

## Estudo da Corrosão do Ferro em Meio Ácido Clorídrico, na Presença e na Ausência de Ião Férrico

A.M.A Queiroz da Silva e J.I.F. Paiva Martins

Laboratório de Catálise e Materiais  
Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Rua dos Bragas 4099 Porto Codex

### Abstract

Anodic iron dissolution in aerated acidic chloride media (constant ionic strength of 4.0M) has been investigated by Linear Sweep Voltammetry (sweep rate = 2mV/s), at 25°C, with and without ferric ion. The effect of each of the active ionic species has been studied over a wide range of concentrations: for the hydrogen ion concentrations of 0.1-4.0M with  $[Cl^-]=4.0M$  and  $[Fe^{3+}]=0$ ; for the chloride ion concentrations of 0.1-4.0M with  $[H^+]=1.0M$  and  $[Fe^{3+}]=0$ ; and for the ferric ion concentrations of 0.025-0.5M with  $[H^+]=1.0M$  and  $[Cl^-]=2.5M$ .

Iron dissolution is accelerated by both  $H^+$  and  $Cl^-$ , in the concentration range studied. Ferric ion inhibits the dissolution of iron between 0.025-0.1M and accelerates the process between 0.1-0.5M.

### Introdução

A maior parte dos estudos cinéticos de solubilização do ferro em meios ácidos clorídricos[1-7] foram realizados na ausência de oxigénio. Neste trabalho estudou-se a influência dos iões  $H^+$ ,  $Cl^-$  e  $Fe^{3+}$  na corrosão de um ferro em meio arejado, utilizando a técnica LSV ("Linear Sweep Voltammetry"). Os dados experimentais obtidos, corrente/potencial, permitem determinar as densidades de corrente de corrosão, assim como as ordens da reacção anódica relativamente aos referidos iões.

**Procedimento Experimental**

Os eléctrodos de ferro, planos, com cerca de 1.1cm<sup>2</sup> foram montados numa resina Epofix. A sua composição química é a seguinte: 98.1% Fe, 0.191% C, 0.893% Mn, 0.033% P, 0.061% S, 0.224% Si, 0.251% Cu, 0.103% Cr, 0.122% Ni, 0.023% Mo, 0.013% Sn, 0.005% V. A superfície exposta foi polida com lixas de SiC de granulometria compreendida entre 150 e 4000 mesh seguida de um acabamento com pano de diamante de granulometria de 6 e 1µm.

A célula electroquímica utilizada foi a de tipo de três electrodos: eléctrodo auxiliar- Platina, eléctrodo de referência- Calomelanos e eléctrodo de trabalho- Ferro.

As soluções a força iónica constante (4.0M) preparadas a partir de reagentes p.a. (HCl, NaCl, NaClO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), foram as seguintes:

- (i) [Cl<sup>-</sup>]=4.0M e [H<sup>+</sup>] variável entre 0.1 e 4.0M (estudo da influência do ião H<sup>+</sup>)
- (ii) [H<sup>+</sup>]=1.0M e [Cl<sup>-</sup>] variável entre 0.1 e 4.0M (estudo da influência do ião Cl<sup>-</sup>)
- (iii) [H<sup>+</sup>]=1.0M, [Cl<sup>-</sup>]=2.5M e [Fe<sup>3+</sup>] variável entre 0.025 e 0.5M (estudo da influência do ião Fe<sup>3+</sup>).

tendo-se usado o perclorato de sódio para manter a força iónica constante .

**Resultados e Conclusões**

Na figura 1 estão representadas as curvas de polarização para a dissolução anódica do ferro em função da concentração de ião hidrogénio (0.1≤[H<sup>+</sup>]≤4.0M).

A partir dos dados experimentais, corrente/potencial, determinou-se a densidade de corrente de corrosão utilizando a equação de Tafel. A densidade de corrente de corrosão do ferro aumenta com a concentração de H<sup>+</sup> entre 0.1 e 4.0M (figura 2). A correlação entre a densidade de corrente anódica e a concentração hidrogeniónica, figura 3, evidencia para a dissolução do ferro uma ordem de reacção relativamente ao H<sup>+</sup> de 0.3 a 0.4.

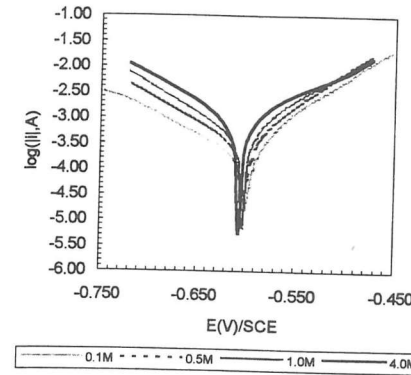


Figura 1- Curvas de polarização para a dissolução anódica do ferro em função da concentração de H<sup>+</sup>. [Cl<sup>-</sup>]=4.0M, I=4.0M.

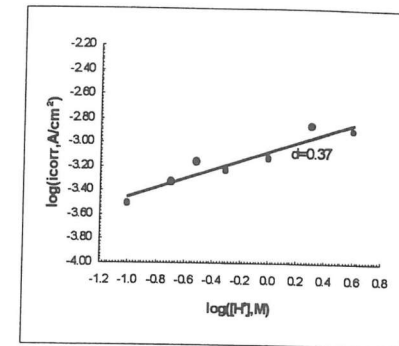


Figura 2- Variação da densidade de corrente de corrosão do ferro com a [H<sup>+</sup>]. [Cl<sup>-</sup>]=4.0M, I=4.0M.

