

COMPORTAMENTO DE ÂNODOS DE AÇO EM MEIO ALCALINO

A. I. Melato⁽¹⁾, A. M. Fundo⁽¹⁾ e L. M. Abrantes^{(1)*}

Trabalho submetido em Junho de 2006 e aceite em Julho de 2006

RESUMO

Estuda-se o comportamento dos aços inox AISI 301, 310 e 316 em soluções fortemente alcalinas, pela análise das respostas à polarização desde o potencial de circuito aberto à região de libertação de oxigénio. Verifica-se corrosão/dissolução destes materiais no intervalo -0,20 a -0,05 V vs. ESC seguida da formação de óxidos que não passivam efectivamente a superfície. Mostra-se que para aumentar a estabilidade do aço 316, a polarização a 0,50 V vs. ESC, tem de ser prolongada (superior a 5h). Para melhorar o desempenho do aço inox em meio alcalino, apresenta-se uma metodologia alternativa consistindo na modificação da superfície por deposição anódica de óxidos metálicos, ilustrada para o caso da solução conter Pb(II) que, a 0,35 V vs. ESC, origina um filme de Pb₃O₄ e α -PbO₂.

Palavras Chave: Aço inox, meio alcalino, óxidos metálicos, deposição anódica

BEHAVIOUR OF STAINLESS STEEL ANODES IN ALKALINE MEDIA

ABSTRACT

By the analysis of the polarization curves recorded from the open circuit potential up to the oxygen evolution region, the behaviour of AISI 301, 310 and 316 stainless steel anodes, in strong alkaline media, is investigated. Substrate corrosion/dissolution is observed in the potential domain -0.20 a -0.05 V vs. SCE, followed by oxides formation which do not effectively passivate the electrode surface. Aiming to enhance the stainless steel stability, a polarization at 0.50 V vs. SCE, for longer than 5h period is required. An alternative methodology is presented consisting on the modification of stainless steel surface by the deposition of metallic oxides. It is illustrated for the case of a Pb(II) containing solution providing a film composed by Pb₃O₄ e α -PbO₂ when the electrode is polarized at 0.35V vs. SCE.

Key Words: Stainless steel; alkaline media, metallic oxides, anodic deposition

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis encontram aplicações em diferentes indústrias, sendo os do tipo austenite, como por exemplo o 304L e o 316L, utilizados na construção civil com o objectivo de reforçar estruturas de betão, conferindo-lhes resistência à corrosão em ambientes extremamente agressivos [1-3]. Estes materiais são também utilizados, por exemplo, como ânodos para a degradação electroquímica de 1,2-dicloroetano [4] e no tratamento de águas residuais contaminadas com cianetos [5].

O processo de corrosão e passivação do aço em meio alcalino é complexo e continua a ser objecto de estudo [3, 6-8]. De acordo com alguns autores [9-12], a resistência à corrosão do aço deve-se à formação duma camada superficial de óxidos. Naturalmente, o processo de passivação depende da composição da liga e do meio envolvente. Um estudo realizado por Abreu *et al.* [9] referente ao comportamento em NaOH dos aços inox AISI 304L e duplex SAF 2205, revelou que a existência de molibdénio como elemento de liga promove a formação à superfície de óxidos de crómio (Cr₂O₃ e CrO₃), contribuindo assim para a passivação do aço. Relativamente ao comportamento do aço inox 316L no mesmo meio, a presença de pequenas quantidades de oxigénio parece promover a inclusão de iões de níquel ou ferro na camada de óxidos [10]. No que respeita ao ambiente, o ião carbonato aumenta a resistência à corrosão por picada provocada pelos iões Cl⁻ e Br⁻, nos dois tipos de aço referidos, inibindo o processo pela formação de um filme de [Fe,Cr]CO₃, cuja estabilidade aumenta com o pH do meio [11]. O incremento do teor em níquel nas ligas também conduz à formação de filmes superficiais mais resistentes à corrosão [12].

