiva, como Fe_2O_3 , independente do tempo de passivação. O cromo aparece como uma mistura de Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrO_3 e CrO_4^{-2} nos estágios iniciais da passivação e, com o aumento do tempo, há somente a espécie Cr_2O_3 . Enquanto a quantidade de ferro é praticamente constante com o tempo de passivação, a quantidade de cromo diminui. Esta diminuição da quantidade de Cr no filme passivante é atribuída pelos autores à oxidação do Cr_2O_3 a CrO_4^{-2} , que é solúvel no meio estudado (solução de borato, pH = 7). Por outro lado, para a liga que possui molibdênio, sua quantidade aumenta no filme, conforme se aumenta o tempo de passivação. A diminuição da quantidade de cromo e aumento da quantidade de molibdênio ocorre, segundo os

autores, pois há uma substituição do cromo pelo molibdênio no filme passivo, o que leva a uma maior resistência à corrosão.

Wegrelius e outros autores [29] também estudaram a estrutura de filmes de óxidos formados sobre aços com diferentes teores de molibdênio, quando estes são formados em solução de HCl/NaCl. Estes autores relatam que, durante exposição de aços inoxidáveis austeníticos em soluções ácidas, os filmes formados são constituídos de uma barreira mais interna rica em óxidos de ferro e cromo, e uma barreira mais externa, constituída de hidróxidos. Se o aço possui molibdênio em sua composição, este elemento é enriquecido no filme passivo. Durante o processo de passivação, o molibdênio é oxidado a molibdato, que se adsorve na superfície. O efeito benéfico do molibdênio no aumento da resistência à corrosão por pites e nas propriedades passivantes dos filmes formados sobre aços inoxidáveis se deve, segundo os autores, à formação de cloretos e de cloro-complexos; a presença de Mo pode levar à formação de um filme de sal insolúvel na superfície do pite ou à formação de cloro-complexos que podem diminuir a concentração de cloreto livre na superfície do aço. A análise por XPS destes materiais mostrou que a concentração de óxido de cromo aumenta e de hidróxido de cromo diminui com o aumento do tempo de polarização. Para o aço que contém molibdênio, a concentração de Cr (III) no filme passivo é menor, sugerindo que este componente é substituído pelo óxido de molibdênio. Os resultados por XPS também mostraram que a quantidade de Cr (III) na forma de hidróxido diminui com o potencial, enquanto que a concentração de óxidos de Cr (III), Fe(II) e Fe (III) aumenta. O filme passivo também se torna mais enriquecido em Cr_2O_3 com o aumento do tempo de polarização. Para as ligas que contém Mo, sua concentração diminui ligeiramente com o potencial. A análise por XPS pode mostrar também que a quantidade de cloreto no filme depende da quantidade de molibdênio na liga: a quantidade de cloreto no filme formado na liga que contém molibdênio é menor do que a quantidade encontrada no filme formado sobre a superfície que não contém molibdênio. A formação de cloro-complexos solúveis de molibdênio diminui a concentração de íons cloreto livres próximos à superfície durante a passivação; conseqüentemente, na presença de Mo, uma menor quantidade de cloreto irá participar da formação do filme. A iniciação de pites será menos provável se a concentração de cloreto no filme passivo for menor e conseqüentemente ligas que contém Mo exibem uma boa resistência à corrosão por pites. A diminuição da concentração de íons cloreto livre devido à formação de cloro-complexos é mais pronunciada dentro do pite, onde a

concentração deste íon é maior do que na solução. Desta forma, o molibdênio pode facilitar a repassivação de pites já iniciados.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Técnicas Empregadas

Neste trabalho, foram empregadas as seguintes técnicas:

- medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo;
- curvas de polarização potencioestática;
- curvas de polarização potenciodinâmica;
- voltametria cíclica;
- condutimetria;
- potenciometria;
- microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS);
- ressonância ciclotrônica de íons por transformadas de Fourier (FTICR) ;
- espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

2.2. Materiais Empregados

2.2.1. Eletrodos

a) Eletrodos de Trabalho

Foram utilizados, como eletrodos de trabalho, discos dos aços inoxidáveis austeníticos 254, 316 L e F 138, com área de $0,30 \text{ cm}^2$, embutidos em teflon[®], utilizando-se uma haste de latão para contato elétrico. A figura 2.1 representa o eletrodo de trabalho utilizado:

Figura 2.1: Esquema representativo do eletrodo de trabalho na forma de disco

Nos ensaios voltamétricos foram utilizados, além do eletrodo de aço, eletrodos de disco de cobre e de platina, confeccionados da mesma maneira que o anterior. Além disso, os ensaios utilizando-se microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram realizados em discos do aço inoxidável 254, com área de $2,0 \text{ cm}^2$.

Para os ensaios condutimétricos se empregou um par de eletrodos constituído por discos de aço 254, com diâmetro aproximado de 5 mm. Este conjunto foi construído embutindo-se os discos de aço em resina “polylite T-280 R”, que corresponde ao poli(ftalato-maleato de propileno), tomando-se o cuidado de embutir um fio de cobre, para contato elétrico, segundo a figura 2.2:

Figura 2.2: Eletrodo de aço inoxidável utilizado como eletrodo indicador em titulações condutimétricas

Nos ensaios condutimétricos também foi utilizada a célula condutimétrica comercial de platina, da marca Digimed.

A tabela 2.1 mostra a composição química dos aços utilizados.

Tabela 2.1: Composição química dos materiais utilizados

Elemento (% massa)									
Aço	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N
254	0,018	0,49	0,02	0,0047	0,42	20,1	18,4	6,42	0,21
316 L	0,022	1,71	0,036	0,02	0,50	16,7	11,0	2,18	0,07
F 138	0,012	1,94	0,023	0,002	0,26	17,6	14,2	2,08	0,021

b) Eletrodo de Referência

Foi utilizado, como eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) em todas as medidas eletroquímicas realizadas.

c) Eletrodo Auxiliar

Foi utilizado, como eletrodo auxiliar, eletrodo de platina com área aproximada de 12 cm², nos ensaios eletroquímicos.

2.2.2. Célula Eletroquímica

Como célula eletroquímica foi utilizado um béquer de 100 mL de capacidade, conforme mostra a figura 2.3.

Figura 2.3. Célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.

2.2.3. Soluções

Utilizou-se ao longo deste trabalho soluções naturalmente aeradas.

a) *Curvas de polarização potencioestáticas e potenciodinâmicas*

- soluções de ácidos sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3), clorídrico (HCl) e acético (CH_3COOH , abreviado para HAc), e soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4), nitrato de sódio (NaNO_3) e cloreto de sódio (NaCl) nas concentrações $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
- soluções de HCl na concentrações $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença de ácido D-galacturônico (abreviado para HG) e poligalacturônico (abreviado para PGA) nas concentrações 10^{-2} e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;
- solução de NaCl na concentração $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença de HG e PGA $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

b) *Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo*

- soluções de $\text{HCl}+\text{NaCl}$, com força iônica constante e igual a 1, com pH variando entre 0,1 e 3,0;
- soluções tampões de acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$), borato ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), carbonato ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$);

- soluções de HCl+NaCl, com força iônica constante e igual a 0,15, e pH variando entre 1 e 6.

c) Voltametria cíclica

- soluções de HCl de concentração igual $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença de HG 10^{-2} e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

d) Condutimetria

- soluções de HCl e de HAc com concentrações entre 1×10^{-4} e $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$;
- solução de HCl com concentração aproximada de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$;
- solução de NaCl com concentração aproximada de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$;
- banho de decapagem ácida industrial (mistura de ácidos fluorídrico e nítrico, HF/HNO₃), com concentração aproximada de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$;
- solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração igual a $0,099 \text{ mol L}^{-1}$, padronizadas com ftalato ácido de potássio;
- solução de nitrato de prata (AgNO₃) com concentração igual a $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

e) Potenciometria

- soluções de H₂SO₄, HNO₃, HCl e HAc com concentrações aproximadas de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$;
- soluções de HG com concentrações aproximadas de 10^{-1} e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$;
- soluções de NaOH com concentrações iguais a $0,105 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,011 \text{ mol L}^{-1}$, padronizadas com ftalato ácido de potássio.

f) Microscopia eletrônica de varredura

- soluções de H₂SO₄, HNO₃, HCl e HAc com concentração igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

g) Ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier

- soluções de H₂SO₄, HNO₃, HCl e HAc com concentração igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

h) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

- solução de NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2.4. Equipamentos

- multímetro digital, de 4 ½ dígitos, da Goldstar;
- potenciostato PEC 1, fabricado pela AARDVARK Instrument Comp. Inc.;
- potenciostato EG & G, da Princeton Applied Research, modelo 273 A;
- condutivímetro modelo E 382, da Metrohm Herisau;
- medidor de pH Analyser, modelo pH 300
- termostato da marca Quimis, modelo 215 D1 BS;
- microscópio eletrônico da marca Philips, modelo XL-30;
- espectrofotômetro de FTICR com pulsos de laser de Nd;
- espectromicroscópio de superfícies, Kratos XSAM HS.

2.3. Temperatura de trabalho

A maioria dos ensaios realizados neste trabalho foi executada à temperatura ambiente, $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, sem controle exteno. Nos ensaios envolvendo medidas de condutividade, porém, utilizou-se banho termostático a fim de manter a temperatura constante (25°C).

2.4. Métodos

2.4.1. Medidas de potencial de circuito aberto

a) viabilidade do emprego de aços inoxidáveis como eletrodo indicador em medidas de pH

O eletrodo de trabalho (aço inoxidável 254) era inicialmente lixado, com lixas de carbetto de silício com granulometrias 320, 400 e 600, lavado com água bidestilada e etanol e seco com jatos de ar quente. Este eletrodo era então imerso nas soluções a serem estudadas (misturas HCl+NaCl com força iônica igual a 1, e soluções tampões), onde se media o potencial de circuito aberto em função do tempo até se atingir um valor

quase estacionário, denominado potencial de corrosão (E_{corr}). Foi considerado como valor quase estacionário uma variação de 1 mV/ECS em um intervalo de 10 minutos.

b) viabilidade do emprego de aços inoxidáveis como eletrodo indicador em medidas de pH em sistemas de interesse biológico

O tratamento superficial dado ao eletrodo de trabalho foi o mesmo descrito anteriormente. Depois de secos, os eletrodos eram mergulhados em solução passivante (mistura de HF/HNO_3) por 5 minutos; depois de decorrido este intervalo de tempo, os eletrodos eram retirados desta solução, lavados com água e imersos nas soluções a serem estudadas (mistura de HCl/NaCl com força iônica constante e igual a 0,15), onde se aguardava o atendimento do potencial estacionário.

2.4.2. Curvas de polarização potencioestática e potenciodinâmica

O tratamento superficial dos eletrodos foi realizado como descrito anteriormente. Depois de lixados e secos, os eletrodos foram imersos nas diferentes soluções, onde se aguardou que o potencial atingisse um valor estacionário.

Para as curvas de polarização potencioestática, após se atingir o valor de potencial estacionário, foram aplicadas sobretensões anódicas, a partir deste potencial. Após a aplicação de cada incremento de potencial, esperava-se até que a corrente atingisse um valor estacionário. Esta corrente foi medida através da diferença de potencial entre os extremos de um resistor padrão de resistência conhecida.

Já as curvas de polarização potenciodinâmica foram levantadas através da aplicação de potenciais anódicos, a uma velocidade de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, com a utilização de um “softwear” específico para ensaios eletroquímicos, denominado “Corrosion Analysis Softwear 2.0, model 352/252”.

2.4.3. Voltametria cíclica

O eletrodo de cobre utilizado nos ensaios voltamétricos foi inicialmente lixado com lixas de granulometrias 320, 400 e 600, sucessivamente, lavado com água bidestilada, etanol e seco com jatos de ar quente. Já o eletrodo de platina foi polido com pasta de

diamante de 1 μm , lavado com água e etanol e seco com jatos de ar quente. Após a preparação dos eletrodos, eles foram imersos nas soluções de interesse, e os voltamogramas foram levantados com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, em toda a faixa de potencial na qual o solvente não sofre transformação.

2.4.4. Medidas de condutividade e titulações condutimétricas

Como as medidas que envolvem condutividade de soluções são afetadas pela temperatura, nestes ensaios utilizou-se banho termostatzado para que a temperatura das soluções estudadas ficasse igual a 25°C . Antes de se realizarem as medidas de condutividade, determinou-se a constante de célula para cada um dos eletrodos utilizados (eletrodo de aço 254 e eletrodo comercial de platina). Para isto utilizou-se uma solução padrão de KCl, com concentração igual a $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$, cuja condutividade (κ) é bem conhecida e igual a $0,002786 \text{ S cm}^{-1}$, a 25°C .

Através da relação

$$\kappa = \frac{K_{cel}}{R}$$

onde κ é a condutividade da solução, K_{cel} é a constante de célula e R é a resistência da solução, foi possível determinar as constantes de célula para cada um dos eletrodos.

Para a determinação da constante de equilíbrio de dissociação do ácido acético foram feitas medidas de resistência nas soluções de HCl e de HAc com concentrações variando entre 1×10^{-4} e $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. A partir dos valores de resistência, determinou-se o valor da condutividade molar para cada concentração. Determinou-se a partir dos valores de condutividade do HCl, o valor da condutividade molar à diluição infinita ($\Lambda_{m\infty}$) para este ácido e para o ácido acético. Desta forma foi possível determinar, para cada concentração de ácido acético, seu grau de dissociação (α), pois:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{m\infty}}$$

e a constante de equilíbrio de dissociação deste ácido, dada pela equação:

$$K_{eq} = \frac{(\alpha^2 c)}{(1 - \alpha)}$$

Nas medidas de titulação condutimétrica, cada eletrodo foi imerso na solução a ser estudada (HCl, solução decapante ou NaCl) e, após a adição de volumes conhecidos de NaOH (no caso das duas primeiras soluções estudadas) ou de AgNO₃ (quando da titulação do NaCl), anotava-se o valor da resistência observada. A partir do valor da constante de célula anteriormente determinado, foi possível conhecer os valores de condutividade após cada incremento de titulante. A partir dos valores de condutividade e de volume de titulante, construiu-se o gráfico e determinou-se o valor da concentração de cada uma das soluções tituladas. Os resultados obtidos para o eletrodo de aço foram comparados aqueles obtidos pelo eletrodo de platina.

2.4.5. Medidas potenciométricas

Os eletrodos de aço utilizados como eletrodos indicadores foram lixados com lixas de carvão de silício, de granulometrias 320, 400 e 600, sucessivamente. Posteriormente foram lavados com água e etanol e secos com jatos de ar quente. Cada um dos eletrodos foi então imerso nas diferentes soluções ácidas, onde se aguardou que o potencial atingisse um valor estacionário. Após este intervalo de tempo, as soluções foram tituladas com NaOH. Os resultados obtidos nestas titulações foram comparados aos obtidos utilizando-se eletrodo de platina; neste caso, o tratamento superficial do eletrodo consistiu de polimento com pasta de diamante de 1µm, lavagem com água e etanol e secagem com jatos de ar quente.

2.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

O tratamento superficial dado ao eletrodo de aço 254 utilizado nos ensaios por MEV/EDS foi o mesmo já descrito anteriormente. Após o tratamento superficial, este

eletrodo foi imerso nas diferentes soluções ácidas e se aplicou, por 20 minutos, um potencial de 1,1 V/ECS, potencial este acima do potencial de transpassivação deste metal nos diferentes meios. Após este intervalo de tempo, as amostras foram retiradas das soluções ácidas, lavadas com água bidestilada e acetona, secas com jatos de ar e analisadas utilizando-se microscópio eletrônico.

2.4.7. Medidas de ressonância cilotrônica de íons por transformadas de Fourier (FTICR)

O tratamento superficial das amostras nas quais foram realizados os ensaios de espectrometria de massas foi semelhante ao descrito para as medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo ou para as titulações potenciométricas. Após serem secos, os corpos de prova foram imersos em soluções de HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HAc, onde permaneceram por 24 horas. Depois deste tempo, as amostras foram lavadas com água e secas, utilizando-se para isto jatos de ar quente.

2.4.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os ensaios por XPS foram realizados em amostras de aço 254 cujo tratamento superficial foi idêntico aos tratamentos descritos anteriormente. Após o tratamento superficial, as amostras foram lavadas com água bidestilada e secadas através da utilização de jatos de ar quente. As análises foram realizadas em amostras submetidas a quatro diferentes condições: aço somente lixado, aço imerso em solução de NaCl no potencial de circuito aberto, aço submetido à polarização em potencial de passivação (300 mV/ECS) por 20 minutos e aço submetido a potencial acima do potencial de transpassivação (1400 mV/ECS), também por 20 minutos.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DAS DIFERENTES INTERFASES ESTUDADAS

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização das diferentes interfaces estudadas. A primeira parte apresenta os resultados da caracterização realizada através de técnicas eletroquímicas e na segunda, através de técnicas não eletroquímicas. A importância desta caracterização reside no fato de que a utilização de eletrodos de aço inoxidável como eletrodos indicadores só é possível se esta liga se mostrar inerte no meio de interesse.