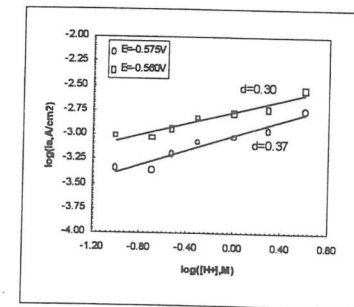


Figura 3- Determinação da ordem da reacção anódica relativamente ao ião hidrogénio em soluções de cloreto 4.0M.

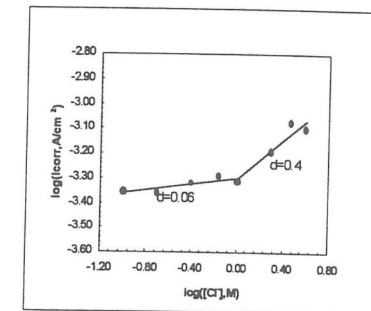


Figura 4- Variação da densidade de corrente de corrosão do ferro com a concentração de ião cloreto

$$z_{H^+} = \left( \frac{\partial \log i_a}{\partial \log [H^+]} \right)_{E, [Cl^-]}$$

Em soluções 1.0M em ião H<sup>+</sup> a densidade de corrente de corrosão do ferro mantém-se praticamente constante para um aumento da concentração de ião cloreto entre 0.1 e 1.0M; no entanto para a gama de concentrações entre 1.0 e 4.0M há um aumento da densidade de corrente de corrosão, como se pode verificar na figura 4. A ordem da reacção anódica relativamente ao cloreto está representada na figura 5: para

um potencial de -0,475V é igual a 0.03, ou seja, a corrosão do ferro é praticamente independente da concentração de íão cloreto; para um potencial de -0.525V a ordem da reacção é próxima de 0.5, o que significa que neste caso o cloreto acelera a dissolução do ferro.

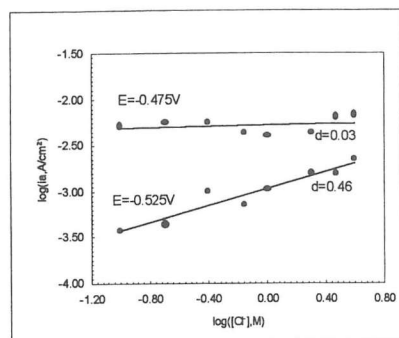


Figura 5- Determinação da ordem da reacção anódica relativamente ao íão cloreto em soluções de íão H<sup>+</sup> 1.0M.

$$z_{Cl^-} = \left( \frac{\partial \log i_a}{\partial \log [Cl^-]} \right)_{E, [H^+]}$$

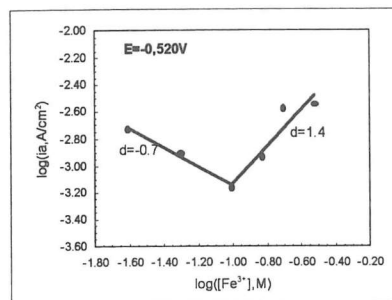


Figura 7- Determinação da ordem da reacção anódica relativamente ao íão férrico em soluções 2.5M em Cl<sup>-</sup> e 1.0M em

$$z_{Fe^{3+}} = \left( \frac{\partial \log i_a}{\partial \log [Fe^{3+}]} \right)_{E, [H^+], [Cl^-]}$$

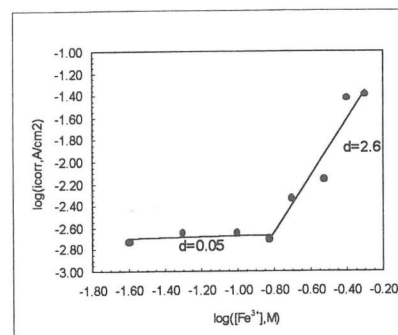


Figura 6- Variação da densidade de corrente de corrosão do ferro com a concentração de íão férrico. [H<sup>+</sup>]=1.0M, [Cl<sup>-</sup>]=2.5M.

Em soluções 1.0M em H<sup>+</sup> e 2.5M em Cl<sup>-</sup> a densidade de corrente de corrosão do ferro não varia significativamente com o aumento da concentração de íão férrico entre 0.025 e 0.15M, como se verifica na figura 6; no entanto, para a gama de concentrações entre 0.15 e 0.5M observa-se um aumento com a concentração de Fe<sup>3+</sup>. Na figura 7 representa-se a determinação da ordem da reacção anódica relativamente ao íão férrico: para concentrações de Fe<sup>3+</sup> entre 0.025 e 0.1M a ordem da reacção é -0.7 sendo

igual a 1.4 para concentrações entre 0.1 e 0.5M. As ordens da reacção relativamente ao íão férrico revelam dois comportamentos diferentes deste íão: inibe a reacção de dissolução para concentrações entre 0.025 e 0.1M e acelera a reacção para concentrações entre 0.1 e 0.5M.

### Referências

- [1]- Eugene J. Kelly, J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 1111.
- [2]- S. Asakura and Ken Nobe, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 19
- [3]- E.McCafferty and Norman Hackerman, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 999.
- [4]- Robert J. Chin and Ken Nobe, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 1457.
- [5]- N.A. Darwish, F. Hilbert, W.J. Lorenz and H. Rosswag, Electrochimica Acta, 18 (1973) 18.
- [6]- H.C.Kuo and Ken Nobe, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 853.
- [7]- Douglas R. MacFarlane, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 2240.

### Agradecimentos

A.M.A. Queiroz da Silva agradece a Bolsa de Doutoramento que lhe foi concedida pela JNICT.