Este trabalho apresenta resultados dum estudo sobre o comportamento de alguns aços inox, seleccionados de estudos anteriores [13,14,15], nomeadamente AISI 301, 310 e 316, em meio fortemente alcalino, conduzido com o objectivo de avaliar a sua potencial utilização, como ânodos, naquele meio. Observando-se modificação superficial (corrosão / dissolução) numa região de potencial (-0,20 a +0,20 V vs. ESC) anterior à da reacção de libertação de oxigénio, investigaram-se o efeito da polarização anódica (E= 0,50 V vs. ESC) e a influência da deposição anódica de óxidos metálicos, que pode ocorrer quando a solução electrolítica contém os respectivos iões, na subsequente estabilidade do aço inox AISI 316. Verificou-se que ambas as metodologias permitem melhorar o comportamento deste material de electrodo, sem prejuízo das suas propriedades electrocatalíticas para a reacção de libertação de oxigénio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as soluções electrolíticas empregues foram preparadas a partir de reagentes pró-análise, hidróxido de sódio (*Panreac*), sulfato de sódio (*Riedel-de Haën*), óxido de chumbo (II) 99.9% (*Acros Organics*), usando-se água *Millipore* (18 M Ω cm). Os ensaios foram realizados numa célula electroquímica de três compartimentos. Como electrodos de trabalho utilizaram-se discos de aço inoxidável AISI 301, 310 e 316 montados em teflon, com 0,196 cm² de área geométrica exposta, cujas composições se

⁽¹⁾ Centro de Química e Bioquímica, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa. Telefone: 21 750 00 00, Telefax: 21 750 00 88.

* A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: luisa.abrantes@fc.ul.pt

encontram na tabela 1. O contra-eléctrodo consistiu numa chapa de platina de dimensões $1 \times 1 \text{ cm}^2$ e o de referência no eléctrodo saturado de calomelanos (ESC). Antes de cada ensaio experimental, os eléctrodos de trabalho foram polidos com suspensões de alumina de granulometria sucessivamente mais fina: 1, 0,3 e $0,05 \mu\text{m}$.

A formação de óxidos de chumbo sobre aço inox AISI 316 (a seguir apenas designado por aço 316) foi realizada sob modo potenciostático ($0,35 \text{ V}$) a partir de $\text{NaOH } 2 \text{ mol dm}^{-3}$ contendo 13 g dm^{-3} de Pb (II) . As experiências electroquímicas utilizaram um potenciostato *Amel Instruments* modelo 2055, um gerador de ondas da *BanK Elektronik* e um registador X-Y *Omnigraphic 2000* da *Houston Instruments*, e foram conduzidas numa caixa de Faraday.

Usou-se um microscópio metalográfico *Zeiss* modelo *Axiovert 100* para observar a superfície dos eléctrodos e a caracterização morfológica dos filmes de óxidos de chumbo foi efectuada num microscópio electrónico de varrimento *Hitachi* modelo S-2400, equipado com um detector EDX *Rontec*, com uma tensão de aceleração de 20 kV .

Para a caracterização estrutural por Difracção de Raios-X (DRX) de pós, recorreu-se a um difractómetro *Phillips* modelo *PW 1710* (modo convencional), dispondo do *software Phillips PC – APD* versão 3.5B, para automático controlo e aquisição de dados. A radiação utilizada foi a k_{α} de uma ampola de cobre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) tendo o aparelho operado a 30 mA e 40 kV . A calibração do difractómetro foi realizada através de um padrão de silício. Os difractogramas foram registados a valores de 2θ entre 20 e 75° , com o passo de $0,020^\circ (2\theta)$ e tempo de aquisição de 10 s/ passo .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização em meio alcalino

O comportamento de diferentes tipos de aço inox, 301, 310 e 316, em meio alcalino, ilustrado na figura 1, foi avaliado pelas curvas de polarização em estado estacionário (a cada valor de

Tabela 1
Composição dos aços inoxidáveis AISI 301, 310 e 316.

Tipo de aço inox	Composição química (%)								
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	N	Mo
301	0,15	2,0	0,045	0,03	1,0	16,0-18,0	6,0-8,0	0,1	---
316	0,08	2,0	0,045	0,03	0,75	16,0-18,0	10,0-14,0	0,1	2,0-3,0
310	0,25	2,0	0,045	0,030	1,50	24,0-26,0	19,0-22,0	---	---