3.1. Caracterização eletroquímica dos diferentes materiais metálicos utilizando-se técnicas eletroquímicas

3.1.1. Caracterização dos materiais metálicos em meios ácidos

Foram realizados ensaios potencioestáticos e/ou potenciodinâmicos para os diferentes materiais metálicos (aços inoxidáveis 254, 316 L e F 138) em diferentes meios ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl e HAc nas concentrações $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com o objetivo de se verificar o comportamento eletroquímico destes materiais nos diferentes meios. Para o HCl também foi utilizada, além das soluções já mencionadas, solução com concentração igual a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos nestes ensaios são mostrados a seguir, para cada um dos materiais estudados.

3.1.1.1: Estudos realizados em H_2SO_4 , HNO_3 , HCl e HAc com concentrações $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

a) aço 254

As figuras 3.1 e 3.2 correspondem às curvas de polarização potencioestática anódica para o aço 254, nos diferentes meios estudados:

Figura 3.1: Curvas de polarização potenciostáticas anódicas para o aço 254 em diferentes meios ácidos; concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 3.2: Curvas de polarização potenciostáticas anódicas para o aço 254 em diferentes meios ácidos; concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Observando-se as figuras 3.1 e 3.2, pode-se notar que este material se encontra passivado até uma região de potencial em torno de 1000 mV/ECS, para as duas concentrações estudadas. Observa-se que para a solução de HAc, na solução mais diluída, as densidades de corrente passiva são menores e a reação de transpassivação ocorre a um potencial mais elevado do que para as demais soluções, mostrando que este meio é menos agressivo para este material.

b) Aço 316 L

As figuras 3.3 e 3.4 correspondem às curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço 316 L, nos diferentes meios ácidos estudados:

Figura 3.3: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço 316 L em diferentes meios ácidos; concentração 1,0 mol L⁻¹

Figura 3.4: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço 316 L em diferentes meios ácidos; concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Observa-se pelas figuras 3.3 e 3.4 que o aço 316 L encontra-se ativo nas soluções de HCl, enquanto que para as demais soluções este material está passivo. Em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ as densidades de corrente observadas são maiores do que as observadas nas outras soluções e o potencial onde ocorre a elevação de corrente é bem menor em HCl do que nas demais soluções. Pode-se observar que este material sofre, em meio de HCl, corrosão por pite, enquanto que nas demais soluções este ataque é generalizado. Esta observação pode ser feita levando-se em consideração os valores de potencial de elevação de corrente deste material nos diferentes meios estudados. Além disso, sabe-se que a presença do íon cloreto favorece a corrosão por pite do aço 316 L, através da quebra da camada passiva deste material. O baixo pH do meio, que favorece a dissolução do metal, e a formação de produtos de corrosão solúveis, fazem com que esta camada não seja recomposta, e ocorra o ataque localizado [4]. Na maioria dos meios ácidos estudados, o aço 316 L foi o material que apresentou maiores valores de densidades de corrente passiva.

c) Aço F 138

De maneira análoga ao que já foi descrito para os aços 254 e 316 L, foram realizados ensaios potencioestáticos com o objetivo de caracterizar o aço F 138 nos diferentes meios ácidos. Os resultados encontrados são mostrados nas figuras 3.5 e 3.6:

Figura 3.5: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço F 138 em diferentes meios ácidos; concentração 1,0 mol L⁻¹

Figura 3.6: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço F 138 em diferentes meios ácidos; concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

O comportamento do aço F 138 é bastante semelhante ao observado para o aço 316 L. O material também apresenta valores de potencial de elevação de corrente, em meio de HCl, bem menores do que aqueles observados nos outros meios ácidos. Neste caso o material também apresenta, em meio de HCl, corrosão por pite, favorecida pela presença de íons cloreto. Por outro lado, observa-se que, em presença de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ocorre a formação de um patamar na corrente, entre 1000 mV/ECS e 1300 mV/ECS , aproximadamente. Este patamar pode ser devido à formação, neste meio, de produtos de corrosão de menor solubilidade que fazem com que a velocidade de dissolução do material diminua.

Assim como os aços 254 e 316L, o aço F 138 apresenta potencial de elevação de corrente maior em meio de HAc $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Isto indica que o processo de dissolução desta liga, neste meio, não é favorecido. As densidades de corrente passiva são comparáveis em todos os meios estudados.

A tabela 3.1 mostra os valores de densidade de corrente de passivação, e potencial de elevação de corrente para todos os materiais nos diferentes meios estudados:

Tabela 3.1: Densidade de corrente de passivação ($j_p/\mu\text{A cm}^{-2}$) e potencial de elevação de corrente (E_i/mV) para os diferentes materiais metálicos em meios ácidos

		AÇO 254		AÇO 316 L		AÇO F 138	
		jp/μA cm ⁻²	Ei/mV	jp/μA cm ⁻²	Ei/mV	jp/μA cm ⁻²	Ei/mV
[H ₂ SO ₄]/mol L ⁻¹	0,1	5 ± 3	1017 ± 11	39 ± 13	960 ± 6	9 ± 6	951 ± 1
	1,0	11 ± 5	1066 ± 9	6 ± 1	1072 ± 4	8 ± 4	1057 ± 2
[HCl]/mol L ⁻¹	0,1	12 ± 7	974 ± 3	13 ± 4	360 ± 18	4 ± 1	203 ± 13
	1,0	12 ± 2	1052 ± 17	----	36 ± 11	----	28 ± 2
[HNO ₃]/mol L ⁻¹	0,1	3 ± 1	936 ± 4	8 ± 4	1515 ± 4	2,0 ± 0,2	1445 ± 5
	1,0	6 ± 4	1061 ± 31	4 ± 2	1021 ± 3	6 ± 5	1023 ± 4
[HAc]/mol L ⁻¹	0,1	2 ± 1	1151 ± 28	8 ± 1	1367	6 ± 1	1141 ± 18
	1,0	2,1 ± 0,3	1352 ± 27	17 ± 12	1414 ± 4	6 ± 2	1261 ± 34

Em meio de HCl, os valores de densidades de corrente observados para o aço 254 são geralmente maiores do que os encontrados nos outros meios. Isto pode ser devido ao fato de que, neste meio, os produtos da oxidação desta liga são mais solúveis em virtude da complexação dos íons de metais de transição por cloreto. É interessante notar também que os aços 316 L e F 138 em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹ não apresentam densidades de corrente passiva, e o potencial de elevação da corrente é bem menor do que o encontrado para o aço 254. Estes materiais apresentam corrosão localizada em meio de HCl, enquanto que este comportamento não é observado para o aço 254. Nos demais meios estudados, os aços 254, 316 L e F 138 se apresentam passivados, apresentando densidades de corrente da ordem de unidades a dezenas de $\mu\text{A cm}^{-2}$, e potencial de elevação da corrente na região de transpassivação. Em meio de HAc 1,0 mol L⁻¹ o potencial de elevação de corrente é maior quando comparado aos valores encontrados para as demais soluções ácidas de igual concentração estudadas.

Consideremos as reações responsáveis pela elevação da corrente como sendo:

Sabe-se que o potencial é função do pH da solução, dado por

$$E = E^{\circ} - 0,059 \text{ pH}$$

Assim, quanto maior o valor do pH, menor deve ser o potencial observado. Considerando-se a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, e tomando-se o mesmo valor de E° (pois se trata da mesma reação de eletrodo), os valores de potencial de elevação de corrente encontrados para as soluções de HAc deveriam ser menores do que os observados para as demais soluções (já que o HAc é um ácido fraco, e, portanto produz soluções com valores de pH mais elevados do que ácidos fortes na mesma concentração). Na prática, observa-se que, de maneira geral, os valores encontrados para este potencial, em meio de HAc, são maiores. A formação, sobre a superfície das ligas, de um filme de acetato férrico pode ser responsável pelo desfavorecimento da reação em meio de HAc, razão pela qual os valores de potencial de transpassivação observados são maiores do que os encontrados para as outras soluções, apesar da (eq. 3.1) indicar, termodinamicamente, uma tendência contrária.

3.1.1.2. Estudos realizados em meios de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Foram realizados ensaios potencioestáticos para os diferentes materiais metálicos em meios de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estudos anteriores realizados por De Micheli [5] demonstraram que o aço 254 apresenta, em meios de HCl, uma região ativa para concentrações acima de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Desta forma, estes ensaios tiveram o objetivo de verificar o comportamento dos materiais metálicos neste mesmo meio, bem como comparar o desempenho de cada um deles.

a) Aço 254

Na figura 3.7 são mostrados os resultados obtidos, nas diferentes soluções de HCl, para o aço 254:

Figura 3.7: Curvas de polarização anódicas para o aço 254 em diferentes meios de HCl

De acordo com a figura 3.7 pode-se observar que o aço 254 apresenta uma região ativa, com densidades de corrente da ordem de $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, para a solução de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, em torno de -200 mV/ECS ; para potenciais acima deste, este material apresenta uma região passiva, com o processo de transpassivação ocorrendo em torno de 1000 mV/ECS . Assim, na solução de maior concentração do ácido pode-se observar um processo de dissolução do metal. Nas demais soluções estudadas o aço 254 encontra-se passivado, ocorrendo, em torno de 1000 mV/ECS , o processo de transpassivação. Em nenhuma das soluções testadas o material apresentou corrosão localizada entre o E_{corr} e o E_{tr} .

b) Aço 316 L

Foram também realizados ensaios, para o aço 316 L, em diferentes meios de HCl. Os resultados obtidos para este material metálico podem ser vistos na figura 3.8:

Figura 3.8: Curvas de polarização potencioestática anódicas para o aço 316 L em diferentes meios de HCl

Em meio de HCl o aço 316 L apresenta um comportamento bastante diferenciado em cada uma das soluções estudadas: para a solução de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, o material apresenta-se ativo, mostrando somente regiões de dissolução. Para a concentração de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, este material apresenta uma região em torno de -170 mV/ECS onde ocorre dissolução do mesmo, com uma densidade de corrente crítica em torno de 2 mA cm^{-2} ; acima deste potencial o material apresenta uma pequena região com densidades de corrente menores (em torno de $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$), e corrosão localizada a potenciais em torno de 36 mV/ECS . Já em meio de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a maior densidade de corrente é de cerca de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, e ocorre em torno de -260 mV/ECS ; a região passiva apresentada por este metal neste meio é maior do que a observada para a solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e, em torno de 350 mV/ECS há o surgimento de ataque localizado, isto é, corrosão por pite.

b) Aço F 138

Os resultados obtidos para os ensaios realizados para o aço F 138 em meio de HCl são mostrados na figura 3.9:

Figura 3.9: Curvas de polarização potencioestática anódicas para o aço F 138 em diferentes meios de HCl

O comportamento apresentado pelo aço F 138 é bastante semelhante ao apresentado pelo aço 316 L nas soluções estudadas: em meio de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ocorre a dissolução do metal, e nenhuma região passiva é observada; em meio de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em torno de -180 mV/ECS , há o surgimento de uma corrente ativa, de cerca de 2 mA cm^{-2} , e a elevação da corrente, com o surgimento de corrosão localizada (corrosão por pite), ocorre em torno de 30 mV/ECS . Já em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, um meio menos agressivo, o metal encontra-se passivado, com o surgimento de corrosão localizada em torno de 200 mV/ECS .

São apresentados, na tabela 3.2, os valores encontrados de densidades de corrente ativa e passiva, bem como de potencial de passivação e de elevação da corrente para os aços 254, 316 L e F 138, nos meios de HCl estudados.

Tabela 3.2: Densidade de corrente de pico ($j_c/\text{mA cm}^{-2}$), de corrente de passivação ($j_p/\mu\text{A cm}^{-2}$), potencial de pico (E_c/mV) e potencial de elevação corrente (E_i/mV) para os diferentes materiais metálicos em meios de HCl

		[HCl]/mol L ⁻¹		
	Aço	3,0	1,0	0,1
$j_c/\text{mA cm}^{-2}$	254	$0,7 \pm 0,1$	---	---
	316 L	---	$2,2 \pm 0,8$	$0,2 \pm 0,1$
	F 138	---	$1,8 \pm 0,2$	---
E_c/mV	254	-209 ± 3	---	---
	316 L	---	-165 ± 11	-265 ± 21
	F 138	---	-183 ± 5	---
$j_p/\mu\text{A cm}^{-2}$	254	$1,0 \pm 0,1$	12 ± 2	12 ± 7
	316 L	---	---	13 ± 4
	F 138	---	---	4 ± 1
E_i/mV	254	1007 ± 3	1052 ± 17	974 ± 3
	316 L	---	36 ± 11	360 ± 18
	F 138	---	28 ± 20	203 ± 13

Comparando-se os três materiais pode-se perceber que o aço 254 é o mais resistente deles: até mesmo para a solução mais concentrada de HCl existe uma região de potenciais onde este metal se encontra passivo com densidades de corrente de passivação igual a $1 \mu\text{A cm}^{-2}$. No caso dos aços 316 L e F 138 esta região passiva só é observada para a menor concentração de ácido. Enquanto que para o aço 254 só se verifica ataque generalizado, para os demais materiais o ataque é localizado, para as soluções mais diluídas. Esta maior resistência à corrosão em meio de HCl, para o aço 254, pode ser explicada pela diferença na composição das ligas: no aço 254 o teor de molibdênio presente é maior do que o teor deste elemento nas demais ligas. Estudos anteriores mostraram que aços inoxidáveis que apresentam molibdênio em sua composição possuem maior resistência à corrosão quando comparados às ligas isentas deste componente. Por outro lado, sabe-se que o aço 254 foi especialmente desenvolvido para apresentar maior resistência à corrosão em meios onde há a presença de íons cloreto [33,36,83].

3.1.2. Estudos realizados em meios neutros

Foram também realizados ensaios potencioestáticos dos diferentes materiais metálicos em meios de Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos para cada um dos aços são dados a seguir.

a) Aço 254

As figuras 3.10 e 3.11 correspondem aos ensaios potencioestáticos do aço 254 em meios neutros:

Figura 3.10: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço 254 em diferentes meios neutros; concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 3.11: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço 254 em diferentes meios neutros; concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

O comportamento observado para o aço 254 em meio neutro é bastante semelhante ao encontrado para o meio ácido: este material encontra-se passivado nestas soluções, e, em torno de 1000 mV/ECS ocorre o processo de transpassivação. É interessante notar que, nas duas concentrações estudadas, o potencial de transpassivação é menor em meio de NaCl, quando se comparam os três sistemas estudados. De maneira geral os aços inoxidáveis são menos resistentes a meios que possuem íons cloreto, que podem provocar corrosão localizada nestas ligas [7,9,16,33,36]

b) Aço 316 L

A caracterização eletroquímica do aço 316 L em meio neutro é mostrada nas figuras 3.12 e 3.13:

Figura 3.12: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço 316 L em diferentes meios neutros; concentração 1,0 mol L⁻¹

Figura 3.13: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço 316 L em diferentes meios neutros; concentração 0,1 mol L⁻¹

Em meio neutro o aço 316 L apresenta-se passivado em meios de Na_2SO_4 e NaNO_3 , nas duas concentrações estudadas, com potencial de elevação de corrente em torno de 1400 mV/ECS. Porém, em meio de NaCl , o potencial de elevação de corrente se encontra em torno de 200 mV/ECS e 300 mV/ECS, para as soluções de concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Isto mostra que este metal sofre corrosão por pite nestes meios, e este tipo de corrosão é mais pronunciada no meio de maior concentração. Este resultado está de acordo com aquele observado para o aço 316 L em meio de HCl , onde este material também apresentou corrosão por pite.

c) Aço F 138

Os ensaios potencioestáticos em meio neutro também foram realizados para o aço F 138 nas mesmas condições dos realizados para os aços 254 e 316 L. Os resultados obtidos para este metal são mostrados nas figuras 3.14 e 3.15:

Figura 3.14: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço F 138 em diferentes meios neutros; concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 3.15: Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço F 138 em diferentes meios neutros; concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

O comportamento observado, para o aço F 138, é semelhante ao observado para o aço 316 L, nestes meios. Este material se encontra passivado em meios de Na_2SO_4 e NaNO_3 , mas apresenta potencial de elevação de corrente bem menores em meios de NaCl , indicando o processo de corrosão localizada (pite) nas soluções deste sal.

