

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ALUMÍNIO EM  
MISTURAS ETILENOGLICOL-ÁGUA.  
EFEITO DA ADIÇÃO DE AGENTES QUELANTES.**

*Luís Roberto Brudna Holzle*

Tese de doutorado  
Porto Alegre, RS

2005

## **Declaração de Autoria**

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 2000 e abril de 2005, no Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja, inteiramente pelo autor.

---

Banca Examinadora

Profa. Dra. Carla Maria Nunes Azevedo -- PUCRS

Profa. Dra. Emilse M. Agostini Martini – IQ – UFRGS

Profa. Dra. Esther Rieder -- ULBRA

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias – IQ – UFRGS

“Se o conhecimento pode criar problemas, não é através da ignorância que podemos  
solucioná-los.”

Isaac Asimov

”

## **Agradecimentos**

À Profa. Denise Schermann Azambuja, pela brilhante orientação, pelo apoio e compreensão constantes e grande amizade.

À Profa. Clarisse M. S. Piatnicki, pelo valioso auxílio e relevantes sugestões apresentadas durante a execução deste trabalho.

Às colegas Viviane Dalmoro e Morgana Scariot, que auxiliaram a realização dos experimentos.

À Gelsa Edith Englert pela realização das microscopias de força atômica.

Aos meus pais Armindo Carlos Holzle e Reni Brudna.

Aos meus tios Milton e Erica Brudna, pelo imenso apoio e compreensão. A minha avó Amanda Brudna pelo carinho e ajuda.

Aos meus primos Cristiano e Débora Brudna.

À Anelise M. Schmidt pela amizade e compreensão.

Aos meus amigos Vander Edier Ebling Samrsla e Patrícia Schossler

Aos colegas de laboratório Sílvia Tamborim, Reinaldo Gonçalves, Fernanda da Silvia, Vanessa Vilela, Yara, Kátia Castagno, Rondon e Wolmir Bockel.

Ao CNPq pela bolsa concedida, sem a qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram na realização e conclusão deste trabalho.

# Sumário

1. Objetivos .....	1
2. Introdução.....	2
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1. Capacitores eletrolíticos.....	4
3.1.1. Eletrólitos de impregnação.....	8
3.1.1.1. Etilenoglicol.....	10
3.2. Comportamento eletroquímico do alumínio.....	12
3.2.1. Propriedades ácido-base dos filmes de óxido de alumínio.....	16
3.2.1.1. Efeito da adição de cloretos.....	17
3.2.2. Reação de hidrogênio e polarização catódica.....	18
3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	23
3.4. Propriedades físico-químicas do EDTA e EDTPO.....	26
3.4.1. EDTA.....	27
3.4.2. EDTPO.....	29
4. Materiais e métodos.....	32
5. Resultados e discussão.....	35
5.1. Influência da natureza do eletrólito suporte.....	35
5.2. Efeito da variação da concentração do eletrólito suporte.....	38
5.3 Influência do pré-tratamento.....	39
5.4. Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água.....	42
5.4.1. Ensaio eletroquímicos.....	42
5.4.1.1. Ensaio após longos tempos de imersão.....	46
5.4.2. Ensaio de polarização catódica.....	54
5.5. Efeito da adição de EDTA no comportamento eletroquímico do Al em misturas EG-água.....	57
5.5.1. Efeito da concentração de EDTA.....	57
5.5.2. Ensaio realizados após longos tempos de imersão.....	62
5.5.3. Polarização catódica.....	73
5.5.4. Reação de hidrogênio.....	75
5.5.5. Microscopia de força atômica.....	77

5.6. Efeito da adição de EDTPO no comportamento eletroquímico do Al em misturas EG-água.....	80
5.6.1. Efeito da concentração de EDTPO .....	80
5.6.2. Ensaios após longos tempos de imersão.....	85
5.6.3. Microscopia de Força atômica.....	99
5.6.4. Efeito inibidor do EDTPO na corrosão do Al em solução aquosa contendo cloreto.....	102
5.6.4.1. Ensaios após longo tempo de imersão.....	108
6. Conclusões.....	110
7. Referências bibliográficas.....	112

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Diagrama de um capacitor eletrolítico de alumínio comercial	5
<b>Figura 2:</b> Detalhamento de um capacitor eletrolítico de alumínio	6
<b>Figura 3:</b> Diagrama de Pourbaix do alumínio	7
<b>Figura 4:</b> Diagrama do crescimento de um filme camada barreira em alumínio	14
<b>Figura 5:</b> Esquema de um diagrama de Nyquist característico do alumínio	23
<b>Figura 6:</b> Molécula de EDTA	27
<b>Figura 7:</b> Esterificação da superfície do óxido de alumínio	28
<b>Figura 8:</b> Diagrama de pH versus dissociação de EDTA.	28
<b>Figura 9:</b> Molécula de EDTPO	31
<b>Figura 10:</b> Esquema de interação de grupo fosfônico com uma superfície de óxido de alumínio	31
<b>Figura 11:</b> Diagrama de Nyquist de alumínio medido em PCA em solução 50 % v/v etilenoglicol sem adição de eletrólito suporte. As três curvas são repetições da mesma medida, apenas alterando a posição dos eletrodos na célula.	37
<b>Figura 12:</b> Diagrama de Bode do alumínio (EDR) medido em potencial de circuito aberto, para soluções aquosas, após 15 minutos de imersão: (●) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , (Δ) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de sódio e (■) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ .	38
<b>Figura 13:</b> Diagrama de Bode de alumínio (EDR) no potencial de circuito aberto em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de sódio, 20 % v/v etilenoglicol, pH 8,03, 15 minutos de imersão e diferentes meios de lavagem do eletrodo: (■) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ , (●) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ e (○) água deionizada	39
<b>Figura 14:</b> Voltametrias cíclicas do alumínio (EDR) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de sódio, pH 7, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : (A) lavagem com água deionizada, (B) lavagem com $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ , (C) lavagem com água deionizada e 1000 ppm NaCl em solução.	40
<b>Figura 15:</b> Diagrama de Bode do alumínio (EDR) no potencial de circuito aberto em solução aquosa com diferentes concentrações de tetraborato de sódio como eletrólito suporte, pH 9,2 e 15 minutos de imersão: (●) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (○) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e (■) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	41
<b>Figura 16:</b> Voltamogramas cíclicos do alumínio (EDR) em soluções contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tetraborato de sódio, 15 minutos de imersão e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : (A) solução aquosa, pH 9,2, (B) 50 % EG v/v, pH 7,9 e (C) 100 % EG v/v, pH 6,2.	44

- Figura 17:** Diagrama de Bode do alumínio (EDR) no PCA, solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio e 15 minutos de imersão: ( X ) 100 % EG, pH 6,2, ( ▼ ) 80 % EG v/v, pH 6,6, ( ▲ ) 50 % EG v/v, pH 7,9 e ( ■ ) solução aquosa, pH 9,2. 45
- Figura 18:** Circuito equivalente 46
- Figura 19:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio: ( ■ ) 1 dia de imersão, ( O ) 3 dias de imersão e ( ▼ ) 5 dias de imersão 48
- Figura 20:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 20 % EG v/v: ( ■ ) 2 dias de imersão, ( O ) 5 dias de imersão e ( Δ ) 9 dias de imersão. 49
- Figura 21:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 35 % EG v/v: ( ■ ) primeiro dia de imersão, ( O ) 3 dias de imersão e ( ▼ ) 8 dias de imersão. 50
- Figura 22:** Diagrama de Nyquist da chapa de alumínio no PCA em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 35 % EG v/v: ( ■ ) 2 dias de imersão, ( O ) 8 dias de imersão, ( ▼ ) 11 dias de imersão e ( \* ) 14 dias de imersão. 51
- Figura 23:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio e após 6 dias de imersão: ( \* ) 50 % EG v/v pH 7,9, ( O ) 35 % EG v/v, pH 8,2, ( ▲ ) aquosa, pH 7, ( ■ ) 20 % EG v/v, pH 8,4 e ( + ) aquosa, pH 9,2. 52
- Figura 24:** Representação de um circuito equivalente. 53
- Figura 25:** Representação de um circuito equivalente. 53
- Figura 26:** Polarização catódica do alumínio (EDR) em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 3000 rpm, 15 minutos de imersão prévia, 0,05 mV s<sup>-1</sup> e pH 7; (A) aquosa, (B) 20 % EG v/v e (C) 50 % EG v/v. 56
- Figura 27:** Polarização catódica do alumínio (EDR) em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 3000 rpm, 15 minutos de imersão prévia, 0,05 mV s<sup>-1</sup> e pH 7: (A) 25°C, (B) 40°C, (C) 50°C e (D) 70°C 57
- Figura 28:** Diagrama de Bode de alumínio no potencial de circuito aberto, em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 9,2 e 15 minutos de imersão: ( ● ) branco, ( ■ ) 500 ppm EDTA, ( x ) 5.000pppm EDTA e ( ○ ) 10.000 ppm EDTA. 59
- Figura 29:** Voltametrias cíclicas de alumínio em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 9,2, v = 10 mV s<sup>-1</sup> e 15 minutos de imersão: (A) branco, (B) 500 ppm EDTA, (C) 5.000 ppm EDTA e (D) 10.000 ppm EDTA. 60



**Figura 30:** Diagrama de Bode de alumínio no potencial de circuito aberto, em soluções aquosas  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7 e 15 minutos de imersão: (●) branco, (■) 500 ppm EDTA, (△) 5000ppm EDTA e (+) 10.000 ppm EDTA. 61

**Figura 31:** Diagrama de Bode de alumínio (EDR) no potencial de circuito aberto, em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  e 15 minutos de imersão: (■) branco e (○) 500 ppm EDTA 62

**Figura 32:** Voltametrias cíclicas de alumínio (EDR) em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , 15 minutos de imersão: (A) branco, (B) 500 ppm EDTA e (C) 5000 ppm EDTA 63

**Figura 33:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 9,2: (■) primeiro dia de imersão, branco, (○) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 3 dias de imersão, branco, (\*) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (+) 5 dias de imersão, branco e (X) 5 dias de imersão, 1000 ppm EDTA. 67

**Figura 34:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 20 % EG v/v, pH 8,4: (■) 2 dias de imersão, branco, (○) 2 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (△) 5 dias de imersão, branco, (▼) 5 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (+) 8 dias de imersão, branco e (X) 8 dias de imersão, 1000 ppm EDTA. 68

**Figura 35:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 35 % EG v/v, pH 8,2: (■) primeiro dia de imersão, branco, (○) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 3 dias de imersão, branco, ( ) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (+) 8 dias de imersão, branco e (\*) 8 dias de imersão, 1000 ppm EDTA. 69

**Figura 36:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 50 % EG v/v, pH 7,9: (■) primeiro dia de imersão, branco, (○) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (△) 22 dias de imersão, branco e (X) 22 dias de imersão, 1000 ppm EDTA. 70

**Figura 37:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7: (■) primeiro dia de imersão, branco, (○) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 5 dias de imersão, branco, (▼) 5 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (+) 11 dias de imersão, branco e (\*) 11 dias de imersão, 1000 ppm EDTA. 71

**Figura 38:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 35 % EG v/v e pH 7: (■) primeiro dia de imersão, branco (○) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 6 dias de imersão, branco e (▼) 6 dias de imersão, 1000 ppm EDTA. 72

**Figura 39:** Diagrama de Nyquist da chapa de alumínio no PCA, solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 50 % EG v/v e pH 7: (■) primeiro dia de imersão, branco, (O) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 22 dias de imersão, branco e (▼) 22 dias de imersão, 1000 ppm EDTA. 73

**Figura 40:** Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 7, v= 10 mV s<sup>-1</sup> : (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (C) 7 dias de imersão, 1000 ppm EDTA e (D) 7 dias de imersão, branco. 75

**Figura 41:** Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 20 % EG v/v, pH 7 e v= 10 mV s<sup>-1</sup> : (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (C) 7 dias de imersão, 1000 ppm EDTA e (D) 7 dias de imersão, branco. 76

**Figura 42:** Polarização catódica do alumínio (EDR) em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 7, v= 0,05 mV s<sup>-1</sup> e 3000 rpm: (A) branco, (B) 500 ppm EDTA e (C) 2000ppm EDTA. 78

**Figura 43:** Ampliação da Figura 42. 79

**Figura 44:** Volume de hidrogênio produzido em uma placa de alumínio de 8 cm<sup>2</sup> em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em potencial constante de -2,5 V: (□) branco e (●) 500 ppm EDTA. 80

**Figura 45:** Corrente resultante da imposição de -2,5 V em alumínio em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio pH 7 : (A) branco e (B) 500 ppm EDTA 81

**Figura 46:** Microscopia de força atômica de uma chapa de alumínio, obtida após 14 dias de imersão em 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio. 83

**Figura 47:** Microscopia de força atômica de uma chapa de alumínio, obtida após 14 dias de imersão em 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, em presença de 1000 ppm EDTA. 84

**Figura 48:** Diagrama de Bode de alumínio (EDR) no potencial de circuito aberto após 15 minutos de imersão, em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio e pH 7: (●) branco, (□) 500 ppm EDTPO e (▲) 5.000 ppm EDTPO. 86

**Figura 49:** Voltamogramas cíclicos d EDR de Al em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 7 v= 10 mV s<sup>-1</sup> : (A) branco e (B) 500 ppm EDTPO. 87

**Figura 50:** Variação da concentração do EDTPO com o grau de recobrimento para o EDR de Al em solução 35 % EG. 89

**Figura 51:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 9,2: (■) primeiro dia de imersão, branco, (O) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (▲) 4 dias de imersão, branco e (+) 4 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO. 90

**Figura 52:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 8,4: (■) 2 dias de imersão, branco, (▲) 2 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO, (O) 9 dias de imersão, branco e (+) 9 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO. 91

**Figura 53:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 35 % EG v/v e pH 8,2: (▼) primeiro dia de imersão, sem EDTPO, (▲) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (■) 3 dias de imersão, sem EDTPO, (□) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO, (●) 8 dias de imersão, sem EDTPO e (o) 8 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO. 92

**Figura 54:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 50 % EG v/v e pH 7,9: (■) primeiro dia de imersão, branco, (O) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (▲) 14 dias de imersão, branco e (▼) 14 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO. 93

**Figura 55:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções aquosas  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio e pH 7: (■) 3 dias de imersão, branco, (●) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO, (▲) 8 dias de imersão, branco e (+) 8 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO.... 95

**Figura 56:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio 35 % EG v/v, pH 7, após 10 dias de imersão: (O) branco, (■) 1000 ppm EDTPO. 97

**Figura 57:** Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 1000 ppm EDTPO, após 6 dias de imersão : (■) solução aquosa, pH 7, (▲) solução aquosa, pH 9,2, (●) 20 % EG v/v, pH 8,4, (▼) 35 % EG v/v, pH 8,2, (O) 50 % EG v/v, pH 7,9. 98

**Figura 58:** Esquema de interação do grupo fosfônico com a superfície de óxido de alumínio. 100

**Figura 59:** Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio, pH 7,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (C) 7 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO e (D) 7 dias de imersão, branco. 102

**Figura 60:** Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 20 % EG v/v, pH 7, v= 10 mV s<sup>-1</sup> : (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (C) 7 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO e (D) 7 dias de imersão, branco. 103

**Figura 61:** Foto das chapas de alumínio realizadas após imersão por 20 dias em 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 7: esquerda – com 1000 ppm EDTPO e direita – sem EDTPO. 104

**Figura 62:** Microscopia de força atômica de uma chapa de alumínio, obtida após 10 dias de imersão em 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio. 106

**Figura 63:** Microscopia de força atômica de uma chapa de alumínio, obtida após 10 dias de imersão em 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> tetraborato de sódio, em presença de 1000 ppm EDTPO. 107

**Figura 65:** Potencial de circuito aberto de chapa de alumínio em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> tetraborato de sódio, 1000 ppm NaCl, pH 9: (A) branco, (B) branco, 1000rpm, (C) 1000 ppm EDTPO e (D) 1000 ppm EDTPO, 1000rpm. 109

**Figura 66:** Diagrama de Bode do alumínio em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> tetraborato de sódio, após 1 hora de imersão: (■) branco, (●) 500 ppm EDTPO (▲) 1000 ppm EDTPO e (▼) 3000ppm EDTPO. 110

**Figura 67:** Diagrama de Bode do alumínio em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 9,2, 1000 ppm NaCl. [a] (O) 1000 ppm EDTPO, 4 horas de imersão, (■) branco, 4 horas de imersão. [b] (O) 1000 ppm EDTPO, 4 dias de imersão e (■) branco, 4 dias de imersão. 111

**Figura 68:** Circuito equivalente usado para a simulação dos diagramas de EIE da Figura 67

112

**Figura 69:** Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 9,2: (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (C) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO e (D) 3 dias de imersão, branco. 114

**Figura 70:** Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 7: (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (C) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO e (D) 3 dias de imersão, branco. 115

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> As principais propriedades do EG comparadas às da água	10
<b>Tabela 2:</b> Viscosidade de misturas EG/H <sub>2</sub> O v/v a 25 °C.	11
<b>Tabela 3:</b> Constante dielétrica ( $\epsilon$ ) de misturas EG-H <sub>2</sub> O v/v a 25 °C.	11
<b>Tabela 4:</b> Constantes de dissociação ( $pK_a$ ) do EDTPO	30
<b>Tabela 5 :</b> Relação entre porcentagem de EG e pH.	34
<b>Tabela 6:</b> Valores da simulação de circuito equivalente, obtidos do diagrama de Bode da Figura 18	46
<b>Tabela 7:</b> Valores obtidos na simulação dos diagramas experimentais da Figura 23.	54
<b>Tabela 8:</b> Valores obtidos na simulação dos diagramas experimentais da Figura 57	99
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros usados na simulação dos CE da Figura 67 para o Al.	113

## **Lista de abreviaturas ou siglas**

CAS - chemical abstracts service

CE – circuito equivalente

CPE – constant phase element (elemento de fase constante)

ECS – eletrodo de calomelano saturado

EDR – eletrodo de disco rotatório

EDTA - ácido etilendiaminotetracético

EDTPO - ácido etilendiaminotetrametileno-fosfônico

EG – etilenoglicol

EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica

PCA – potencial de circuito aberto

SIMS - espectroscopia de massa de íons secundários

## Lista de símbolos

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Dimensão</b>
$j$	densidade de corrente	$A.cm^{-2}$
$Z'$	componente real da impedância	$Ohm.cm^2$
$Z''$	componente imaginário da impedância	$Ohm.cm^2$
$E$	potencial	$V$
$C$	capacitância	$F$
$\theta$	ângulo de fase	

## Resumo

Estudou-se o comportamento eletroquímico do alumínio em misturas de etilenoglicol (EG) e água, em presença e ausência de agentes quelantes (EDTA - ácido etilendiaminotetraacético ou EDTPO - ácido etilendiamino tetrametileno-fosfônico), na faixa de pH entre 7 e 9, através de ensaios potenciodinâmicos, de espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia de força atômica. Em solução EG-água, a eficiência de inibição do EDTA na corrosão do Al depende da proporção de etilenoglicol e do pH do eletrólito, observando-se que o filme de óxido de alumínio é mais uniforme e estável quando o teor de EG na mistura é maior ou igual a 35 % v/v, mantido o pH em 7. Nestes casos, a adsorção do EDTA sobre o eletrodo é favorecida. Por outro lado, verificou-se que a dissolução do Al é acentuada com a adição de EDTA em eletrólitos com pH alcalino e com teores de água maiores. Nas mesmas condições experimentais, o EDTPO apresentou um efeito inibidor superior ao do EDTA, podendo ser empregado em uma faixa de pH mais ampla. Este comportamento é atribuído a uma adsorção mais forte do ácido fosfônico sobre a superfície do eletrodo, favorecendo a formação de um filme de óxido de elevada resistência, que se mantém por longos tempos de imersão. Verificou-se neste caso que a adsorção de EDTPO é favorecida em meio etilenoglicol-água, similarmente ao que ocorre com o EDTA. Observou-se ainda um efeito inibidor do EDTPO na corrosão do Al em solução aquosa com pH 9,2 contendo íon cloreto. Imagens da superfície do metal obtidas por microscopia de força atômica indicam que o filme de óxido apresenta um espessamento quando em presença dos agentes quelantes em concordância com os experimentos por espectroscopia de impedância.



## Abstract

The role of EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid) and of EDTPO (ethylenediamine tetrafosfonicc acid) as an Al corrosion inhibitor has been investigated in mixtures of ethylenehlycol (EG) and water, in the pH range between 7 and 9, through potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy measurements and atomic force microscopy. The efficiency of EDTA in the Al corrosion inhibition in EG-water solutions depends on the pH value and on the amount of EG. The adsorption of EDTA on the surface of the Al electrode is favored in solutions with pH 7 containing more than 35 % ethyleneglycol v/v, giving rise to a more protective  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer. On the other hand, for electrolytes with higher water content and alkaline pH values, the dissolution of Al is enhanced. In the same experimental conditions, the Al corrosion inhibitor effect of EDTPO is higher than the one of EDTA and it is observed for a wider pH range. This behavior is ascribed to a stronger adsorption of EDTPO on the surface of Al, as compared to EDTA, which favors the formation of an oxide film with higher resistance which is stable for longer immersion periods. Moreover, the inhibitor effect of EDTPO in Al corrosion was observed in chloride ion containing aqueous solution at pH 9.2. Atomic force images suggest that the oxide films are thicker when grown in the presence of chelating agents in agreement with electrochemical impedance spectroscopy results.

# 1. Objetivos

Os objetivos deste estudo são:

1) Conhecer o comportamento eletroquímico do alumínio em misturas de etilenoglicol (EG) e água, ricas em água.

2) Avaliar o efeito inibidor do EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) e EDTPO (ácido etilenodiamino tetrametilenofosfônico) na corrosão do alumínio, em soluções mistas etilenoglicol-água, ricas em água na faixa de pH compreendida entre 6 e 9, visando sua aplicação em eletrólitos de impregnação usados em capacitores eletrolíticos de alumínio.

3) Avaliar o efeito inibidor do EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) na corrosão do alumínio em solução aquosa em presença de cloretos.

## 2. Introdução

O intenso progresso da tecnologia eletrônica demanda o desenvolvimento de capacitores com elevado desempenho. Entre estes, os capacitores eletrolíticos de alumínio apresentam posição de destaque. Um capacitor é composto basicamente de um ânodo, um cátodo, um eletrólito de impregnação e um envoltório. O ânodo do capacitor é uma folha de alumínio de alta pureza, recoberta por uma camada de óxido que constitui o material dielétrico cujas características determinam, em grande parte, os parâmetros de desempenho deste dispositivo. O cátodo é uma folha de alumínio separada do ânodo por uma folha de papel, estando este conjunto imerso em um eletrólito de impregnação. Este eletrólito exerce a função de cátodo verdadeiro: ele regenera a camada de óxido sobre a folha de alumínio cauterizada (ânodo), conduz a corrente elétrica, apresenta baixa impedância e alta estabilidade térmica [1]. Durante o funcionamento do capacitor, normalmente podem ser aplicadas altas tensões, elevando a temperatura do meio e provocando um eventual rompimento do dielétrico em caso de falha no sistema. É importante, então, que o eletrólito preencha os finos pites (sítios de corrosão localizada) formados durante o processo de produção da folha de ânodo (processo conhecido como cauterização), de modo a otimizar a estrutura anódica do capacitor [2].

O eletrólito de impregnação apresenta comumente em sua composição um solvente orgânico [3,4], água, agentes tamponantes, absorvedores de gases e inibidores de corrosão [5,6]. A proporção de água é variável (de 20 a 90% em peso) dependendo da finalidade do capacitor.

Visando, entre outros aspectos, a redução de custos de fabricação, os capacitores eletrolíticos de Al miniaturizados, projetados para a indústria da informática, usam eletrólitos com altos teores de água (até 90 % em massa). Neste caso, a corrosão do Al é acelerada, ocorrendo a produção de gás hidrogênio que causa o abaulamento ou ruptura da peça [7,8], tornando necessária a adição de inibidores da reação de hidratação do óxido [9].

Por sua vez, os processos corrosivos que ocorrem nas folhas de Al estão intimamente relacionados com a natureza da camada de anodização formada, sua estrutura, composição do eletrólito, temperatura e tensão aplicada [10,11].

Os inibidores tradicionalmente usados são os ácidos carboxílicos, tampões à base de fosfatos e boratos, absorvedores de gases e também agentes quelantes. A combinação adequada destes componentes deve levar a um eletrólito de impregnação estável na faixa de temperatura de operação para a qual o capacitor foi construído. Como a temperatura está diretamente relacionada com a mobilidade e, portanto, com a condutividade do eletrólito [12], este parâmetro é diretamente responsável por uma efetiva reconstrução da camada de óxido de alumínio deteriorada durante os processos de corte e de estocagem. Por outro lado, a concentração das espécies iônicas dissolvidas no eletrólito também influencia significativamente a quantidade de energia armazenada pelo capacitor [13].

A investigação de inibidores da corrosão do Al que apresentem estabilidade eletroquímica, térmica, solubilidade em soluções hidro-orgânicas, e que não sejam tóxicos, constitui tema de importância na área de capacitores e baterias. As patentes existentes propõem a adição de agentes quelantes [14-19] como inibidores para uma ampla faixa de composição e de valores de pH de eletrólitos de impregnação sem, entretanto, relacionar o comportamento corrosivo do Al com a composição química dos mesmos.

Neste estudo é avaliado o emprego do EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) e do EDTPO (ácido etilenodiamino tetrametileno-fosfônico) como inibidores da corrosão do Al em soluções EG-água, ricas em água.

Neste sentido, o desenvolvimento de novos eletrólitos para capacitores tem sido constantemente aprimorado, levando a composições mais complexas que evitam a precipitação de soluto, causadores da diminuição da área efetiva do ânodo [20].

## 3. Revisão bibliográfica

### 3.1. Capacitores eletrolíticos

O capacitor é um dispositivo empregado em montagens elétricas e eletrônicas para diversos fins, tais como fonte temporária de força, filtro de ruído para circuitos digitais, entre outros.