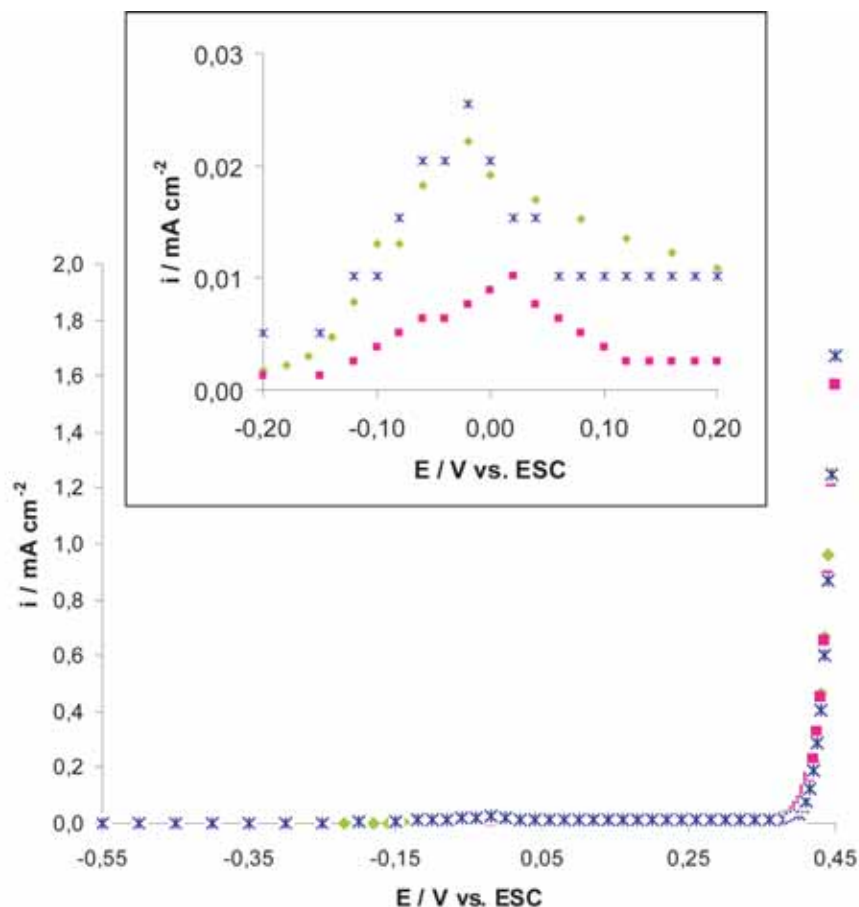


Fig. 1 – Curvas de polarização de eléctrodos de aço 301 (x), 310 (■) e 316 (◆), em solução de $\text{NaOH } 6 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$. Mostra-se ampliada a resposta no intervalo de potencial $-0,20$ a $+0,20 \text{ V}$.