Se compararmos o aço 254 aos aços 316 L e F 138, vemos que estes são menos resistentes à corrosão localizada que o primeiro. Estudos realizados por Villamil e Afonso [26], utilizando os materiais acima citados, em meios de NaCl $0,11 \text{ mol L}^{-1}$, também mostraram que os aços F138 e 316L sofrem corrosão por pite neste meio, enquanto que o aço 254 somente apresenta este tipo de corrosão em potenciais acima dos potenciais de transpassivação. A resistência à corrosão aumenta, quando se comparam estes aços, em diferentes meios de cloreto na ordem apresentada:

$$\text{aço 254} > \text{aço F 138} > \text{aço 316L}.$$

Na tabela 3.3 são mostrados os valores de corrente de passivação e potencial de elevação de corrente para os diferentes materiais, nos meios estudados:

Tabela 3.3: Densidades de corrente passiva ($j_p/\mu\text{A cm}^{-2}$) e potencial de elevação de corrente (E_i/mV) para os diferentes materiais em meio neutro

SAIS	[mol L ⁻¹]	AÇO 254		AÇO 316 L		AÇO F 138	
		$j_p/\mu\text{A cm}^{-2}$	E_i/mV	$j_p/\mu\text{A cm}^{-2}$	E_i/mV	$j_p/\mu\text{A cm}^{-2}$	E_i/mV
Na ₂ SO ₄	0,1	3,0 ± 0,7	1145 ± 5	6,0 ± 0,5	1370 ± 65	3,4 ± 0,4	1395 ± 5
	1,0	2,7 ± 0,3	1094 ± 57	3,5 ± 3,0	1517 ± 12	7,2 ± 0,1	1403 ± 21
NaNO ₃	0,1	2,5 ± 0,3	1179 ± 99	7,5 ± 1,0	1429 ± 18	4,9 ± 0,9	1411 ± 4
	1,0	3,0 ± 0,7	1325 ± 18	0,3 ± 0,5	1485 ± 6	7,9 ± 0,8	1412 ± 8
NaCl	0,1	2,8 ± 1,6	1111 ± 8	1,0 ± 0,6	337 ± 12	0,8 ± 0,5	421 ± 15
	1,0	1,7 ± 1,2	1156 ± 18	5,9 ± 5	209 ± 18	0,7 ± 0,2	203 ± 20

Todos os materiais encontram-se igualmente passivados nos meios de Na₂SO₄ e NaNO₃, o que pode ser constatado pelos baixos valores de densidades de corrente passiva e pelos valores de potencial de elevação da corrente, todos na região de transpassivação. Por outro lado, em meio de NaCl, os aços 316L e F 138 apresentam potencial de elevação de corrente bem menores do que o observado para o aço 254. Estes potenciais baixos indicam a presença de corrosão localizada, por pite, nestes materiais.

Estes estudos com diferentes eletrólitos (em meios ácido e neutro) mostraram a superioridade do aço 254 quanto a resistência à corrosão por pite quando comparado aos aços convencionais 316 L e F 138. Esta comparação foi importante para direcionar os trabalhos, dando-se prioridade ao aço 254.

3.2. Caracterização da superfície do aço 254 utilizando-se técnicas não eletroquímicas

Como técnicas não eletroquímicas foram utilizadas, neste trabalho, ensaios por microscopia eletrônica de varredura com análise por energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS), espectrometria de massa utilizando-se ressonância ciclotrônica de íons por transformadas de Fourier e análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os dois primeiros ensaios foram realizados para o aço 254, utilizando-se as soluções de H₂SO₄, HNO₃, HCl e HAc na concentração 0,1 mol L⁻¹, enquanto que no ensaio por XPS se utilizou o aço 254 com a superfície apenas lixada e após imersão em solução de NaCl 0,15 mol L⁻¹ a diferentes potenciais (na região passiva e na de transpassivação).

3.2.1: Caracterização do aço 254 em meio ácido utilizando MEV/EDS

Para a análise através de MEV/EDS, as amostras de aço 254 foram submetidas a um potencial de 1,1 V/ECS, por 20 minutos. Este potencial se encontra acima do potencial de transpassivação deste material nos diferentes meios estudados. Para efeito de comparação é também apresentada a micrografia deste material apenas polido. As figuras 3.16 a 3.24 representam as micrografias obtidas, com um aumento de 500 e 10000 vezes (exceto para o material polido, que apresenta aumentos de 500 e 5000 vezes), utilizando-se elétrons secundários. São apresentados também os espectros por EDS de diferentes pontos analisados (ponto 1: matriz; ponto 2: inclusão):

Figura 3.16: Micrografia do aço 254 após polimento com aumento de 500x (A) e 5000x (B)

Observa-se na figura 3.16 a presença de uma inclusão na superfície do aço 254, quando este material está apenas polido.

Nas figuras 3.17 e 3.18 são mostradas as micrografias por MEV para o aço 254, quando imerso em H_2SO_4 , bem como o espectro por EDS de diferentes regiões analisadas após o ataque:

Figura 3.17: Micrografia do aço 254 após ataque em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com aumento de 500x (A) e 10000x (B)

Figura 3.18: Espectro de EDS para o aço 254, após ataque em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nas regiões 1 (A) e 2 (B), correspondentes à figura 3.17 (B)

Na figura 3.17 observa-se que o ataque do aço 254, em presença de H_2SO_4 , se dá preferencialmente em torno das inclusões. O espectro por EDS mostra que na região 1, (matriz), os teores de Fe, Cr, Ni e Mo são correspondentes aos teores destes elementos na matriz metálica. Por outro lado, a análise da região 2 (correspondente ao espectro B, inclusão) caracteriza-se pelos elevados teores de oxigênio, alumínio e cálcio, caracterizando uma inclusão de óxidos destes elementos.

Na figura 3.19 é mostrada a superfície do aço 254 após o ataque em HNO_3 , e na figura 3.20, são mostrados os espectros de EDS para este material em uma região correspondente à matriz metálica, e correspondente a uma região de inclusão:

Figura 3.19: Micrografia do aço 254 após ataque em meio de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com aumento de 500x (A) e 10000x (B)

Figura 3.20: Espectro de EDS para o aço 254, após ataque em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nas regiões 1 (A) e 2 (B) correspondentes à figura 3.19

Diferente do que é observado em ácido sulfúrico, na presença de HNO_3 o ataque à superfície do aço 254 é menor, um menor ataque nas inclusões é observado, e a dissolução em torno das mesmas é menos pronunciado. Novamente se observa a presença de grande teor de alumínio, oxigênio e cálcio nas inclusões (região 2,

correspondente ao espectro B), bem como manutenção, na superfície do aço, dos teores de Fe, Cr, Ni e Mo.

A análise da superfície do aço 254 após ataque em HCl, e a análise por EDS desta superfície são apresentadas nas figuras 3.21 e 3.22:

Figura 3.21: Micrografia do aço 254 após ataque em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹, com aumento de 500x (A) e 10000x (B)

Figura 3.22: Espectro de EDS para o aço 254, após ataque em HCl 0,1 mol L⁻¹, nas regiões 1 (A) e 2 (B), correspondentes à figura 3.21

Pela figura 3.21 pode-se perceber que há um ataque nas inclusões, e que as mesmas se dissolvem totalmente, deixando, sobre a superfície do metal, uma região de

ataque localizado. Os espectros correspondentes às regiões 1 e 2 da figura 3.21 (B) mostram que nas duas regiões analisadas, há praticamente os mesmos teores de Fe, Cr, Ni e Mo, indicando que há corrosão localizada na superfície do aço, e este ataque se inicia na região das inclusões.

A análise da superfície exposta ao HAc é apresentada nas figuras 3.23 e 3.24:

Figura 3.23: Micrografia do aço 254 após ataque em meio de HAc 0,1 mol L⁻¹, com ampliação de 500x (A) e 10000x (B)

Figura 3.24: Espectro de EDS para o aço 254, após ataque em HAc 0,1 mol L⁻¹, nas regiões 1 (A) e 2 (B), correspondentes à figura 3.23

Quando o aço 254 é polarizado na presença de HAc, a superfície deste mostra-se pouco atacada, e parece haver a formação de um filme sobre a mesma. As curvas de polarização em meio de HAc apresentaram os maiores valores de potencial de

transpassivação e as menores densidades de corrente, quando comparados aos outros meios, mostrando que a passivação do aço 254 em meio de HAc é mais efetiva. Os espectros correspondentes à região da matriz (figura 3.24 A) e da inclusão (figura 3.24 B) mostram que o teor de molibdênio na matriz é maior, e na região de inclusão detecta-se Al, Ca e O, mostrando que a mesma não se dissolveu.

Na tabela 3.4 são apresentados os resultados obtidos através de análise por EDS na superfície do aço 254 após o ataque em meio ácido, em diferentes regiões: na matriz metálica, em uma inclusão e, no caso do HCl, ao redor de um ataque localizado.

Tabela 3.4: Teores dos diferentes elementos (%) obtidos por EDS, para o aço 254, em diferentes regiões

		Elemento							
		Fe	Cr	Ni	Mo	Si	O	Al	Ca
H₂SO₄	<i>matriz</i>	53,85	20,68	16,52	4,76	0,51	—	—	—
	<i>inclusão</i>	3,90	2,00	1,13	—	0,92	47,56	35,18	7,86
HNO₃	<i>matriz</i>	54,76	19,83	16,58	6,30	0,62	—	—	—
	<i>inclusão</i>	1,77	1,22	—	—	—	47,36	39,71	8,24
HCl	<i>matriz</i>	55,04	19,75	16,66	6,89	0,55	—	—	—
	<i>inclusão</i>	6,72	2,69	2,13	—	1,81	45,34	28,49	11,62
	<i>redor do ataque</i>	51,69	19,60	15,31	6,42	0,34	5,88	—	0,20
HAc	<i>matriz</i>	54,36	19,81	16,70	7,53	0,48	—	—	—
	<i>inclusão</i>	17,91	8,01	4,04	2,24	0,29	34,21	28,11	3,98

Observa-se, através da tabela 3.4, que os teores de Fe, Cr e Ni não diferem significativamente na superfície da matriz, nos diferentes meios estudados. Não se observa, na matriz, a presença de Al, Ca e O, enquanto que os teores destes elementos são bastante elevados nas inclusões, mostrando que as mesmas são formadas basicamente de óxidos.

Em meio de HCl, a região analisada em torno do ataque mostra a manutenção dos teores de Fe, Cr e Ni, redução do teor de oxigênio e ausência de alumínio, indicando que houve dissolução completa da inclusão de óxido de alumínio, caracterizando um ataque localizado. É interessante notar também que, em meio de HAc, o teor de Mo observado na matriz metálica é ligeiramente maior e também está presente na região da inclusão, o

que pode explicar a maior passivação deste material neste meio, uma vez que é sabido [36,83,84,86] ser o Mo um dos responsáveis pela formação do filme passivo.

É importante salientar também que, em meio de HAc, na região da inclusão, os teores de ferro, cromo e níquel também são maiores do que os teores observados para estes elementos nos outros meios ácidos estudados. Estes teores elevados podem ser devidos à presença de um filme de acetato destes elementos formados sobre a superfície deste material, no potencial estudado.

3.2.2: Caracterização do aço 254 em meio ácido utilizando espectrometria de massas com ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier (FTICR)

Foram realizadas, com amostras de aço inoxidável 254, medidas espectrometria de massas com ressonância ciclôtrônica de íons por transformadas de Fourier, com o objetivo de se verificar a presença de espécies adsorvidas na superfície metálica. Estes ensaios foram realizados utilizando-se soluções de H_2SO_4 , HCl e HAc na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A figura 3.25 mostra o espectro obtido para o aço 254 imerso em H_2SO_4 :

Figura 3.25: Espectro de massas do aço 254 em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na figura 3.25 são mostradas algumas linhas com as respectivas massas aproximadas. Na tabela 3.5 são mostrados os resultados encontrados nesta análise, com os valores precisos de massa e as respectivas abundâncias relativas para as espécies adsorvidas. Nesta tabela são mostradas somente as espécies adsorvidas relativas ao ensaio realizado em H_2SO_4 , pois para as outras situações estudadas (HCl e HAc) foram encontrados somente cátions metálicos provenientes da dissolução do aço.

Tabela 3.5: Intensidades relativas de espécies adsorvidas sobre o aço 254 em meio de H_2SO_4

Espécie	Massa (m / z)	Abundância relativa
$\text{FeSO}_4 (\text{HSO}_4)^-$	248,84457	2,44
$\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{HSO}_4)^-$	194,92327	25,4
$\text{SO}_3 (\text{HSO}_4)^-$	176,92078	9,07
HSO_4^-	96,95999	100

Apesar dos ensaios terem sido realizados em três soluções diferentes (HCl, HAc e H_2SO_4), somente espécies provenientes da solução de H_2SO_4 foram encontradas adsorvidas na superfície do aço. Estes resultados sugerem que os íons provenientes do H_2SO_4 estão mais fortemente ligados à superfície do aço do que os íons cloreto e acetato. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por De Micheli [5], que por espectroscopia Raman observou a presença de sulfato adsorvido na superfície do aço 254. Deve-se levar em conta que a partir dos valores de massa foram sugeridas as possíveis espécies que podem estar adsorvidas na superfície. Como a medida fornece um valor de massa bastante preciso, esta suposição se torna mais próxima da realidade. As medidas por FTICR ajudam a entender porque o sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, em meios de KCl e KNO_3 apresenta um comportamento nernstiano quando se usa aço 254 como eletrodo indicador [5], enquanto que em meio de sulfato o par redox não responde de maneira semelhante. Os espectros Raman em meio de KCl para a interfase aço 254/ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mostram bandas bem características das espécies oxidadas e reduzidas, enquanto que em meio de sulfato, somente as bandas deste ânion foram registradas [5]. Estudos por voltametria com o mesmo par redox [55] também mostraram que os picos de oxidação e redução são visíveis em cloreto, com correntes proporcionais às concentrações, enquanto que em meio de sulfato eles não são detectados. Estes resultados indicam que, em meio de sulfato, existem espécies adsorvidas na interfase aço

254/solução aquosa, que modificam o comportamento eletroquímico deste material metálico. Estas espécies são vistas em nível superior ao microscópico, sendo responsáveis por densidades de corrente correspondentes a 2 mA cm^{-2} , no caso do aço F 138 na região de transpassivação (Figura 3.6)

3.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

As análises por XPS foram realizadas em amostras de aço 254 em quatro condições diferentes: aço lixado, aço imerso em solução de NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ no potencial de circuito aberto, aço polarizado em solução de NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ a um potencial onde o material se encontra passivado (300 mV/ECS) e aço polarizado em solução de NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em um potencial acima do potencial de transpassivação (1400 mV/ECS). Na tabela 3.6 são apresentadas as energias dos principais picos fotoelétricos obtidos e na tabela 3.7 são mostrados os possíveis compostos correspondentes às principais energias de ligação:

Tabela 3.6: Energias de ligação/eV dos principais picos fotoelétricos obtidos para o aço 254

Energia de Ligação / eV						
	C 1s	O 1s	Fe 2p _{3/2}	Cr 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}	Mo 3d _{5/2}
Aço lixado	284,8 (63%)*	529,7 (45%)	706,5 (12%)	573,6 (8%)	852,3 (56%)	227,5 (32%)
	286,5 (17%)	531,3 (45%)	708,3 (20%)	576,3 (92%)	853,8 (15%)	229,2 (18%)
	288,4 (15%)	533,0 (10%)	710,6 (68%)		855,4 (29%)	232,9 (22%)
	289,9(5%)					
Aço no Eca	284,8 (70%)	529,8 (31%)	706,6 (22%)	573,7 (4%)	852,4 (64%)	227,4 (26%)
	286,6 (20%)	531,4 (50%)	708,8 (22%)	576,5 (96%)	854,7 (46%)	228,8 (14%)
	288,5 (10%)	533,1 (19%)	710,4 (56%)			231,3 (18%)
						232,5 (42%)
Aço polarizado (300mV/ECS)	283,0 (3%)	529,8 (33%)	706,5 (25%)	573,6 (11%)	852,4 (63%)	227,4 (18%)
	284,8 (56%)	531,4 (51%)	708,8 (25%)	576,3 (89%)	855,1 (37%)	229,0 (9%)
	286,4 (22%)	533,0 (16%)	710,5 (50%)			231,0 (8%)
	288,4 (13%)					232,3 (65%)
Aço polarizado (1400 mV/ECS)	282,0 (9%)	528,3 (4%)	710,8	576,7	852,7 (11%)	232,6
	284,8 (56%)	530,0 (49%)			855,2 (89%)	
	287,0 (9%)	531,5 (40%)				
	289,1 (15%)	532,2 (6%)				
	290,0 (11%)					

* os valores entre parênteses representam a porcentagem do componente no pico

Tabela 3.7: Compostos químicos correspondentes às diferentes energias de ligação

Elemento	Energia de ligação / eV	Composto
Fe	706	Fe
	708	Fe ₃ O ₄
	710	Fe ₂ O ₃
Cr	573	Cr
	576	Cr ₂ O ₃
Ni	852	Ni
	853	NiO
	855	Ni ₂ O ₃
Mo	227	Mo
	229	MoO ₂
	231	MoO ₄ ⁻²
	232	MoO ₃

Comparando-se as tabelas 3.6 e 3.7, observa-se que o aço 254, quando lixado, apresenta os elementos Fe, Cr, Ni e Mo tanto na forma metálica (correspondentes às menores energias de ligação) quanto na forma de diferentes óxidos. Quando o aço é imerso em NaCl no potencial de circuito aberto e quando o aço é polarizado no potencial de passivação (300 mV/ECS), são encontradas as mesmas espécies, mas os teores de cada uma delas são diferentes. Com o aumento do potencial de polarização (potencial variando do potencial de circuito aberto para 300 mV/ECS) ocorre uma diminuição dos teores de Cr₂O₃ (energia de ligação correspondente a 576 eV) e de Ni₂O₃ (energia de ligação igual a 855 eV) e aumento do teor de MoO₃ (energia de ligação de 232 eV). Após a polarização no potencial acima do potencial de transpassivação (1400 mV/ECS), todos os óxidos e a forma metálica são convertidos a óxidos onde os elementos se encontram em seu maior estado de oxidação. Apesar da polarização ter sido realizada em meio de NaCl, não foi encontrada concentração significativa de cloro na superfície do aço, indicando que não se formam cloretos dos metais na superfície.