Um capacitor é constituído, em geral, de duas placas paralelas separadas por um dielétrico (Figuras 1 e 2), sendo a capacitância dada pela equação:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad \{1\}$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  F m<sup>-1</sup>), A a área dos eletrodos (placas) e d a distância entre as placas do capacitor

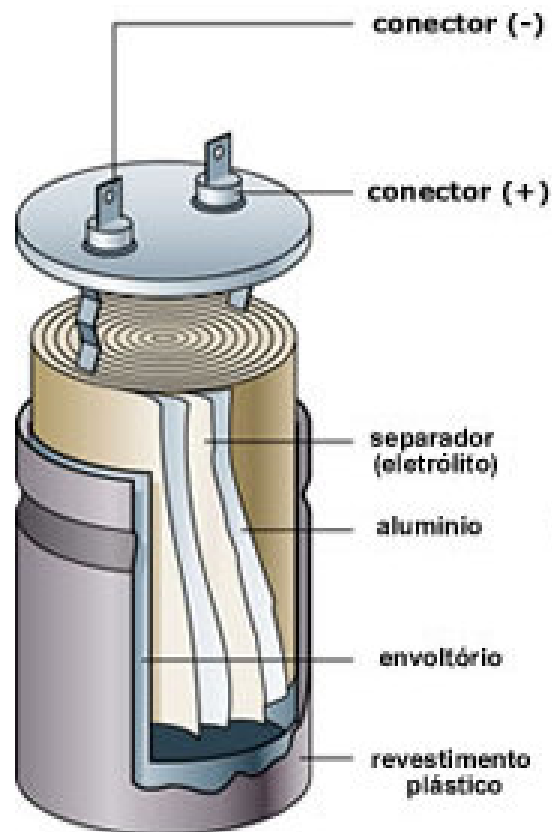


Figura 1: Diagrama de um capacitor eletrolítico de alumínio comercial.

Uma capacitância maior pode ser obtida pelo aumento da constante dielétrica (valor normalmente entre 7 e 8 para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou a área superficial dos eletrodos ( $A$ ) como também pela diminuição da distância entre eles ( $d$ ) [21-23].

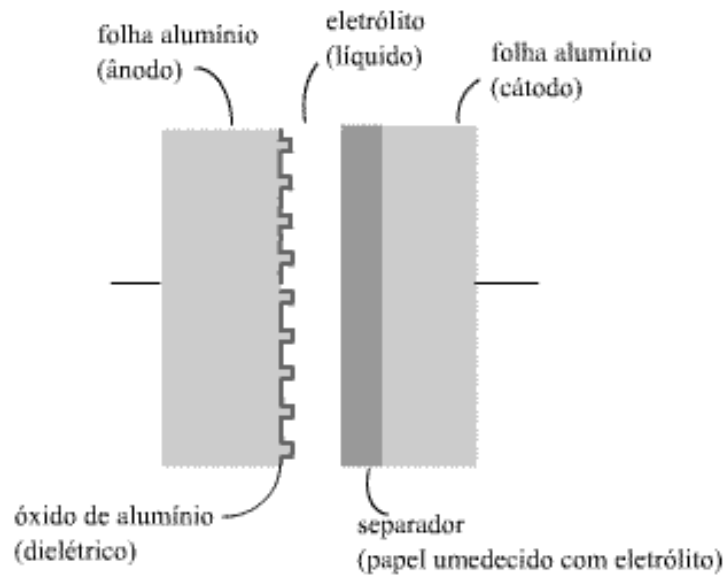


Figura 2: Detalhamento de um capacitor eletrolítico de alumínio.

A alta eficiência volumétrica de um capacitor eletrolítico é devida a sua elevada área superficial e à camada muito fina do dielétrico, normalmente um óxido cuja espessura varia de 100 a 100.000 Å.

Existem diversas categorias de capacitores, como por exemplo: capacitores de cerâmica, vidro, papel, eletrolítico, entre outros [13]; sendo os capacitores eletrolíticos o foco de atenção deste trabalho.

Cada classe de capacitores apresenta vantagens e desvantagens. No caso dos capacitores eletrolíticos de alumínio constituem vantagens:

- alta capacitância por volume do capacitor;
- baixo custo;
- auto-reparo da camada de óxido;
- baixa possibilidade de curto circuito;
- capacitância independente da tensão.

Por outro lado, constituem desvantagens destes capacitores eletrolíticos:

- tempo limitado de vida útil;
- variação das características elétricas com a temperatura;
- pode haver ruptura explosiva do invólucro do capacitor em caso de falha.



### 3.1.1. Eletrólitos de impregnação

Os eletrólitos utilizados em capacitores eletrolíticos são normalmente compostos de um solvente, podendo este ser orgânico, e um soluto que confere condutividade iônica.

Entre os eletrólitos orgânicos usados como solvente podem ser citados:  $\gamma$ -butirolactona, dimetilformamida, etilenoglicol e N-metilpirolidinona, dependendo das características de operação do capacitor.

Já os solutos podem ser ácidos (adípico, maleico, benzóico, ftálico, etc.) ou básicos (amônia, trietilamina, hidróxido de tetrametil amônia, entre outras) [13].

Para a maioria das aplicações o eletrólito deve atender as seguintes características [24]:

- permitir a estabilidade do óxido;
- apresentar baixa resistividade;
- apresentar propriedades estáveis na temperatura máxima de operação;
- não reagir com o Al, óxido de Al e com o material do envoltório;
- minimizar a corrente de fuga;
- apresentar baixa toxicidade;
- não ser inflamável;
- molhar facilmente a superfície dos eletrodos;
- apresentar baixa volatilidade a altas temperaturas;
- ser quimicamente estável por longos períodos.

Quanto às soluções não aquosas de eletrólitos, elas apresentam algumas vantagens tais como:

- ampla janela eletroquímica;
- alta tensão de decomposição;
- ampla faixa de temperatura de operação;
- propriedades não-corrosivas.

Porém as desvantagens são:

- baixa condutividade elétrica;
- alto impacto ambiental;
- alto custo.

Assim, dependendo das características de operação a que se destina o capacitor, a composição da solução de impregnação pode variar alterando as propriedades físico-químicas do sistema, tais como polaridade, constante dielétrica e temperatura de operação [13].

Normalmente, as soluções de eletrólitos usadas em capacitores eletrolíticos contém baixa quantidade de água, requisito necessário para garantir a manutenção do óxido, porém em excesso, causa a corrosão das folhas metálicas e favorece a reação de hidrogênio [25].

### 3.1.1.1. Etilenoglicol

O etilenoglicol (EG) é o solvente mais empregado na composição de eletrólitos de capacitores, devido a seu baixo custo e por apresentar propriedades elétricas adequadas para estes sistemas [26-27].

O etilenoglicol (1,2-etanodiol –  $C_2H_6O_2$ ) é um líquido inodoro completamente miscível em água e em muitos solventes orgânicos, bastante higroscópico, dissociante e apresenta uma constante dielétrica de 41,2 a 25 °C. Sua oxidação completa a  $CO_2$  e  $H_2O$  requer 10 elétrons [28-31]. Encontram-se na literatura estudos eletroquímicos de soluções aquosas de EG em diferentes eletrólitos, porém eles são escassos para o EG puro ou em elevada concentração de água.

Os solventes água e etilenoglicol são considerados semelhantes por apresentarem constante dielétrica elevada ( $\epsilon_{H_2O}=78$  e  $\epsilon_{EG}=41,2$ ), momento dipolar elevado ( $\mu_{H_2O}=1,84$  D e  $\mu_{EG}=2,31$  D) e ligações hidrogênio intermoleculares.

Tabela 1: As principais propriedades do EG comparadas às da água são [32]:

	<b>etilenoglicol</b>	<b>água</b>
densidade:	1,1131 g cm <sup>-3</sup>	0,9971 g cm <sup>-3</sup>
volume molar:	55,76 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	18,00 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
inverso da capacitância mínima:	8,47 m <sup>2</sup> F <sup>-1</sup>	5,88 m <sup>2</sup> F <sup>-1</sup>

As Tabelas 2 e 3 mostram a variação da viscosidade e da constante dielétrica, respectivamente, para misturas etilenoglicol-água, verificando-se que, para quantidades maiores de etilenoglicol a viscosidade aumenta e a constante dielétrica diminui. O aumento da viscosidade é um dos fatores indicados por Abd-El-Nabey et al [33] para justificar a diminuição da reação de hidrogênio para misturas etilenoglicol-água ricas em EG [34].

Tabela 2: Viscosidade de misturas EG/H<sub>2</sub>O v/v a 25 °C.

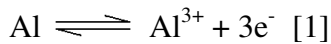
% v/v	10	30	50	70	90	100
Viscosidade (centipoase)	1,0	1,6	3,0	6,5	13,0	17,4

Tabela 3: Constante dielétrica  $\epsilon$  de misturas EG-H<sub>2</sub>O v/v a 25 °C.

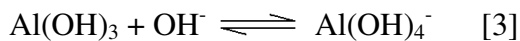
EG %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\epsilon$	80,4	75,6	72,8	69,8	66,6	63,2	59,4	54,7	49,3	43,7	41,2

## 3.2. Comportamento eletroquímico do Alumínio

O alumínio tem elevada resistência à corrosão em vários ambientes; este comportamento pode ser atribuído à presença de um filme protetor que se forma rapidamente ao ar ou em soluções neutras, o qual mantém-se estável em meios levemente ácidos ou alcalinos (pH entre 5 e 8). Entretanto, fora destes limites de pH, o Al sofre corrosão, como pode ser observado no diagrama de Pourbaix na Figura 3 [35-37]. Em soluções ácidas, tem-se a dissolução do filme de óxido:



Já em soluções alcalinas, há a formação do íon aluminato [38]:



Contudo, mesmo em soluções com valores de pH para os quais o óxido é estável, a presença de ânions agressores como o cloreto, pode resultar em ataques localizados (pites). É importante ressaltar que, mesmo em soluções alcalinas em que há forte dissolução do metal, uma camada superficial de óxido continua existindo [39].

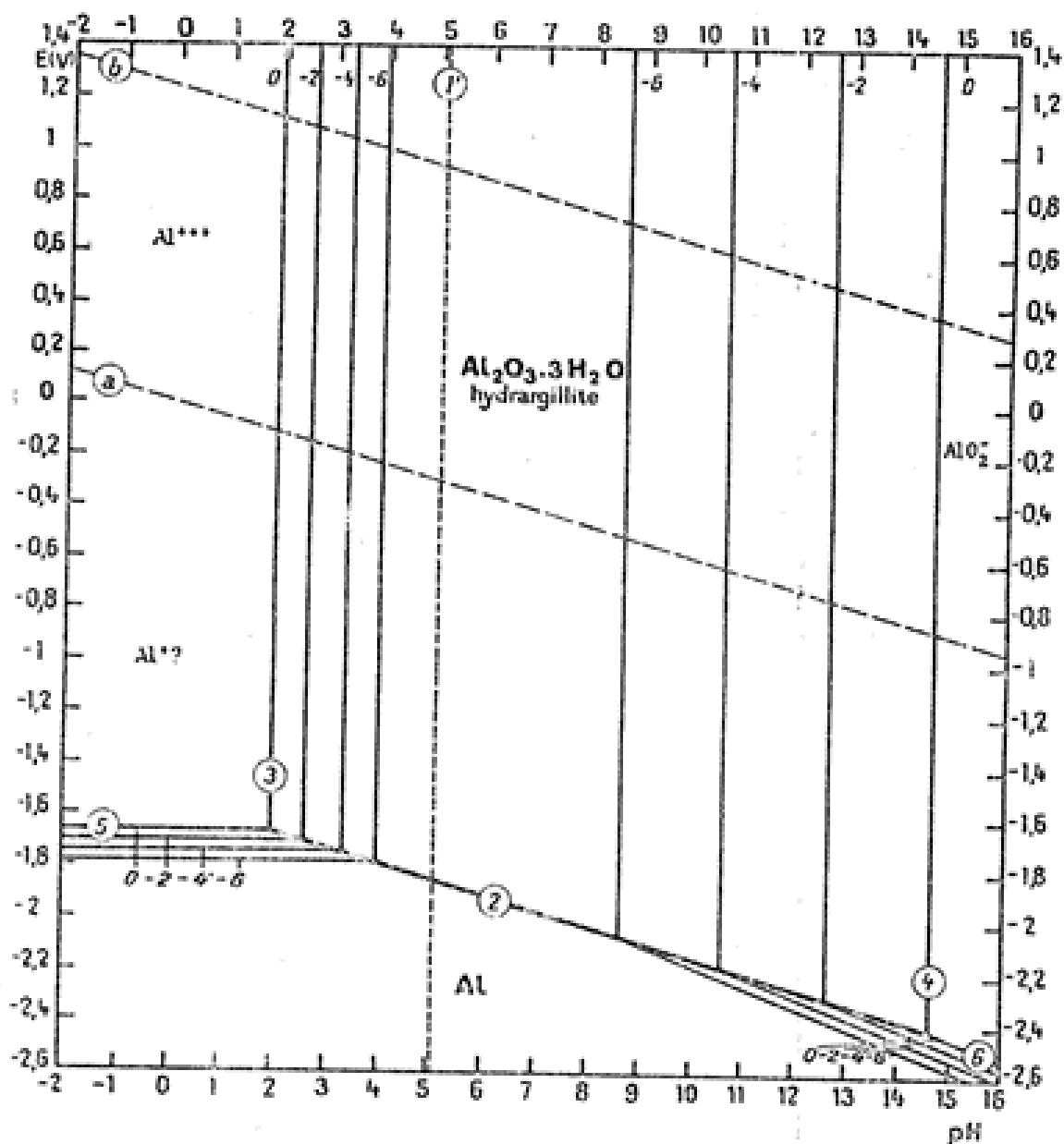


Figura 3. Diagrama de Pourbaix do alumínio.

Quando se aplica um valor de potencial que resulta em correntes de anodização, o crescimento de um filme de óxido de alumínio normalmente acontece pela liberação do íon  $\text{Al}^{3+}$  da matriz metálica e incorporação de  $\text{OH}^-$  e/ou  $\text{O}^{2-}$  do meio, através de um filme préexistente formado ao ar, como mostrado na Figura 4. Por outro lado, quando ocorre a incorporação de eletrólito no filme, esta ocorre majoritariamente na interface filme/solução [40]. Dados da literatura mostram que, durante a anodização do alumínio em altos potenciais, é verificada uma incorporação do eletrólito na rede do óxido [41-43].

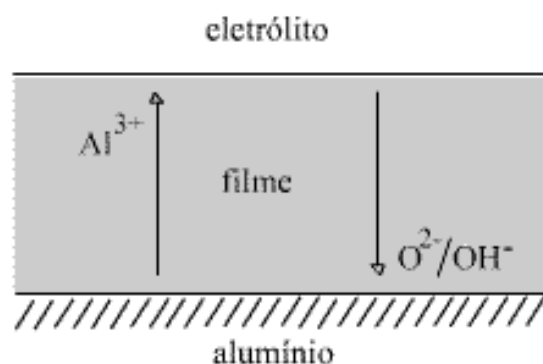


Figura 4. Diagrama do crescimento de um filme camada barreira em alumínio [44]

O comportamento corrosivo do Al em soluções aquosas alcalinas e ácidas tem sido estudado [ 45 ]. Entretanto, em soluções hidro-orgânicas, os dados existentes na literatura são bastante escassos, apesar da crescente aplicação destes sistemas na área de baterias e capacitores, onde a adição de água provoca efeitos distintos.

Estudos revelam que pode ocorrer corrosão do Al por pites em meios orgânicos isentos de água seja por decomposição do eletrólito sobre a superfície do metal [46], seja por rompimento do filme passivo em potenciais mais positivos.

Wang et al [47] reportam que solventes orgânicos com alta constante dielétrica, como por exemplo o etileno carbonato, não são adequados para uso em baterias de Li com coletores de Al, pois os produtos de corrosão inicialmente formados são facilmente solvatados e difundidos para o eletrólito, dificultando a repassivação [48]. Por outro lado, os solventes com baixa constante dielétrica, como os éteres, poderiam favorecer a formação de uma camada protetora com os produtos de corrosão, facilitando a repassivação.

Em soluções mistas, com pequenas quantidades de água, a taxa de dissolução do Al mostrou-se dependente da natureza do solvente orgânico. Licht e col [3], relatam que a adição de água (3 % v/v) à solução de  $\gamma$ -butirolactona inibe a dissolução do Al ao passo que em carbonato de tetraetilamônio/acetonitrila a dissolução é aumentada e aparecem pites no eletrodo.

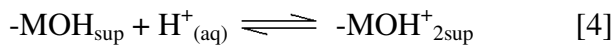
A reação de hidratação do óxido pode contribuir para o aparecimento de corrosão generalizada e pites. O processo de hidratação de um óxido como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  envolve a ruptura da ligação Al-O-Al formando espécies Al-OH, gerando modificações na rede, “stress” no filme de óxido e gás hidrogênio na interface Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O óxido hidratado é predominantemente  $\text{AlOOH}$  e/ou  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , exceto na interface Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde o hidróxido é reduzido pelo Al para regenerar o óxido e gerar  $\text{H}_2$ . Quando a velocidade de produção de gás hidrogênio na interface Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  é maior do que a velocidade de difusão, ocorre a nucleação de bolhas de gás  $\text{H}_2$  dentro do filme passivo, promovendo a corrosão. Experimentos de espectrometria de massa (SIMS) e eletroquímicos revelaram que a habilidade do filme passivo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atuar como uma barreira à difusão depende do seu grau de hidratação o qual, por sua vez, está intimamente relacionado com a natureza do processo corrosivo.



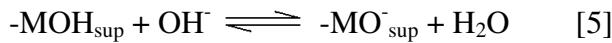
### 3.2.1. Propriedades ácido-base dos filmes de óxido de alumínio

As propriedades ácido-base da superfície de óxido do alumínio têm forte influência nas reações interfaciais e portanto são importantes em várias aplicações, tais como, catálise, adesão, corrosão e molhabilidade [49,50].

É bem conhecido que a superfície de um óxido é coberta por uma camada de grupos hidroxila, e que as propriedades ácido-base de Lewis desses grupos determinam a carga superficial do filme quando imerso em solução aquosa. Estes grupos hidroxila (-MOH, onde M é o metal) permanecerão não dissociados se o pH da solução aquosa é o mesmo do ponto isoelétrico do óxido. Porém, se o pH é menor do que o do ponto isoelétrico, a superfície terá uma carga positiva:



Se o pH é maior do que o do ponto isoelétrico, então a superfície terá uma carga negativa:



ou



A literatura apresenta o pH 9,5 como sendo o valor do ponto isoelétrico para um filme de óxido de alumínio formado ao ar [51]. Portanto, em soluções neutras o filme de óxido terá uma carga superficial positiva, como mostrado acima [40].

### 3.2.1.1. Efeito da adição de cloretos

A adsorção de cloretos também está relacionada com as propriedades ácido-base [52-59]. Quando um íon, tal como o cloreto, interage com uma superfície iônica, tal como um óxido, as forças de interação consistem em (i) forças coulômbicas, (ii) indução do adsorvente pelo íon que se aproxima, (iii) polarização eletrostática do íon e (iv) forças de van der Waals. Destas forças atrativas, as mais intensas são as duas primeiras. Como já mencionado, em soluções neutras o filme de óxido de alumínio tem uma carga de superfície predominantemente positiva, favorecendo portanto a adsorção de íons negativos, como os cloretos sobre uma camada de óxido onde as forças de interação são de natureza atrativa. Quando a superfície está carregada negativamente, as forças íon-íon não são atrativas e a adsorção do  $\text{Cl}^-$  é pouco favorecida, no entanto, nestes casos, esta pode ocorrer por meio de forças de dispersão de van der Waals [60].

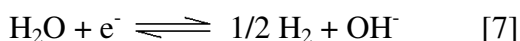
Kolics et al verificaram que, na faixa de pH de 1 a 11, existe uma dependência entre a quantidade de cloreto adsorvido e a alcalinidade do meio, enquanto para valores de pH mais elevados a quantidade de cloretos adsorvidos decresce [61].

### 3.2.2. Reação de formação de hidrogênio e polarização catódica

Quando uma célula composta de um cátodo de alumínio e um ânodo inerte em uma solução salina neutra é conectada em série com uma célula similar, mas equipada com um cátodo de platina, e a mesma intensidade de corrente passa por ambas, podemos observar que o borbulhamento no alumínio é muito maior do que na platina. Além disso, é bem conhecido que o hidrogênio é produzido na platina seguindo estritamente a Lei de Faraday, isto é, com um rendimento de um átomo de hidrogênio por elétron. Assim fica claro que no alumínio mais de um átomo de hidrogênio é produzido por cada elétron envolvido no processo [33, 35, 47, 62-68].

É conhecido que o alumínio sofre corrosão catódica, em solução aquosa, entre o pH 5 e 8, como resultado da alcalinização do eletrólito na interface metal/óxido, causada pela reação de hidrogênio em potenciais mais negativos, ( $E < -1,7 \text{ V}$ ) [69-74]. A corrente catódica aumenta drasticamente com a concentração de água presente no eletrólito, conforme verificado em misturas de água-dimetilformamida e com a temperatura, dependendo ainda, da natureza do óxido, de sua espessura e morfologia [75].

A perda de massa do alumínio durante a polarização catódica é significativa, mesmo em temperatura ambiente, e depende do valor da densidade de corrente. Contudo, a perda de massa cresce muito com o aumento da temperatura e em determinado valor (dependendo da densidade de corrente) atinge um patamar três vezes maior do que o da perda de massa em um ânodo de alumínio onde ocorre a dissolução por oxidação anódica. Tem sido proposto que a dissolução do filme de óxido de Al ocorre quimicamente na interface óxido/eletrólito devido ao ataque dos íons hidroxila gerados na reação de alcalinização, como mostrado na reação abaixo [74]:

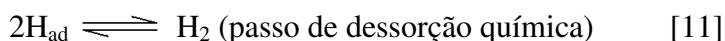
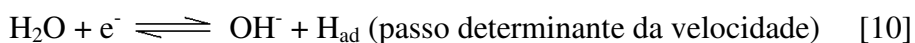


Combinando com a formação eletroquímica de OH<sup>-</sup> no processo catódico, resultará em uma reação global:

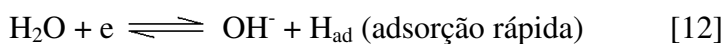


Portanto, essas indicações mostram que não somente o alumínio é dissolvido três vezes mais intensamente no processo catódico em comparação ao anódico, mas também que o rendimento de hidrogênio deve ser quatro vezes maior do que em uma reação catódica em eletrodos inertes [71].

Existem dois mecanismos propostos para a reação de hidrogênio no cátodo. O mecanismo de Volmer [76]:

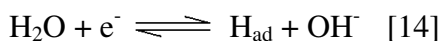


e o mecanismo de Heyrovsky:

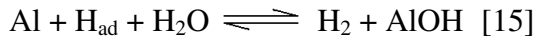


O primeiro mecanismo parece ser válido para metais com baixo sobrepotencial de hidrogênio, enquanto que o último é mais provável para metais com alto sobrepotencial de hidrogênio. [12].

De acordo com Despic et al [71], o primeiro passo para a reação de hidrogênio sobre o alumínio é a etapa eletroquímica de Volmer.



seguido pela etapa química



Esta última é similar à etapa de dessorção eletroquímica no mecanismo de Heyrovsky. Contudo, na etapa química, o elétron é provido pelo alumínio enquanto que na dessorção eletroquímica de Heyrovsky, o elétron vem do circuito externo.

É geralmente aceito que um filme de hidróxido quimissorvido é inicialmente formado durante o crescimento do filme em metais.



Foi proposto então que o AlOH pode ser formado quimicamente durante o processo de polarização catódica do alumínio [71].

Pelo fato que o  $\text{Al}^+$  do AlOH tende a ter um estado de oxidação  $\text{Al}^{3+}$ , o AlOH reage quimicamente com a água, o que causa a passivação do metal.

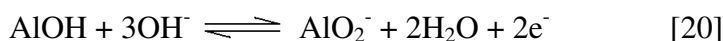


Alternativamente, ocorre uma reação de dissolução com  $\text{OH}^-$ ,



Estes mecanismos mostram que a dissolução química e o crescimento do filme ocorrem ao mesmo tempo durante os processos de polarização catódica do alumínio.

Se a polarização anódica se dá em valores de potencial onde existe reação de hidrogênio, é possível observar etapas anódicas correspondentes à formação eletroquímica de AlOOH e AlOH quimissorvido e dissolução eletroquímica como  $\text{AlO}_2^-$  em curvas de polarização anódica. As reações correlacionadas são [76]:



Vijh [77] verificou que a taxa de reação de hidrogênio independe do pH quando este é inferior a 0,94, mas depende para valores acima deste. À medida que aumenta o pH, há maior dificuldade de reação do hidrogênio. Por outro lado, a hidratação da camada de óxido de alumínio ocorre em potenciais mais negativos do que  $-1,7$  V (ECS), e, como consequência, o hidrogênio é produzido na interface metal-óxido hidratado [69].

Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho mostraram que o filme de alumínio formado catodicamente é um hidróxido ou oxihidróxido que contém água adsorvida. A alta concentração de água no filme, pode ser a responsável por sua maior condutividade [78].

O fato de que a condutividade elétrica do filme passivo de óxido pode aumentar de um fator de  $10^6$  pelo contato do filme com água, sugere que este é altamente sensível às condições do ambiente em que se encontra. A hidratação 'extensiva' produz eventualmente oxihidróxidos e fases de hidróxido tais como AlOOH e Al(OH)<sub>3</sub> que são termodinamicamente mais estáveis do que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em temperatura ambiente. Estas fases são comumente observadas na corrosão uniforme do alumínio em água quente.

A velocidade de crescimento de oxihidróxidos e hidróxidos é reportada como seguindo três estágios:

- (1) um período de indução (de minutos a horas, dependendo da temperatura) durante o qual nenhum crescimento é observado (o óxido termal não muda de espessura);
- (2) um período de crescimento rápido durante o qual a camada de pseudoboehmita (AlOOH) se forma e cresce para uma espessura de vários micrômetros;
- (3) um período de crescimento lento no qual Al(OH)<sub>3</sub> cresce no topo da pseudoboehmita.