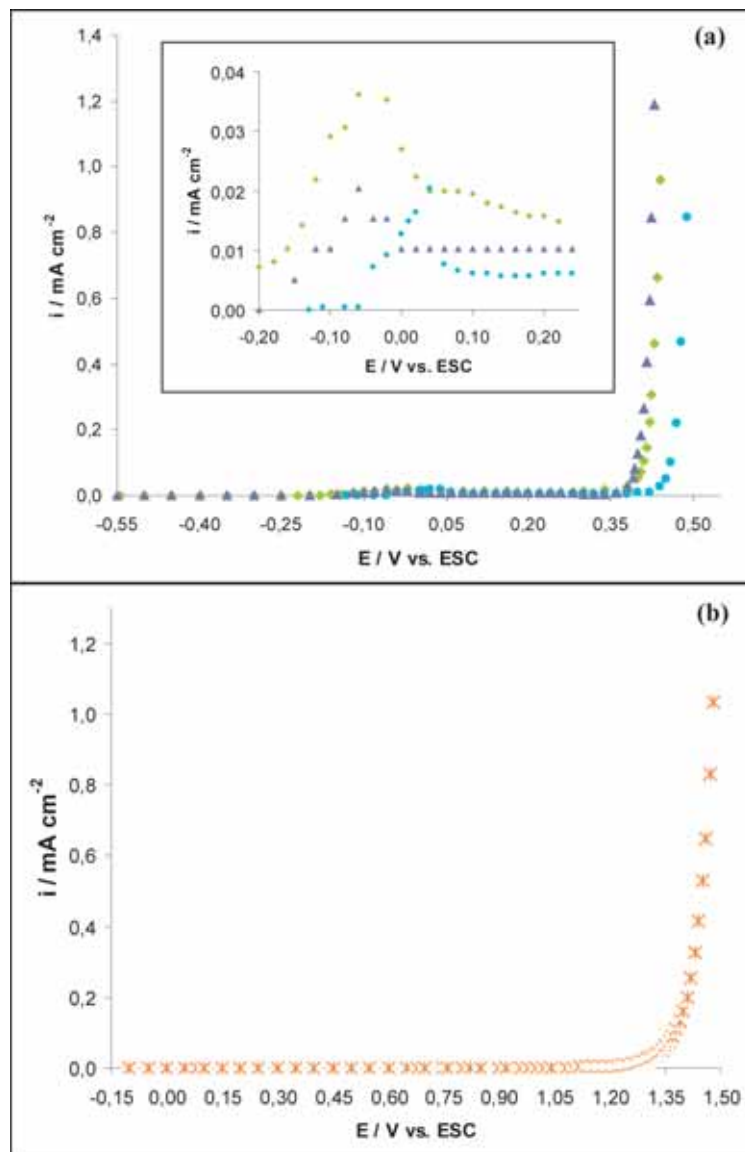


Fig. 2 – Curvas de polarização do aço 316 em diferentes soluções (a) NaOH: 2 mol dm⁻³ (●), 6 mol dm⁻³ (◆) 8 mol dm⁻³ (▲) e (b) Na₂SO₄ 0,4 mol dm⁻³.

potencial, foi esperado o tempo necessário para se observarem valores de corrente estáveis). Embora a resposta seja qualitativamente semelhante, verifica-se um aumento de corrente no intervalo de potencial de -0,20 a cerca de 0 V, mais acentuado para os aços 301 e 316, consequência das diferenças na composição das ligas. Esta indicação de ocorrência de corrosão / dissolução metálica mantém-se em sucessivas polarizações. Ensaio realizado em soluções com diferentes concentrações de NaOH (figura 2a) e num meio menos alcalino (figura 2b) evidenciam a influência do pH do meio electrolítico no processo de corrosão do aço na referida região de potencial. Nas experiências com o mesmo material de eléctrodo em Na₂SO₄ 0,4 mol dm⁻³, não se observa qualquer aumento de corrente, até a região de libertação de oxigénio.

A observação por microscopia óptica, da superfície do aço 316 antes (figura 3a) e após ser sujeito a polarização em soluções NaOH (figura 3b) revelou, como era de esperar, alterações decorrentes do processo de oxidação associado ao aumento de corrente.

De notar que a superfície do aço 316 após polarização em Na₂SO₄ 0,4 mol dm⁻³ (figura 3c), não apresenta alterações significativas quando comparada com o eléctrodo no seu estado inicial.

Tentou-se caracterizar o produto da modificação superficial do aço 316 por DRX. A análise dos difractogramas obtidos para os

eléctrodos antes e após polarização em NaOH 6 mol dm⁻³, foi realizada por comparação com as fichas de referência ICDD de ferro, crómio, níquel, molibdénio e respectivos óxidos [17]. Detectaram-se, em todos os casos, as fases (Fe,C) e CrO₂ para além da presença de NaOH, que decorre da inclusão da solução alcalina na rede durante a realização dos ensaios. No entanto, para além dum pequeno alargamento da base dos picos de difracção, indicando uma diminuição da cristalinidade do eléctrodo após sujeito a polarização, confirmando a ocorrência de uma alteração superficial, apenas uns pequenos picos entre 35 e 40° sugerem a formação de compostos de ferro, e.g. hidróxidos. Relativamente à fase CrO₂, detectou-se uma diminuição da intensidade relativa de alguns dos seus picos de difracção que, embora ligeira, associada ao aumento de corrente observado na região de potencial de -0,20 a +0,20 V, nas curvas de polarização do eléctrodo de aço 316 em NaOH 2 e 6 mol dm⁻³, aponta para que o crómio presente na liga esteja envolvido no processo de corrosão do aço 316. A análise de DRX não detectou Mo ou qualquer tipo de óxido deste elemento, embora seja de esperar a formação de produtos de oxidação daquele constituinte do aço 316 em meio alcalino [18]; tal resultado pode ser devido ao baixo teor de Mo (cerca de 2,0-3,0 %), na liga.