Nas tabelas 3.8. e 3.9 são apresentadas a composição superficial do aço, em porcentagem atômica, e os teores relativos dos componentes metálicos, respectivamente:

Tabela 3.8: Composição superficial do aço, em porcentagem atômica

	C	O	Fe	Cr	Ni	Mo	Na	Cl
Aço lixado	39	49	11	5,7	2,3	1,0	---	---
Aço no Eca	45	43	5,7	5,7	1,2	0,8	---	---
Aço polarizado (300 mV/ECS)	41	46	3,8	7,1	1,2	0,8	Não detectado	Não detectado
Aço polarizado (1400 mV/ECS)	49	38	7,5	1,3	1,1	1,7	Não detectado	Não detectado

Tabela 3.9: Teor relativo dos componentes metálicos

	Fe/(Fe+Cr+Ni+Mo)	Cr/(Fe+Cr+Ni+Mo)	Ni/(Fe+Cr+Ni+Mo)	Mo/(Fe+Cr+Ni+Mo)
Aço lixado	0,55	0,28	0,11	0,05
Aço no Eca	0,33	0,49	0,11	0,07
Aço polarizado (300 mV/ECS)	0,29	0,55	0,09	0,06
Aço polarizado (1400 mV/ECS)	0,65	0,11	0,09	0,14

Os teores de Fe e Ni diminuem na superfície metálica, quando o aço é imerso em solução de NaCl (no Eca) e polarizado no potencial de 300 mV/ECS. Por outro lado, o teor de Cr se mantém no potencial de circuito aberto e aumenta na região passiva (300 mV/ECS) enquanto que o teor de Mo aumenta na transpassivação (1400 mV/ECS); isto também ocorre quando o teor relativo dos metais é analisado (cf. tabela 3.9). Estudos envolvendo aços inoxidáveis ferríticos com diferentes teores de Cr e Mo, utilizando análise por XPS, mostraram que a quantidade de Cr_2O_3 diminui com o tempo de passivação, enquanto que a quantidade de Mo aumenta no filme passivo; o aumento da resistência à corrosão de aços com maiores teores de molibdênio pode estar relacionada à substituição de Cr por Mo, no filme passivo [86].

Os resultados apresentados nas tabelas 3.6 a 3.9 indicam que há um enriquecimento de Mo, na forma de Mo (VI), na superfície do metal, após a polarização. Trabalho da literatura [87] mostrou que, quando MoO_4^{2-} é adicionado à solução de H_2SO_4 , há a formação, sobre a superfície do aço inoxidável, de uma camada protetora rica em Mo(VI). Os resultados obtidos por XPS, aqui apresentados, indicam que pode estar ocorrendo uma oxidação de Mo, da matriz metálica e do óxido MoO_2 formado ao ar, a Mo(VI), solúvel na forma de íon molibdato MoO_4^{2-} . A análise *ex-situ* por XPS mostra a

formação de um depósito, sobre a superfície do aço 254, de uma camada contendo MoO_3 , que pode ser atribuída ao íon molibdato, MoO_4^{-2} presente em meio aquoso e adsorvido na superfície.

CAPÍTULO 4

EMPREGO DE ELETRODOS DE AÇO INOXIDÁVEL EM TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS E OUTRAS APLICAÇÕES

Estudos anteriores [5,59] mostraram a viabilidade do emprego do aço 254 em titulações ácido-base, de precipitação e complexação. Devido ao comportamento passivo apresentado pelos aços 254, F 138 e 316 L nos diferentes meios estudados, estes materiais foram utilizados como eletrodo indicador em diferentes determinações. Neste capítulo serão abordados os ensaios onde os diferentes materiais metálicos foram utilizados como substitutos da platina em diferentes técnicas eletroanalíticas, ampliando o número de sistemas e de técnicas já estudadas.

4.1. Emprego dos aços 254 e 316 L como eletrodos indicadores em titulações potenciométricas

Para se verificar a viabilidade do emprego dos aços 254 e 316 L como eletrodos indicadores em medidas potenciométricas, foram realizadas titulações potenciométricas de H_2SO_4 , HAc, HCl, HNO_3 , de concentrações aproximadas de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se como titulante solução de NaOH padronizada com ftalato ácido de potássio. Para efeito de comparação, estes ensaios também foram realizados utilizando-se eletrodo de platina. A seguir serão mostradas as curvas de titulação obtidas para a determinação da concentração de um ácido forte (HCl) e de um ácido fraco (HAc), quando se utilizam eletrodos de aço (254 e 316 L) e eletrodo de platina. Os demais resultados serão apresentados na forma de tabelas.

4.1.1. Titulação potenciométrica de HCl por NaOH

As figuras 4.1 a 4.3 correspondem às curvas de titulação e derivada primeira para a determinação de HCl de concentração aproximada $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por NaOH utilizando-se eletrodos de aço 316 L, aço 254 e platina:

Figura 4.1: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HCl, de concentração aproximada $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se aço 316 L como eletrodo indicador

Figura 4.2: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HCl, de concentração aproximada $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se aço 254 como eletrodo indicador

Figura 4.3: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HCl, de concentração aproximada $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se platina como eletrodo indicador

De acordo com os resultados obtidos para estas titulações, apresentados nas figuras 4.1 a 4.3, pode-se observar que a determinação dos volumes equivalentes leva a valores semelhantes, independente do tipo de eletrodo indicador utilizado. Os valores de potencial encontrados são diferentes em cada um dos casos estudados, pois se trata de materiais diferentes, e portanto os processos que ocorrem na interfase metal/solução também são diferentes.

Para a titulação de HCl com concentração aproximada $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se diferentes eletrodos indicadores, as figuras 4.4 a 4.6 representam os resultados obtidos:

Figura 4.4: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HCl, de concentração aproximada $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se aço 316 L como eletrodo indicador

Figura 4.5: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HCl, de concentração aproximada $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se aço 254 como eletrodo indicador

Figura 4.6: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HCl, de concentração aproximada $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se platina como eletrodo indicador

Novamente pode-se constatar o que anteriormente já havia sido observado: os valores de potencial obtidos para cada uma das interfases são diferentes, mas, apesar disto, os valores de volumes equivalentes obtidos em cada uma das situações são comparáveis.

4.1.2. Titulação potenciométrica de HAc por NaOH

Quando são realizadas titulações de HAc por NaOH utilizando-se diferentes eletrodos indicadores são obtidos os resultados mostrados nas figuras 4.7 a 4.12:

Figura 4.7: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HAc, de concentração aproximada $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se aço 316 L como eletrodo indicador

Figura 4.8: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HAc, de concentração aproximada $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se aço 254 como eletrodo indicador

Figura 4.9: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HAc, de concentração aproximada $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se platina como eletrodo indicador

Figura 4.10: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HAc, de concentração aproximada $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se aço 316 L como eletrodo indicador

Figura 4.11: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HAc, de concentração aproximada $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se aço 254 como eletrodo indicador

Figura 4.12: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HAc, de concentração aproximada $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, por NaOH, utilizando-se platina como eletrodo indicador

De maneira geral, as figuras 4.7 a 4.12 indicam o mesmo comportamento já anteriormente observado para as demais titulações: os potenciais obtidos são sempre diferentes, indicando processos diferentes que ocorrem na interfase metal/solução, mas isto não impede, em nenhum dos casos, que se determine o ponto final das titulações.

De maneira geral, os valores de potencial encontrados para o sistema solução/platina e solução/aço inoxidável diferem em seus valores: enquanto para o

sistema que utiliza a platina como eletrodo indicador os valores são mais positivos, quando se utiliza aço estes valores se tornam negativos. Os valores de potencial mais positivos para a platina são esperados, uma vez que a platina é um metal puro e inerte. Neste caso devem estar ocorrendo apenas processos de neutralização. Por outro lado, para os aços, por se tratarem de ligas que contêm diferentes metais, vários equilíbrios podem estar ocorrendo na interfase. Como foi visto anteriormente, para os ensaios por XPS envolvendo o aço 254, no potencial onde o aço encontra-se passivado, diferentes óxidos de um mesmo elemento de liga estão presentes. Estes óxidos são formados a partir do íon metálico em diferentes estados de oxidação. Assim, diferentes equilíbrios podem estar ocorrendo na interfase aço/solução, levando a valores distintos de potenciais.

Na tabela 4.1 são mostrados os valores de concentração dos diferentes ácidos estudados, calculados a partir dos volumes equivalentes determinados quando se utilizam os diferentes eletrodos indicadores

Tabela 4.1: Concentração, das diferentes soluções ácidas, utilizando-se titulação potenciométrica com diferentes eletrodos indicadores

		Eletrodos Indicadores		
		Pt	Aço 254	Aço 316 L
	Concentração Aproximada/ $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	Concentração Determinada/ $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$		
H₂SO₄	10	13 ± 1	$12,0 \pm 0,4$	$13,0 \pm 0,2$
	100	117 ± 3	114 ± 1	118 ± 1
HNO₃	10	13 ± 1	$11,4 \pm 0,2$	$13,0 \pm 0,2$
	100	111 ± 5	113 ± 4	116 ± 2
HCl	10	$9,9 \pm 0,5$	9,8*	11 ± 1
	100	95 *	99 ± 3	99 ± 2
HAc	10	$11,0 \pm 0,5$	$11,0 \pm 0,1$	11,4*
	100	103 ± 1	104 ± 1	104*

* Valores coincidentes para dois ensaios realizados

A análise dos dados da tabela 4.1 mostra que os valores encontrados para as concentrações de ácido são comparáveis, quando se utiliza o eletrodo de platina ou os eletrodos de aço (254 e 316 L) como eletrodo indicador. Os valores encontrados para a

titulação de HAc, quando se utiliza o eletrodo de aço 254, apresentam menor diferença em relação ao valor considerado como “padrão” (eletrodo de Pt). Os ensaios eletroquímicos e por MEV/EDS deste material, neste meio, revelaram que o aço 254 possui uma região passiva com menores densidades de corrente e que o processo de transpassivação ocorre em potenciais mais elevados. As características passivas deste material neste meio podem ser responsáveis pela melhor resposta deste eletrodo nestas titulações potenciométricas.

Apesar das diferenças encontradas nos valores de concentração, quando se utilizam os diferentes eletrodos indicadores, pode-se considerar estes resultados satisfatórios, indicando que a substituição do eletrodo de platina por um eletrodo de menor custo pode ser viável, para este tipo de análise.

4.2. Emprego do aço 254 como eletrodo indicador em titulações condutimétricas

O eletrodo de aço inoxidável 254 foi utilizado como eletrodo indicador em titulações condutimétricas ácido-base (titulação de HCl por NaOH) e em titulação envolvendo a formação de produto pouco solúvel, titulação de precipitação, (titulação de NaCl por AgNO_3), bem como em titulação ácido-base envolvendo soluções ácidas provenientes de banhos de decapagem ácida industrial (mistura HF/ HNO_3 , utilizando-se NaOH como titulante). Para este tipo de ensaio foi utilizado um eletrodo construído especificamente para esta finalidade, conforme foi mostrado no Capítulo 2 (Materiais e Métodos). Os resultados obtidos com o eletrodo de aço 254 foram comparados àqueles obtidos utilizando-se eletrodo comercial para medidas de condutividade.

As figuras 4.13 e 4.14 mostram as curvas obtidas para a determinação de HCl por NaOH, utilizando-se os diferentes eletrodos indicadores:

Figura 4.13: Titulação condutimétrica de HCl por NaOH, utilizando-se aço 254 como eletrodo indicador

Figura 4.14: Titulação condutimétrica de HCl por NaOH, utilizando-se platina como eletrodo indicador

A análise das figuras 4.13 e 4.14 indica que os volumes encontrados para o ponto final da titulação são coincidentes, dentro da precisão experimental, quando se utiliza um ou outro eletrodo. Quando se analisam as curvas 4.13 e 4.14 vê-se que ocorrem diferenças nos valores absolutos de condutividade, quando os eletrodos indicadores são comparados. Os valores de condutividade obtidos quando se utiliza o eletrodo de aço são sempre maiores que os obtidos ao se utilizar eletrodo de platina, indicando que pode estar ocorrendo uma oxidação do aço e portanto íons metálicos estão presentes na vizinhança do eletrodo, levando a mudanças na condutividade medida. As figuras 4.15 e 4.16 correspondem aos resultados obtidos para a titulação envolvendo a formação de produto pouco solúvel:

Figura 4.15: Titulação condutimétrica de NaCl por AgNO₃, utilizando-se aço 254 como eletrodo indicador

Figura 4.16: Titulação condutimétrica de NaCl por AgNO_3 , utilizando-se platina como eletrodo indicador

Observando-se as figuras 4.15 e 4.16 pode-se notar que os valores de volumes equivalentes obtidos, nos dois casos, são próximos, muito embora os valores de condutividade sejam bastante diferentes em cada um dos casos. Quando se observam as curvas referentes à titulação de NaCl percebe-se que tanto antes quanto após o ponto de equivalência existem comportamentos distintos quando se utiliza um ou outro eletrodo indicador. Os valores de condutividade obtidos quando se utiliza eletrodo de aço 254 são sempre menores do que aqueles obtidos quando se utiliza eletrodo de platina. A pequena oxidação do aço, na presença de NaCl, deve levar à formação de cloro-complexos de ferro, cromo e níquel (a partir dos íons provenientes da oxidação do aço no meio), que atenuam a mudança de condutividade antes do ponto de equivalência. Por este motivo, o coeficiente angular após obtido o ponto de equivalência torna-se maior no caso do aço, diferente do que foi observado com o eletrodo de platina.

Com o objetivo de se verificar a viabilidade do emprego do aço 254 como eletrodo indicador em determinações de interesse industrial, foi realizada a titulação da mistura HF/HNO_3 , utilizada em banhos de decapagem ácida industrial. Deve-se salientar que a análise desta solução foi realizada após a mesma ter sido utilizada na indústria. Os resultados obtidos quando se utilizam os diferentes eletrodos são mostrados nas figuras 4.17 e 4.18:

Figura 4.17: Titulação condutimétrica de solução de banho de decapagem ácida industrial, utilizando-se aço 254 como eletrodo indicador

Figura 4.18: Titulação condutimétrica de solução de banho de decapagem ácida industrial, utilizando-se platina como eletrodo indicador

A partir das figuras 4.17e 4.18 pode-se observar que, mais uma vez, os volumes equivalentes encontrados quando se utilizam diferentes eletrodos indicadores são semelhantes. Diferente do que ocorreu nos ensaios anteriores, os valores de condutividade encontrados utilizando-se o eletrodo de aço e o eletrodo de platina são semelhantes, já que a mistura flúor-nítrica, por ser passivante, minimiza a oxidação do aço. Por outro lado, após o ponto de equivalência, o aumento da condutividade da solução é pequeno; este baixo valor de condutividade pode ser devido à formação, a partir dos íons metálicos presentes no banho de decapagem, de hidróxidos pouco solúveis.

Os valores de concentrações encontrados para cada uma das soluções estudadas são mostrados na tabela 4.2:

Tabela 4.2: Concentrações das diferentes soluções estudadas, obtidas através de titulação condutimétrica, utilizando-se diferentes eletrodos indicadores

Solução	Concentração Aproximada/ $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	Concentração Determinada/ $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	
		ELETRODO	
		Platina	Aço 254
HCl	10	$10 \pm 0,1$	$10 \pm 0,1$
NaCl	100	101 ± 1	104 ± 3
Banho de decapagem	10	$8,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,2$

Os valores de concentração encontrados para as soluções estudadas nas diferentes situações são coincidentes, dentro de um erro experimental de até 3%. Isto indica que a substituição do eletrodo de platina por um outro de menor custo pode ser recomendável, tanto na análise industrial quanto em laboratórios, em particular em laboratórios didáticos.

4.3. Emprego do aço 254 como eletrodo indicador em medidas de pH

Foi testada a viabilidade do emprego do aço 254 como eletrodo indicador em medidas de pH em duas situações distintas: solução de NaCl+HCl com força iônica constante e igual a 1 (pH variando entre 0,1 e 3,3) e em diferentes soluções tampão. Para isto foi obtido o potencial de circuito aberto estacionário, utilizando-se o eletrodo de aço 254, imerso em cada uma das diferentes soluções.

Na tabela 4.3 são apresentados os valores do potencial de circuito aberto estacionário obtido para as diferentes soluções estudadas, bem como os respectivos valores de pH das soluções, medidos com o auxílio de um medidor de pH comercial:

Tabela 4.3: Potencial estacionário para o aço 254, obtido quando são utilizadas diferentes soluções de HCl+NaCl com força iônica constante e igual a 1

[HCl] / mol L ⁻¹ *	E / mV (E vs ECS)	pH
5,0 x 10 ⁻⁴	- 15 ± 6	3,3
1,0 x 10 ⁻³	- 0,3 ± 15	2,9
3,2 x 10 ⁻³	45 ± 10	2,3
2,0 x 10 ⁻²	206 ± 18	1,7
1,0 x 10 ⁻¹	303 ± 11	0,4
1,0	331 ± 3	0,1

* adicionou – se a estas soluções NaCl na quantidade suficiente para se atingir o valor desejado de força iônica

Observa-se que, com o aumento da concentração de ácido, os valores de potencial estacionário obtidos se tornam mais positivos. Na figura 4.19 são mostrados os resultados obtidos para as diferentes misturas NaCl+HCl. Estes resultados indicam que o potencial na superfície é uma função do tipo

$$E = a - b \text{ pH}$$

Figura 4.19: Potencial de circuito aberto em função do pH para diferentes soluções de NaCl + HCl, utilizando-se o eletrodo de aço 254 como eletrodo indicador (força iônica 1)

A figura 4.19 mostra que existe um alinhamento entre os diferentes pontos, com um fator de correlação igual a 0,98, e inclinação igual a -121 mV. Sabe-se que o valor teórico esperado para a reação H^+/H_2 sobre eletrodo de platina é de -60 mV, onde o número de elétrons envolvidos no processo é igual ao número de íons H^+ envolvidos. A diferença entre o valor encontrado (-120 mV) e o teórico (-60 mV) pode ser atribuída a diferentes processos que ocorrem na superfície do eletrodo de aço 254 e que envolvem os íons provenientes da dissolução deste material no meio ácido. Neste caso, o número de elétrons envolvidos no processo é diferente do número de íons H^+ , resultando em um valor de pendente diferente do teórico.