Espera-se que a habilidade de filmes passivos para funcionar como barreiras de difusão seja fortemente dependente da extensão com que o filme está hidratado. Em temperatura ambiente, sem aplicação de potencial, a camada de óxido cresce muito pouco quando imersa em água. Já em temperaturas de 50 °C ou 70 °C, o crescimento do filme é mais pronunciado, mas mesmo assim lento, indicando talvez a presença de processos dissolutivos [79].

Takahashi et al evidenciaram o aparecimento de pequenos pites (cúbicos e hemisféricos) no alumínio quando este foi submetido a polarizações catódicas em que acontecia produção de hidrogênio. Estes pites estão intimamente ligados com a basicidade local [72].

---

### 3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem se mostrado uma ferramenta importante no estudo dos processos de corrosão metálica, tendo sido usada para elucidar aspectos da corrosão e do comportamento eletroquímico do alumínio e do alumínio anodizado em uma ampla variedade de meios [23,52, 80-88].

No plano complexo, o alumínio passivo em soluções de, por exemplo, ácido sulfúrico, sulfato de sódio ou soluções de fostato; tem como resultado de medidas de EIE realizadas em potencial de circuito aberto, o diagrama apresentado na Figura 5. Numa primeira avaliação, podemos observar a existência de no mínimo três constantes de tempo [46]:

- (1) uma constante de tempo em altas frequências
- (2) uma constante de tempo em frequências médias e
- (3) uma constante de tempo em baixas frequências

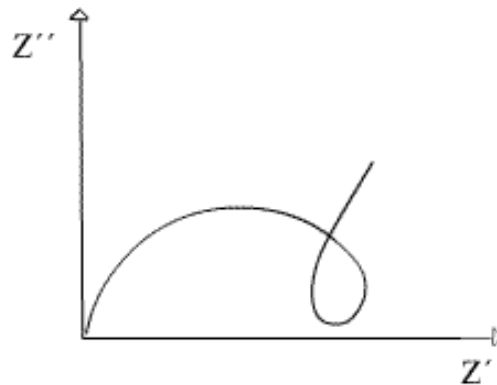


Figura 5. Esquema de um diagrama de Nyquist característico do alumínio.

Brett [52] atribuiu a constante de tempo em altas frequências a reações interfaciais, em particular à reação de oxidação do metal na interface metal/óxido, sugerindo que o alumínio é oxidado a intermediários  $Al^+$  que são subsequentemente oxidados a íons  $Al^{3+}$ . No entanto, Bessone et al [89] mostraram que essa constante de tempo pode ser atribuída à camada de óxido de alumínio, estando relacionada com a espessura e com as propriedades



dielétricas do filme barreira [36]. A razão para tal é que há uma relação linear entre o inverso da capacitância e o potencial, resultado este que foi confirmado por Wijenberg et al [90].

Diversas atribuições têm sido dadas ao arco indutivo observado em frequências intermediárias. Burnstein realizou medidas de impedância em uma única frequência durante a repassivação de uma camada passiva danificada [91]. Para isso, uma guilhotina foi especialmente desenhada para destruir a camada passiva *in situ*. Neste processo, nenhum arco indutivo foi observado indicando que ele pode estar relacionado com a existência de um filme passivo prévio (formado ao ar) sobre o alumínio. Wijenberg et al sugeriram que esta constante de tempo indutiva é resultado de um rearranjo na carga superficial na interface metal/óxido [90]. Por outro lado, nenhum arco indutivo é obtido em alguns eletrólitos, como por exemplo, sulfato de potássio, nitrato de sódio e ácido nítrico nos quais não ocorre corrosão do Al [92].

A constante de tempo em baixas frequências muda para uma impedância de Warburg em potenciais anódicos mais positivos. Este comportamento foi reportado por Krishnakumar e Szklarska-Smialowska para algumas medidas de impedância em soluções de cloretos. Os autores sugerem que a impedância de Warburg é devida à difusão iônica através da camada barreira de óxido. O arco capacitivo em baixas frequências não foi observado em soluções livres de ânions agressivos e parece estar diretamente ligado à presença de agressores tais como, por exemplo, o íon cloreto, podendo estar relacionado com a dissolução uniforme do filme de óxido [89,93-95].

A origem dos diferentes comportamentos do alumínio passivo em diversos eletrólitos ainda permanece obscura. Eles podem ser causados por adsorção específica de íons da solução, em particular ânions, ou por ânions incorporados dentro das cavidades do óxido (poros). Fica claro, entretanto, que na literatura não há consenso na interpretação das diferentes constantes de tempo. Recentemente, Bessone et al sugeriram que a química de defeitos deveria ser usada na interpretação de dados de impedância de camadas passivas de alumínio [96,97]. Tanto reações eletroquímicas na interface como a migração iônica através do óxido podem ser incorporadas ao modelo para crescimento de um filme passivo [36].

Em soluções aquosas contendo cloreto, o comportamento do sistema em baixas frequências não mostra evidências de um processo controlado por difusão dentro do filme de óxido. Este arco capacitivo não foi observado em soluções livres de ânions agressivos e parece estar diretamente conectado com a presença de  $\text{Cl}^-$  no eletrólito. Este arco capacitivo pode ser relacionado com a dissolução uniforme do filme que ocorre em potenciais que antecedem a nucleação de pites (em uma polarização anódica), provavelmente pela formação de complexos de alumínio contendo íon cloreto, que rapidamente se dissolvem. [92,98]

### 3.4. Propriedades físico-químicas do EDTA e EDTPO

---

Entre os vários métodos usados na prevenção da corrosão do Al destaca-se o uso de inibidores de corrosão. A corrosão do alumínio pode ser efetivamente prevenida ou retardada pela adição ao meio de vários compostos orgânicos e/ou inorgânicos que atuam como inibidores de corrosão [35-36, 74, 93, 98-108].

No caso específico dos compostos orgânicos, verifica-se que a interação destas moléculas com a superfície metálica acarreta em modificações na mesma e influencia o mecanismo dos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces metal/óxido/solução [98].

A força de interação entre o óxido hidratado e um inibidor depende não somente de forças eletrostáticas, mas também de forças de curto alcance levando à formação de ligações entre cátions alumínio do filme superficial e grupos funcionais nucleofílicos ou elétrons  $\pi$  da molécula do inibidor. Outros fatores, tais como interações por pontes de hidrogênio, forças Van der Waals (especialmente adsorbatos com alto peso molecular) ou ligações hidrofóbicas, podem aumentar a efetividade da adsorção [39].

Neste trabalho será avaliado o efeito da adição dos compostos EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) e EDTPO (ácido etilenodiamino tetrametilenofosfônico) na inibição da corrosão do Al em soluções mistas EG-água.

### 3.4.1. EDTA

As propriedades do EDTA (CAS 60-00-4) dependem bastante do pH da solução, principalmente no que diz respeito ao seu poder quelante [109].

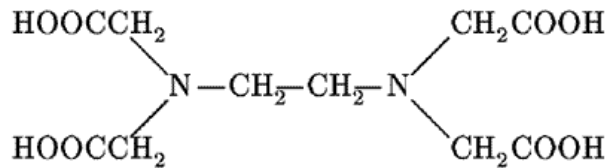
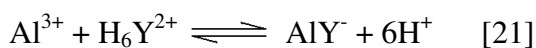


Figura 6: Molécula de EDTA

EDTA é um sistema hexaprótico que pode ser representado como  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$  (Figura 6), assim seu grau de protonação e habilidade de coordenação dependem do pH do meio e da natureza dos íons metálicos [110].

A reação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o EDTA ( $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ ) pode ser representada pela seguinte reação, entre pH 4 e 6:



A interação de compostos com a função ácido carboxílico em sua estrutura, com a superfície de óxido de alumínio, foi proposta por Karaman et al [111], como ilustrado na Figura 7. Este processo poderia ser adaptado ao EDTA para sistemas com maior acidez, nos quais o EDTA encontra-se na forma mais protonada e com seu poder quelante diminuído (Figura 8). Deste modo, resultaria em um recobrimento e desidratação da superfície; sendo este processo citado por algumas patentes [16,17] como resultante da adição de agentes quelantes (como o EDTA) em projetos de capacitores eletrolíticos de alumínio.

A Figura 7 apresenta o mecanismo de inibição do Al pelo EDTA, através de uma reação de esterificação [111], cujo produto estabiliza o filme de óxido inicial.

A Figura 8 apresenta o grau de ionização do EDTA ( $\alpha$ ) em função do pH do sistema.

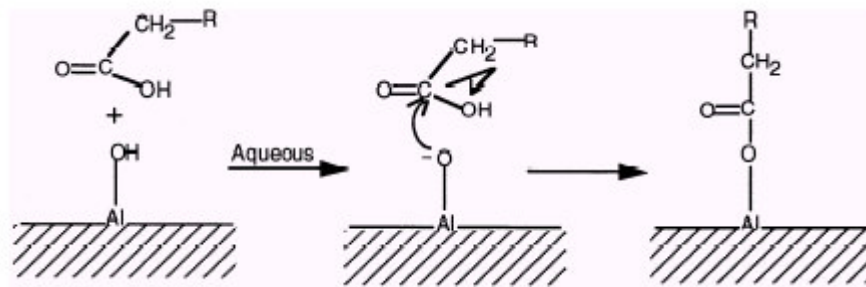


Figura 7: Esterificação da superfície do óxido de alumínio [111].

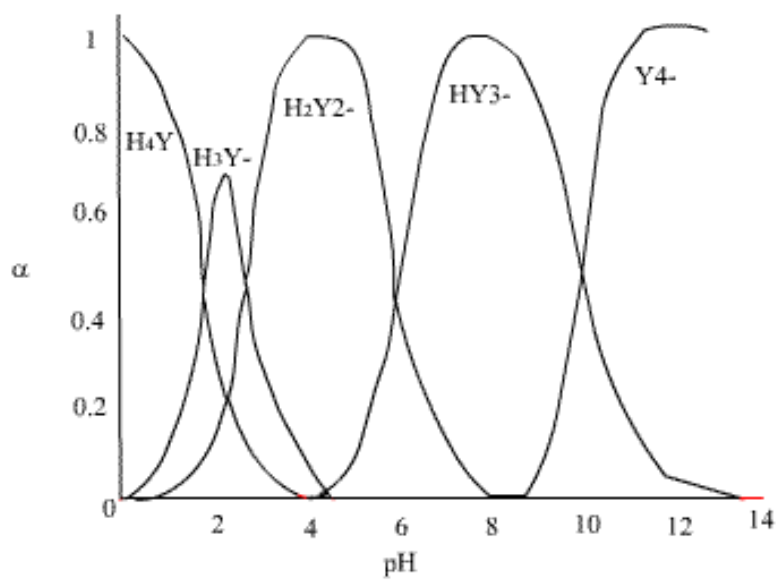


Figura 8: Diagrama de pH versus dissociação de EDTA [112].

### 3.4.2. EDTPO

EDTPO é o ácido etilenodiamino tetrametileno-fosfônico (Figura 9), também conhecido como EDTMP, EDTPH, EDTPA, EDTMPA, EDTP, ENTMP, EDTMPO ou Dequest 2041 (CAS 1429-50-1) [113-116].

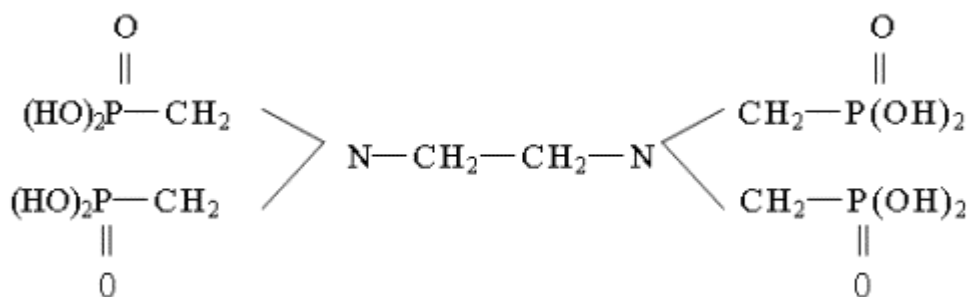


Figura 9: Molécula de EDTPO

Os ácidos fosfônicos são bastante estáveis e a ruptura em produtos não complexantes requer longos períodos e condições químicas severas para ocorrer. [117]

Utilizado em detergentes de lavanderia, inibidor de corrosão e limpeza industrial, os ácidos fosfônicos geralmente tem grande afinidade por íons metálicos quando completamente dissociados, ou seja, em soluções mais alcalinas. São especialmente efetivos em complexar cátions fortemente hidrolizáveis, tais como, Tl (III) e Zr(IV).

A cinética de estabilização dos quelatos é bastante lenta, e em alguns casos são necessárias algumas horas até que o equilíbrio seja atingido.

Os ácidos fosfônicos têm alta afinidade com íons alcalinos, como por exemplo, íons  $\text{Na}^+$ . A determinação das constantes de dissociação dos ácidos fosfônicos apresenta dificuldades devido a baixa pureza comercial, baixa solubilidade dos complexos, complexação com os eletrólitos suporte que normalmente contém  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  e alta incerteza na determinação das primeiras constantes de protonação (pH básico).

Tabela 4: Constantes de dissociação (  $pK_a$ ) do EDTPO [118]

L + H	13,8
HL + H	9,82
H <sub>2</sub> L + H	7,90
H <sub>3</sub> L + H	6,40
H <sub>4</sub> L + H	5,12
H <sub>5</sub> L + H	3,00
H <sub>6</sub> L + H	1,3

Dados da literatura sobre a complexação do Al pelo EDTPO são inexistentes.

Os ácidos fosfônicos adsorvem muito fortemente em quase todas as superfícies minerais. Este comportamento é diferente dos aminocarboxilatos correspondentes, que exibem uma interação mais fraca com as superfícies minerais, especialmente próximo do pH neutro [117, 119].

Os ácidos fosfônicos apresentam mais que um grupo fosfônico sendo efetivos sequestrantes e possuindo as seguintes características:

- alta solubilidade em água
- estabilidade química
- habilidade de evitar precipitação de sais de cálcio

Os ácidos fosfônicos são caracterizados pela presença de um ou mais grupos  $-C-PO_3-H_2$ , sendo que a maioria é sintetizada a partir do ácido fosforoso por reação com o formaldeído e também com amônia ou aminas.

Da mesma forma descrita para o EDTA, os ácidos fosfônicos também interagem com os grupos OH da superfície de óxidos de alumínio causando a desidratação. Este efeito é muito interessante, já que a reação de gás hidrogênio necessita de um óxido hidratado para acontecer, deste modo a presença do EDTPO (e EDTA) na superfície teoricamente resultara na diminuição da produção do gás.

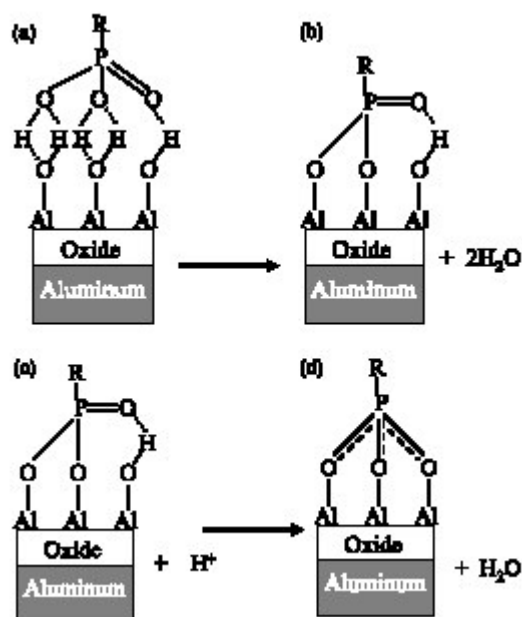


Figura 10: Esquema de interação de grupo fosfônico com uma superfície de óxido de alumínio [120].

O modelo apresentado na Figura 10 foi reportado por White et al, que afirmam que os fosfonatos ligam-se a superfície de óxido de alumínio por meio dos grupos fosfonato [121].

Em estudo usando fosfatos, Tanata et al relataram que a adsorção destes sobre a superfície de óxido de alumínio é dependente do pH, atingindo um valor ótimo em pH 4. Fato semelhante foi reportado por Laiti et al, sendo que estes encontraram desorção para pH superiores a 9,5 e informações que indicam uma demora de horas para que uma interação com a superfície seja inteiramente obtida [97,122]. Outro dado interessante é que a seletividade do fosfato sobre o óxido de alumínio é 7000 vezes maior se comparado aos cloretos [123].



## 4. Materiais e métodos

### -Eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi usado Al de alta pureza (99,999%) de procedência Goodfellow no formato de disco (EDR) de 0,28 cm<sup>2</sup> de área embutido em Teflon<sup>®</sup> e chapas retangulares de 8 cm<sup>2</sup> de área. Como contra-eletrodo utilizou-se uma tela de platina e como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os potenciais no texto são relativos ao ECS.

Antes de todos os experimentos, o eletrodo de disco foi polido com lixa grau 1000 e então deixado em repouso por 5 minutos em água deionizada. Após a imersão foi novamente lavado com água deionizada e seco em ar morno. Em alguns casos um pré-tratamento com HCl ou NaOH foi utilizado e encontra-se claramente indicado no texto. O eletrodo em formato de chapa foi submetido somente a uma lavagem prévia com acetona e seco em ar morno.

### -Soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada (previamente destilada) e reagentes grau p.a. As soluções mistas etilenoglicol-água foram preparadas em fração volumétrica. Como eletrólito suporte foi empregado 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>). Quando necessário o ajuste de pH foi realizado mediante a adição de ácido bórico.

O pH das soluções hidro-orgânicas etilenoglicol-água foi determinado seguindo as normas da IUPAC [124,125] recomendadas para meios hidro-orgânicos usando uma solução padrão de pH biftalato. O acompanhamento do pH das soluções foi feito antes e após a adição dos agentes quelantes EDTA (sal dissódico) e EDTPO.

Os valores de pH das soluções etilenoglicol-água em presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio encontram-se na Tabela 5 [125].

Tabela 5 : Relação entre porcentagem de EG e pH.

Composição do eletrólito						
% EG (v/v)	100	80	50	35	20	0
pH	6.2	6.6	7.9	8.2	8.4	9.2

Quando mencionado no texto somente a porcentagem de etilenoglicol no meio, subentende-se que o restante do volume é água.

#### **-Medidas eletroquímicas**

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C) em sistemas arejados, exceto quando especificada a temperatura. Os experimentos foram executados com eletrodo parado, exceto nos experimentos de polarização catódica, nos quais uma rotação de 3000 rpm foi aplicada, objetivando eliminar bolhas de  $\text{H}_2$  formadas sobre o eletrodo.

Todas as medidas de voltametria cíclica foram realizadas com eletrodo rotatório de disco no intervalo de  $-2 \text{ V}$  até  $4,2 \text{ V}$ , com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Ensaios de polarização catódica foram realizadas partindo de  $-1 \text{ V}$  até  $-2,5 \text{ V}$  com velocidade de varredura de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , sob rotação de 3000 rpm.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no potencial de circuito aberto (PCA) com eletrodo rotatório de disco e com as chapas de Al, em diferentes condições experimentais, utilizando um aparelho AUTOLAB-PGSTAT 30. As medidas de impedância foram realizadas sob controle potencioestático. Uma amplitude de  $10 \text{ mV}$  foi empregada e em uma faixa de frequências de  $10 \text{ mHz}$  até  $100 \text{ kHz}$ .

As medidas de volume de hidrogênio foram realizadas em chapa de alumínio (8 cm<sup>2</sup>), com o auxílio de uma bureta invertida para capturar o gás desprendido na reação. Um cuidado especial é necessário no posicionamento da folha de alumínio na boca da bureta para que não ocorra acúmulo de bolhas de hidrogênio sobre a mesma.

Nos casos de variação da temperatura foi utilizado um banho termostatizado para se obter um equilíbrio térmico adequado ao experimento.

### **-Microscopia de Força atômica**

Imagens do filme de óxido formado sobre as chapas de Al foram obtidas usando microscópio de força atômica SHIMADZU **SPM-9500J3** (*Scanning Probe Microscope*), o qual "varre" a superfície da amostra utilizando um micro-sensor (*tip*) que permite uma observação com grande ampliação em forma tridimensional.

## **5. Resultados e discussão**

### **5.1. Influência da natureza do eletrólito suporte**

Com o intuito de avaliar a influência da natureza de um eletrólito suporte para o sistema etilenoglicol-água, uma série de medidas foram realizadas inicialmente em ausência de eletrólito suporte. A Figura 11 apresenta o diagrama de Nyquist para o ERD de Al no PCA em solução 50 % EG v/v realizadas em triplicata para o mesmo tempo de imersão. O resultado mostra um deslocamento significativo dos valores componente real da impedância devido a baixa condutividade do eletrólito, mostrando a existência de queda ôhmica. Segundo Cherchirlian [126] et al a identificação dos fatores que contribuem no resultado de uma medida de impedância tornam-se mais difíceis de determinar quando um sistema apresenta uma resistência da solução extremamente elevada, ficando o resultado dependente inclusive do arranjo da célula e da posição do eletrodo de referência. Observa-se também o aparecimento de constantes de tempo adicionais na região de alta frequência que apresentam uma forte dependência da posição dos eletrodos na célula.

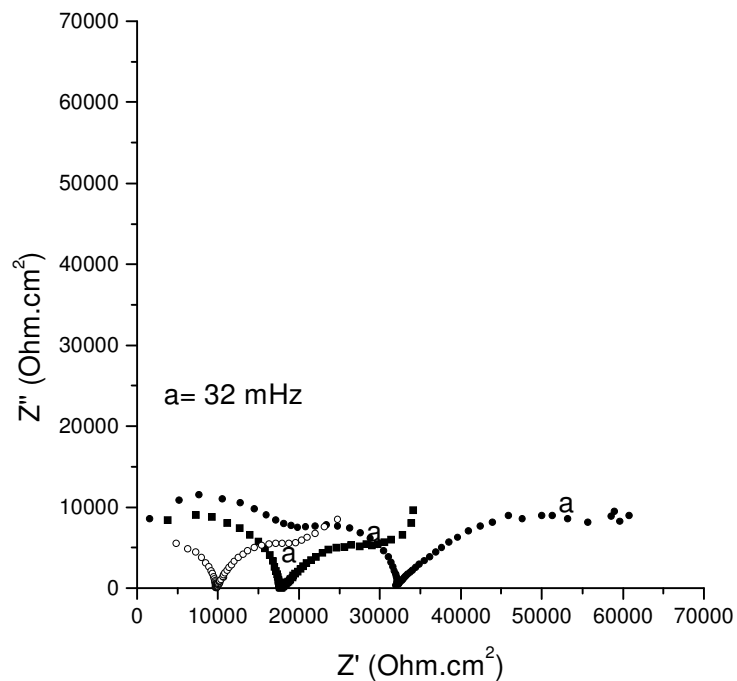


Figura 11: Diagrama de Nyquist de alumínio medido em PCA em solução 50 % v/v etilenoglicol sem adição de eletrólito suporte. As três curvas são repetições da mesma medida, apenas alterando a posição dos eletrodos na célula.

A partir destes resultados foram feitos ensaios com diferentes eletrólitos suportes: nitrato de potássio, perclorato de potássio, sulfato de sódio [127] e tetraborato de sódio [128-131]. A Figura 12 mostra o diagrama de Bode do alumínio em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio (pH 7), tetraborato de sódio (pH 9,2) e nitrato de potássio (pH 7) no potencial de circuito aberto.

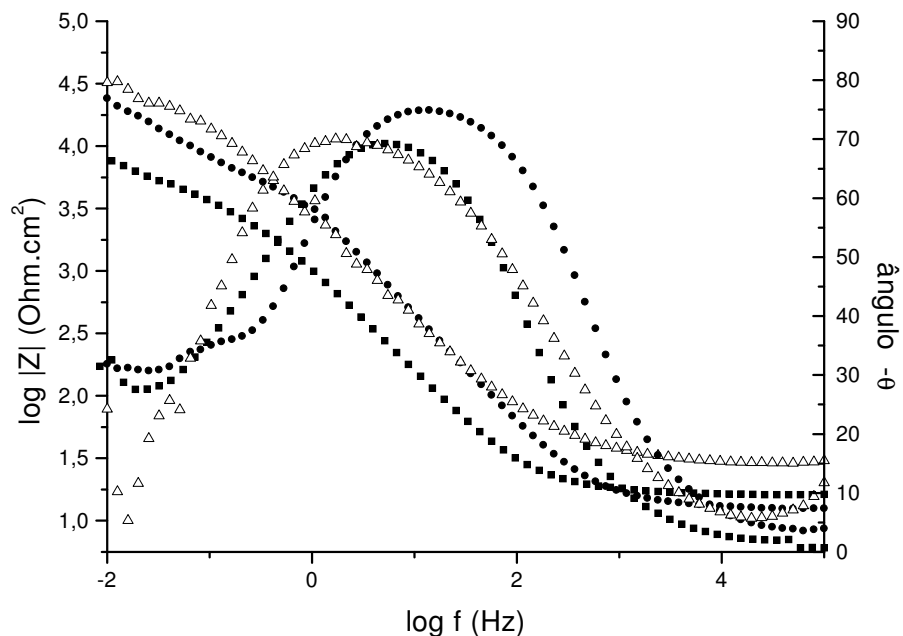


Figura 12: Diagrama de Bode do alumínio (EDR) medido em potencial de circuito aberto, para soluções aquosas, após 15 minutos de imersão: (●)  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , (△)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio e (■)  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ .

Observa-se que o eletrólito suporte altera as propriedades do filme de óxido formado. Em presença de tetraborato o filme apresenta resistência à polarização ( $R_p$ ) mais elevada, com indutância na região de baixa frequência, normalmente verificado em soluções alcalinas. Em soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KNO}_3$  o pH é próximo da neutralidade, conferindo ao filme de óxido maior estabilidade. No entanto, o tetraborato foi escolhido como eletrólito suporte neste estudo devido a larga utilização na indústria de capacitores, principal foco de atenções deste trabalho [72, 128, 132].