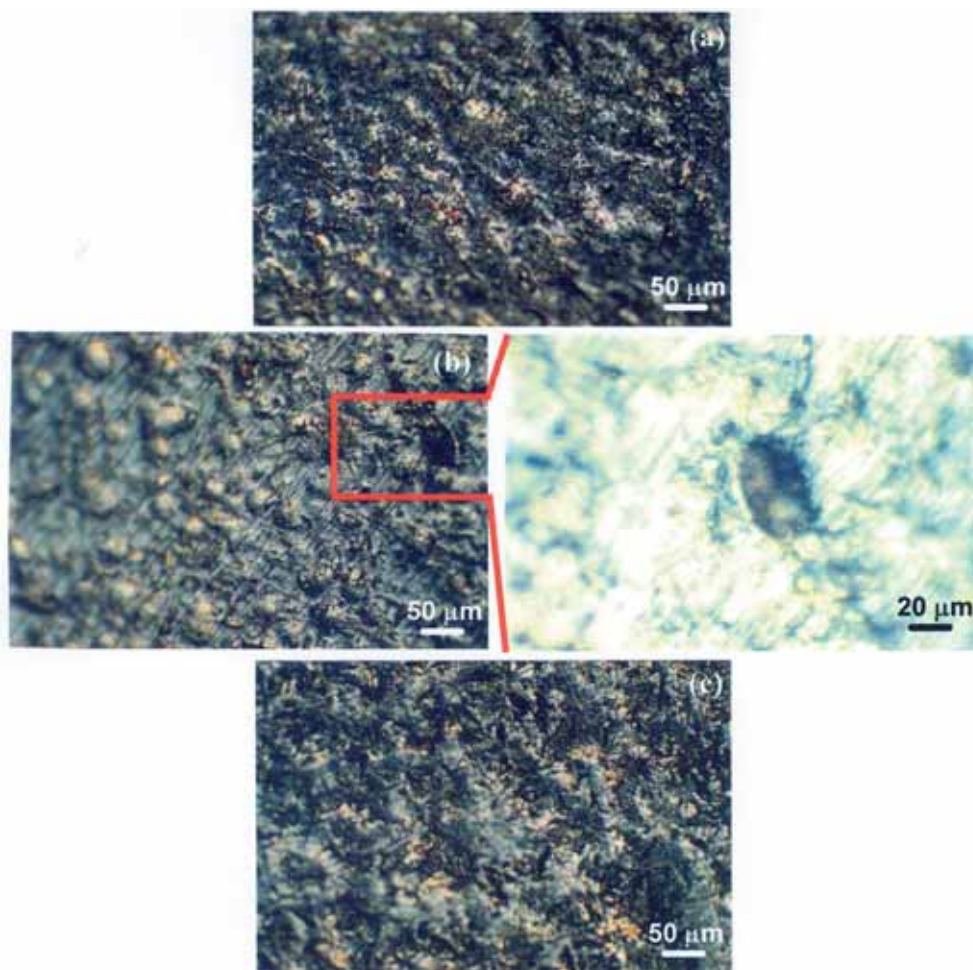


Fig. 3 – Imagens de microscopia óptica da superfície do eléctrodo de aço 316, antes (a), e após curvas de polarização em NaOH 6 mol dm⁻³ (b) e em Na₂SO₄ 0,4 mol dm⁻³ (c).

3.2. Protecção por óxidos de chumbo

Para verificar a possibilidade de proteger o aço 316 do processo de corrosão/dissolução em meio alcalino, a potenciais superiores a cerca de -0,2 V, através da formação de óxidos

estáveis, sujeitaram-se os eléctrodos a polarizações a 0,50 V (zona de forte libertação de oxigénio), por períodos de 1 e 5 h, em solução de NaOH 6 mol dm⁻³, e analisou-se o seu comportamento posterior. Embora continue a observar-se uma ligeira subida de corrente entre -0,10 e -0,05 V, os resultados presentes na figura 4