Baseado nos resultados de XPS que mostram já existirem as espécies Mo (IV) e Mo (VI) na superfície, mesmo na superfície exposta ao ar e quando imerso em NaCl e na região passiva, se pode admitir o seguinte equilíbrio na interface :

A relação $(4H^+/2e)$ pode ser a responsável pela pendente de -120 mV.

Os resultados obtidos para o potencial estacionário, quando são utilizadas diferentes soluções tampão, são apresentados na tabela 4.4:

Tabela 4.4: Potencial estacionário para o aço 254 obtido quando são utilizadas diferentes soluções tampão

Solução	E / mV (E vs ECS)	pH
HCl 0,05 mol L ⁻¹ + KCl 0,09 mol L ⁻¹	198 ± 10	1,2
HAc 0,1 mol L ⁻¹ + NaAc 0,1 mol L ⁻¹	137 ± 0,3	3,3
HAc 0,01 mol L ⁻¹ + NaAc 0,01 mol L ⁻¹	91 ± 14	3,9
Na ₂ B ₄ O ₇ . 10 H ₂ O 0,05 mol L ⁻¹	40 ± 14	9,2
NaHCO ₃ 0,025 mol L ⁻¹ + Na ₂ CO ₃ 0,025 mol L ⁻¹	80 ± 3	9,8

A tabela 4.4 mostra que, de forma geral, o aumento do pH leva a uma diminuição dos valores obtidos de potencial estacionário. A partir dos dados apresentados na tabela 4.4 foi construído o gráfico apresentado na figura 4.20:

Figura 4.20: Potencial de circuito aberto em função do pH para soluções de diferentes tampões, utilizando-se o eletrodo de aço 254 como eletrodo indicador

Através da figura 4.20 pode-se observar que existe uma relação linear entre o pH e o potencial estacionário, quando se utiliza eletrodo de aço 254. A curva apresenta uma inclinação em torno de -31 mV, e um coeficiente de correlação de 0,99, indicando o alinhamento entre os pontos. Assim como o que foi observado para as diferentes soluções de HCl+NaCl (figura 4.19), o valor do coeficiente angular obtido (-31 mV) é diferente daquele esperado quando se utiliza eletrodo de platina (-60 mV, referente à reação H^+/H_2), indicando diferentes processos que ocorrem na interfase metal / solução.

Comparando-se as figuras 4.19 e 4.20 nota-se que, para os sistemas tampão, os resultados são mais reprodutíveis, e os pontos estão mais alinhados na curva. Quando se trabalha com um sistema tampão, não há mudança de pH na interfase aço/solução; deste modo, os valores encontrados para os potenciais podem ser mais reprodutíveis. Por outro lado, o valor de potencial estacionário obtido para cada solução depende das reações que ocorrem na interfase; o alinhamento dos pontos para a curva obtida utilizando-se os sistemas tampão sugere que, neste caso, a interfase está respondendo somente à mudança de pH e através de uma equação do tipo

$$E = a - b \text{ pH}$$

onde $b = -31$ mV.

4.4. Emprego do aço 254 na determinação da constante de equilíbrio (K_{eq}) do ácido acético (HAc)

O aço 254 foi utilizado para a determinação da constante de equilíbrio do HAc, por meio de medidas de condutividade. O eletrodo, descrito no capítulo 2, foi desenvolvido para esta finalidade. Os resultados obtidos para o eletrodo de aço 254 foram comparados aos obtidos utilizando-se célula comercial de condutividade de platina, isto é, já existente no condutímetro.

A determinação da constante de equilíbrio do HAc foi realizada utilizando-se medidas de condutividade de soluções de HCl e de HAc em várias concentrações diferentes para os dois eletrodos estudados. A partir dos valores de Λ_m (condutividade molar) para o HCl determinou-se o valor de Λ_{m^∞} (condutividade molar à diluição infinita)

para este ácido, admitindo que, para um eletrólito forte, existe uma dependência linear entre Λ_m e a raiz quadrada da concentração do eletrólito, dada pela equação:

$$\Lambda_m = a - b\sqrt{c} \quad (\text{eq. 4.1})$$

válida para equilíbrios de dissociação [88].

Utilizando-se valores tabelados de $\Lambda_{m\infty}$ para o cloreto de sódio (NaCl) e para o acetato de sódio (NaAc) determinou-se o valor de $\Lambda_{m\infty}$ para o HAc, considerando-se a equação 4.2, conhecida como Lei de Kohlrausch [88], que admite, à diluição infinita, a migração independente de íons:

$$\Lambda_{m\infty}(\text{HAc}) = \Lambda_{m\infty}(\text{HCl}) - \Lambda_{m\infty}(\text{NaCl}) + \Lambda_{m\infty}(\text{NaAc}) \quad (\text{eq. 4.2})$$

Conhecendo-se o valor de $\Lambda_{m\infty}$ e de Λ_m para o HAc pode-se determinar o grau de dissociação (α) para este ácido, dado pela equação:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{m\infty}} \quad (\text{eq. 4.3})$$

Utilizando-se a expressão

$$K_{eq} = \frac{\alpha^2 [\text{HAc}]}{(1 - \alpha)} \quad (\text{eq. 4.4})$$

pode-se determinar o valor da constante de equilíbrio de dissociação, K_{eq} , para o ácido acético.

Na tabela 4.5 são mostrados os valores de condutividade molar obtidos para diferentes concentrações de HCl, utilizando-se eletrodo de platina:

Tabela 4.5: Condutividade molar ($\Lambda_m/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) para diferentes soluções de HCl utilizando-se eletrodo de platina (temperatura de trabalho: 25° C)

$[\text{HCl}]/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{HCl}]^{1/2}$	$\Lambda_m/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$1,0 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-2}$	531*
$5,0 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-2}$	502*
$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	478*
$5,0 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$	398 ± 2
$1,0 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-1}$	311*

* os valores coincidentes, para um total de 4 medidas realizadas

A partir dos dados apresentados na tabela 4.2 construiu-se o gráfico da condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração de ácido:

Figura 4.21: Condutividade molar em função da raiz quadrada de concentração para o HCl, utilizando-se eletrodo de platina

A partir da figura 4.21 pode-se determinar o valor de $\Lambda_{m\infty}$ para o HCl, quando se utiliza o eletrodo de platina. O valor determinado foi igual a $555 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

O mesmo tratamento foi feito utilizando-se o aço 254, e os valores encontrados para a condutividade molar do HCl são mostrados na tabela 4.6:

Tabela 4.6: condutividade molar ($\Lambda_m/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) para diferentes soluções de HCl utilizando-se eletrodo de aço 254 (temperatura de trabalho: 25° C)

$[\text{HCl}]/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{HCl}]^{1/2}$	$\Lambda_m/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$	735 ± 28
$5,0 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-2}$	664 ± 3
$1,0 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-2}$	569 ± 1
$5,0 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-2}$	317 ± 5

Da mesma maneira que para o eletrodo de platina, foi construído o gráfico da condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração de HCl, e obtido o valor de $\Lambda_{m\infty}$ para o HCl, quando se utiliza eletrodo de aço 254. Este resultado é apresentado na figura 4.22:

Figura 4.22: Condutividade molar em função da raiz quadrada de concentração para o HCl, utilizando – se eletrodo de aço 254

A partir da figura 4.22 determinou-se o valor de $\Lambda_{m\infty}$ para o HCl, e este valor foi igual a $809 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

A partir dos valores de $\Lambda_{m\infty}$ para o HCl determinados com os diferentes eletrodos, pode-se determinar $\Lambda_{m\infty}$ para o HAc, utilizando-se a equação 4.2. Estes valores são iguais a:

$$\Lambda_{m\infty} = 520,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \longrightarrow \text{eletrodo de platina}$$

$$\Lambda_{m\infty} = 744,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \longrightarrow \text{eletrodo de aço 254}$$

O valor de $\Lambda_{m\infty}$ para o HAc, encontrado na literatura [88] é $390,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, evidenciando que, mesmo com a platina a condutividade medida foi maior do que a esperada.

Para diferentes soluções de HAc foram determinados os valores de condutividade molar, utilizando-se os eletrodos de platina e de aço 254, e os valores encontrados são mostrados na tabela 4.7:

Tabela 4.7: Condutividade molar ($\Lambda_m/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) para diferentes soluções de HAc, utilizando-se eletrodos de platina e de aço 254

$\Lambda_m / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$			
[HAc] / mol L⁻¹	[HAc] ½	Platina	Aço 254
1×10^{-4}	$1,0 \times 10^{-2}$	180 ± 10	255 ± 1
5×10^{-4}	$2,2 \times 10^{-2}$	78*	130 ± 1
1×10^{-3}	$3,2 \times 10^{-2}$	57	100 ± 11
5×10^{-3}	$7,1 \times 10^{-2}$	27	43 ± 2
1×10^{-2}	$1,0 \times 10^{-1}$	18	28
5×10^{-2}	$2,2 \times 10^{-1}$	8,5	12
1×10^{-1}	$3,2 \times 10^{-1}$	5,8	$7,5 \pm 0,1$

* os valores coincidentes, para um total de até quatro medidas

Os valores observados para a condutividade do HAc são sistematicamente maiores para o eletrodo de aço 254 do que os encontrados para o eletrodo de platina. Esta maior condutividade da solução observada quando se utiliza o eletrodo de aço pode ser devida aos íons provenientes da oxidação do aço, quando submetido à tensão alternada, quando a medida é efetuada. No caso da platina este efeito, embora exista, é menos pronunciado, em virtude de uma menor reatividade do metal.

A partir dos valores de condutividade para as diferentes soluções de HAc foram construídas curvas da condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração de HAc para os dois eletrodos estudados. Estas curvas são mostradas nas figuras 4.23 e 4.24:

Figura 4.23: Condutividade molar do HAc em função da raiz quadrada da concentração de ácido, medida utilizando-se eletrodo de platina

Figura 4.24: Condutividade molar do HAc em função da raiz quadrada da concentração de ácido, medida utilizando-se eletrodo de aço 254

Utilizando-se os valores de Λ_m obtidos para as diferentes soluções de HAc (e apresentados na tabela 4.7) e as equações 4.3 e 4.4, determinou-se o grau de dissociação (α) do HAc em cada uma das diferentes soluções, e o valor da constante de equilíbrio deste ácido. Os valores obtidos de α e de K_{eq} são mostrados na tabela 4.8:

Tabela 4.8: Grau de dissociação (α) e constante de equilíbrio (K_{eq}) para o HAc obtidos utilizando-se eletrodo de platina e de aço 254:

ELETRODOS				
[HAc]/mol L ⁻¹	Platina		Aço 254	
	α	K_{eq}	α	K_{eq}
1×10^{-4}	0,35	$1,8 \times 10^{-5}$	0,34	$1,7 \times 10^{-5}$
5×10^{-4}	0,15	$1,3 \times 10^{-5}$	0,17	$1,7 \times 10^{-5}$
1×10^{-3}	0,11	$1,3 \times 10^{-5}$	0,13	$1,9 \times 10^{-5}$
5×10^{-3}	0,05	$1,3 \times 10^{-5}$	0,06	$1,9 \times 10^{-5}$
1×10^{-2}	0,03	$0,9 \times 10^{-5}$	0,04	$1,7 \times 10^{-5}$
5×10^{-2}	0,02	$2,0 \times 10^{-5}$	0,02	$2,0 \times 10^{-5}$
1×10^{-1}	0,01	$1,0 \times 10^{-5}$	0,01	$1,0 \times 10^{-5}$

Muito embora os valores de condutividade molar para o HAc obtidos quando se utiliza eletrodo de platina e de aço 254 sejam diferentes, os valores de α obtidos nos dois casos são comparáveis. Como α é uma relação entre Λ_m e $\Lambda_{m\infty}$, e $\Lambda_{m\infty}$ é obtido a partir dos valores de $\Lambda_{m\infty}$ para o HCl, os valores de α só podem ser comparáveis para os dois eletrodos se admitirmos que o efeito da dissolução do aço em HCl ou HAc afeta em igual porcentagem os valores de Λ_m e $\Lambda_{m\infty}$ em meio de HAc quando estes são determinados utilizando-se eletrodo de aço 254.

Os valores de K_{eq} obtidos para os diferentes eletrodos foram comparados ao valor apresentado na literatura [89], e são apresentados na tabela 4.9:

Tabela 4.9: Constante de equilíbrio de dissociação (K_{eq}) para o HAc obtidos a partir de medidas de condutividade, realizadas a 25° C, utilizando-se diferentes eletrodos

Eletrodo	Literatura	Platina	Aço 254
K_{eq}	$1,8 \times 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$

O valor de K_{eq} do HAc, obtido através da utilização de eletrodo de aço 254, é comparável ao apresentado na literatura, mais próximo do mesmo e mais preciso do que o obtido através da utilização de eletrodo de platina. Este resultado mostra que a substituição da platina pelo eletrodo de aço 254 neste tipo de ensaio é possível. Este resultado é muito interessante do ponto de vista de barateamento de custos em laboratórios didáticos, uma vez que mostra a possibilidade da utilização de materiais mais econômicos, sem se perder a qualidade dos resultados.

Um tratamento superficial do eletrodo de aço e de platina deve ser realizado, para que a corrente de dissolução do aço seja minimizada e para que os valores de condutividade obtidos quando se utiliza célula condutimétrica comercial de platina sejam mais próximos aos mostrados na literatura, tornando os valores determinados de Λ_m mais reais e compatíveis com os apresentados pela literatura.

CAPÍTULO 5

ESTUDOS DE INTERESSE BIOLÓGICO

Foram realizados estudos envolvendo os diferentes aços em sistemas de interesse biológico, a saber: sistemas envolvendo os ácidos D-galacturônico (HG) e poligalacturônico (PGA), e em sistemas envolvendo soluções de NaCl na concentração de soro fisiológico.

5.1. Estudos envolvendo os ácidos D-galacturônico (HG) e poligalacturônico (PGA)

Com o objetivo de se verificar a influência do HG e PGA nas interfases aço 254/HCl 3,0 mol L⁻¹ e aços inoxidáveis/NaCl 0,15 mol L⁻¹ foi realizada a caracterização eletroquímica dos materiais metálicos (aços 254, 316 L e F 138) na presença de HG e PGA. Além da caracterização eletroquímica, foi estudada a viabilidade do emprego do aço 254 como eletrodo indicador em titulação potenciométrica envolvendo o ácido D-galacturônico.

5.1.1. Caracterização da estabilidade eletroquímica do ácido D-galacturônico em meio de HCl 3,0 mol L⁻¹

Para se estudar o comportamento eletroquímico do HG em meio de HCl 3,0 mol L⁻¹ foram realizados ensaios utilizando-se voltametria cíclica, tendo como substratos metálicos eletrodos de platina e de cobre. Os resultados obtidos nestes ensaios são apresentados nas figuras 5.1 a 5.3:

Figura 5.1: Voltametria cíclica para o eletrodo de platina em meio de HCl 3,0 mol L⁻¹, na ausência e presença de HG (vv = 0,5 mV s⁻¹)

A figura 5.1 mostra que o HG é estável em toda a faixa de potenciais de estabilidade do solvente, já que a presença deste composto em solução de HCl 3,0 mol L⁻¹ não provoca o aparecimento de picos de oxidação ou redução no voltamograma. Porém, em torno de -200 mV/ECS, há um pequeno aumento das densidades de corrente. Assim, existe a possibilidade deste aumento de corrente ser devido a um processo que esteja ocorrendo com o HG. Esta figura foi ampliada tanto na região anódica quanto na região catódica, com o objetivo de se verificar possíveis aumentos de corrente nestas regiões, e que possam não ser vistas na figura 5.1. A ampliação nestas duas regiões é mostrada na figura 5.2:

Figura 5.2: Voltametria cíclica para o eletrodo de platina em meio de HCl 3,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de HG. Região catódica (A) e região anódica (B) (vv=0,5 mV s⁻¹)

Nas figura 5.2 A e 5.2 B observa-se a ausência de picos de oxidação e/ou redução do ácido D-galacturônico, na faixa de potenciais estudadas. Nota-se, na figura 5.2 (A) que o ácido D-galacturônico, presente na solução em maior concentração, provoca um aumento na corrente de desprendimento de hidrogênio, mostrando que este composto catalisa esta reação. Na região anódica (figura 5.2 (B)) não se observa mudança significativa no voltamograma, provocada pela presença de HG. Com o objetivo de se aumentar a faixa de potenciais estudada, no sentido negativo, procedeu-se a troca do eletrodo de platina pelo eletrodo de cobre, e os resultados são mostrados na figura 5.3:

Figura 5.3: Voltametria cíclica para o eletrodo de cobre em meio de HCl 3,0 mol L⁻¹, na ausência e presença de ácido D–galacturônico (vv = 0,5 mV s⁻¹)

Quando se modifica o substrato, trocando o eletrodo de platina por cobre, onde a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre em valores de potenciais mais negativos, também se observa que não ocorrem picos de corrente, que indicariam processos de oxidação ou redução do ácido D–galacturônico, em toda faixa de potencial estudada. Observa-se também neste voltamograma, na região de aproximadamente -100 mV/ECS, máximos e mínimos de corrente, que podem ser atribuídos à formação e dissolução de cloreto cuproso, conforme já foi observado por Villamil [3]. Na região de potenciais ampliada também não são observadas transformações do ácido D–galacturônico. Para potenciais acima de -100 mV/ECS, a influência do ácido D–galacturônico depende de sua concentração na solução: quando presente na menor concentração as densidades de corrente obtidas são menores; quando a concentração deste composto aumenta, as densidades de corrente observadas também são maiores. No primeiro caso, o ácido D–galacturônico pode estar adsorvido na superfície metálica, impedindo a oxidação do cloreto cuproso a íons Cu (II). Em concentrações mais elevadas este composto pode formar complexos, o que leva a um favorecimento do processo de oxidação com valores intermediários de densidade de corrente.