## 5.2. Efeito da variação da concentração do eletrólito suporte

Para verificar a influência da concentração do eletrólito suporte foram realizadas medidas em diferentes concentrações de tetraborato. A Figura 15 mostra o diagrama de Bode do Al em solução 0,1; 0,5 e 0,01 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio no potencial de circuito aberto, em pH 9,2 em 15 minutos de imersão.

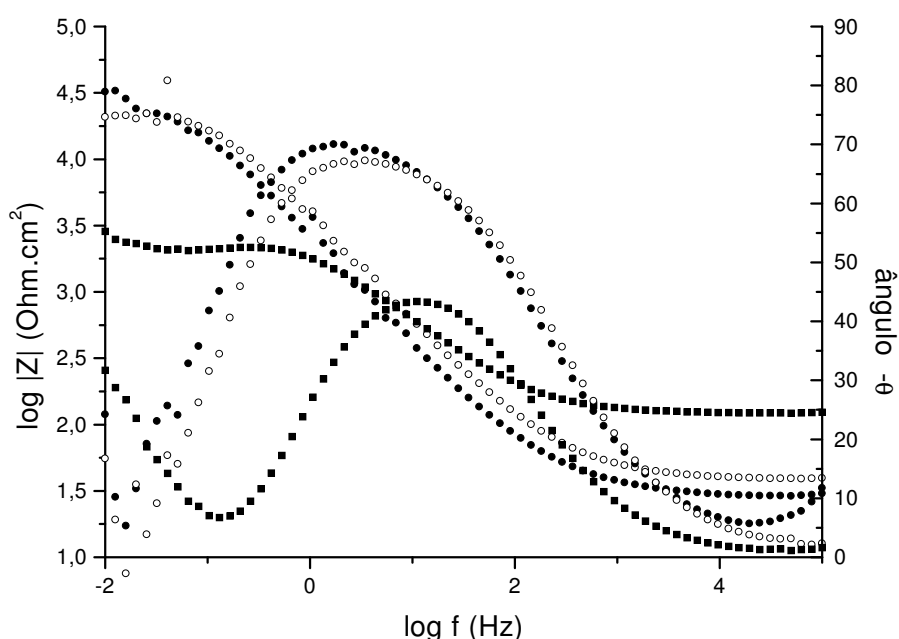


Figura 15: Diagrama de Bode do alumínio (EDR) no potencial de circuito aberto em solução aquosa com diferentes concentrações de tetraborato de sódio como eletrólito suporte , pH 9,2 e 15 minutos de imersão: (●) 0,1 mol L<sup>-1</sup> (○) 0,05 mol L<sup>-1</sup> e (■) 0,01 mol L<sup>-1</sup>

Observa-se que para a concentração de 0,01 mol L<sup>-1</sup> tetraborato de sódio o perfil do diagrama é significativamente alterado indicando menor resistência do filme e um ângulo de fase de  $-40^{\circ}$  na média frequência, relativo à presença de efeitos difusionais. Na baixa frequência, uma segunda constante de tempo é detectada. Lenderink et al [23] atribuem que a constante de tempo em baixas frequências estaria relacionada com dissolução do óxido. Assim, verifica-se que para concentrações maiores de tetraborato o sistema tem uma dissolução da camada de óxido menos pronunciada.

Efeito semelhante foi obtido em solução aquosa pH próximo a 7. A partir destes resultados todos os ensaios eletroquímicos foram realizados com a adição de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio.

### **5.3. Influência do pré-tratamento**

A forma como o eletrodo é preparado antes de se realizar uma medida influencia os resultados obtidos. Foram realizados testes eletrodos submetidos a lavagens usando  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH, água deionizada ou acetona. Tanto o HCl, quanto o NaOH alteraram as propriedades do filme de óxido, sendo as alterações mais severas para o NaOH, que modificou visivelmente o óxido, originando uma camada esbranquiçada. Já o tratamento com o HCl resultou em um filme de óxido mais frágil, sendo mais suscetível ao rompimento, quando submetido a uma polarização anódica (curva B, Figura 14). A lavagem com acetona não alterou significativamente as propriedades do óxido de alumínio, não gerando diferenças de comportamento em uma medida de EIE, quando comparado a um eletrodo lavado somente com água deionizada [133].

A Figura 13 apresenta o diagrama de Bode para três formas diferentes de enxágüe do eletrodo de Al. Verifica-se um aumento da  $R_p$  na ordem HCl,  $\text{H}_2\text{O}$  e NaOH. Provavelmente, durante o enxágüe, o HCl provoca uma decapagem do filme de óxido inicial de forma mais efetiva que os outros meios.



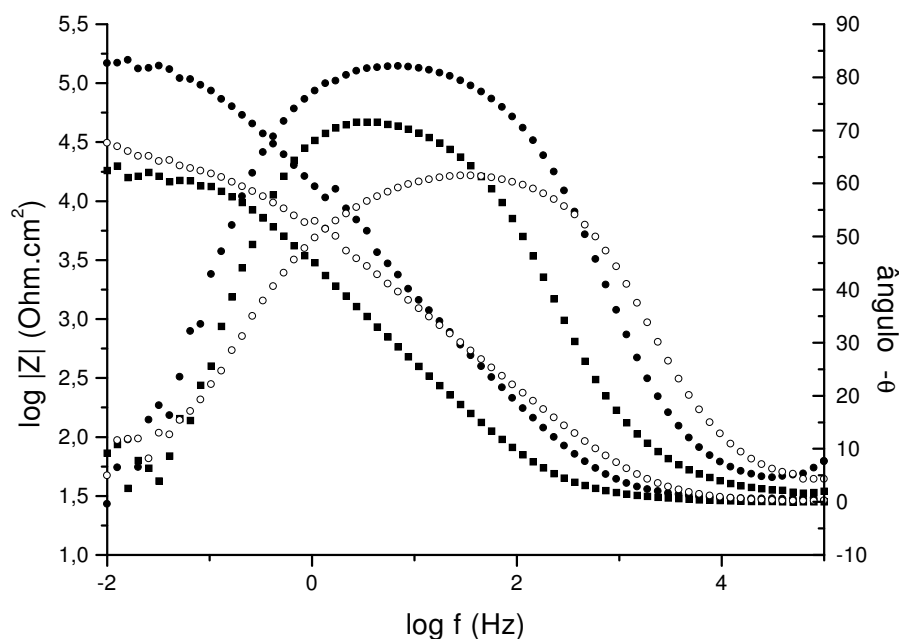


Figura 13: Diagrama de Bode de alumínio (EDR) no potencial de circuito aberto em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio, 20 % v/v etilenoglicol, pH 8,03, 15 minutos de imersão e diferentes meios de lavagem do eletrodo: (■)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, (●)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH e (○) água deionizada.

A Figura 14 apresenta os resultados de voltametria cíclica do alumínio (EDR) em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, submetido a diferentes pré-tratamentos. Quando o sistema é lavado com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  o rompimento do filme ocorre em torno de 1,5V (curva B). Quando a lavagem do eletrodo é feita com água deionizada, não é verificada a corrosão do metal durante a polarização (curva A). Já em um sistema em que os cloretos estão presentes na própria solução em que é realizada a medida, o rompimento do filme de óxido ocorre em potenciais mais negativos (curva C). Para o filme lavado com HCl, percebeu-se que a reprodutibilidade do potencial onde ocorria a ruptura, não era fácil de se obter. Este fenômeno está ligado aos processos de destruição e reforma do filme durante a polarização. Já em um sistema com cloretos presentes em solução, a destruição do filme é tão severa que a reforma deste não pode ser obtida de forma rápida o suficiente para reter o processo de formação de pites. Portanto, existe um tempo de indução para a destruição do filme passivo prévio e formação de pites.

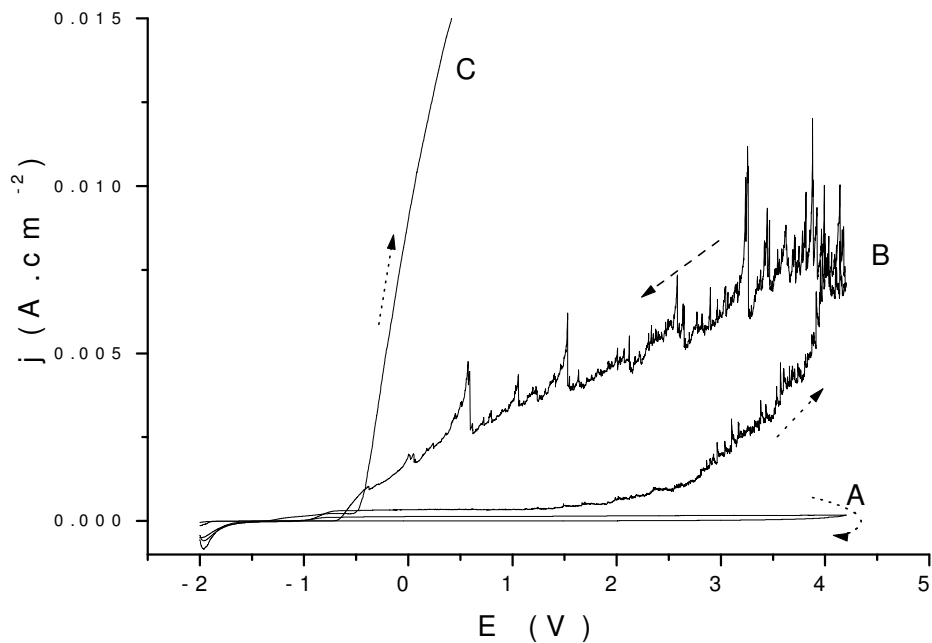


Figura 14: Voltametrias cíclicas do alumínio (EDR) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio, pH 7,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : (A) lavagem com água deionizada, (B) lavagem com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, (C) lavagem com água deionizada e 1000 ppm NaCl em solução do experimento de voltametria cíclica.

Em função dos dados obtidos optou-se por padronizar a lavagem do eletrodo somente com água deionizada, isto para se evitar o ataque do filme de óxido com cloretos ou soluções muito alcalinas.

## **5.4. Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água**

### **5.4.1. Ensaio eletroquímico**

Para caracterizar o comportamento do alumínio em sistemas contendo diferentes proporções de EG na solução, medidas por voltametria cíclica, polarização catódica e EIE foram realizadas.

A Figura 16 apresenta voltametrias cíclicas do EDR de Al em solução aquosa, solução 50 % EG v/v e em 100 % EG v/v em presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio. Os pH não foram ajustados e as soluções apresentam valores de pH iguais a 9,2, 7,9 e 6,2, respectivamente. Analisando estes sistemas foi possível perceber que mesmo em potenciais acima de 2,0 V, o patamar de corrente encontra-se estável, não apresentando sinais de rompimento de filme (o que seria evidenciado por um aumento súbito no valor da corrente). Observa-se ainda que o aumento da concentração de EG diminui o valor da corrente, o que está relacionado as características do filme de óxido formado[134]. A súbita diminuição de densidade de corrente quando ocorre a reversão no sentido da varredura de potencial em 4,2 V é característica de um processo capacitivo. Em potenciais mais negativos que  $-1,0 \text{ V}$  o aumento de corrente catódica é atribuído à reação de redução de hidrogênio, cuja intensidade aumenta com a concentração de água presente no eletrólito.

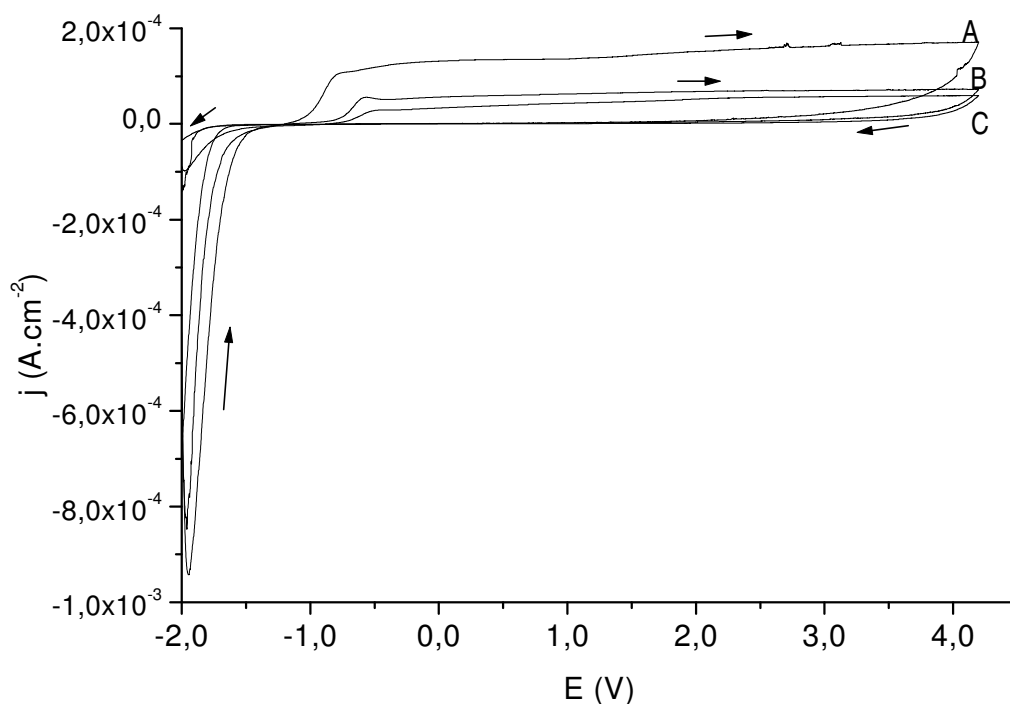


Figura 16: Voltamogramas cíclicos do alumínio (EDR) em soluções contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 15 minutos de imersão e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : ( A) solução aquosa, pH 9,2, (B) 50 % EG v/v , pH 7,9, (C) 100 % EG v/v, pH 6,2.

O diagrama de Bode do ERD de Al no PCA após 15 minutos de imersão em soluções aquosa, 80 % EG v/v, 50 % EG v/v 100 % EG em presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio são apresentados na Figura 17. Os resultados demonstram claramente um aumento na resistência da solução a medida que a proporção de EG aumenta, concordando com dados da literatura [135]. Observa-se um deslocamento do máximo do ângulo de fase para frequências mais altas a medida que a proporção de água na mistura aumenta, acompanhado por uma diminuição da resistência de polarização. Estes resultados podem ser interpretados como uma maior reatividade do óxido, ou seja, um aumento da taxa de dissolução com a proporção de água na mistura. A inclinação de  $\log Z$  vs  $\log f$  sofre alteração no seu valor com a composição do eletrólito, indicando que as características do filme de óxido são dependentes das propriedades físico-químicas das soluções, conforme foi abordado por Frichet et al [21]. Estes dados mostram que a presença EG altera consideravelmente a resposta eletroquímica do Al nestes sistemas.

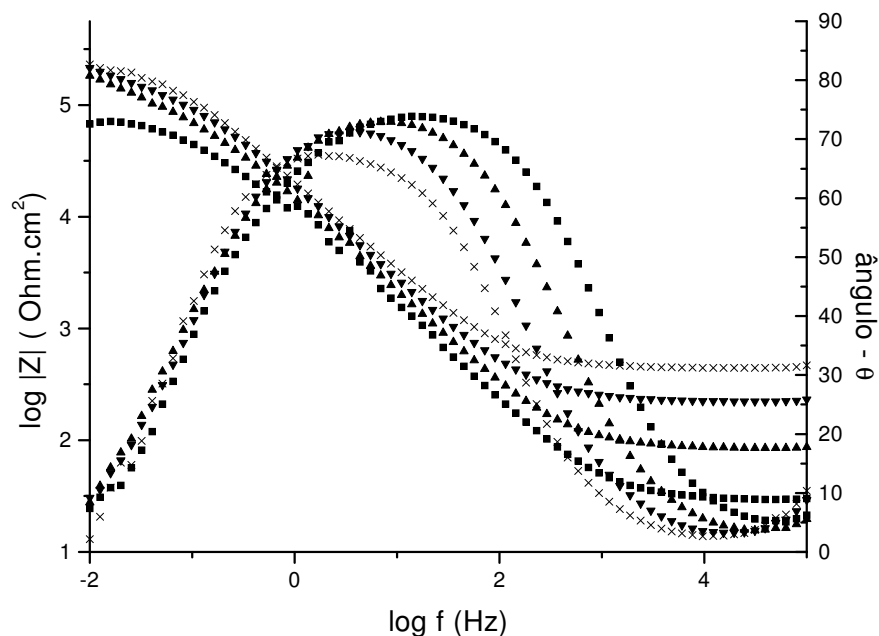


Figura 17: Diagrama de Bode do alumínio (EDR) no PCA, solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio e 15 minutos de imersão: (X) 100 % EG, pH 6,2, (▼) 80 % EG v/v, pH 6,6, (▲) 50 % EG v/v, pH 7,9 e (■) solução aquosa, pH 9,2.

A análise dos resultados da Figura 18 através da simulação de um circuito equivalente (CE) mostra que os mesmos podem ser interpretados pelo circuito R<sub>s</sub> (R<sub>p</sub>Q), também em meio de tetraborato.

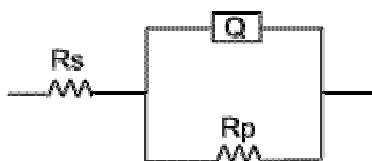


Figura 18: Circuito equivalente simulado

Neste CE, R<sub>s</sub> representa a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, Q o elemento constante de fase (CPE) e R<sub>p</sub> a resistência de polarização. A CPE está relacionada com fenômenos de rugosidade da superfície e processos difusionais. A impedância da CPE é dada por:

$$Z_{CPE} = [Q (j\omega)^n ]^{-1}$$

onde CPE representa um capacitor ideal para  $n=1$ , um resistor para  $n=0$  e processos difusionais resultam em  $n=0,5$ .

Os resultados obtidos na simulação (Tabela 6) mostram que a medida que aumenta a proporção do EG na mistura a resistência do filme formado aumenta e o mesmo se torna mais compacto e menos poroso, com valores menores de Q [136-138].

Tabela 6: Valores da simulação de circuito equivalente, obtidos do diagrama de Bode Figura 18.

	$R_s (\Omega.cm^{-2})$	$R_p (k\Omega.cm^{-2})$	$Q (F.cm^{-2})$	n
100 % v/vEG	447	218	$0,81.10^{-6}$	0,82
80 % v/v EG	225	180	$0,11.10^{-5}$	0,83
50 % v/v EG	85	144	$0,16.10^{-5}$	0,83
aquosa	29	70	$0,24.10^{-5}$	0,84

#### 5.4.1.1. Ensaios após longos tempos de imersão

A fim de avaliar o comportamento eletroquímico de Al em soluções EG-água foram realizados ensaios de EIE em diferentes tempos de imersão no potencial de circuito aberto (PCA). As soluções utilizadas apresentam, aquosa (pH 9,2), 20 % EG v/v (pH 8,4) 35 % EG v/v (pH 8,2), 50 % EG v/v (pH 7,9) e aquosa (pH 7,0) em presença de tetraborato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura 19 apresenta o diagrama de Bode para o eletrodo de Al em formato de chapa, no PCA imerso em solução aquosa de pH 9,2 em diferentes tempos de imersão. Observa-se que após 1 dia de imersão o  $E_{\text{corr}}$  apresenta um valor de  $-1,0 \text{ V}$  o diagrama é capacitivo, e com elevada resistência de polarização ( $R_p$ ). Com o aumento do tempo de imersão o  $E_{\text{corr}}$  desloca-se para valores mais negativos ( $-1.3 \text{ V}$ ) e a resistência do filme diminui, atribuído à formação do íon aluminato que ocorre em meio alcalino. A indutância em baixas frequências no diagrama de EIE é antecipada para maiores tempos de exposição do Al neste meio, indicando um aumento da taxa de dissolução metálica.

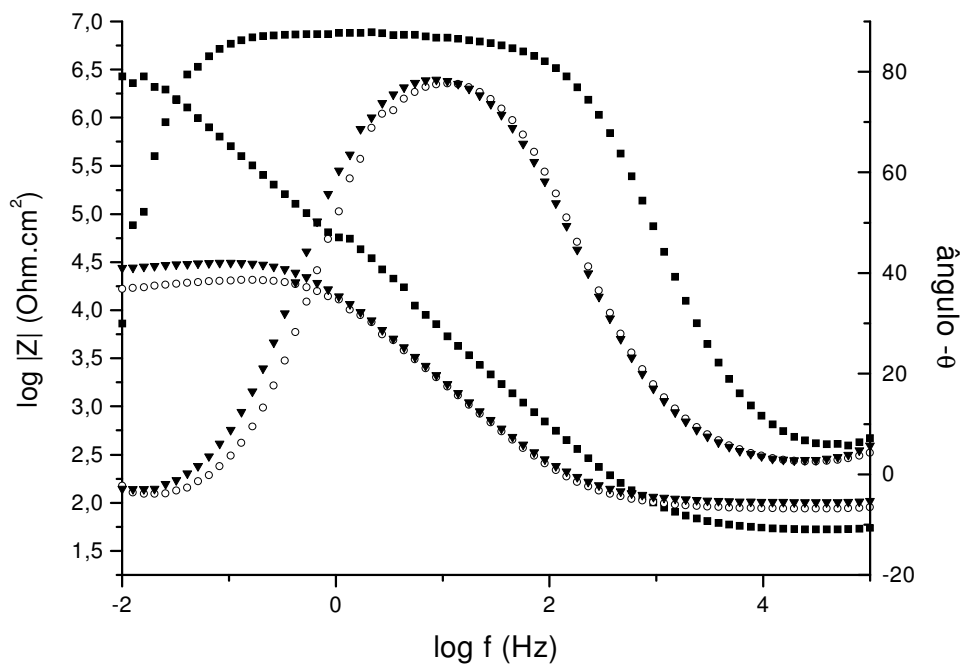


Figura 19: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio e pH 9,2: (■) 1 dia de imersão, (O) 3 dias de imersão e (▼) 5 dias de imersão

Na Figura 20 é observado o espectro de EIE para solução 20 % EG v/v. Após 2 e 5 dias de exposição, os diagramas apresentam uma capacitância na média frequência seguido por um comportamento difusional em baixa frequência, mantendo-se o  $E_{\text{corr}}$  estável em torno de  $-0.85 \text{ V}$ . Para 9 dias de exposição e apesar do  $E_{\text{corr}}$  permanecer inalterado, o diagrama de EIE mostra um comportamento indutivo semelhante ao observado para o Al em solução alcalina, atribuído a processos corrosivos [139].



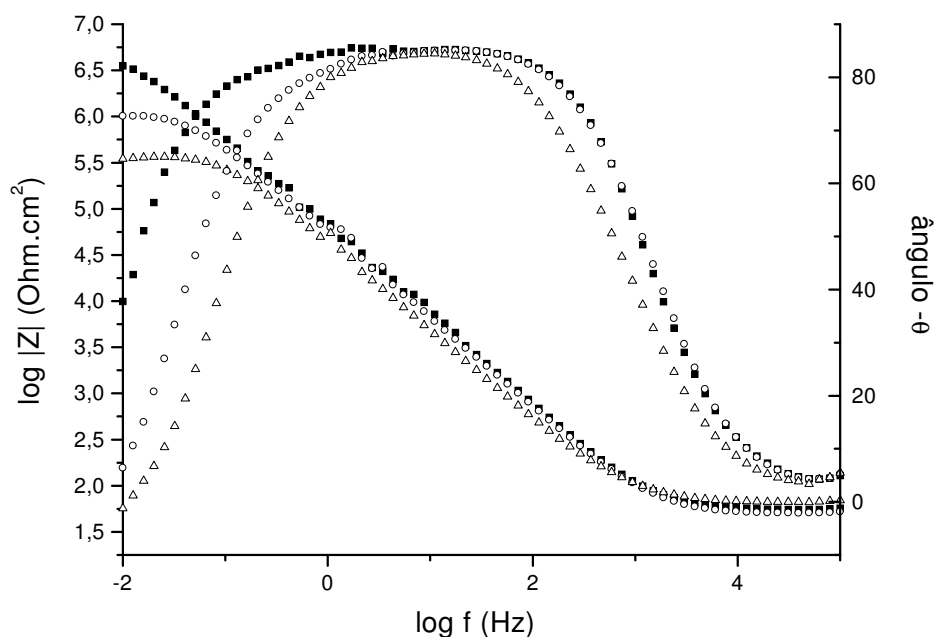


Figura 20: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 20 % EG v/v e pH 8,4: (■) 2 dias de imersão, (O) 5 dias de imersão e (△) 9 dias de imersão.

Em eletrólitos contendo 35 % EG v/v os diagramas mostram alterações significativas, quando comparados aos da Figura 20, apesar do pH das soluções apresentarem valores próximos. A Figura 21 mostra que após 1 dia de imersão o Al exibe comportamento capacitivo com ângulo de fase próximo a  $-90$  em um amplo intervalo de frequência, resultando em elevada  $R_p$ , sendo o  $E_{\text{corr}}$  igual a  $-0,83 \text{ V}$ . Com o aumento do tempo de imersão para 8 dias o ângulo de fase na região de baixa frequência diminui indicando a presença de heterogeneidades na superfície do eletrodo.

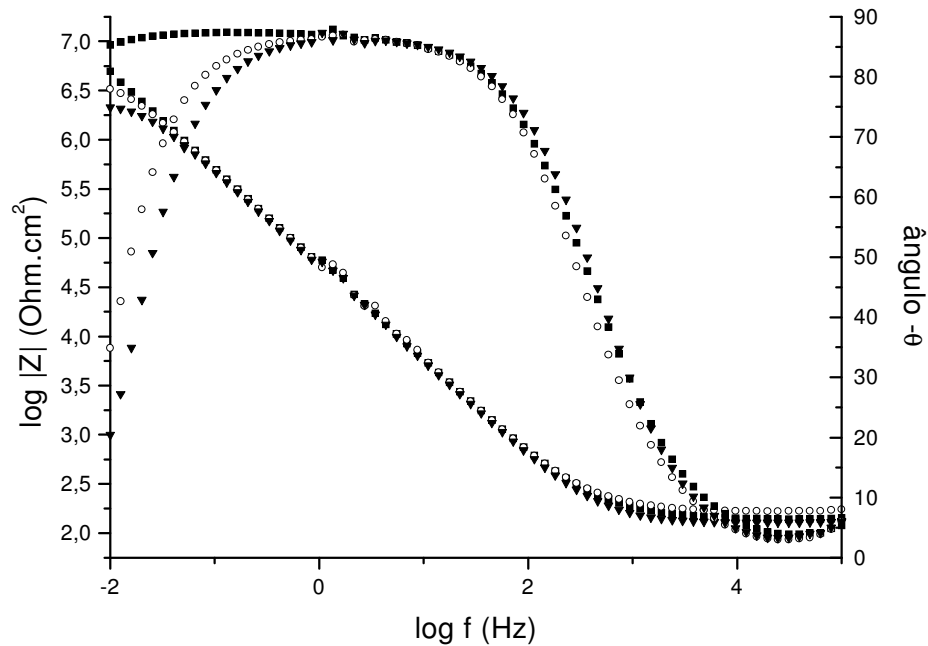


Figura 21: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 35 % EG v/v, pH 8,2: (■) primeiro dia de imersão, (○) 3 dias de imersão e (▼) 8 dias de imersão.