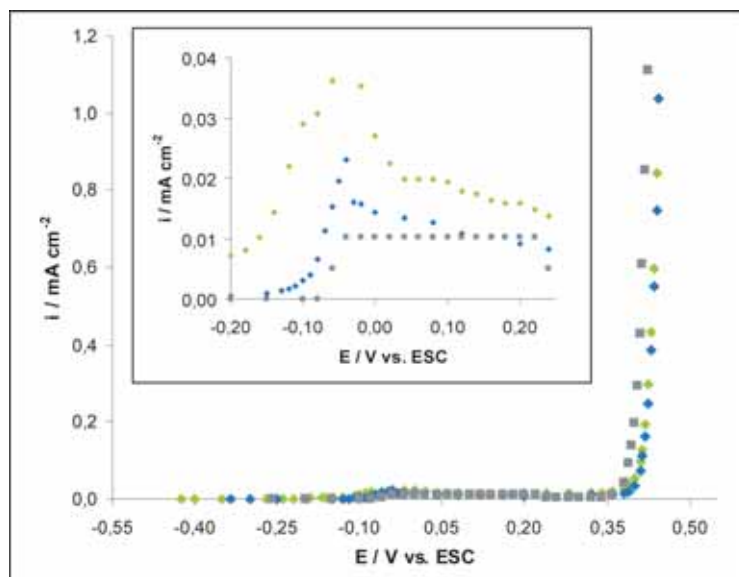


Fig. 4 – Curvas de polarização do aço 316: sem qualquer tratamento (◆) e após polarização a 500 mV durante: 1 h (●) e 5 h (■) em NaOH 6 mol dm⁻³.

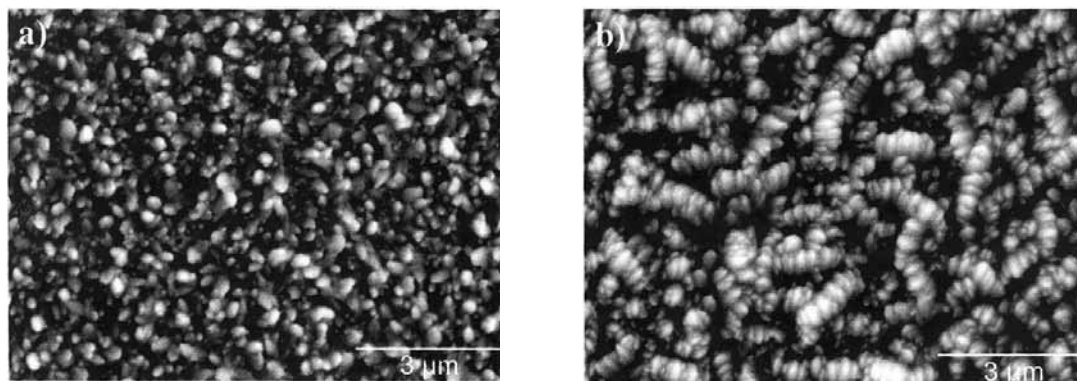


Fig. 5 – Imagens de MEV, de electrões secundários, dos filmes anódicos depositados ao potencial de 0,35 V sobre aço 316, com cargas de (a) 160 e (b) 1868 mC cm⁻², numa solução de NaOH 2 mol dm⁻³ com 13 g dm⁻³ de Pb(II).

mostram que a estabilidade do aço 316 melhora significativamente, quando este é polarizado a +0,50 V, por um período de 5 h, sugerindo que só após prolongado funcionamento como ânodo para a reacção de libertação de oxigénio, ocorra a formação duma camada de passivação estável. Este filme protector deverá envolver a formação de óxidos à base de crómio (Cr₂O₃ e CrO₃) [9] e de molibdénio (Mo₂O₃ e MoO₂) [16].

Ânodos de aço inox têm sido frequentemente utilizados no tratamento electroquímico de efluentes contendo iões metálicos; estes podem ser responsáveis pela ocorrência de variações na composição superficial do ânodo [5], alterando as suas propriedades. Assim, entendeu-se relevante investigar o contributo de filmes de óxidos anódicos metálicos para a estabilidade do aço inox 316.

A polarização a +0,35 V, por alguns segundos, do aço 316 imerso numa solução de NaOH 2 mol dm⁻³ com 13 g dm⁻³ de

Pb(II), origina um filme à superfície do eléctrodo, cuja morfologia foi analisada por microscopia electrónica de varrimento (MEV). O depósito apresenta-se granular, não uniforme mas denotando alguma orientação (figura 5a). Com o aumento do tempo de anodização, observam-se grãos de tamanho uniforme em agregados tubulares, dispostos de forma aleatória, (figura 5b), originando uma superfície altamente rugosa e, portanto, de elevada área.