5.1.2. Caracterização eletroquímica da interfase aço 254/HCl 3,0 mol L⁻¹, na ausência e presença de ácido D-galacturônico

Foi estudada a interfase aço 254/HCl 3,0 mol L⁻¹, na ausência e presença de ácido D-galacturônico, com o objetivo de se verificar a influência deste composto na referida interfase. Escolheu-se esta concentração de HCl pois, conforme foi observado anteriormente (Capítulo 3, § 3.1.1.2), este aço encontra-se ativo neste meio. Os resultados obtidos neste meio são mostrados na figura 5.4:

Figura 5.4: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 254 em meio de HCl 3,0 mol L⁻¹, na ausência e presença de HG (vv = 0,5 mV s⁻¹)

A figura 5.4 mostra a ação do HG sobre a região ativa do aço 254 em meio de HCl 3,0 mol L⁻¹. Conforme ocorre um aumento da concentração de HG na solução, as correntes tornam-se maiores. Com relação aos potenciais de transpassivação a presença de HG leva a um pequeno aumento deste potencial, conforme pode-se observar pela figura ampliada nesta região.

Na tabela 5.1 são mostrados alguns parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização :

Tabela 5.1: Valores médios de densidade de corrente crítica (j_c), de potencial onde ocorre este valor de corrente (E_c), densidade de corrente de passivação (j_p) e de potencial de transpassivação (E_{tr}) para as diferentes soluções estudadas

Solução	$j_c/\text{mA cm}^{-2}$	E_c/mV	$j_p/\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{tr}/mV
HCl 3,0 mol L ⁻¹	$0,7 \pm 0,1$	-209 ± 3	$1,0 \pm 0,1$	1007 ± 3
HCl 3,0 mol L ⁻¹ + HG 10 ⁻³ mol L ⁻¹	$0,9 \pm 0,1$	-210 ± 1	$7,0 \pm 1,0$	1041 ± 1
HCl 3,0 mol L ⁻¹ + HG 10 ⁻² mol L ⁻¹	$1,0 \pm 0,1$	-207 ± 2	$5,0 \pm 0,1$	1035 ± 2

À medida que ocorre um aumento da concentração de HG na solução, os valores de j_c aumentam. Os resultados sugerem que o HG está adsorvido e que a presença deste favorece a dissolução do aço, atuando como um catalisador desta reação. Isto pode ser observado pelos maiores valores de j_c na presença de HG, quando comparado a este valor na ausência deste composto. Além disso, os valores de corrente de passivação também são maiores na presença de HG, indicando que o filme apresenta menor característica passivante, provavelmente devido à adsorção do composto orgânico. Os valores de potencial de transpassivação são pouco modificados com a presença de HG, conforme o que já foi observado através da figura 5.4 reduzida. Estes resultados sugerem portanto que o ácido D-galacturônico exerce um efeito catalítico sobre a reação de dissolução do aço; esta observação se torna mais consistente, uma vez que foi evidenciado anteriormente (§ 5.1.1) que o HG não sofre nenhum processo eletroquímico nesta região de potencial.

5.1.3. Caracterização eletroquímica das interfases aços inoxidáveis/NaCl 0,15 mol L⁻¹, na ausência e presença de HG e PGA

Os diferentes materiais metálicos (aços 254, 316 L e F 138) foram estudados em meios de NaCl 0,15 mol L⁻¹, na ausência e presença de HG e PGA, com o objetivo de se verificar se estes ácidos exercem alguma influência no comportamento eletroquímico destes materiais metálicos em meios de NaCl 0,15 mol L⁻¹. Nas figuras 5.5, 5.6 e 5.7 são apresentados os resultados obtidos para cada um dos aços estudados:

Figura 5.5: Curvas de polarização potencioestática anódica para o aço 254 em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹, na ausência e presença de HG e PGA 10⁻³ mol L⁻¹

A figura 5.5 mostra que a presença de ácido D-galacturônico (HG) ou poligalacturônico (PGA) não leva a nenhuma alteração no comportamento eletroquímico do aço 254 em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹, tanto no que diz respeito à corrente de passivação quanto no potencial de elevação da corrente, levando em conta o erro experimental.

Na tabela 5.2 são apresentados alguns parâmetros retirados da figura 5.5:

Tabela 5.2: Potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de passivação (j_p) e potencial de elevação da corrente (E_i) para o aço 254 em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹, na ausência e presença de 10⁻³ mol L⁻¹ de HG e PGA

Solução	E _{corr} /mV	j _p /μA cm ⁻² (*)	E _i /mV
NaCl 0,15 mol L ⁻¹	21 ± 25	5 ± 1	1111 ± 18
NaCl 0,15 mol L ⁻¹ + HG 10 ⁻³ mol L ⁻¹	120 ± 10	3,0 ± 0,2	1145 ± 18
NaCl 0,15 mol L ⁻¹ + PGA 10 ⁻³ mol L ⁻¹	114 ± 17	4,0 ± 0,4	1187 ± 29

* E = 750 mV / ECS

Os dados apresentados na tabela 5.2 confirmam os resultados observados através das curvas de polarização: diferentemente do que foi observado em meio de HCl 3,0 mol L⁻¹ (§ 5.1.2), a presença de HG ou PGA não altera os processos que ocorrem na interfase aço 254/NaCl 0,15 mol L⁻¹, uma vez que não há diferenças significativas nas densidades de corrente passiva e no potencial de transpassivação. Deve-se fazer uma ressalva com relação ao potencial de corrosão: a presença de HG ou PGA torna este potencial mais positivo, o que indica que estes compostos podem estar se adsorvendo sobre a superfície do metal, muito embora este processo não altere o comportamento eletroquímico da interfase estudada no que diz respeito a processos de transferência de carga.

Na figura 5.6 são apresentados os resultados obtidos para o aço 316 L nas mesmas condições das estudadas para o aço 254:

Figura 5.6: Curvas de polarização potencioestática anódica para o aço 316 L em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹, na ausência e presença de HG e PGA 10⁻³ mol L⁻¹

Diferentemente do que foi observado para o aço 254, para o aço 316 L o comportamento eletroquímico se mostrou bastante influenciado pela presença, na solução de NaCl, de ácido D-galacturônico. De acordo com a figura 5.6, fica claro que este

composto, adicionado à solução de NaCl, leva a uma antecipação do potencial de pite para este material.

Na tabela 5.3 são mostrados alguns parâmetros eletroquímicos retirados da figura 5.6:

Tabela 5.3: Potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de passivação (j_p) e potencial de elevação da corrente (E_i) para o aço 316 L em meio de NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de HG e PGA

Solução	E_{corr}/mV	$j_p / \mu\text{A cm}^{-2}$ (*)	E_i/mV
NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$	-94 ± 5	1	337 ± 12
NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + HG $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	-100 ± 20	15 ± 8	203 ± 15
NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + PGA $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	-36 ± 9	$1 \pm 0,2$	324 ± 37

* $E = 50 \text{ mV / ECS}$

Os valores de densidade de corrente observados para o aço 316 L são maiores na presença de HG do que na ausência deste ou na presença de PGA. Além disso, a presença de HG leva a uma antecipação significativa (cerca de 100 mV/ECS) no potencial de elevação da corrente. Estes dados indicam que o HG pode estar adsorvido na interfase, interferindo nos processos que ocorrem na mesma, favorecendo a formação de corrosão localizada neste material.

Para o aço F 138 foram realizados ensaios semelhantes aos já mostrados para os outros materiais, e os resultados são apresentados na figura 5.7:

Figura 5.7: Curvas de polarização potencioestática anódica para o aço F 138 em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹, na ausência e presença de HG e PGA 10⁻³ mol L⁻¹

O aço F 138 se mostrou pouco influenciado pela presença de HG ou PGA na solução de NaCl; na presença de HG há uma pequena antecipação no potencial de elevação da corrente, enquanto que a presença de PGA não leva a mudanças significativas neste potencial. Na tabela 5.4 são mostrados os valores de densidade de corrente passiva, potencial de corrosão e potencial de elevação da corrente para este material nos diferentes meios estudados:

Tabela 5.4: Potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de passivação (j_p) e potencial de elevação da corrente (E_i) para o aço F 138 em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹, na ausência e presença de 10⁻³ mol L⁻¹ de HG e PGA

Solução	E_{corr}/mV	$j_p/\mu A\ cm^{-2}\ (^*)$	E_i/mV
NaCl 0,15 mol L ⁻¹	-98 ± 11	$1 \pm 0,2$	421 ± 15
NaCl 0,15 mol L ⁻¹ + HG 10 ⁻³ mol L ⁻¹	-41 ± 4	1	381 ± 32
NaCl 0,15 mol L ⁻¹ + PGA 10 ⁻³ mol L ⁻¹	-67	$1,1 \pm 0,5$	416 ± 15

* E = 250 mV / ECS

Os dados apresentados na tabela 5.4 mostram que a interfase aço F 138/NaCl 0,15 mol L⁻¹ é pouco influenciada pela presença de HG ou PGA: as densidades de corrente de passivação são comparáveis, bem como os potenciais de corrosão, e o potencial de pite é pouco antecipado na presença de HG, conforme o que foi observado na figura 5.7.

Comparando-se os dados apresentados nas tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 pode-se notar que o aço 254 não sofre corrosão localizada nestes meios, e que a presença de HG ou PGA não influencia também o potencial de transpassivação deste material. O aço 316 L parece ser o único material afetado pela presença de HG na solução de NaCl, pois o potencial de pite sofre uma grande antecipação na presença deste composto. Os valores de E_{corr} e E_i apresentados pelos três materiais indicam que o aço 254 é o material que apresenta maior resistência à corrosão também nestes meios, de maneira análoga ao que já havia sido observado para os outros meios estudados (conforme foi mostrado no Capítulo 3).

5.1.4. Emprego do aço 254 como eletrodo indicador na titulação potenciométrica de ácido D-galacturônico (HG)

O aço 254 foi utilizado como eletrodo indicador em titulação potenciométrica de HG de concentrações aproximadas 0,1 e 0,01 mol L⁻¹, por NaOH. Os resultados obtidos para este material foram comparados com aqueles obtidos quando se utiliza eletrodo de platina.

Nas figuras 5.8 e 5.9 são mostradas as curvas de titulação, bem como as derivadas primeiras, para a titulação de HG (de concentração aproximada 0,1 mol L⁻¹) por NaOH utilizando-se os diferentes eletrodos.

Figura 5.8: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HG por NaOH, utilizando-se eletrodo de aço 254 como eletrodo indicador

Figura 5.9: Titulação potenciométrica (A) e primeira derivada (B) para a titulação de HG por NaOH, utilizando-se eletrodo de platina como eletrodo indicador

Pode-se observar, através das figuras 5.8 e 5.9, que os valores de potencial encontrados ao longo das curvas de titulação são ligeiramente diferentes quando se utilizam os diferentes eletrodos. Por outro lado, as curvas correspondentes à derivada primeira indicam que os valores de volumes equivalentes são praticamente coincidentes nos dois casos. Resultados semelhantes foram observados quando se realizou a titulação do HG em menor concentração: curvas de titulação com valores de potencial diferentes, e curvas derivadas indicando volumes equivalentes semelhantes. Muito embora os processos que ocorrem em cada superfície sejam diferentes, os diferentes eletrodos são

capazes de determinar com precisão semelhante o término da titulação, isto é, o ponto de equivalência.

Na tabela 5.5 são apresentados os valores de concentração para as diferentes soluções de HG, determinadas a partir das titulações potenciométricas:

Tabela 5.5: Concentração de HG, obtidas através de titulação potenciométrica, utilizando-se diferentes eletrodos indicadores

[HG] aproximada/ 10^{-3} mol L $^{-1}$	Eletrodo	
	Platina	Aço 254
10	13,0 $\pm$ 0,4	12,0 $\pm$ 0,2
100	101*	97 $\pm$ 2

* Resultados Coincidentes

A partir da análise dos dados apresentados na tabela 5.5, pode-se notar que os valores de concentração encontrados para o HG utilizando-se diferentes eletrodos indicadores são concordantes, dentro de uma precisão de 3%. Considerando-se a platina como o eletrodo “padrão”, pode-se dizer que o aço 254 se mostra tão confiável quanto a platina, nestas determinações. As diferenças apresentadas nas curvas de titulação, resultado de diferentes processos que ocorrem na superfície de cada metal utilizado como eletrodo indicador, não interferem na determinação do ponto final das mesmas. Estes resultados são concordantes com os apresentados no Capítulo 4, onde são apresentados outros resultados obtidos para titulações de diferentes ácidos.

5.2. Emprego do aço 254 como medidor de pH em suco gástrico

O eletrodo de aço 254 foi utilizado como medidor de pH em soluções de HCl+NaCl, com força iônica igual a 0,15, com o objetivo de se verificar a viabilidade de seu emprego em equipamentos médicos utilizados para o monitoramento do pH do esôfago de pacientes com problemas de úlceras. Os resultados obtidos nestes ensaios foram comparados aos resultados obtidos quando se utiliza o eletrodo comercial, constituído por óxido de antimônio.

O tratamento superficial possui grande influência nas características do filme passivante formado sobre a superfície do aço inoxidável [7-14]. Para a realização destes ensaios, três diferentes tipos de tratamento superficial foram utilizados: lixamento da superfície até lixa de granulometria 600, lixamento em lixas 600 seguido de polimento com pasta de diamante de 1 μ m e passivação em mistura flúor-nítrica, e fosfatização da superfície metálica, utilizando as mesmas condições utilizadas por Bortolluzi [13]. Depois de realizados os diferentes tratamentos superficiais, mediu-se o valor do potencial estacionário em soluções de HCl + NaCl, com força iônica igual a 0,15.

Na tabela 5.6 são mostrados os resultados dos potenciais estacionários obtidos para o aço 254 imerso solução HCl + NaCl, após os diferentes tratamentos superficiais:

Tabela 5.6: Efeito do tratamento superficial na reprodutibilidade das medidas de potencial de corrosão e no tempo de atendimento deste potencial, para o aço 254 imerso em solução de HCl 10⁻³ mol L⁻¹ + NaCl, com força iônica 0,15

Tratamento superficial	Ecorr/mV (E vs ECS)	$\Delta t/\text{min}$
Até lixa 600	169 $\pm$ 91	190
Imersão em solução flúor-nítrica	144 $\pm$ 3	150
Fosfatização	- 155 $\pm$ 93	90

Os resultados apresentados na tabela 5.6 mostram que o melhor tratamento superficial, em termos de reprodutibilidade das medidas, foi a imersão do aço inoxidável, após lixamento, em solução flúor-nítrica. Quando se utiliza como tratamento superficial a fosfatização, o tempo de atendimento da condição estacionária é menor, mas os valores de potencial obtidos são irreprodutíveis. Embora a fosfatização seja muito utilizada como tratamento prévio de superfícies de aço, Narayanan [14] chama a atenção que este tratamento é ideal para ligas com uma porcentagem baixa de elementos mais “nobres” (como cromo, níquel ou molibdênio). Além disso, Aranha [11] mostrou que, para o aço 304, a imersão em solução flúor-nítrica faz com que se forme na superfície do aço inoxidável, um filme passivo com características mais protetoras. Hong [7,8] também comenta o tratamento em HNO₃ como uma forma de favorecer a formação de filmes passivos em aços inoxidáveis.