O diagrama de Nyquist para o Al em solução 50 % EG v/v mostrado na Figura 22, evidencia a influência marcante do solvente orgânico no comportamento eletroquímico do Al. O  $E_{\text{corr}}$  apresenta um valor estável em torno de  $-0.40 \text{ V}$  após 22 dias de exposição indicando que o eletrodo se encontra totalmente coberto por um filme de óxido compacto. Estes resultados estão relacionados com a adsorção do etilenoglicol na superfície do eletrodo. Conforme relatado na literatura, para outros sistemas [93,21,140], a adição de etilenoglicol à solução aquosa modifica a solvatação e a mobilidade dos íons constituintes da mesma. Mostraram estes autores que o aumento da fração molar de EG em misturas EG-água promove a substituição de moléculas de água na superfície do filme, favorecendo a adsorção deste composto orgânico sobre a superfície do eletrodos de Hg. No caso do Al, pode-se através dos dados obtidos, verificar que a adsorção do EG permite o reparo e a reforma do filme de óxido em soluções com alto teor de EG resultando em um aumento da resistência à corrosão.

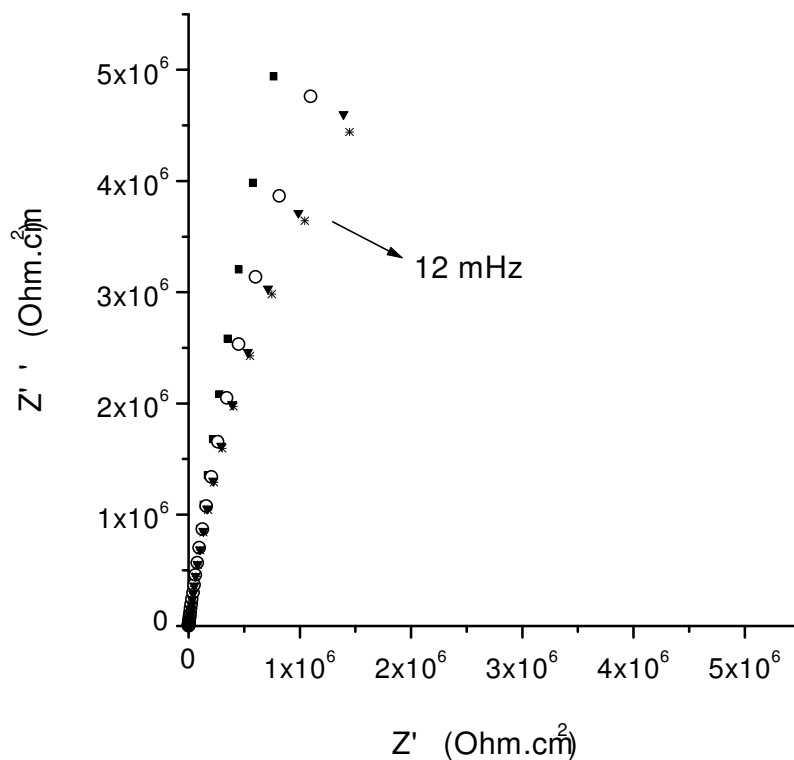


Figura 22: Diagrama de Nyquist da chapa de alumínio no PCA em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 50 % EG v/v: (■) 2 dias de imersão, (O) 8 dias de imersão, (▼) 11 dias de imersão e (\*) 14 dias de imersão.

Com o objetivo de comparar o comportamento eletroquímico do Al nos diferentes sistemas estudados foram simulados os diagramas de EIE experimentalmente obtidos no PCA para o Al após 6 dias de imersão nas seguintes soluções: aquosa (pH 9,2), aquosa (pH 7,0), 20 % EG v/v (pH 8,4) 35 % EG v/v (pH 8,2) e 50 % EG v/v (pH 7,9), apresentados na Figura 23.

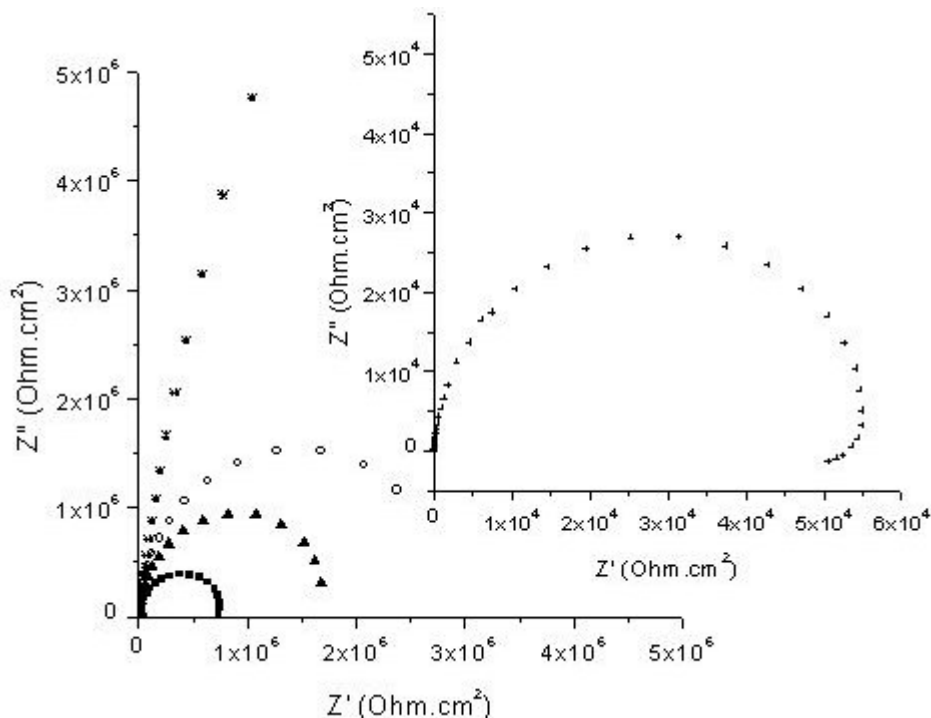


Figura 23: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio e após 6 dias de imersão: (\*) 50 % EG v/v pH 7,9, (O) 35 % EG v/v, pH 8,2, (▲) aquosa, pH 7, (■) 20 % EG v/v, pH 8,4 e (+) aquosa, pH 9,2.

Diferentes circuitos equivalentes (CE) foram usados para simular os diagramas de EIE. Os parâmetros usados na simulação apresentaram um erro inferior a 10%. Em solução aquosa contendo borato, pH 9,2 a dissolução do filme de óxido de alumínio expõe o metal base, com formação do íon aluminato. O CE proposto para descrever este sistema é dado por  $R_s (C_1[R_1L_1])Q$ , mostrado na Figura 24. Neste circuito,  $R_s$  representa a resistência da solução,  $C_1$  a capacitância total do sistema,  $R_1$  a resistência do filme,  $L$  o elemento indutivo e  $Q$  elemento constante de fase (CPE). A CPE neste circuito está relacionada ao transporte nos poros e defeitos do filme danificado. Os valores simulados são  $L = 4,4 \text{ H cm}^{-2}$ ,  $Q = 62,5 \text{ mF cm}^{-2}$ ,  $n = 0,40$ . Os valores elevados de  $Q$  e  $n$  próximo a 0,5 evidenciaram a ocorrência de poros no filme e de transporte de massa através dos mesmos.

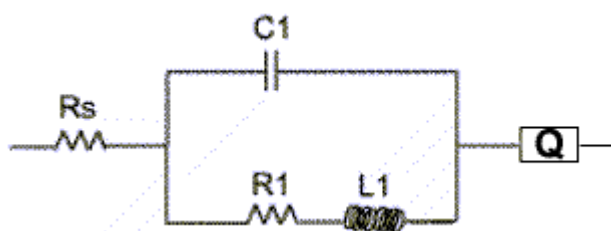


Figura 24: Representação de um circuito equivalente.

Em solução aquosa de pH 7 o arco indutivo desaparece e o  $E_{\text{corr}}$  permanece na região passiva correspondente à formação de um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se mantém estável durante este período. O CE proposto consiste de  $R_s (R_1C_1) (R_2C_2)$  de duas constantes de tempo RC relacionadas a um filme composto por uma camada interna tipo barreira e outra externa mais porosa, previamente reportado na literatura [52]. A alta resistência e a pequena capacitância caracterizam a camada barreira. Em soluções EG-água o mesmo circuito foi usado na simulação dos dados experimentais indicando que forma-se uma camada tipo duplex sobre o eletrodo de Al quando imerso nestes eletrólitos. Observa-se entretanto pela análise dos parâmetros usados na simulação, apresentados na Tabela 7, que o aumento da proporção de EG é acompanhado de um significativo acréscimo da resistência e diminuição da capacitância de ambas as camadas, devido a forte adsorção EG.

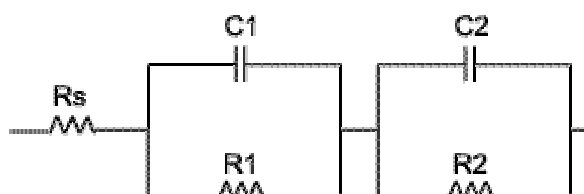


Figura 25: Representação de um circuito equivalente.

Portanto, o efeito benéfico da adição de EG no eletrólito, observado principalmente em soluções mistas contendo  $\text{EG \%v/v} \geq 35$ , está relacionado com a adsorção do EG sobre a superfície do eletrodo, atuando como selante dos poros do filme de óxido, paralelamente a um decréscimo do pH que permite a passivação do Al.

Tabela 7: Valores obtidos na simulação dos diagramas experimentais da Figura 23.

Solução	pH	$E_{corr}$ mV	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_1$ ( $M\Omega\text{cm}^2$ )	$C_1$ ( $\mu\text{Fcm}^2$ )	$R_2$ ( $k\Omega\text{cm}^2$ )	$C_2$ ( $\mu\text{Fcm}^2$ )
aquosa	9,2	-1327	91,9	0,029	9,08	-----	-----
aquosa	7,0	-857	90,4	1,09	2,92	0,066	6,65
20 % EG	8,4	--850	63,2	0,756	2,82	0,916	9,62
35 % EG	8,2	-837	146,6	2,988	2,91	0,114	6,19
50 % EG	7,9	-336	130,9	18,32	2,83	32,7	5,33

### 5.4.2. Ensaio de polarização catódica

Medidas de polarização catódica foram realizadas a fim de investigar a reação de formação de hidrogênio que ocorre na região de potenciais mais negativos que  $-1,0\text{V}$ . Para isto uma varredura de potencial entre  $-1\text{ V}$  até  $-2,5\text{ V}$  a  $0,5\text{ mV s}^{-1}$  foi empregada usando o EDR de Al a  $3000\text{ rpm}$ .

A Figura 26 apresenta dados de uma polarização catódica realizada no Al (EDR) em três soluções de diferentes composições (aquosa,  $20\% \text{ v/v EG}$  e  $50\% \text{ v/v EG}$ ) contendo  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, em pH próximo de 7. Os valores de densidade de corrente variaram proporcionalmente a quantidade de EG adicionado ao sistema. Para uma proporção de  $50\% \text{ v/v}$  de EG, a corrente caiu pela metade no potencial de  $-2,4\text{ V}$  em relação a detectada em solução aquosa. O potencial em que a corrente catódica sofre um súbito aumento está em torno de  $-1,7\text{ V}$ , o que está em acordo com dados fornecidos na literatura [69- 74]. A queda de corrente decorrente do aumento da proporção de EG no meio está relacionada com o fato de que a principal fonte de hidrogênio no meio é a água, e deste modo, diminuindo a disponibilidade da mesma na superfície do eletrodo tem-se como consequência uma diminuição na quantidade de hidrogênio que se forma.

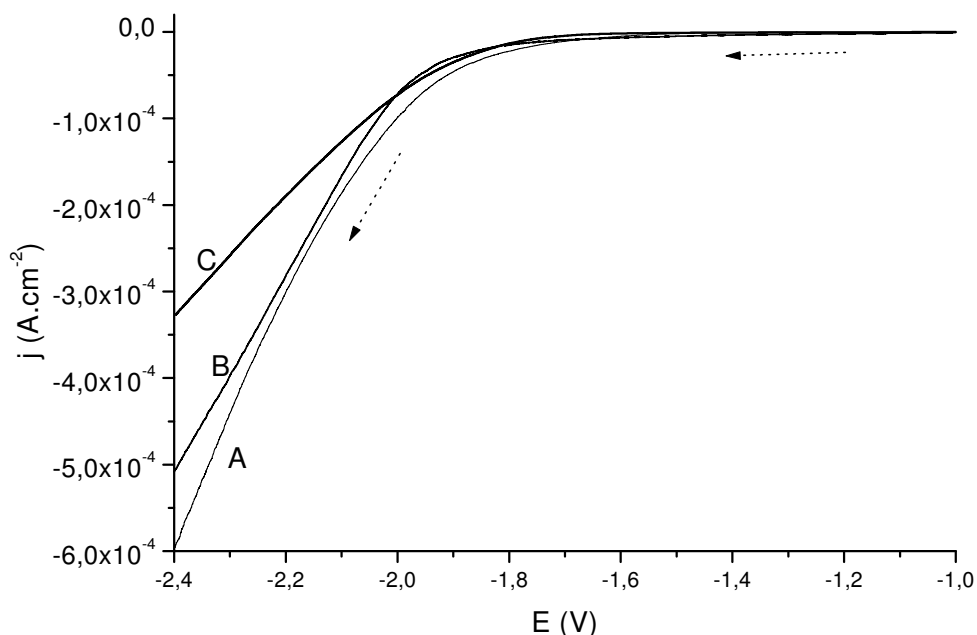


Figura 26: Polarização catódica do alumínio (EDR) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 3000 rpm, 15 minutos de imersão prévia,  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$  e pH 7; (A) aquosa, (B) 20 % EG v/v, e (C) 50 % EG v/v.

O diagrama da Figura 27 apresenta polarizações catódicas realizadas em alumínio (EDR) em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio pH 7, em diferentes temperaturas. O eletrodo de disco foi submetido a uma rotação de 3000 rpm para evitar a formação de bolhas de hidrogênio sobre a superfície do eletrodo, o que bloquearia o contato do eletrodo com a solução. Analisando as informações presentes nestas medidas é possível constatar que o aumento da temperatura causa um aumento da corrente catódica, o que é bem visível para potenciais mais negativos que  $-1,9 \text{ V}$ . Para temperaturas maiores que a ambiente, as curvas apresentam patamares, indicando uma possível modificação nas características físicas e químicas do óxido de alumínio. Em  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  ocorreu um súbito aumento da corrente em potencial próximo a  $-1,5 \text{ V}$ , isto pode estar relacionado com uma mudança severa na estrutura do óxido, o que permitiu uma dissolução do mesmo. Despici et al [70] afirmaram que este comportamento é atribuído a formação da pseudoboehmita que ocorre acima de  $60^\circ \text{ C}$ , e que atua como um catalisador para a reação de hidrogênio. A ocorrência da pseudoboehmita em temperaturas mais elevadas foi também constatada por Alwitt et al [134].



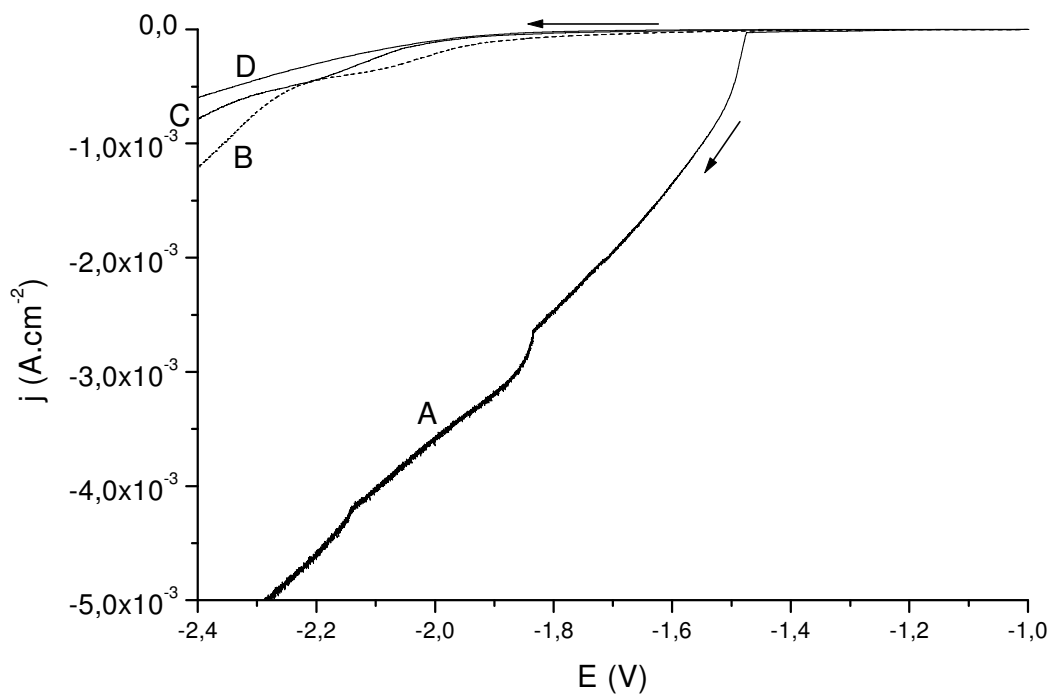


Figura 27: Polarização catódica do alumínio (EDR) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 3000 rpm, 15 minutos de imersão prévia,  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$  e pH 7: (A)  $70^\circ\text{C}$  ,(B)  $50^\circ\text{C}$  ,(C)  $40^\circ$  e (D)  $25^\circ\text{C}$ .

## 5.5. Efeito da adição de EDTA no comportamento eletroquímico do Al em misturas EG-água

### 5.5.1. Efeito da concentração de EDTA

A fim de avaliar o efeito da concentração de EDTA foram realizados ensaios de EIE no potencial de circuito aberto com ERD do alumínio em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio em pH 7 e 9,2.

A Figura 28 apresenta o diagrama de Bode do alumínio (EDR) no potencial de circuito aberto, em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 9,2, com e sem adição de EDTA, após 15 minutos de imersão.

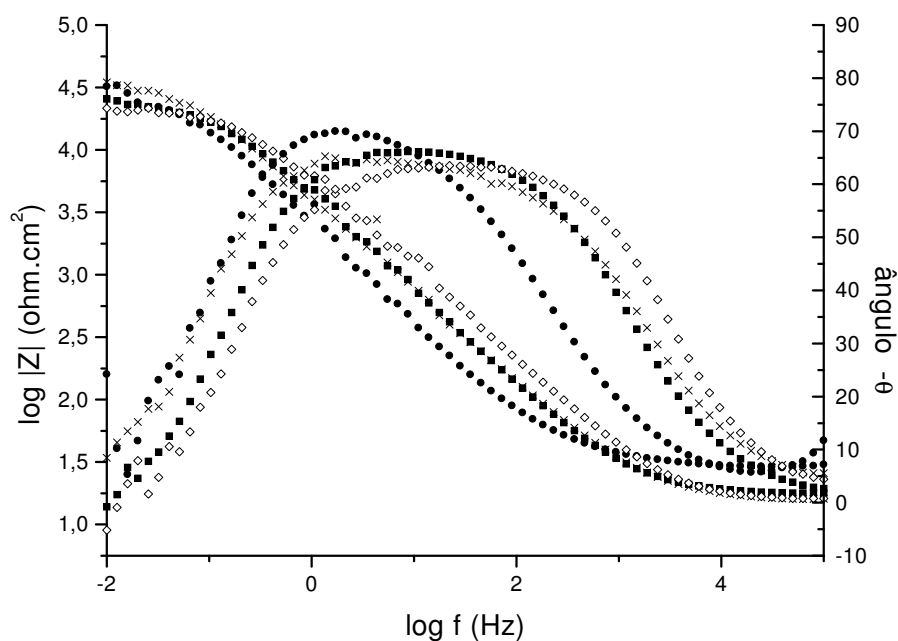


Figura 28: Diagrama de Bode de alumínio no potencial de circuito aberto, em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 9,2 e 15 minutos de imersão: (●) branco, (■) 500 ppm EDTA, (X) 5.000pppm EDTA e (○) 10.000 ppm EDTA.

Em pH 9,2 a adição de EDTA ao sistema revela um achatamento do pico do ângulo de fase (diagrama de Bode). Normalmente este tipo de alteração é atribuído a processos de adsorção resultando na sobreposição de duas ou mais constantes de tempo na região de média frequência.

Para o pH 9,2 a diminuição da  $R_p$  com o aumento da concentração de EDTA é mais evidente. Isto deve-se ao fato que em pH mais alcalino a cinética de dissolução do óxido está mais favorável, devido ao efeito quelante do EDTA neste pH [112].

Em pH próximo a 9,2 a voltametria cíclica, realizada em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, apresenta uma alteração no perfil das curvas com a adição de diferentes concentrações de EDTA (Figura 29).

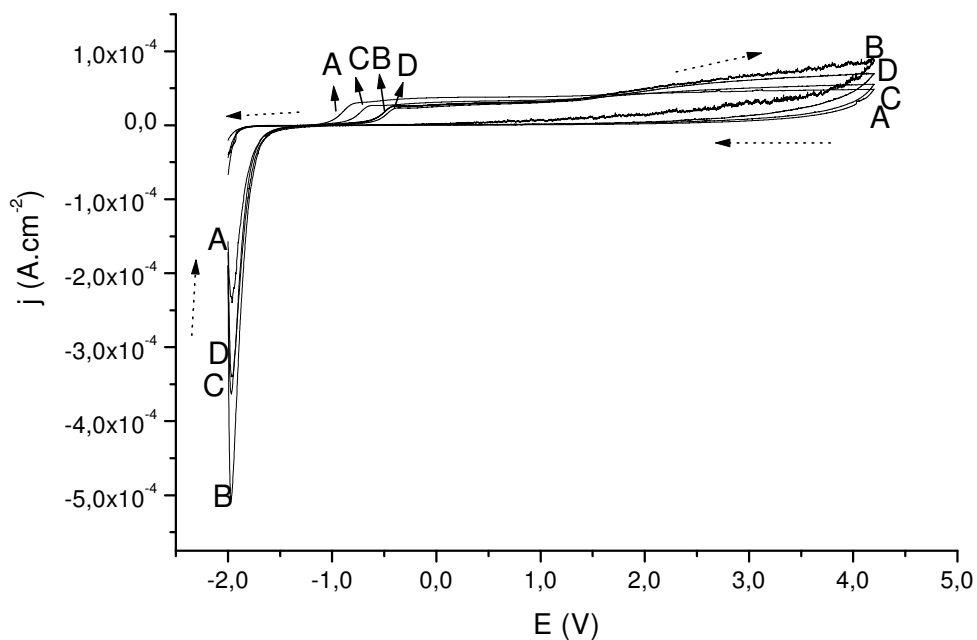


Figura 29: Voltametrias cíclicas de alumínio em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 9,2,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  e 15 minutos de imersão: (A) branco, (B) 500 ppm EDTA, (C) 5.000 ppm EDTA e (D) 10.000 ppm EDTA.

A voltametria cíclica mostra um deslocamento do potencial de transição ativo-passivo para valores mais positivos com o aumento da concentração do EDTA. Indicando que o EDTA polariza a reação de passivação, portanto desestabilizando o filme de óxido formado ao ar.

A seguir serão apresentados experimentos realizados em soluções em pH 7. O objetivo de tal ajuste é observar o efeito do EDTA na região de neutralidade, já que em pH alcalino o efeito quelante do EDTA é mais acentuado.

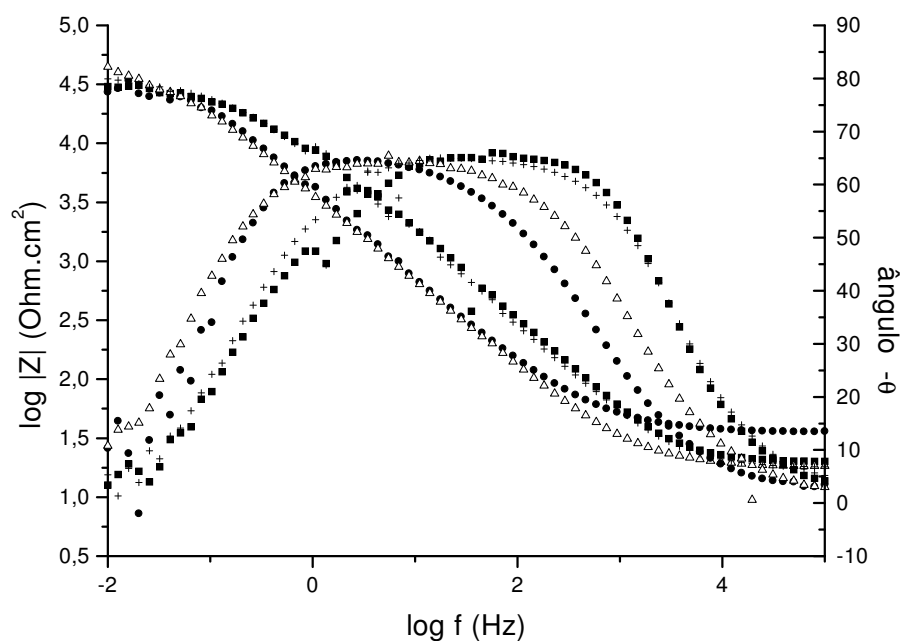


Figura 30: Diagrama de Bode de alumínio no potencial de circuito aberto, em soluções aquosas  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7 e 15 minutos de imersão: (●) branco, (■) 500 ppm EDTA, (△) 5000ppm EDTA e (+) 10.000 ppm EDTA.