A análise por DRX do filme preparado com 160 mC cm⁻², figura 6, revelou a existência de duas fases de óxidos de chumbo na amostra – Pb₃O₄ e α-PbO₂. As fases de óxidos de chumbo foram indexadas, utilizando o programa LSUCRE; para os parâmetros de célula unitária obtiveram-se: a = b = 8,824 Å, c = 6,579 Å (Pb₃O₄) e a = 4,978 Å, b = 5,940 Å, c = 5,467 Å (α-PbO₂).

O comportamento do aço 316 tal qual e com filme de óxidos de chumbo à sua superfície, foi analisado através do

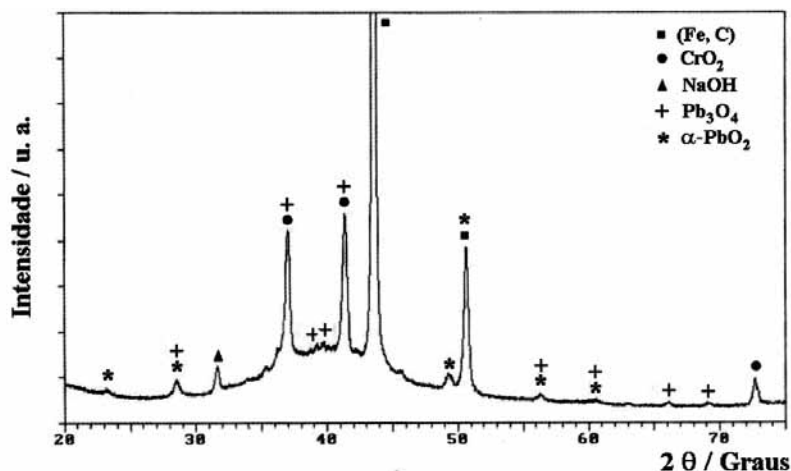


Fig. 6 – Difractograma do eléctrodo de aço 316 modificado com o filme anódico depositado com 160 mC cm⁻², nas condições indicadas na figura 5.

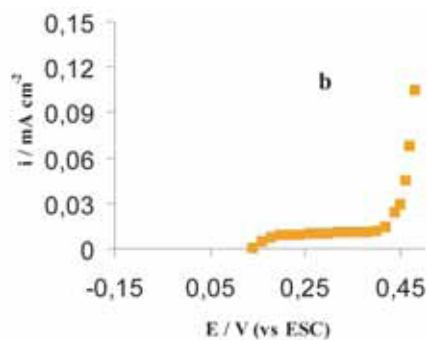
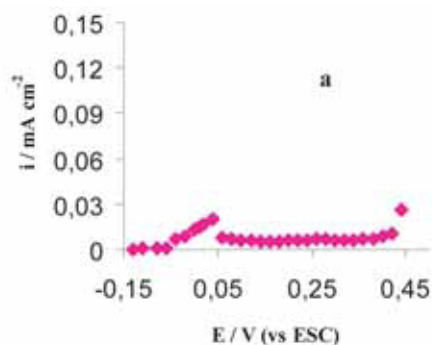
registo de curvas de polarização em soluções de NaOH 2 mol dm⁻³, iniciadas aos valores de potencial de circuito aberto dos eléctrodos nesse meio, figura 7.

O eléctrodo modificado com a camada de óxidos de chumbo, apresenta um valor de potencial de circuito aberto, muito mais positivo do que o aço 316. A curva de polarização (figura 7 b), mostra correntes não nulas antes da região de potencial da reacção de libertação de oxigénio, mas com valor praticamente constante e próximo do obtido para o aço 316, no mesmo intervalo de potencial. Atendendo a que as densidades de corrente foram calculadas utilizando a área geométrica dos eléctrodos, e que o filme de óxidos de chumbo é altamente rugoso, a corrente real para a superfície modi-

ficada será substancialmente inferior à representada na figura 7. Estes resultados indiciam um efeito favorável da presença de óxidos anódicos metálicos na estabilidade do aço em meio alcalino.

4. CONCLUSÕES

Nos aços inox AISI 301, 310 e 316, em meios fortemente alcalinos, ocorre um processo de corrosão no intervalo de potencial de -0,20 a -0,05 V vs. ESC. Embora a potenciais mais positivos possam formar-se óxidos de elementos constituintes da liga, nomeadamente óxidos de crómio, estes não garantem a completa



passivação da superfície metálica. Para a aço 316, em soluções de NaOH, verificou-se que a dissolução metálica se acentua em soluções mais concentradas.