Como a imersão em solução HF–HNO₃, após lixamento do eletrodo de aço em lixa 600, leva a valores mais reprodutíveis de potencial estacionário, foi verificada a influência do tempo de imersão nesta solução no tempo de atendimento da condição estacionária. Foram utilizados os tempos de imersão de 5 e de 20 minutos, e os resultados são mostrados na tabela 5.7:

Tabela 5.7: Potencial de corrosão para o aço 254, em HCl/NaCl, pH =1, submetido a diferentes tratamentos superficiais: lixamento em lixas 600, seguido de imersão em mistura HF–HNO₃ por diferentes intervalos de tempo

$t_{\text{imersão}} \text{ (HF/HNO}_3\text{)}/\text{min}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV (E vs ECS)}$	$\Delta t/\text{min}$
5	163	280
20	158	430

$t_{\text{imersão}}$ = tempo de imersão na solução flúor – nítrica

t_{est} = tempo de estabilização do potencial

Os resultados mostrados na tabela 5.7 indicam que o maior tempo de imersão na solução flúor–nítrica leva a um aumento do tempo de atendimento da condição estacionária. Desta forma, este tratamento superficial não se mostrou satisfatório no sentido de tornar as medidas mais rápidas. Diante dos resultados obtidos para os diferentes tratamentos superficiais, optou-se por utilizar como tratamento para estes ensaios o lixamento até lixa 600 e posterior imersão em solução flúor–nítrica por 5 minutos.

Na tabela 5.8 são mostrados os valores de potencial estacionário (potencial de corrosão, E_{corr}) encontrados para cada uma das soluções diferentes, quando se utilizam os eletrodos comercial e de aço 254:

Tabela 5.8: Ecorr para o eletrodo de aço 254 e eletrodo comercial em diferentes soluções de HCl + NaCl com força iônica igual a 0,15

[HCl] / mol L ⁻¹ *	pH **	Aço 254	Eletrodo Comercial
10 ⁻¹	1,1	209 ± 3	- 50,5 ± 0,5
10 ⁻²	1,7	180 ± 5	- 76,5 ± 1,5
10 ⁻³	2,8	144 ± 3	- 136 ± 13
10 ⁻⁴	3,9	85 ± 2	- 191 ± 6
10 ⁻⁵	4,3	----	- 241 ± 3
10 ⁻⁶	5,7	7,2 ± 2,2	- 255 ± 4

* foi adicionada a esta solução NaCl até a obtenção da força iônica desejada

** pH medido através da utilização de medidor comercial de pH

Os valores de potencial estacionário tanto para o eletrodo de aço 254 quanto para o eletrodo comercial tendem a valores mais negativos conforme se diminui a acidez do meio, de acordo com os dados apresentados na tabela 5.8.

Nas figura 5.10 é mostrada a evolução do potencial de circuito aberto com o tempo para diferentes soluções estudadas, para o aço 254 e para o eletrodo comercial:

Figura 5.10: Potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço 254 (A) e para o eletrodo comercial (B) em diferentes soluções de HCl + NaCl (força iônica = 0,15)

Observa-se pela figura 5.10 que o potencial de circuito aberto para os dois materiais evolui, com o tempo, para valores mais positivos. Com o aumento da acidez do meio o potencial estacionário também se torna mais positivo. Através da figura 5.10 pode-se perceber que o tempo necessário para o atendimento da condição estacionária para o eletrodo de aço 254 é maior do que aquele observado para o eletrodo comercial: enquanto o atendimento da condição estacionária é conseguido em poucos minutos para o eletrodo comercial, para o eletrodo de aço 254 são necessárias algumas horas.

A partir dos dados apresentados na tabela 5.8 foram construídos gráficos do potencial em função do pH para os dois eletrodos diferentes. Estes gráficos são apresentados nas figuras 5.11 e 5.12, abaixo:

Figura 5.11: Potencial de circuito aberto em função do pH para diferentes soluções HCl+NaCl, utilizando-se eletrodo de aço 254 (força iônica = 0,15)

Figura 5.12: Potencial de circuito aberto em função do pH para diferentes soluções HCl+NaCl, utilizando-se eletrodo comercial

O eletrodo de aço 254 apresenta uma relação linear entre o potencial e o pH da solução, conforme observado na figura 5.11, entre $1,1 \leq \text{pH} \leq 5,7$, assim como o eletrodo comercial. Comparando-se os valores de coeficientes angulares obtidos para as duas curvas, observam-se valores diferentes obtidos para o eletrodo de aço 254 e o eletrodo comercial. Isto pode mostrar que os processos que estão ocorrendo na superfície dos dois eletrodos são diferentes, uma vez que estes eletrodos são constituídos por diferentes materiais. O valor de coeficiente angular encontrado para o aço 254, quando se utiliza solução com força iônica igual a 0,15 (-44 mV) é diferente do observado quando se utiliza este aço em misturas HCl + NaCl com força iônica igual a 1 (-121 mV). Este resultado sugere que o valor do coeficiente angular depende, entre outros fatores, da força iônica da solução estudada, mudando os equilíbrios dependendo do pH na interfase.

Por se tratar de uma liga, no caso do aço inoxidável 254 fica difícil de se conhecer qual processo que está ocorrendo, ou preponderando, na superfície do eletrodo, uma vez que podem ser formados vários produtos da oxidação da liga. Por exemplo, considerando-se o íon Fe (II), a estrutura do complexo formado influencia o valor da pendente $\partial E / \partial \text{pH}$, a saber:

Se o equilíbrio preponderante na interfase for correspondente à equação (1), a pente terá valor igual a -90 mV . Por outro lado, se preponderar o equilíbrio correspondente à equação (2), então a pente terá valor igual a -60 mV ; já se preponderar o equilíbrio correspondente à equação (3) o valor da pente será de -30 mV .

No caso de soluções contendo íons cloreto, a sua forte adsorção na superfície pode favorecer, eletrostaticamente, a chegada de mais íons H^+ à dupla camada elétrica, aumentando a relação (número de mols de íons H^+ /número de mols de elétrons) e, em consequência, a derivada ($-\partial E/\partial \text{pH}$). Por outro lado, outros equilíbrios, como $\text{MoO}_4^{-2}/\text{MoO}_2$, $\text{CrO}_4^{-2}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ podem ser preponderantes, levando a outras pentes, como -120 mV e -100 mV , respectivamente. A formação de cloro-complexos, na interfase, pode também mudar o valor das pentes. Por exemplo, se há um aquocloro complexo de ferro (II), a sua redução pode ser dada pela equação:

e sua pente será igual a 30 mV .

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6.1. Caracterização dos diferentes materiais metálicos

- O aço 254 apresenta-se passivado, em diferentes meios ácidos e neutros, em toda a faixa de potenciais compreendida entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e potenciais acima de 900 mV/ECS;
- A reação de transpassivação é igualmente favorecida, para o aço 254, em meios de H_2SO_4 , HNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl , mas é desfavorecida em meio de HAc e de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, indicando um processo de passivação mais efetivo, nestes meios;
- O aço 254 sofre corrosão localizada em meios de HCl em potenciais acima de 970 mV/ECS e em meio de $NaCl$ a potenciais mais positivos do que 1100 mV/ECS;
- Os aços 316 L e F 138 apresentam-se igualmente passivados em meios de H_2SO_4 e HNO_3 , mas em meio de HCl este processo é menos efetivo; o processo de passivação é também mais efetivo, para estes materiais, em meios de HAc ;
- Em meios de $NaCl$, os aços 316L e F138 apresentam corrosão por pite a potenciais cerca de 700mV menos positivos que de transpassivação;
- Para soluções de HCl , o aço 254 apresenta dissolução anódica em concentração igual a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que, para os aços 316 L e F 138 este processo ocorre em soluções menos concentradas;
- A dissolução das inclusões é mais significativa, para o aço 254, em meio de HCl ;
- Em meio de HAc , o ataque generalizado é menor, para o aço 254, quando comparado aos outros meios ácidos estudados;

- As inclusões presentes no aço 254 são constituídas, basicamente, de alumínio, cálcio e oxigênio;
- Os teores de ferro, cromo e níquel são praticamente mantidos, na superfície do aço 254, após o ataque nos diferentes meios ácidos;
- O teor de molibdênio é ligeiramente maior na superfície do aço 254, após ataque em meio de HAc 0,1 mol L⁻¹ acima do Etr;
- Em meio de HAc os resultados sugerem que há a formação de compostos na forma de acetatos de ferro, cromo e níquel na superfície do aço 254, quando este é polarizado acima do potencial de transpassivação. Tais compostos justificariam a estabilidade, em um intervalo maior, do filme passivante;
- Análise por XPS da superfície do aço 254 apenas polida e exposta ao ar revelou a presença de Mo (VI) na superfície;
- Há um enriquecimento gradual de molibdênio (VI) na superfície do aço 254 quando este material é imerso em NaCl 0,15 mol L⁻¹ no potencial de circuito aberto, polarizado em NaCl 0,15 mol L⁻¹ em um potencial passivo e em potencial acima de 1400 mV/ECS;
- O íon cloreto não é encontrado na superfície do aço 254 quando este é polarizado em meio de NaCl 0,15 mol L⁻¹, sugerindo que os cloro-complexos são solúveis;
- Na análise *ex-situ* por XPS, o molibdênio presente na superfície do aço após imersão em NaCl 0,15 mol L⁻¹ e polarização anódica, apresenta-se na forma de Mo (VI), provavelmente adsorvido como molibdato em solução.

6.2. Viabilidade do emprego de aços inoxidáveis em medidas eletroanalíticas

- Tanto o aço 254 quanto o aço 316 L podem ser utilizados como eletrodos indicadores em titulações potenciométricas de H_2SO_4 , HAc , HCl e HNO_3 , em substituição à platina;
- O aço 254 se mostrou eficiente como eletrodo indicador em titulação potenciométrica de HG por NaOH ;
- A determinação da constante de equilíbrio do ácido acético pode ser realizada através de medidas de condutividade utilizando-se eletrodo de aço 254;
- O aço 254 pode substituir a platina em titulações condutimétricas de HCl por NaOH ;
- O aço 254 pode substituir a platina, em titulação de NaCl por AgNO_3 , dentro de um erro de 3%;
- O aço 254 pode ser utilizado na determinação condutimétrica de acidez total de banhos de decapagem ácida industrial.

6.3. Influência do ácido D-galacturônico (HG) e poligalacturônico (PGA) nas interfases Aço 254/ HCl e Aço/ NaCl

- O ácido D-galacturônico não se mostrou eletroativo em toda a faixa de estabilidade do solvente;
- A análise das curvas voltamétricas de HG sobre cobre, platina e aço 254 indicam que este composto é catalisador para a reação de oxidação do material ferroso em meio de HCl ;
- O HG e o PGA não afetam o comportamento do aço 254 em NaCl ;
- O HG torna menos positivo o potencial de pite para o aço 316 L em meio de NaCl ;

- O HG e o PGA não afetam significativamente o potencial de pite para o aço F 138.

6.4. Viabilidade do emprego de diferentes aços inoxidáveis como eletrodo indicador para medidas de pH

- O aço 254 se mostrou eficiente para a utilização como medidor de pH em misturas HCl + NaCl, com força iônica igual a 1,0;
- O aço 254 pode ser utilizado como medidor de pH em soluções onde $1 \leq \text{pH} \leq 6$ com força iônica 0,15;
- O aço 254 também se mostrou eficiente para medidas de pH em diferentes soluções tampão;
- O emprego de aços inoxidáveis como substituto de eletrodos comerciais medidores de pH de suco gástrico não é recomendável, empregando os tratamentos superficiais explorados neste trabalho, em virtude do elevado intervalo de tempo para atendimento do valor estacionário do potencial;
- Valores observados para $\partial E / \partial \text{pH}$, para o aço 254 nas diferentes situações estudadas, pode ser atribuído aos diferentes processos que ocorrem na superfície do eletrodo, diferentes do equilíbrio H^+/H_2 . Os estudos por XPS, no caso das interfases aço 254/NaCl 0,15 mol L⁻¹ aliados aos resultados eletroquímicos sugerem que a reação $\text{MoO}_4^{-2}/\text{MoO}_2$ seja a responsável pelo equilíbrio dependente do pH, na interface.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos em meio de cloreto, com o aço 254 foram melhor interpretados neste trabalho, em virtude de terem envolvido métodos eletroquímicos e técnicas não eletroquímicas de caracterização da superfície como MEV e XPS. Acredita-se, por exemplo, que o molibdênio seja o maior responsável pela pendente dE/dpH igual a -120 mV, a partir do equilíbrio MoO_4^{2-}/MoO_2 presente na interface. No entanto esta pendente foi observada para força iônica igual a 1. Porque o seu valor muda para -34 mV no mesmo meio quando a força iônica é igual a 0,15? Que equilíbrio ou que equilíbrios justificam este valor? Será que a presença de molibdato na superfície cresce com o aumento da força iônica? Qual o papel do íon cloreto, neste caso? Ensaio por MEV e por XPS, no mesmo meio, a diferentes valores de força iônica, podem ajudar na interpretação.

Os estudos por técnicas eletroquímicas e empregando MEV mostraram que em meio de ácido acético a região passiva se amplia, o que foi atribuído à presença de mais molibdênio na superfície. Como fica a pendente $\partial E/\partial \log pH$ em meios de acetato? Qual o papel do próprio acetato, uma vez que os teores de ferro, cromo e níquel são significativos na região das inclusões?

Os últimos estudos, visando aplicações biológicas, mostraram que a imersão prévia do aço 254 em misturas $HF-HNO_3$ torna a superfície mais reprodutível e o potencial de corrosão é atingido mais rapidamente. Nas medidas condutimétricas, titulações da referida mistura mostraram resultados comparáveis entre os valores de condutividade elétrica (κ) obtidos com platina e com o aço 254. Estes resultados sugerem que, na determinação da K_{diss} do HAc um tratamento prévio semelhante para o aço 254 pode levar a melhores resultados.

Na revisão bibliográfica foi mostrado que o HG pode atuar como redutor em solução, levando o íon cromato a Cr (III), reação catalisada por este último ou por Cu(II). No entanto não se encontrou nenhum trabalho na literatura sobre o comportamento eletroquímico do HG. Qual o potencial em que a oxidação aldeído/ácido ocorre? Neste trabalho não foi possível determinar este parâmetro, dentro do limite de estabilidade do solvente ou dos próprios eletrodos empregados. Preferiu-se atribuir as modificações de corrente à ação catalítica ou inibidora do HG através de processos de adsorção ou

complexação. Esta interpretação foi dada em virtude dos potenciais observados na ausência e presença do HG serem muito próximos, sugerindo os mesmos processos faradaicos. Estudos com outros substratos, que elevem a estabilidade do sistema sem HG no sentido de potenciais mais positivos, devem ser realizados com o objetivo de se descobrir o referido potencial do par ácido/aldeído por adição do HG. Será que a adição de íons Cr (III) ou Cu (II) não ajudaria a entender a eletroquímica do D-HG?

Estudos com o aço F 138 em meio de sulfato mostraram a presença de um patamar de corrente próximos ao Etr, atribuído a filmes sobre este aço. Estudos Raman “in situ” devem ser realizados a vários potenciais no sentido de confirmar estas atribuições.

As técnicas não eletroquímicas como MEV e XPS, são úteis na interpretação dos resultados, porém elas foram empregadas neste trabalho apenas com o aço 254 e em meio de cloreto, sem HG. Elas devem ser melhor exploradas nos demais sistemas. O emprego de tais técnicas após a obtenção e interpretação dos resultados eletroquímicos, pode ser feito de maneira otimizada, poupando tempo e custo operacional.

Estudos por Espectroscopia Raman, “in situ” e “ex situ”, não realizados neste trabalho, podem auxiliar, também, na interpretação dos processos interfaciais.

A espectroscopia por impedância eletroquímica, em trabalhos com os mesmos materiais ferrosos, constitui, também, uma ferramenta importante no entendimento dos processos, tanto de adsorção quanto de transferência de carga. Os estudos empregando esta técnica e o aço 254 em meios que simulem fluidos biológicos fazem parte do projeto de doutorado de Mônica Afonso, parcialmente divulgado ou publicado, parte esta citada na revisão bibliográfica deste trabalho [26,40].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SILVA, M. M. P. **Efeito de surfatantes aniônicos e catiônicos no comportamento eletroquímicos de interfaces metal/soluções aquosas de cloreto de sódio.** 2002. 95p. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
2. SANTOS, C. A. L. **Contribuições ao processo de eletrodeposição do Gálio sobre cobre e estudo das interfaces Cu/NaOH e Pt/NaOH na ausência e presença de íons acrilato.** 2003. 104p. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
3. VILLAMIL, R.F.V. **Estudo espectroeletroquímico do dodecilsulfato de sódio na ausência e presença do Benzotriazol nas interfaces Cu/H₂SO₄ e Cu/HCl.** 2000. 134p. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
4. GENTIL, V. **Corrosão.** 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345 p.
5. DE MICHELI, L. **Caracterização eletroquímica do aço inoxidável especial UNS S31254 em diferentes meios aquosos.** 1998. p.179. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
6. <www.nucleoinox.org.br> acesso em: 11/05/2004.
7. HONG, T., OGUSHI, T. AND NAGUMO, M. The effect of chromium enrichment in the film formed by surface treatments on the corrosion resistance of type 430 stainless steel. **Corrosion Science**, v. 38, p. 881-888, 1996.
8. HONG, T., NAGUMO, M. JEPSON, W. P. Influence of HNO₃ treatments on the early stages of pitting of type 430 stainless steel. **Corrosion Science**, v. 42, p. 289-298, 2000.