Apesar do máximo do ângulo de fase ser semelhante para todas as soluções (aproximadamente 65 graus), a frequência característica se desloca para valores maiores com o aumento da concentração de EDTA. Novamente, em presença de EDTA verifica-se uma sobreposição das constantes de tempo na região de média frequência atribuída a processos de adsorção na superfície do eletrodo [83]. O valor de  $R_p$  não sofreu alteração

significativa nas diferentes concentrações de EDTA adicionadas ao sistema e alterações só podem ser verificadas após longos tempos de imersão.

O fato de diferentes concentrações de EDTA resultarem em diferentes valores, que não apresentam uma linearidade de comportamento, pode estar relacionado com a magnitude da interação do EDTA com a superfície de óxido de alumínio.

A fim de verificar possíveis interações entre o EDTA e o eletrólito suporte foram realizados ensaios usando  $\text{KNO}_3$  como eletrólito suporte (Figura 31). O  $\text{KNO}_3$  foi escolhido pois o diagrama do Al em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$  apresenta uma segunda constante de tempo em baixas frequências. Estes resultados indicam a interação do EDTA com a superfície de óxido, já que quando este é adicionado a posição dos máximos das duas constantes de tempo foi alterado para valores de frequências mais altos. Assim sendo, a adição de EDTA provoca a sobreposição destas constantes de tempo, atribuídas à adsorção deste composto sobre a superfície do eletrodo.

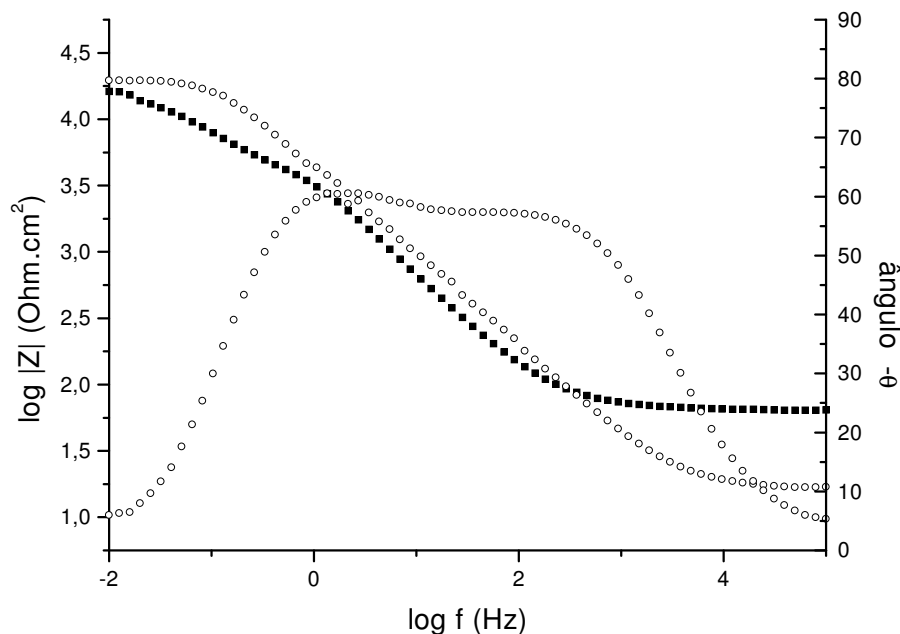


Figura 31: Diagrama de Bode de alumínio (EDR) no potencial de circuito aberto, em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  e 15 minutos de imersão: (■) branco e (○) 500 ppm EDTA

A Figura 32 mostra a voltametria cíclica do alumínio em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio em pH 7, após 15 minutos de imersão.

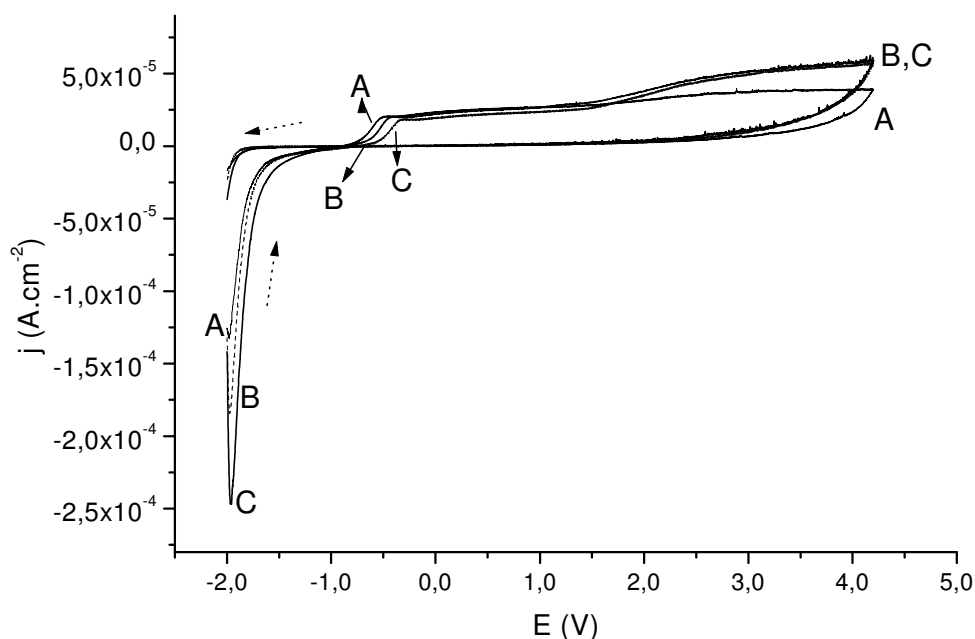


Figura 32: Voltametrias cíclicas de alumínio (EDR) em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , 15 minutos de imersão: (A) branco, (B) 500 ppm EDTA e (C) 5000 ppm EDTA

A curva voltamétrica do Al evidencia um comportamento capacitivo, observando-se um aumento de corrente até a o pico da transição ativo-passivo, a partir do qual a corrente permanece constante. Dados da literatura [121] sugerem que o intervalo de polarização anódica em que a corrente independe do potencial se devem ao crescimento de um filme de óxido sob campo elétrico constante. Na varredura reversa o decréscimo brusco de corrente é devido a diminuição da intensidade do campo elétrico dentro do filme.

Em presença de diferentes concentrações de EDTA o perfil da voltametria cíclica mostrou um aumento de corrente anódica e um deslocamento do pico correspondente a transição ativo-passivo para valores mais positivos, com a adição de EDTA.

As correntes catódicas aumentaram com a adição de EDTA, concordando com o trabalho de Hurlen et al [141] que observaram para o Al em meio de acetato pH 4,7 um aumento da reação de redução de hidrogênio promovido pela adição de EDTA .

### **5.5.2. Ensaio realizados após longos tempos de imersão**

A fim de obter dados referentes ao comportamento corrosivo do Al em presença (e ausência) de EDTA, foram realizados ensaios de EIE no PCA em longos tempos de imersão. A partir dos resultados obtidos em solução aquosa e considerando a dificuldade de solubilizar o EDTA em soluções EG-água, a concentração deste composto foi fixada em 1000 ppm.

Em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio a pH 9,2 em ausência e presença de EDTA, verifica-se no primeiro dia de exposição um comportamento capacitivo sendo o  $E_{\text{corr}}$  igual a  $-1.0 \text{ V}$ . A partir do terceiro dia de imersão os diagramas mostram uma severa queda na resistência de polarização com o aparecimento do arco indutivo, sendo este efeito mais pronunciado em soluções contendo EDTA. Verifica-se também um deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  para valores mais negativos ( $-1.3 \text{ V}$ ) com o aumento do tempo de imersão em presença de EDTA.

Em solução aquosa pH 9,2 o diagrama de impedância para longos tempos de imersão mostra uma severa queda na resistência à polarização já no terceiro dia de exposição (Figura 33). A adição de 1000 ppm de EDTA causa uma diminuição dos valores de  $R_p$ . Após vários dias de imersão a resistência à polarização atinge um valor de  $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ . No entanto a indutância torna-se mais acentuada conforme o aumento do tempo de imersão.

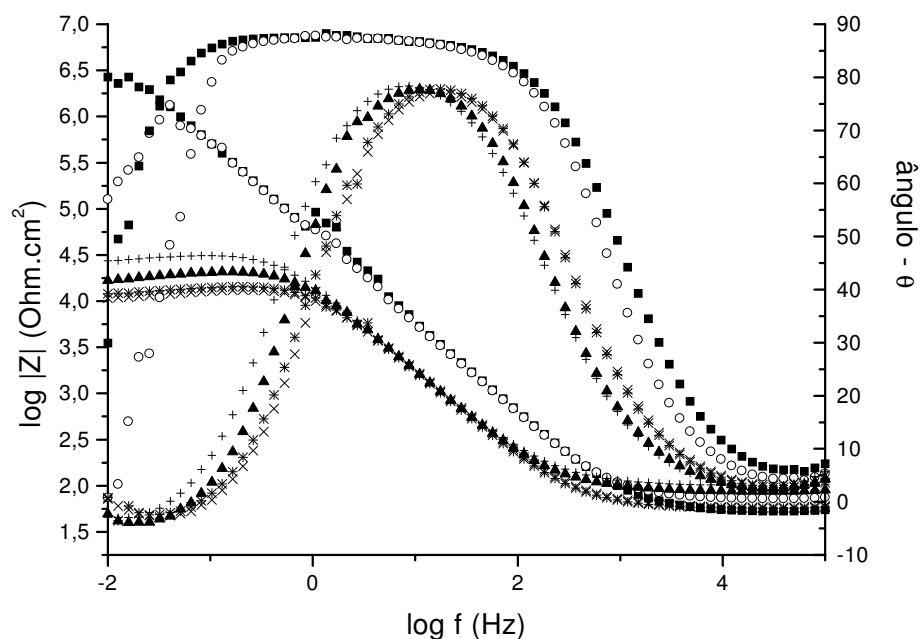
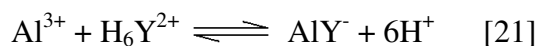


Figura 33: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 9,2: (■) primeiro dia de imersão, branco, (O) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 3 dias de imersão, branco, (\*) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (+) 5 dias de imersão, branco e (X) 5 dias de imersão, 1000 ppm EDTA

O aumento da taxa de dissolução do Al em presença de EDTA está relacionada a química de complexação do EDTA. O EDTA é um sistema hexaprótico que pode ser designado por  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ , sendo o seu grau de protonação e a habilidade de coordenar íons metálicos dependente do pH da solução e da natureza do íons metálicos.

A reação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o EDTA pode ser representada pela seguinte reação:



na qual  $\text{AlY}^-$  é equivalente a  $\text{Al}(\text{EDTA})^-$ .



$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad \{1\}$$

$$[Y^{4-}] = \alpha Y^{4-} \cdot [EDTA] \quad \{2\}$$

$$K_f \cdot \alpha Y^{4-} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \quad \{3\}$$

$$K_f' = \alpha Y^{4-} \cdot K_f \quad \{4\}$$

Os valores de  $\alpha Y^{4-}$  para a complexação do  $Al^{3+}$  em solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> EDTA valem  $5,4 \cdot 10^{-2}$  para o pH 9,0;  $5,0 \cdot 10^{-4}$  para o pH 7,0 e  $3,8 \cdot 10^{-9}$  para o pH 4,0. Portanto o aumento da taxa de dissolução observado em pH 9,2 é atribuído a formação do complexo  $Al(EDTA)^-$ .

Em solução 20 % etilenoglicol pH 8,4 (Figura 34) os diagramas de Bode para o Al após 2 dias de exposição mostram elevados valores de  $R_p$ , permanecendo o  $E_{corr}$  em torno de -0,80 V correspondente ao estado passivo em presença e ausência de EDTA. Com o aumento do tempo de imersão observa-se um decréscimo de  $R_p$ , o qual é mais acentuado em soluções contendo EDTA. Em baixas frequências o comportamento indutivo verificado também em solução aquosa pH 9,2 é detectado, sendo antecipado em presença de EDTA. O comportamento indutivo do Al em eletrólitos contendo EDTA pode ser atribuído à adsorção de complexos  $AlY^{4-}$ , a qual é estimulada pela presença do ânion,  $Y^{4-}$ , isto é, a base conjugada do EDTA. A taxa de decréscimo da resistência à polarização com o tempo de imersão é menor do que a observada em sistemas aquosos de pH semelhante.

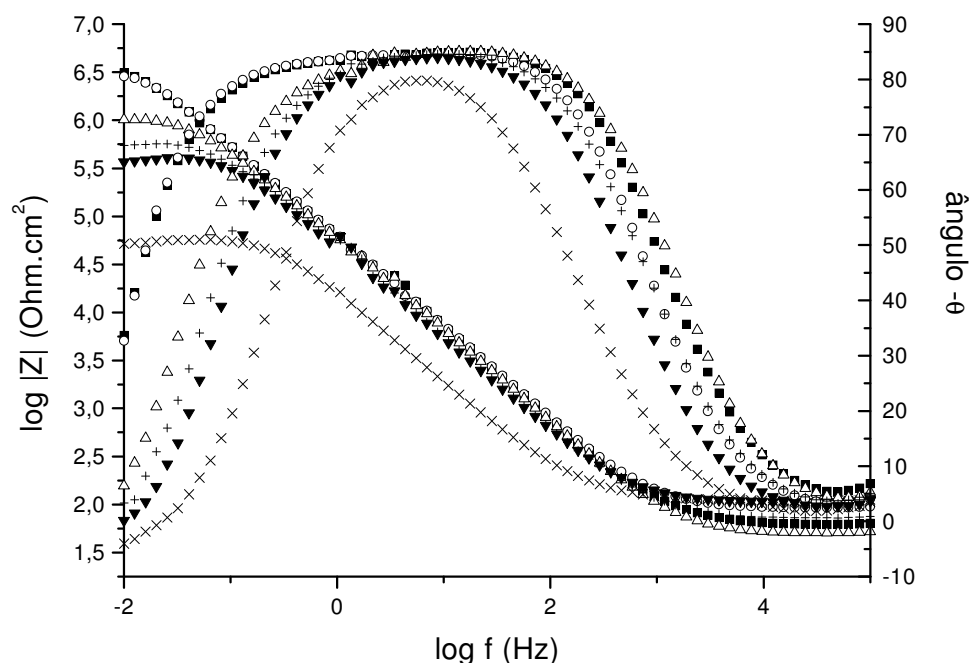


Figura 34: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 20 % EG v/v, pH 8,4: (■) 2 dias de imersão, branco, (O) 2 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (△) 5 dias de imersão, branco, (▼) 5 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (+) 8 dias de imersão, branco e (X) 8 dias de imersão, 1000 ppm EDTA.

O aumento da concentração de etilenoglicol no eletrólito para 35 % EG v/v altera o comportamento eletroquímico do Al em presença de EDTA, como mostra a Figura 35. O filme formado após 1 dia de imersão não sofre influência da adição de EDTA, apresentando características de um filme de elevada resistência. Com o aumento do tempo de imersão detecta-se o aparecimento de um processo difusional na região de baixa frequência relacionado a presença de poros e/ou defeitos no filme, que reduzem a sua resistência. Após 8 dias de imersão  $R_P$  vale 230 kΩ cm<sup>2</sup> e  $E_{CORR}$  alcança -1,2 V sugerindo que, em presença de EDTA em pH 8,2, a formação do complexo  $AlY^{4-}$  é favorecida. Entretanto, o comportamento indutivo é acompanhado pela queda da resistência à corrosão é geralmente observado para o Al em solução aquosa sem EDTA de pH similar [142].

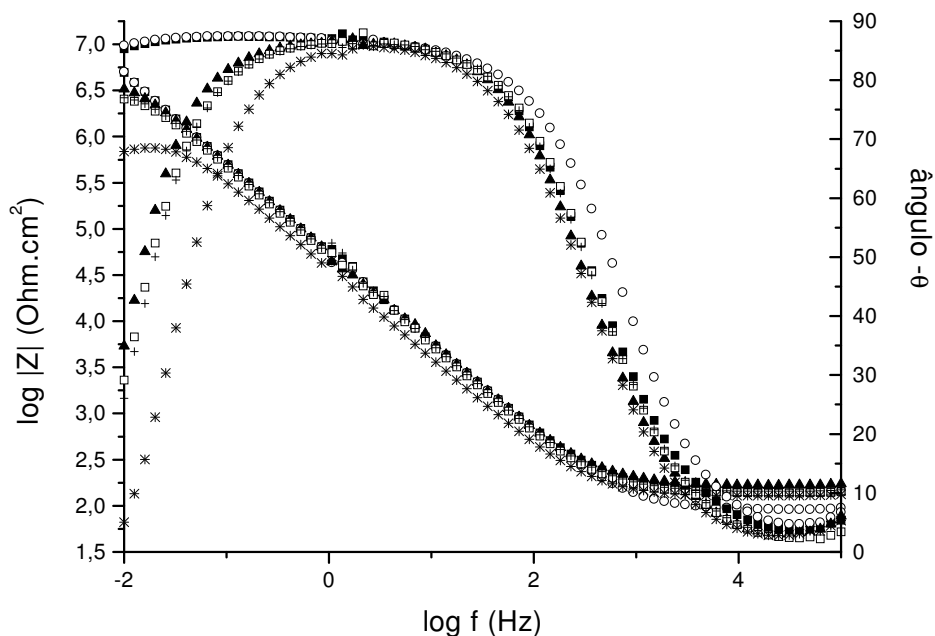


Figura 35: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 35 % EG v/v, pH 8,2: (■) primeiro dia de imersão, branco, (○) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 3 dias de imersão, branco, (○) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (+) 8 dias de imersão, branco e (\*) 8 dias de imersão, 1000 ppm EDTA.

Diagramas de Nyquist do Al em solução 50 % EG v/v pH 7,9, com e sem adição de EDTA e em diferentes tempos de exposição são mostrados na Figura 36. Arcos capacitivos com elevada  $R_p$  caracterizam os diagramas do Al nestes eletrólitos, mantendo-se o  $E_{\text{corr}}$  em torno de  $-0,45 \text{ V}$  em ausência e  $-0,78 \text{ V}$  em presença de EDTA. Um aumento de  $R_p$  com o tempo de imersão é observado em soluções contendo EDTA. Na região de baixa frequência, que caracteriza a resposta eletroquímica da interface óxido/solução em termos das propriedades inibidoras do filme, o comportamento difusional observado em ausência de EDTA é substituído por um comportamento capacitivo, relacionado à forte adsorção do inibidor na superfície do eletrodo [139].

Os resultados obtidos evidenciam que em eletrólitos contendo etilenoglicol, os defeitos do filme podem ser reparados em longos tempos de exposição permitindo a

formação de uma camada mais protetora devido a adsorção EDTA ou espécies complexadas contendo EDTA incorporadas ao filme de óxido.

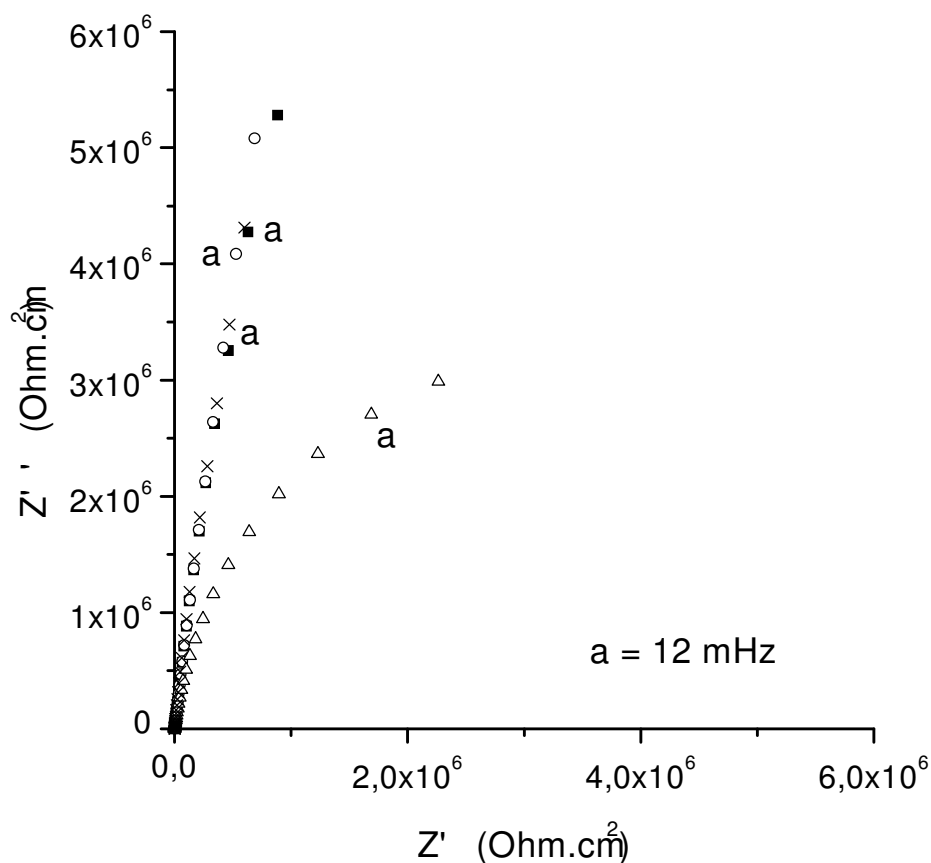


Figura 36: Diagrama de Nyquist da chapa de alumínio no PCA, solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 50 % EG v/v, pH 7,9: (■) primeiro dia de imersão, branco, (O) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (△) 22 dias de imersão, branco e (X) 22 dias de imersão, 1000 ppm EDTA.

A fim de verificar a influência do pH, foram realizados ensaios de imersão de folhas de Al em soluções EG-água, cujo pH foi ajustado em torno de 7. A Figura 37 apresenta os espectros de EIE para o Al imerso em solução aquosa pH 7 em presença e ausência de EDTA. Nestas condições, a adição de EDTA exerce efeito inibidor nos primeiros dias de imersão, permanecendo o  $E_{\text{corr}}$  constante em torno de  $-0,80 \text{ V}$ . Após o 5º dia, em solução isenta de EDTA o diagrama apresenta um comportamento difusional relacionado à presença

de poros. A adição de EDTA inibe a dissolução do filme, evidenciando-se comportamento capacitivo, que confere elevada resistência à polarização. Entretanto, após 11 dias de imersão, o diagrama de Bode para o Al é semelhante nos dois meios, apresentando indutância em baixas frequências, indicando processos dissolutivos. A comparação com os diagramas obtidos em pH 9,2 (Figura 33) evidencia que a maior resistência obtida em pH 7 deve-se ao aumento do valor de  $K''$ .

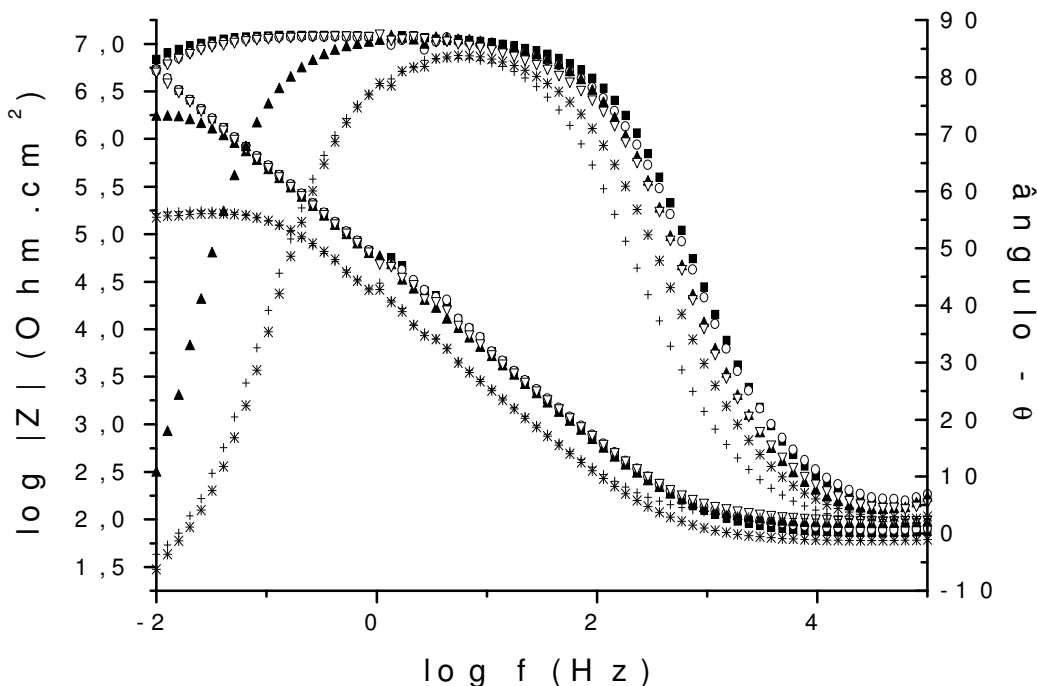


Figura 37: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7: (■) primeiro dia de imersão, branco, (○) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 5 dias de imersão, branco, (▼) 5 dias de imersão, 1000 ppm EDTA, (+) 11 dias de imersão, branco e (\*) 11 dias de imersão, 1000 ppm EDTA.

Para o Al em solução 35 % v/v de etilenoglicol (Figura 38), a resistência à polarização manteve-se maior para o sistema contendo EDTA até o oitavo dia de imersão. Observa-se uma estabilidade maior do que em solução aquosa de igual pH (Figura 37). O diagrama de Bode apresenta um ângulo de fase próximo a  $-90^\circ$  e a inclinação  $\log Z$  vs  $\log f \approx -1$ , e altos valores de resistência a polarização, indícios correspondentes à presença de um filme passivo, que se mantém estável em maiores tempos de imersão.