Após polarização a +0,50 V vs. ESC, o aço 316 apresenta melhor estabilidade, mas a formação duma camada protectora efectiva requer que o tratamento seja de duração superior a 5 horas.

A polarização do aço inox 316 a +0,35 vs. ESC na presença de iões Pb(II) na solução alcalina, promove a formação de uma camada de óxidos metálicos, designadamente Pb_3O_4 e α - PbO_2 . Este filme, mesmo sendo fino (e.g. preparado apenas com 160 mC cm^{-2}), é suficiente para conferir maior protecção do substrato. O processo de alteração da composição da superfície de ânodos de aço inox é, pois, uma via a explorar para garantir a estabilidade do aço inox em meio com pH elevado.

A elevada rugosidade dos filmes anódicos de óxidos de chumbo sobre aço pode constituir uma vantagem adicional, no emprego destes eléctrodos modificados na reacção de libertação de oxigénio, pelo que este estudo se encontra em progresso.

AGRADECIMENTOS

À Prof. Helena Mendonça pelo valioso apoio no uso do programa de indexação dos resultados de DRX; À Lic. Joana Cabrita pela contribuição na caracterização dos diferentes tipos de aço; À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo suporte financeiro (SFRH/BD/12918/2000 – A. M. Fundo) e (SFRH/BD/13899/2003 – A. I. Melato).

REFERÊNCIAS

[1] G. BLANCO, A. BAUTISTA, H. TAKENOUTI, *Cement Concrete Comp.*, 28, 212 (2006).

- [2] L. VELEVA, M. A. ALPUCHE-AVILES, M. K. GRAVES-BROOK, D. O. WIPF, *J. Electroanal. Chem.*, 537, 85 (2002).
- [3] L. VELEVA, M. A. ALPUCHE-AVILES, M. K. GRAVES-BROOK, D. O. WIPF, *J. Electroanal. Chem.*, 578, 45 (2005).
- [4] R. BEJANKIWAR, J. A. LALMAN, R. SETH, N. BISWAS, *Water Res.*, 39, 4715 (2005).
- [5] L. SZPYRKOWICZ, F. RICCI, M. F. MONTEMOR, R. M. SOUTO, *J. Hazard. Mater.*, B119, 145 (2005).
- [6] S. MAFFI, B. BOZZINI, A. FANI GLIULO, L. P. BICELLI, *J. Appl. Electrochem.*, 34, 71 (2004).
- [7] S. S. EL-EGAMY, W. A. BADAWAY, *J. Appl. Electrochem.*, 34, 1153 (2004).
- [8] C. M. ABREU, M. J. CRISTÓBAL, R. LOSADA, X. R. NÓVOA, G. PENA, M. C. PÉREZ, *Surf. Interface. Anal.*, 38, 259 (2006).
- [9] C. M. ABREU, M. J. CRISTÓBAL, R. LOSADA, X. R. NÓVOA, G. PENA, M. C. PÉREZ, *Electrochim. Acta*, 49, 3049 (2004).
- [10] C. M. ABREU, M. J. CRISTÓBAL, R. LOSADA, X. R. NÓVOA, G. PENA, M. C. PÉREZ, *J. Electroanal. Chem.*, 572, 335 (2004).
- [11] S. A. M. REFAEY, F. TAHA, A. M. ABD EL-MALAK, *Appl. Surf. Sci.*, 242, 114 (2005).
- [12] C. M. ABREU, M. J. CRISTÓBAL, R. LOSADA, X. R. NÓVOA, G. PENA, M. C. PÉREZ, *Electrochim. Acta*, 51, 2991 (2006).
- [13] S. M. Wong, Dissertação de Mestrado, FCUL, Fev. (2004).
- [14] A. I. Melato, Dissertação de Mestrado, FCUL, Fev. (2004).
- [15] A. M. Fundo, Dissertação de Mestrado, FCUL, Nov. (2001).
- [16] Z. MISIRLIOGLU, S. UNERI, M. L. AKSU, *J. Corros. Sci. Eng.*, 3, artigo 8 (2001).
- [17] (Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Phases), ICDD, *International Centre for Diffraction Data*, Swarthmore, PA, E.U.A (1988)
- [18] W. A. BADAWY, F. M. AL-KHARAFI, *Electrochim. Acta*, 44, 693 (1998).