9. NOH, J.S., LAYCOCK, N.J., GAO, W., WELLS, D.B. Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel. **Corrosion Science**, v. 42, p. 2069-2084, 2000.
10. RODRIGUES, P.R.P. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico**. 1997. p. 218. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
11. ARANHA, H. **Viabilidade do emprego do inibidor de corrosão benzotriazol para o aço inoxidável 403 em banhos de decapagem utilizados em indústrias siderúrgicas**. 1998. p. 146. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
12. GIAMPAOLO, A.R. DI, MEDINA, M., REYES, R., VELES, M. Zinc phosphate interlayer for sol-gel-derived aluminosilicate coating on AISI-1010 carbon steel. **Surface and coating Technology**, v. 89, p. 31-37, 1997.
13. BORTOLUZZI, R.L., GIACOMELLI, C., GIACOMELLI, F.C., SPINELLI, A. Estudo da passivação do ferro em soluções de fosfato alcalinas através de técnicas eletroquímicas, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. In: XII SIBE, 2002, Araraquara. **Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**. Araraquara: UNESP, 2002. p. 611-613, 2002.
14. NARAYANAN, T.S.S. Influence of various factors on phosphatability – an overview. **Metal Finishing**. p. 86-90, 1996.
15. OTERO, E., PARDO, A., SÁENZ, E., UTRILLA, M.V., HIERRO, P. A study of the enfluence of nitric acid concentration on the corrosion resistance of sintered austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 38, p. 1485-1493, 1996.
16. KOLMAN, D.G., FORD, D.K., BUTT, D.P., NELSON, T. O. Corrosion of 304 stainless steel exposed to nitric acid-chloride environments. **Corrosion Science**, v. 39, p. 2067-2093, 1997.

17. OTERO, E., PARDO, A., UTRILLA, M.V., SÁENZ, E., ÁLVAREZ, J. F. Corrosion behaviour of AISI304L and 316 L stainless steels prepared by powder metallurgy in the presence of sulphuric and phosphoric acid. **Corrosion Science**, v. 40, p. 1421-1434, 1998.
18. ABDALLAH, A. Corrosion behaviour of 304 stainless steel in sulfuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, p. 786-792, 2003.
19. CUNHA, M. T. **Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico**. 2003. 114 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
20. HERMAS, A. A., MORAD, M. S., OGURA, K. A correlation between phosphorous impurity in stainless steel and a second anodic current maximum in H_2SO_4 . **Corrosion Science**, v. 41, p. 2251-2266, 1999.
21. TERRA, L. H. **Caracterização eletroquímica de aços inoxidáveis austeníticos visando a otimização de banhos de decapagem**. 1998. 111 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
22. VIARO, N. S. S. **Estudo do efeito da corrosão da liga $TiAl_6V_4$ e do aço inoxidável EF 138 utilizados como material de implante**. 1994. 135 p. Tese de doutorado – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
23. VILLAMIL, R. F. V., ANDRADE, A. H. P., BARBOSA, C. A., SKOŁOWSKI, A., AGOSTINHO, S. M. L. Comparative electrochemical studies of F 1586-95 and F 138-92 stainless steel in sodium chloride, pH = 4.0 medium. **Stainless Steel for Medical and Surgical Application**, v. 1, p. 168-175, 2003.

24. VILLAMIL, R. F. V. **Estudo comparativo e caracterização eletroquímica de novos tipos de aços inoxidáveis aplicados em implantes ortopédicos**. 2003. 128 p. Pós – doutoramento – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
25. VILLAMIL, R.F.V., ANDRADE, A.H.P., BARBOSA, C.A., AGOSTINHO, S.M.L. Estudo da corrosão por pite de novos aços inoxidáveis aplicados em implantes ortopédicos em meio de soluções de Ringer Lactato. In 22° CONBRASCORR 2002, Salvador. **Anais do 22° Congresso Brasileiro de Corrosão**, Salvador, 2002.
26. AFONSO, M.L.C., VILLAMIL, R.F.V., ARÊAS, E.P.G., AGOSTINHO, S.M.L. Efeito da albumina sobre o comportamento eletroquímico de aços inoxidáveis em meio de NaCl 0,11 M. In XV SIBAE, 2002, Évora, Portugal. **Anais do XV Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica**, Évora, 2002
27. MORI, G., DOSINGER, H. Interactions of different types of localized corrosion in surgical implants. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, p. 249-254, 2004.
28. ÖLSSON, C.-O.A., LANDOLT, D. Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta** , v. 48, p. 1093-1104, 2003.
29. WEGRELIUS, L., FALKENBERG, F. OLEFJORD I. Passivation of Stainless Steels in Hydrochloric Acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p. 1397-1406, 1999.
30. NOMURA, K., UJIHIRA, YUSUKE, Y. Response of oxide films on stainless steel as a pH sensor. **Analytical Chemistry**, v. 60, p. 2564-2567, 1988.
31. STEFANOV, P., STOYCHEV, D., STOYCHEVA, M., MARINOVA, TS. XPS and SEM studies of chromium oxide films chemically formed on stainless steel 316 L. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, p. 212-215, 2000.

32. VARGA, K., BARADLAI, P., BARNARD, W.O., MYBURG, G., HALMOS, P., POTGIETER, J.H. Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta** , v. 42, p. 25-35, 1997.
33. MALIK, A.U., SIDDIQI, N.A., AHMAD, S., ANDIJANI, I.N. The effect of dominant alloy additions on the corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels in seawater. **Corrosion Science**, v. 37, p. 1521-1535, 1995.
34. BELFROUH, A., MASSON, C., VOUAGNER, D., DE BECDELIEVRE, A.M., PRAKASH, N.S., AUDOUARD, J.P. The cumulative effect of alloying elements N, W, Mo and Cu on the corrosion behaviour of 17 Cr-13Ni stainless steel in 2N H₂SO₄. **Corrosion Science**, v. 38, p. 1639-1648, 1996.
35. CHOU, S. L., TSAI, M.J., TSAI, W.T., LEE, J.T. Effect of nitrogen on the electrochemical behavior of 301LN stainless steel in H₂SO₄ solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 51, p. 97-101, 1997.
36. QVARFORT, R. Some observations regarding the influence of molybdenum on the pitting corrosion resistance of stainless steels. **Corrosion Science**, v. 40, p. 215-223, 1998.
37. POTGIETER, J.H. Alloys cathodically modified with noble metals. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 471-482, 1991.
38. BANAS, J., MARZURKIEWICZ, A. The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic-austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 277, p. 183-191, 2000
39. BI, H. Y., JIANG, X. X., LI, S. Z. The corrosive wear behavior of Cr-Mn-N series casting stainless steel. **Wear**, v. 225-229, p. 1043 – 1049, 1999
40. VILLAMIL, R. F. V., ARANHA, H., AFONSO, M. L. C. A., MERCADANTE, M. T., AGOSTINHO, S. M. L. Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v. 37, p. 471-476, 2002.

41. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução Carlos Alberto da Silva Riehl e Alcides Wagner Serpa Guarino. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 319-322
42. VOGEL, A. **Análise Química Quantitativa**. Tradução de Júlio Carlos Afonso, Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 283-286
43. BUCHBERGER, W., HADDAD, P.R., ALEXANDER, P.W. Determination of free nitrilotriacetic acid in environmental water samples by ion chromatography with potentiometric and amperometric detection with a copper electrode. **Journal of Chromatography**, v. 546, p. 311-315, 1991.
44. ALEXANDER, P.W., HADDAD, P.R. Potentiometric detection in ion chromatography using a metallic copper indicator electrode. **Chromatography**, v. 20, p. 179-184, 1985.
45. ALEXANDER, W.P., HADDAD, P.R., AND TROJANOWICZ, M. Potentiometric flow-injection determination of copper-complexing organic ligands with a copper-wire indicating electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 171, p. 151-163, 1985.
46. KOK, W., BRINKMAN, U.A. AND FREI, W. Amperometric detection of amino acids in high-performance liquid chromatography with a copper electrode. **Journal of Chromatography**, v. 256, p. 17-26, 1983.
47. KOK, W., GRONENDUK, G., BRINKMAN, U.A. AND FREI, W. Determination of oxalic acid in biological matrices by liquid chromatography with amperometric detection. **Journal of Chromatography**, v. 315, p. 271-278, 1984.
48. NAIR, D.S., DHANESHWAR, R. Potentiometric titration of fluoride using an aluminium wire indicator electrode. **Analyst**, v.117, p.1895-1897, 1992.
49. CHEN, Z., ADAMS, M.A. A metallic cobalt electrode for the indirect potentiometric determination of calcium and magnesium in natural waters using flow injection analysis. **Talanta**, v.47, p. 779-786, 1998.

50. NEI, L. A new indicator electrode for oxygen sensors. **Electroanalysis**, v.7, p. 471-475, 1995.
51. CHEN, Z. ALEXANDER, P.W. Potentiometric detection of carboxylic acids by flow injection analysis using a tungsten oxide electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 332, p. 187-192, 1996.
52. GOMES, M.A.B., BULHÕES, L.O.S. A study of niobium as an indicator electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 165, p. 289-292, 1984.
53. PIHLAR, B., CENCIC, Z. Investigation of a zirconium electrode as a sensor for fluoride ions. **Analytica Chimica acta**, v. 273, p. 267-274, 1993.
54. WECTHER, M.A., SHANKS, H.R., CARTER, G., EBERT, G.M., GUGLIELMINO, R. AND VOIGT, A.F. Use of metal tungsten bronze electrodes in chemical analysis. **Analytical Chemistry**, v. 44, p. 850-853, 1972.
55. CLEMENTE, C. F. M. Z., TADA, E. B., SOUSA, I. V., AGOSTINHO, S. M. L. Viabilidade do emprego do aço UNS S31254 como substituto da platina em voltametria cíclica. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Química, 1999, Goiânia. **Anais do XXXIX Congresso Brasileiro de Química**, 1999. p. 396
56. FLACH, A., ADAIME, M. B., VIARO, N. S. S. Utilização do eletrodo indicador de aço inoxidável EF 138 para padronização de ácidos fracos por base forte. In: VIII Encontro Nacional de Química Analítica, 1995, Belo Horizonte. **Anais do VIII Encontro Nacional de Química Analítica**, 1995.
57. SANTOS, E. P., NAUE, J. A., ADAIME, M. B., VIARO, N. S. S. Utilização do eletrodo indicador de aço inoxidável EF 138 para a determinação potenciométrica de ácido fosfórico em refrigerantes. In: 19ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1996, Poços de Caldas. **Livro de Resumos da 19ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 1996.

58. CHISSINI, D. V., JACOBSEN, R., VIARO, N. S. S., ADAIME, M. B. Aço inoxidável 316 L como eletrodo indicador na volumetria de oxi – redução e de neutralização. In: 19ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1996, Poços de Caldas. **Livro de Resumos da 19ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 1996.
59. MOREIRA, A. P., ADAIME, M. B., VIARO, N. S. S. Aço inoxidável V 254 como eletrodo indicador aplicado à potenciometria de sistemas envolvendo reações de neutralização, precipitação, oxi – redução e complexação. In: IX Encontro Nacional de Química Analítica, 1997, **Anais do IX Encontro Nacional de Química Analítica**, 1997.
60. SMITH, P., BISWAS, M. AND VOSBURGH, N.C. Potentiometric titration of hydrogen peroxide with an electropolished stainless steel electrode. **Analytica Chimica acta**, v. 28, p. 316-322, 1963.
61. FORIZS, E., MUZSNAY, C. Conductimetric titration of thiosulfate using new type conductivity cells. **Talanta**, v.43, p. 1639-1642, 1996.
62. MOREIRA, A.P., QUOOS, L.E.S., VIARO, N.S.S. Tratamento térmico do eletrodo aço inoxidável V254 visando o estudo do comportamento Nemstiano frente a interferentes. In: Encontro Nacional de Química Analítica, 1999, Santa Maria. **Anais do X Encontro Nacional de Química Analítica**. Santa Maria: UFSM, 1999.
63. LOWY, D.A. AND ONICIU, L. Reference electrode for potentiometric analysis in corrosive media. **Analyst**, v.121, p.363-368, 1996.
64. GÓMEZ, F.G., SAAVEDRA, J.J.P., VARGAS, S.M. Películas de óxidos sobre acero inoxidable 316. **Sociedad Química de México A.C.** v.41, n. 1, 1996.
65. ZAMPRONIO, C.G., ROHWEDDER, J.J2q.R., POPPI, R.J. Development of a potentiometric flow cell with a stainless steel electrode for pH measurements. Determination of acid mixtures using flow injection analysis. **Talanta**, v.51, p. 1163-1169, 2000.

65. WILBURN, J. P., CIOBANU, M., BUSS, N.I., FRANCESCHETTI, D.R., LOWY, D.A. Miniaturized reference electrodes with stainless steel internal reference elements. **Analytica Chimica Acta**, v. 511, p. 83-89, 2004.
66. GOLDBERG, S. **Descomplicando ... Bioquímica**. Tradução Marcelo Gravina de Moraes. 2. Ed. Porto Alegre: Artmed, 1998, 112 p.
67. <www.geocities.com/bioquimicaplicada/resumocarboidrato5j.htm> acesso em: 01/05/2004.
68. <www.cpkelco.com> acesso em 01/05/2004.
69. MANRIQUE, G.D. **Caracterização parcial dos polissacarídeos da parede celular, suas transformações e correlação com o amaciamento pós-colheita de mamões**. 2001.117p. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
70. SANTOS, C. C. M. **Estudo da condutividade elétrica de soluções de polissacarídeos iônicos**. 1998. 59p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto.
71. DEBONGNIE, P., MESTDAGH, M., RINAUDO, M. An E.P.R. and potentiometric study of the complexation of copper ions by galacturonic acid and galacturonans. **Carbohydrate Research**, v. 170, p. 137-149, 1987.
72. BRANCA, M., MICERA, G., DESSI, A. Reduction of chromium (VI) by D-galacturonic acid and formation of stable chromium (V) intermediates. **Inorganica Chimica Acta**, v. 153, p. 61-65, 1988.
73. DEIANA, S., GESSA, C., PIU, P., SEEBER, R., USAI, M. Analytical study of the reduction of chromium (VI) by D-galacturonic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 248, p. 301-305, 1991.

74. MICERA, G., DEIANA, S., DESSI, A. PUSINO, A., GESSA, C. Oxidation of D-galacturonic acid by vanadium (V). **Inorganica Chimica Acta**, v. 120, p. 49-5, 1986.
75. DEIANA, S., GESSA, C., SOLINAS, V., PIU, P., SEEBER, R. Complexing and redox properties of the system D-galacturonic acid-iron (III). **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 35, p. 107-113, 1989.
76. DEIANA, S., GESSA, C., MANUNZA, B., PIU, P., SEEBER, R. Iron (III) reduction by D-galacturonic acid. Part I. Influence of copper (II) complexes formation. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 39, p. 25-32, 1990.
77. DEIANA, S., GESSA, C., Piu, P., SEEBER, R. Iron (III) reduction by D-galacturonic acid. Part II. Influence of uranyl (VI), lead (II), nickel (II), and cadmium (II) complexes formation. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 40, p. 301-307, 1990.
78. ALMEIDA, M. E. M., FERREIRA, M. G. S. **Corrosão Atmosférica: Mapas de Portugal**. Lisboa, Portugal.1997. 438p.
79. RIBEIRO, E. S., FRANCISCO, M.S.P., GUSHIKEN, Y., GONÇALVES, J.E. **Princípios básicos de XAS e XPS**. Disponível em <www.chemkeys.com>.
80. NASCENTE, P. A. P. Análise de superfície por espectroscopia de elétrons. **Metalurgia & Materiais**, p.771-772, 2003.
81. STOYCHEV, D., STEFANOV, P., NICOLOVA, D., VALOV, I., MARINOVA, T. Chemical composition and corrosion resistance of passive chromate films formed on stainless steels 316 L and 1.4301. **Materials Chemistry and Physics**, v. 73, p. 252-258, 2002.
82. BASTIDAS, J. M., TORRES, C.L., CANO. E., POLO, J. L. Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in chloride environment. **Corrosion Science**, v. 44, p. 652-633, 2002.

83. BERA, S., RANGARAJAN, S., NARASIMHAN, S.V. Electrochemical passivation of iron alloys and the film characterization by XPS. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1709-1724, 2000
84. LOTHONGKUM, G., CHAIKITTISILP, S., LOTHONGKUM, A. W. XPS investigation of surface films on high Cr – Ni ferritic and austenitic stainless steels. **Applied Surface Science**, v. 218, p. 202-209, 2003.
85. DOH, S. J., JE, J. H., KIM, J.S., KIM, K.Y., KIM, H.S., LEE, Y.D., LEE, J.M., HWU, Y. Influence of Cr and Mo on the passivation of stainless steel 430 (18 Cr) and 444 (18 Cr–2 Mo): In situ XANES study. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 199, p. 211-215, 2003.
86. MAXIMOVITCH, S., BARRAL, G., Les CRAS, F., CLAUDET, F. The electrochemical incorporation of a 17% Cr ferritic stainless steel. Its influence on stability in sulphuric acid and on pitting corrosion in chloride media. **Corrosion Science**, v. 37. p. 271-291, 1995.
87. ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 4. Ed. Oxford: Oxford University Press, 1990. 995p.
88. WEAST, R.C., SELBY, S.M., HODGMAN, C.D. **Handbook of Chemistry and Physics**. 46. Ed. The Chemical Rubber Co., USA.