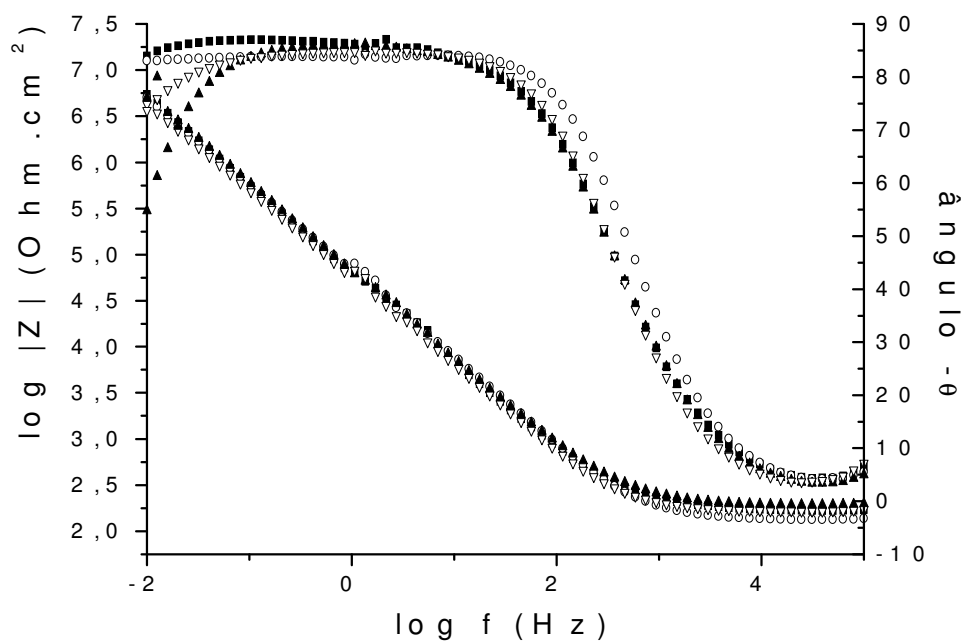


Figura 38: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA, solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, 35 % EG v/v e pH 7: (■) primeiro dia de imersão, branco (O) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 6 dias de imersão, branco e (▼) 6 dias de imersão, 1000 ppm EDTA.

Em solução 50 % de etilenoglicol v/v pH igual a 7, o filme de óxido permanece estável após longos tempos de imersão apresentando o Al um comportamento capacitivo em todas as soluções testadas (Figura 39). A comparação com a Figura 36 evidencia que o comportamento difusional na baixa frequência desaparece quando o pH se mantém igual 7 sendo este efeito mais significativo em presença de EDTA.

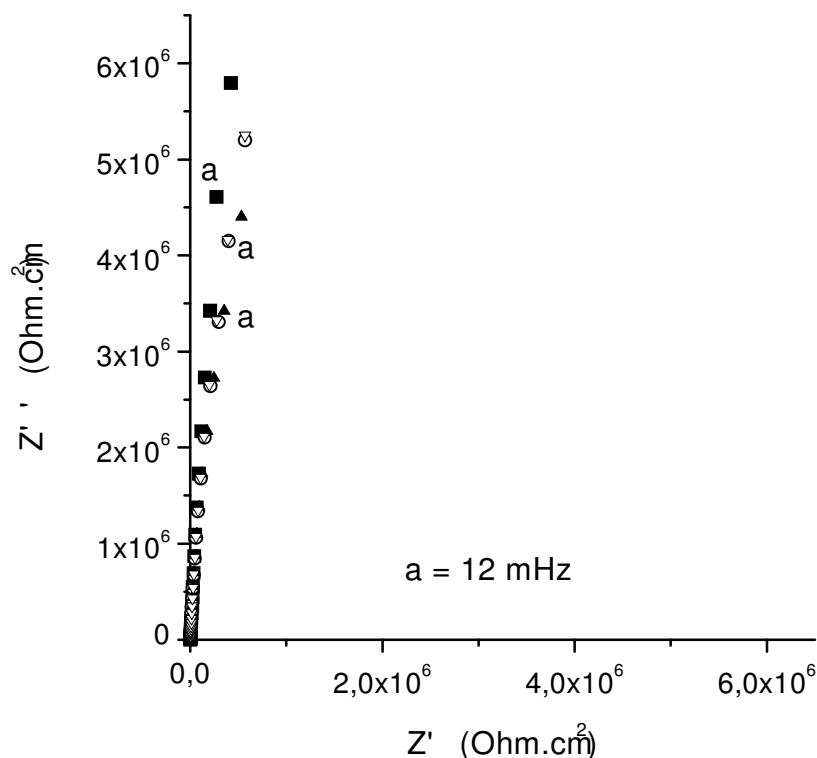


Figura 39: Diagrama de Nyquist da chapa de alumínio no PCA, solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 50 % EG v/v e pH 7: (■) primeiro dia de imersão, branco, (○) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (▲) 22 dias de imersão, branco e (▼) 22 dias de imersão, 1000 ppm EDTA.

Após longos tempos de imersão também foram realizados ensaios voltamétricos, os quais são apresentados a seguir.

A Figura 40 apresenta voltametrias cíclicas para o EDR de Al em meio aquoso em ausência e em presença de 1000 ppm de EDTA. Medidas realizadas no momento da imersão e após uma semana de imersão nesta solução, mostram uma antecipação do pico de transição ativo-passivo. Observa-se também que, após maiores tempos de imersão o pico correspondente à transição ativo-passiva se desloca para valores mais negativos e o patamar de corrente constante desaparece. Este comportamento pode ser atribuído a um decréscimo da resistência do filme de óxido, verificada também em presença de EDTA (após 7 dias).

Em potencial próximo a 2,4 V nota-se um “ombro” de corrente, que também foi evidenciado em outras medidas de voltametria cíclica (em presença de EDTPO, logo a seguir no texto). Não foi relatado comportamento similar na literatura, o qual pode estar relacionado a algum tipo de defeito na superfície da folha de alumínio em função de pequenas dobras durante o manuseio da mesma.

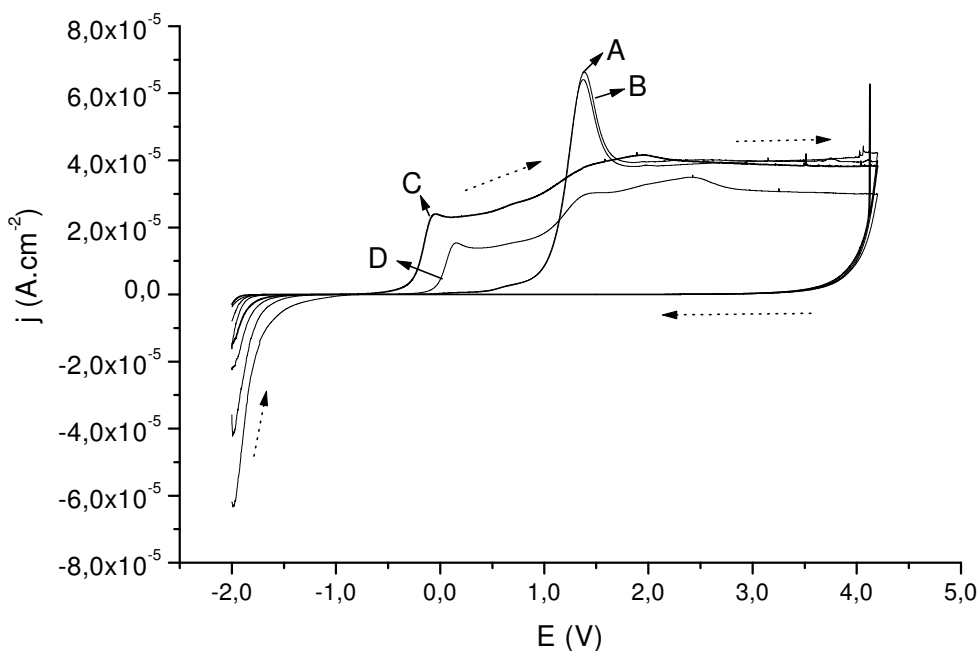


Figura 40: Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (C) 7 dias de imersão, 1000 ppm EDTA e (D) 7 dias de imersão, branco.

Em ensaios realizados em soluções EG-água foi possível constatar que conforme a proporção de etilenoglicol aumenta na mistura, diminui a influência do EDTA no perfil da curva voltamétrica, o metal apresenta comportamento estável em toda a faixa de potencial, não havendo indícios de algum tipo de ataque da camada de óxido. A Figura 41 mostra os resultados obtidos para o Al em solução 20 % EG v/v com e sem EDTA após 1 e 7 dias de imersão.



Comportamento semelhante foi encontrado para soluções 35 % EG e 50 % EG (dados não apresentados). É provável que o aumento da concentração de EG no eletrólito mascare alguma interação existente entre o EDTA e o óxido.

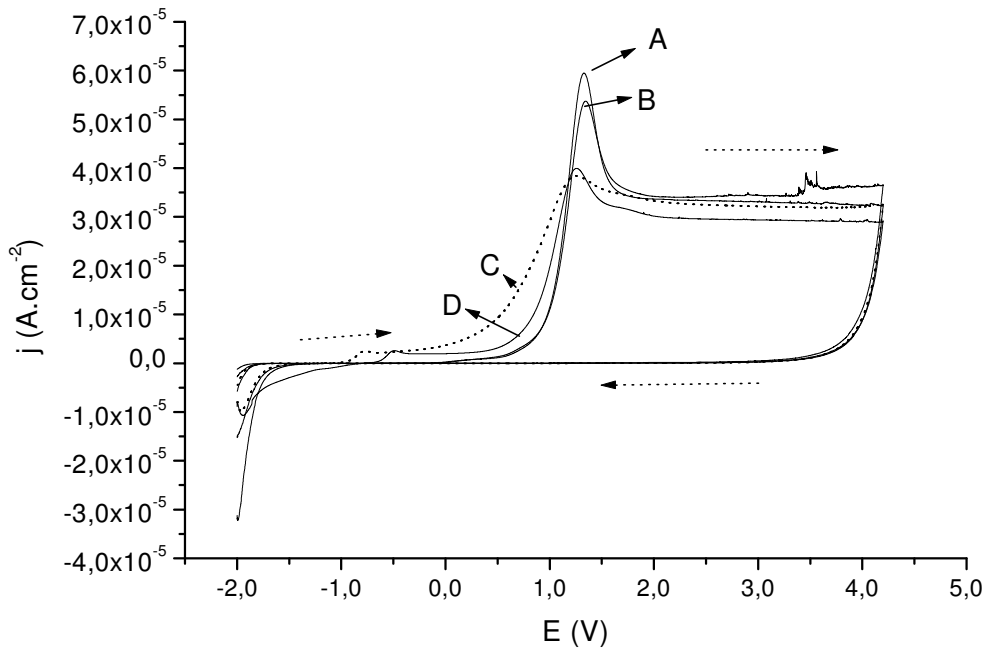


Figura 41: Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 20 % EG v/v, pH 7 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTA, (C) 7 dias de imersão, 1000 ppm EDTA e (D) 7 dias de imersão, branco.

### 5.5.3. Polarização catódica

Em uma polarização catódica realizada em meio aquoso, em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7, em diferentes concentrações de EDTA (Figuras 42 e 43); foi possível constatar que o aumento de EDTA no sistema causa um aumento das correntes catódicas, indicando um aumento da reação de hidrogênio. Este aumento pode ser melhor constatado ao se medir o volume de  $\text{H}_2$  produzido (Figura 44).

O aumento da corrente pode estar relacionado com a produção de íons  $\text{OH}^-$  durante o processo de formação de  $\text{H}_2$ . Isto resulta em uma basificação localizada da superfície do óxido, ocorrendo assim um ataque químico do mesmo. Neste caso o EDTA agiria de forma deletéria, maximizando a produção do gás.

No entanto, ao analisar potenciais que antecedem o valor de  $-1,7 \text{ V}$  (Figura 43), que é o potencial no qual o hidrogênio começa a se formar, é possível constatar que o EDTA causa uma diminuição das correntes catódicas. Isto indica que o EDTA age como inibidor em potenciais nos quais não ocorre a produção do gás (para o intervalo de potenciais analisado).

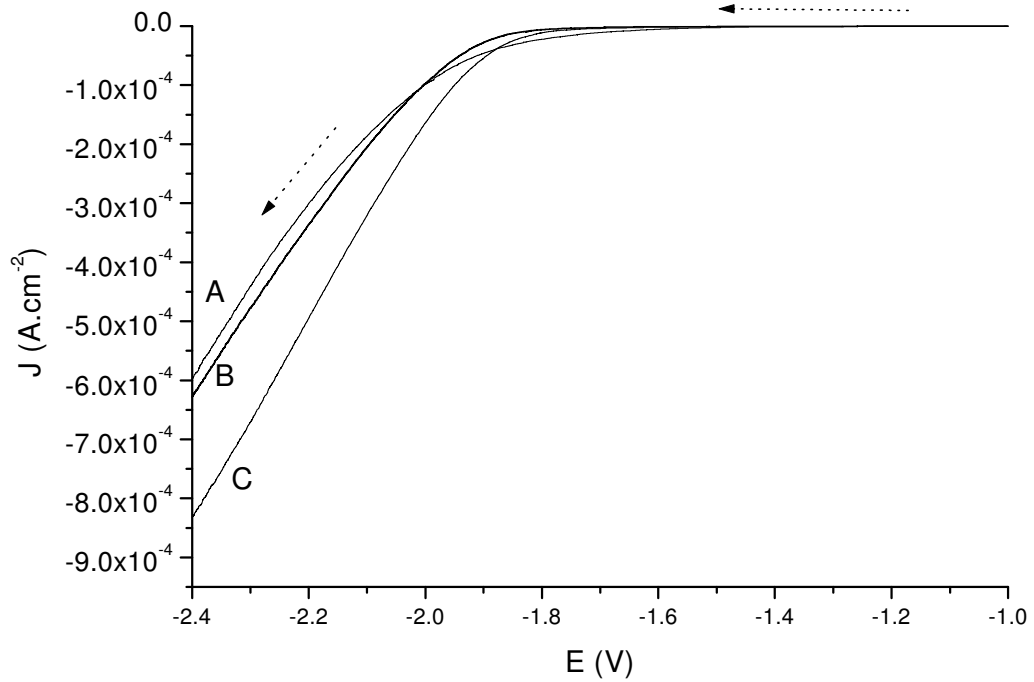


Figura 42: Polarização catódica do alumínio (EDR) em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7,  $v = 0,05 \text{ mV s}^{-1}$  e 3000 rpm: (A) branco, (B) 500 ppm EDTA e (C) 2000 ppm EDTA.

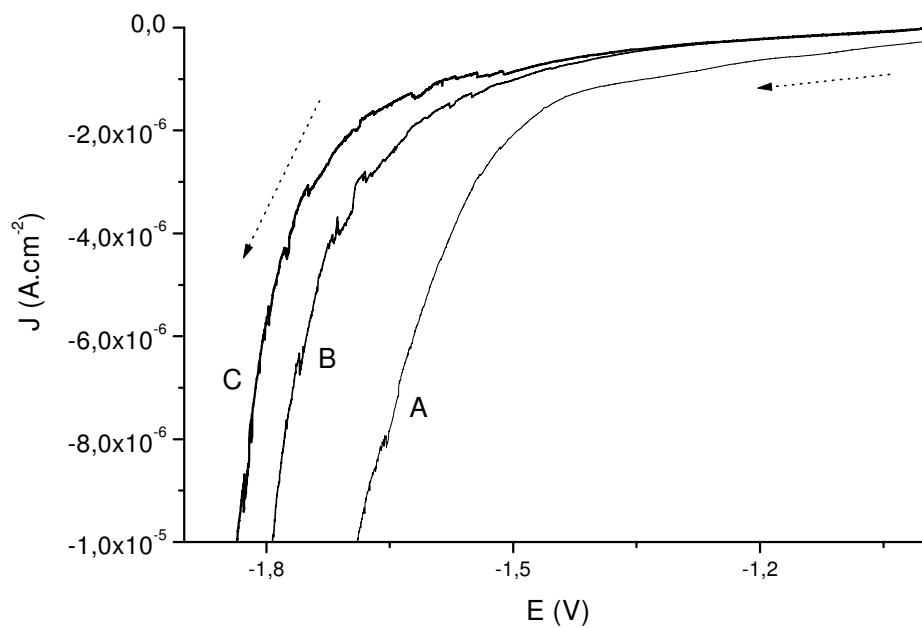


Figura 43: Ampliação da Figura 42.

### 5.5.4. Reação de hidrogênio

Com o objetivo de avaliar a participação da reação de hidrogênio no processo eletroquímico global, foi medido o volume desprendido de gás hidrogênio durante a aplicação do potencial de  $-2,5$  V durante 2 horas na folha de Al em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato com e sem a presença de EDTA e pH 7 (Figura 44).

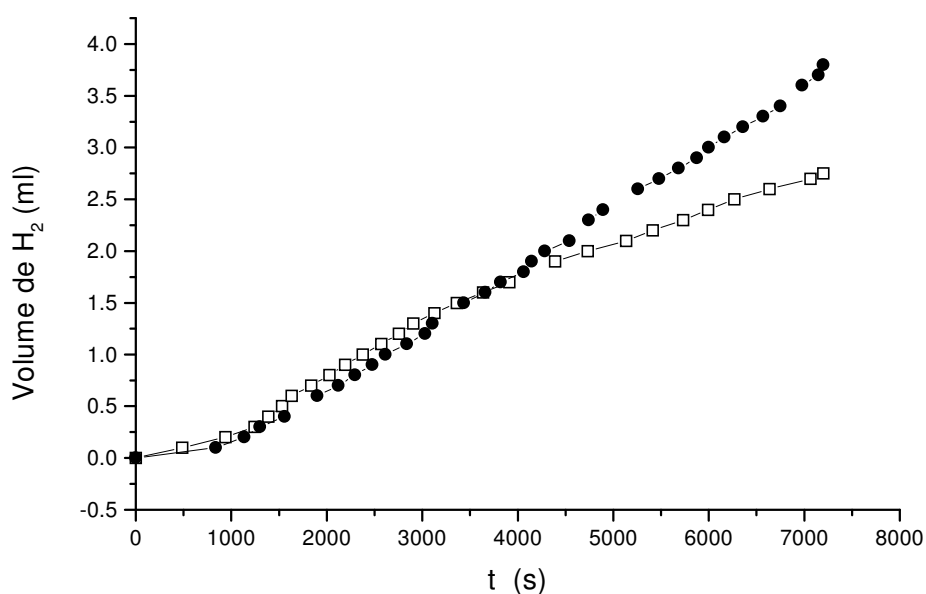


Figura 44: Volume de hidrogênio produzido em uma placa de alumínio de  $8 \text{ cm}^2$  em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em potencial constante de  $-2,5$  V: (□) branco e (●) 500 ppm EDTA.

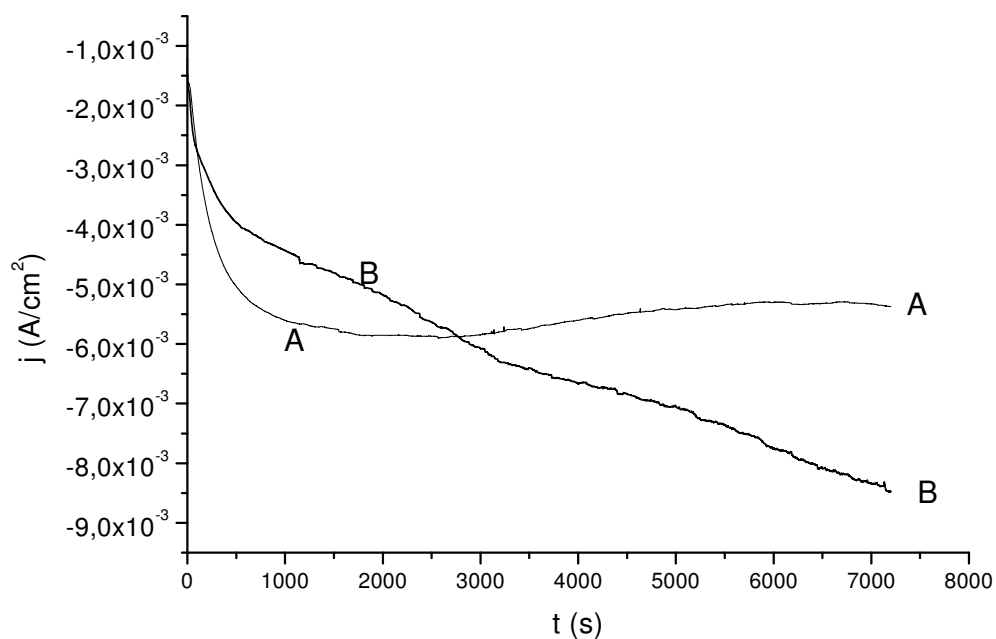


Figura 45: Corrente resultante da imposição de  $-2,5$  V em alumínio em solução aquosa  $0,1$  mol  $L^{-1}$  de tetraborato de sódio pH 7 : (A) branco e (B) 500 ppm EDTA

Para o sistema somente com  $0,1$  mol  $L^{-1}$  de tetraborato de sódio a carga obtida foi de  $39,17$  C e o volume total de hidrogênio produzido foi  $2,75$  mL (a  $23^{\circ}C$ ). Assim é possível calcular a eficiência de corrente do processo de redução do hidrogênio, resultando em  $55,7$  %.

Já no caso da solução de  $0,1$  mol  $L^{-1}$  tetraborato e  $500$  ppm EDTA a carga obtida foi de  $44,54$  C e  $3,8$  mL de hidrogênio. Assim a eficiência de corrente é de  $67,7$  % (Figura 45).

Estando esses dados de acordo com o que já foi visto na Figura 42. Portanto, potenciais mais negativos que  $-1,7$  V resultam em reação de hidrogênio e consequente basificação localizada da superfície do eletrodo. Isto leva a uma diminuição da eficiência de adsorção do EDTA sobre a mesma.

### **5.5.5. Microscopia de força atômica**

O filme formado na superfície de alumínio em 35 % EG v/v em ausência de EDTA, no potencial de circuito aberto, após 14 dias de imersão é mostrado na Figura 46. É possível perceber que o crescimento do filme aconteceu majoritariamente no eixo Z, enquanto que o crescimento nas direções X e Y foi mais discreto. Esta imagem mostra principalmente as ranhuras preexistentes e decorrentes do processo de laminação da folha de alumínio.

Já para um sistema em presença de EDTA (Figura 47), as marcas de laminação já não são mais tão visíveis, indicando que um filme recobre completamente a superfície do eletrodo. Isto permite sugerir que o filme de óxido é mais homogêneo e espesso quando crescido em presença de EDTA, em concordância com os resultados obtidos nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

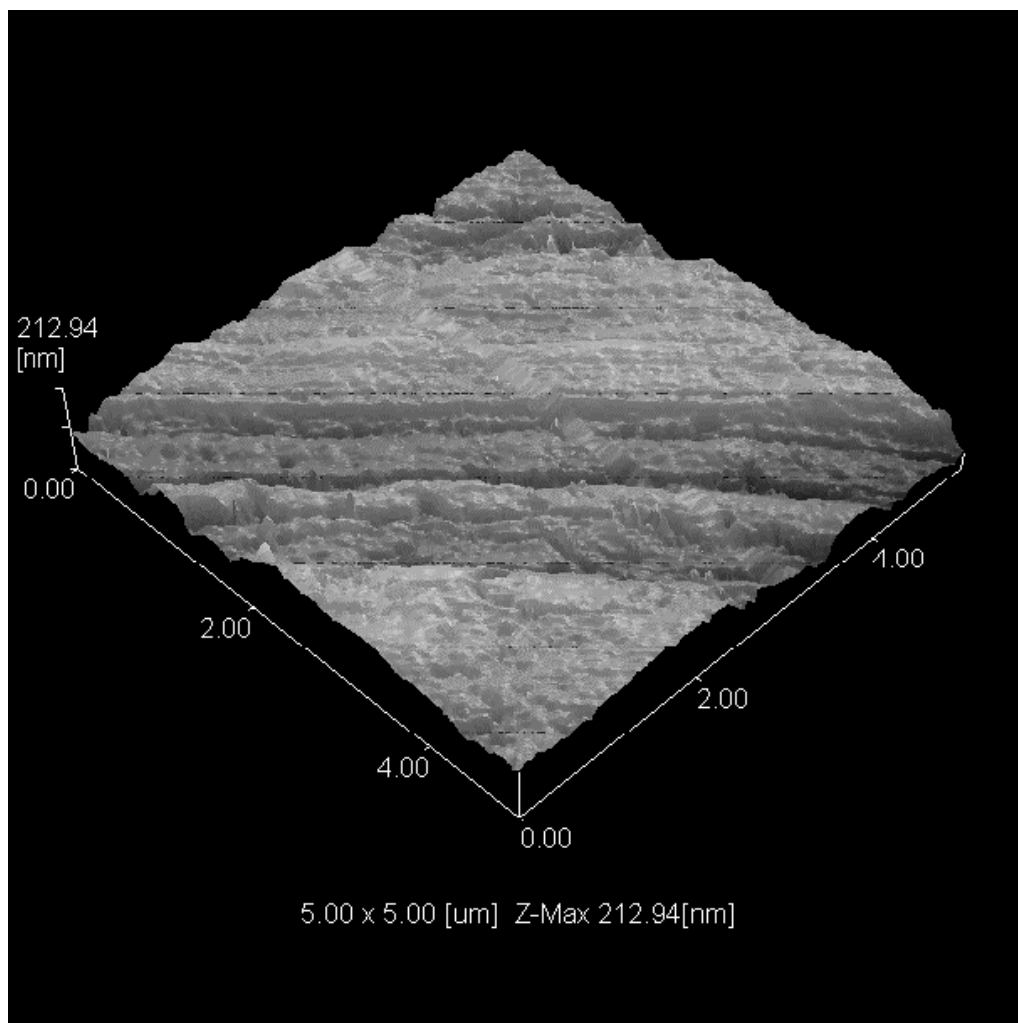


Figura 46: Microscopia de força atômica de uma chapa de alumínio, obtida após 14 dias de imersão em 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio.

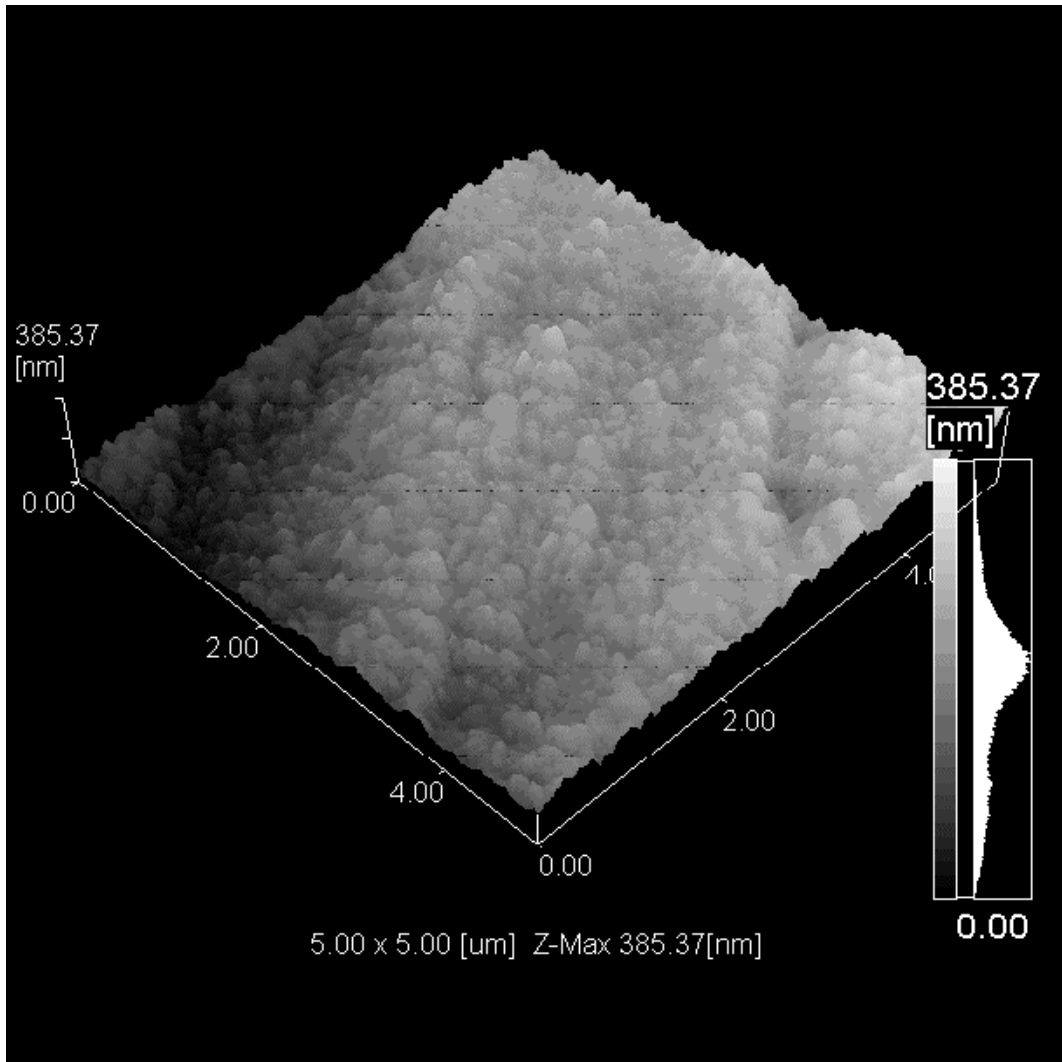


Figura 47: Microscopia de força atômica de uma chapa de alumínio, obtida após 14 dias de imersão em 35 % EG v/v,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, em presença de 1000 ppm EDTA.



## **5.6. Efeito da adição de EDTPO no comportamento eletroquímico do Al em misturas EG-água**

### **5.6.1. Efeito da concentração de EDTPO**

A adição de ácidos fosfônicos na composição de diferentes eletrólitos usados na indústria de capacitores eletrolíticos tem sido proposta com objetivo de aumentar a vida útil destes dispositivos [16, 17, 19]. Alguns ácidos amino-fosfônicos têm a propriedade de se adsorver sobre a superfície do óxido de alumínio, resultando na inibição da reação de hidratação do óxido. Entretanto, são escassos os dados na literatura relativos ao comportamento corrosivo do Al em misturas EG-água em presença dos ácidos fosfônicos. Considerando os resultados obtidos com a adição de EDTA ao eletrólito e a sua limitada eficiência de inibição, foi avaliado o efeito da adição de EDTPO (ácido etilenodiamino tetrametilenofosfônico) na corrosão do Al em solução aquosa e em soluções mistas EG-água.

Ensaio de EIE (Figura 48) para avaliar o efeito da concentração de EDTPO foram realizados com EDR de alumínio no potencial de circuito aberto em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 7.

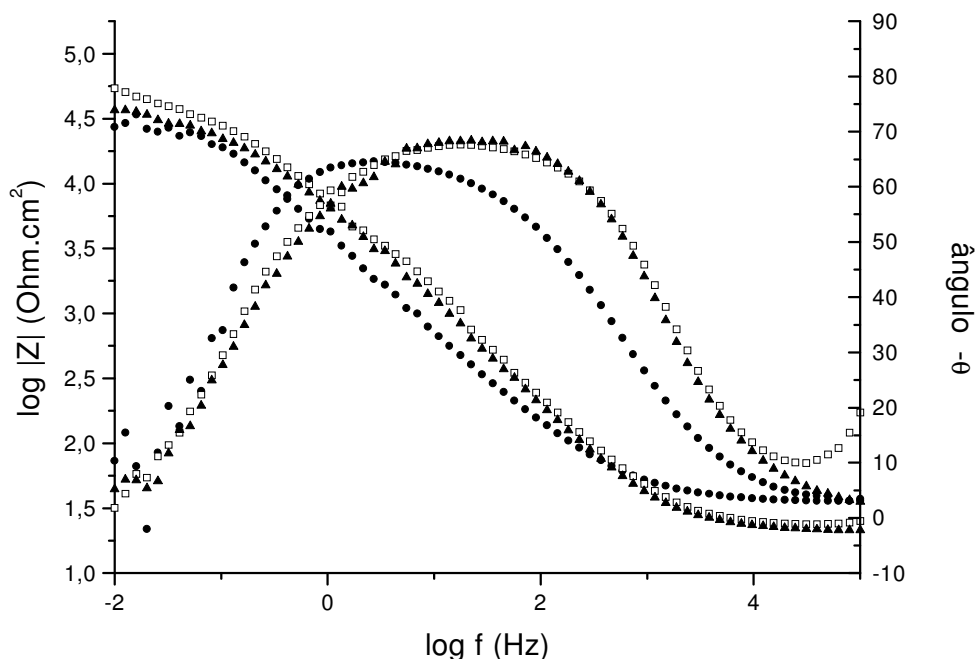


Figura 48: Diagrama de Bode de alumínio (EDR) no potencial de circuito aberto após 15 minutos de imersão, em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio e pH 7: (●) branco, (□) 500 ppm EDTPO e (▲) 5.000 ppm EDTPO.

Pode-se verificar que a concentração de EDTPO influencia o comportamento eletroquímico do alumínio. A Figura 48 mostra que 500 ppm EDTPO favorece o aumento da resistência de polarização, a qual diminui em solução contendo 5000ppm EDTPO, sendo que o máximo do ângulo de fase desloca-se para valores mais altos de frequência e a resistência da solução diminuiu. Estes resultados são semelhantes ao observados para o EDTA na Figura 30.

Medidas de EIE realizadas usando como eletrodo de trabalho um disco rotatório de carbono vítreo imerso em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7 em presença e ausência de EDTPO no potencial de circuito aberto não apresentaram alteração significativa (dados não apresentados). Desta forma, pode-se supor que neste potencial não ocorra uma interação do EDTPO com a superfície do eletrodo de carbono vítreo como verificado com o Al.

O voltamograma cíclico do EDR de Al em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 7 apresentada na Figura 49 indica que a adição de 500 ppm de EDTPO resulta em um aumento de densidade de corrente em potenciais acima de 1,5 V e um deslocamento do pico correspondente a transição ativo-passiva de  $-0,7$  para  $-0,5$  V.

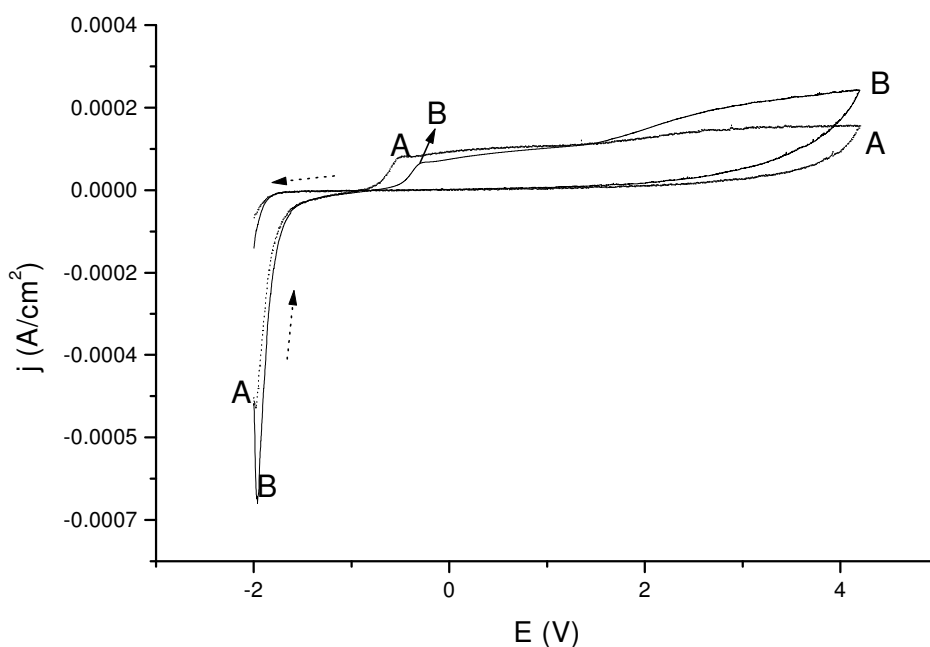


Figura 49: Voltamogramas cíclicos d EDR de Al em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio, pH 7 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : (A) branco e (B) 500 ppm EDTPO.

Resultados semelhantes foram obtidos em solução aquosa e pH 9 (dados não apresentados).

Em misturas EG-água a solubilização de EDTPO é dificultada em soluções ricas em EG, similarmente ao verificado com o EDTA. Foi verificado em todas as soluções EG-água que a resistência de polarização aumenta com a concentração de EDTPO até um valor limite em torno de 1000 ppm, decrescendo a seguir.

Ensaio realizado no potencial de circuito aberto com as soluções EG-água foram feitos na faixa de concentração entre 0 e 2000 ppm de EDTPO e determinado a taxa de recobrimento ( $\theta$ ) a partir dos valores de  $R_p$  obtidos por extrapolação no diagrama de Nyquist.

A taxa de recobrimento ( $\theta$ ) foi calculada pela equação :

$$\theta = \frac{R_{p_i} - R_{p_0}}{R_{p_i}} \quad \{5\}$$

onde

$R_{p_i}$  é a resistência de polarização em presença de EDTPO

$R_{p_0}$  é a resistência de polarização em ausência de EDTPO

A figura 50 mostra a variação da taxa de recobrimento com a concentração de EDTPO para o EDR de Al imerso em solução 35 % EG v/v e pH 8,2 no PCA. Verifica-se que para uma concentração superior a 1000 ppm de EDTPO o recobrimento do eletrodo diminui acentuadamente, o que pode estar relacionado com a forma com que as moléculas de EDTPO interagem com a superfície do eletrodo e seu regime de cargas. Esta estreita dependência entre a concentração do ácido fosfônico e o grau de adsorção deste composto foi verificada por Person et al através de espectroscopia vibracional em solução aquosa [143].

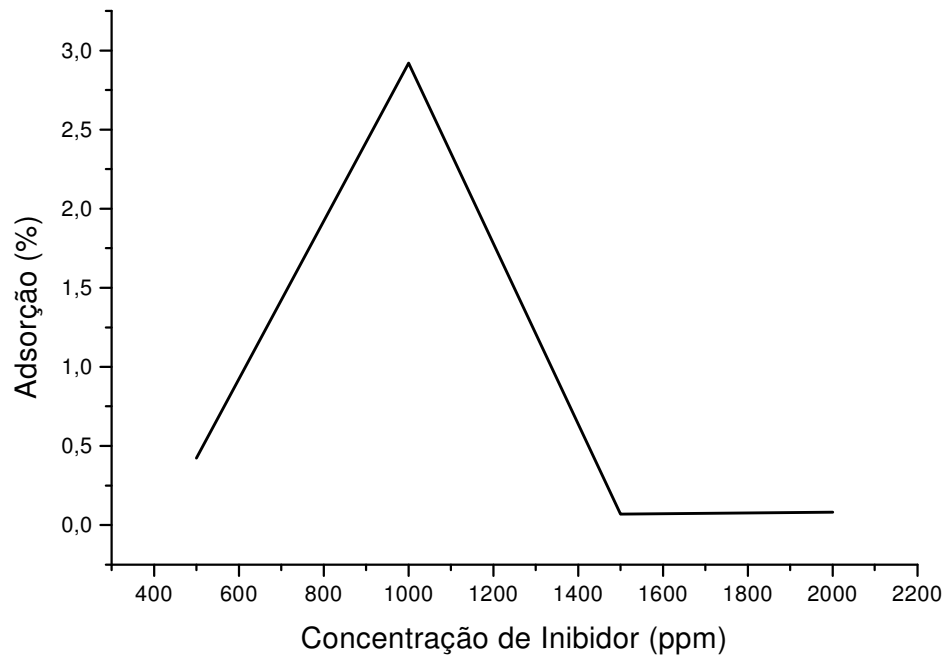


Figura 50: Variação da concentração do EDTPO com o grau de recobrimento para o EDR de Al em solução 35 % EG v/v.

## 5.6.2. Ensaios após longos tempos de imersão

Ensaios realizados com imersão da chapa de Al em solução aquosa pH 9,2 com e sem adição de EDTPO, mostraram que após o 1º dia de exposição os diagramas são semelhantes, com ângulo de fase próximo a  $-90^\circ$  na região de média frequência e um comportamento difusional a baixas frequências (Figura 51). Aumentando o tempo de imersão,  $R_p$  diminui e uma indutância em baixa frequência é detectada, sendo este efeito mais pronunciado em presença de EDTPO, indicando um efeito deletério do mesmo sobre o filme de óxido. Estas características também foram observadas para o Al em presença de EDTA, observando-se para o EDTPO um menor decréscimo de  $R_p$ .

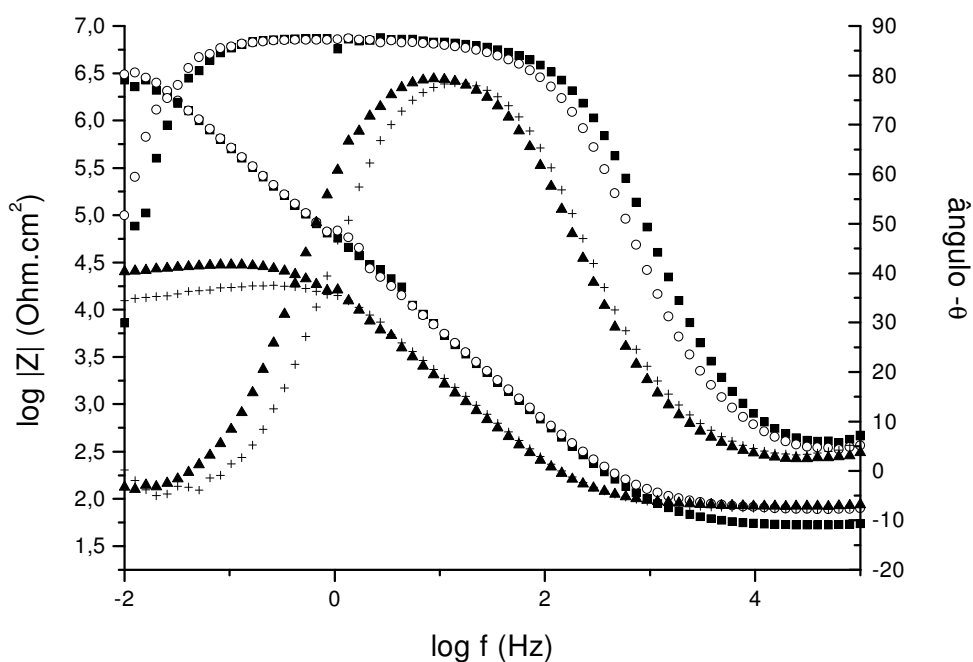


Figura 51: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 9,2: (■) primeiro dia de imersão, branco, (O) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (▲) 4 dias de imersão, branco e (+) 4 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO.

Quando o eletrólito é 20 % EG v/v, a eficiência protetora do EDTPO aumenta de forma significativa, como pode ser visto na Figura 52. Após dois dias de imersão a adsorção do EDTPO promove a formação de um filme mais protetor e compacto com  $\log |Z|$  vs  $\log f \approx -1$ . O aumento do tempo de exposição para 9 dias resulta em um comportamento indutivo em soluções isentas de EDTPO e um valor de  $R_{10\text{mHz}}$  igual a  $3,45 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}^2$ . Em presença de EDTPO detecta-se um comportamento difusional em baixa frequência relacionado com a presença de poros e/ou defeitos no filme, permanecendo  $R_{10\text{mHz}}$  igual a  $2,79 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}^2$ .

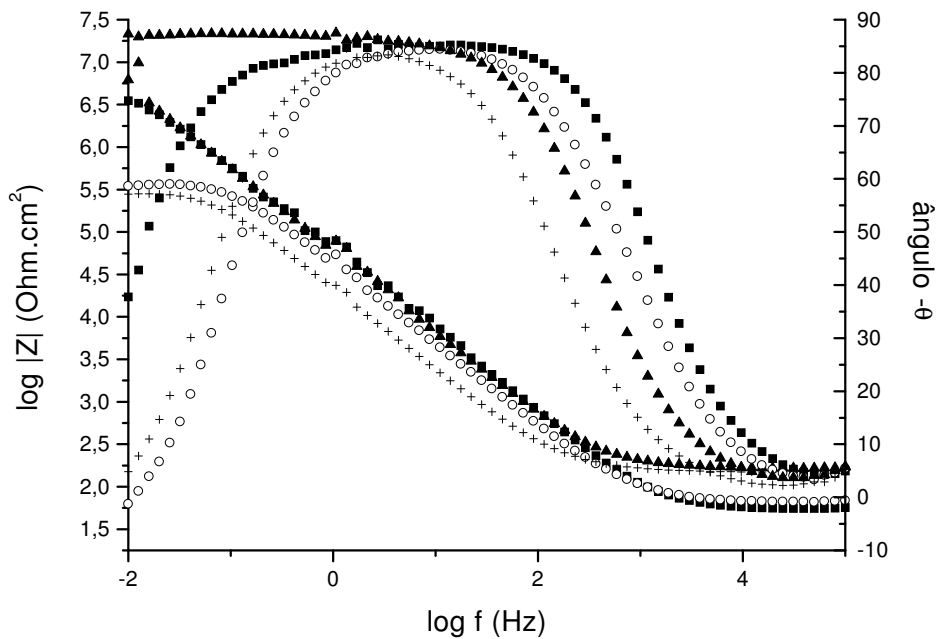


Figura 52: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio, 20 % EG v/v, pH 8,4: (■) 2 dias de imersão, branco, (▲) 2 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO, (O) 9 dias de imersão, branco e (+) 9 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO.

Diagramas de Bode obtidos para a Al imerso em solução 35 % EG v/v, com e sem adição de EDTPO são mostrados na Figura 53. Verifica-se com o aumento do tempo de imersão o aparecimento de um comportamento difusional.

Apesar do pequeno decréscimo de pH em relação a solução 20 % EG v/v, um aumento do efeito inibidor do EDTPO com a concentração de etilenoglicol no eletrólito é

observado. Dados da literatura reportam que a adsorção de ácidos fosfônicos é superior em solução etanólica que em solução aquosa, indicando que meios não aquosos podem favorecer a adsorção de ácidos fosfônicos.

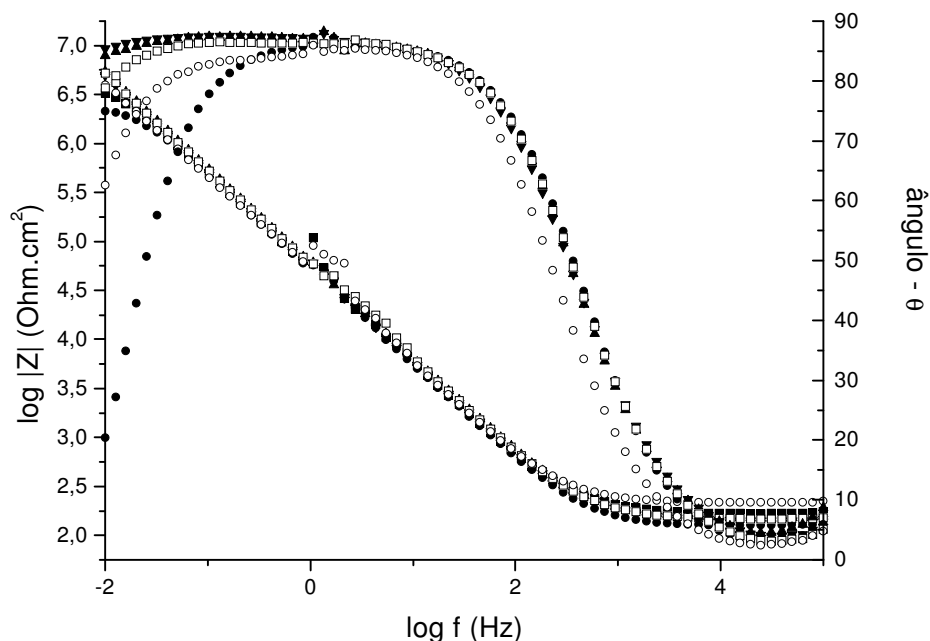


Figura 53: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 35 % EG v/v e pH 8,2: (▼) primeiro dia de imersão, sem EDTPO, (▲) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (■) 3 dias de imersão, sem EDTPO, (□) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO, (●) 8 dias de imersão, sem EDTPO e (○) 8 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO.

Em solução 50 % EG v/v, (Figura 54) o filme formado sobre o eletrodo de Al permanece estável por longos períodos de exposição em presença de EDTPO, com o  $E_{\text{corr}}$  constante na zona passiva e uma elevada  $R_p$ , evidenciando-se a eficiência deste inibidor neste sistema.



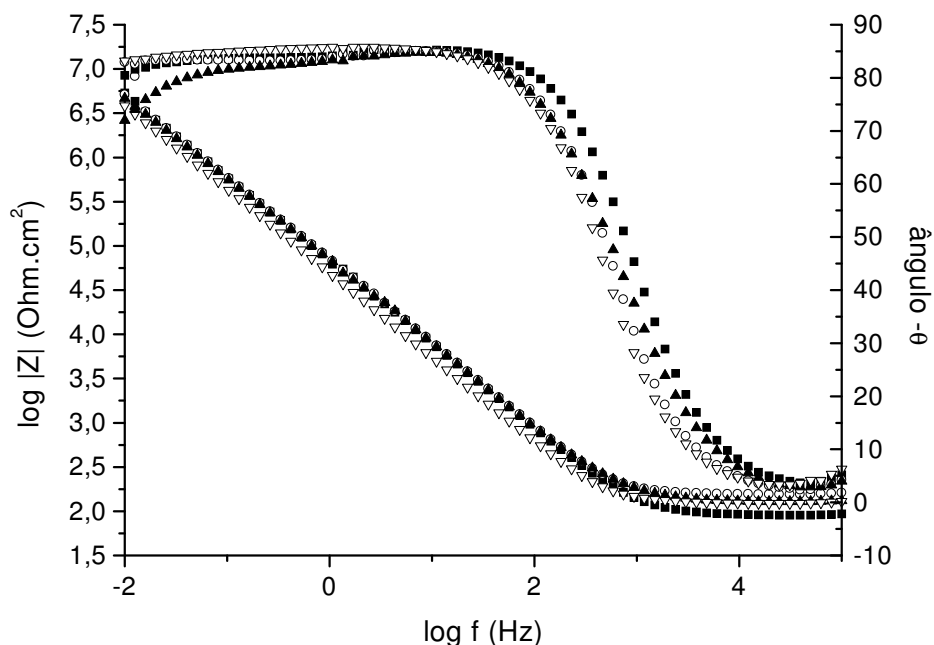


Figura 54: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 50 % EG v/v e pH 7,9 : (■) primeiro dia de imersão, branco, (○) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (▲) 14 dias de imersão, branco e (▼) 14 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO.

Em analogia ao que foi feito para o EDTA, foram realizados ensaios ajustando-se o pH das soluções em torno de 7, a fim de avaliar dependência entre o efeito inibidor do EDTPO e o pH da solução.

O diagrama de Bode do Al em solução aquosa e pH 7 mostra que após 3 dias de exposição a adsorção de EDTPO permite a formação de um filme mais compacto com  $R_{10 \text{ mHz}}$  igual a  $6,81 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ . Em ausência deste composto  $R_{10 \text{ mHz}}$  decresce para  $2,68 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  (Figura 55). Aumentando o tempo de imersão verifica-se o aparecimento do comportamento indutivo na região de baixa frequência, o qual é antecipado em ausência de EDTPO sendo  $R_p$  igual a  $2,53 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ . Em presença de EDTPO,  $R_p$  aumenta para  $2,92 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , mantendo-se o  $E_{\text{corr}}$  inalterado em torno de  $-880 \text{ mV}$  durante o período de imersão. Estes resultados, comparados com os obtidos em solução aquosa pH 9,2 (Figura 51) mostram que a eficiência de inibição do EDTPO depende do pH da solução, sendo concordantes com dados da literatura [144].

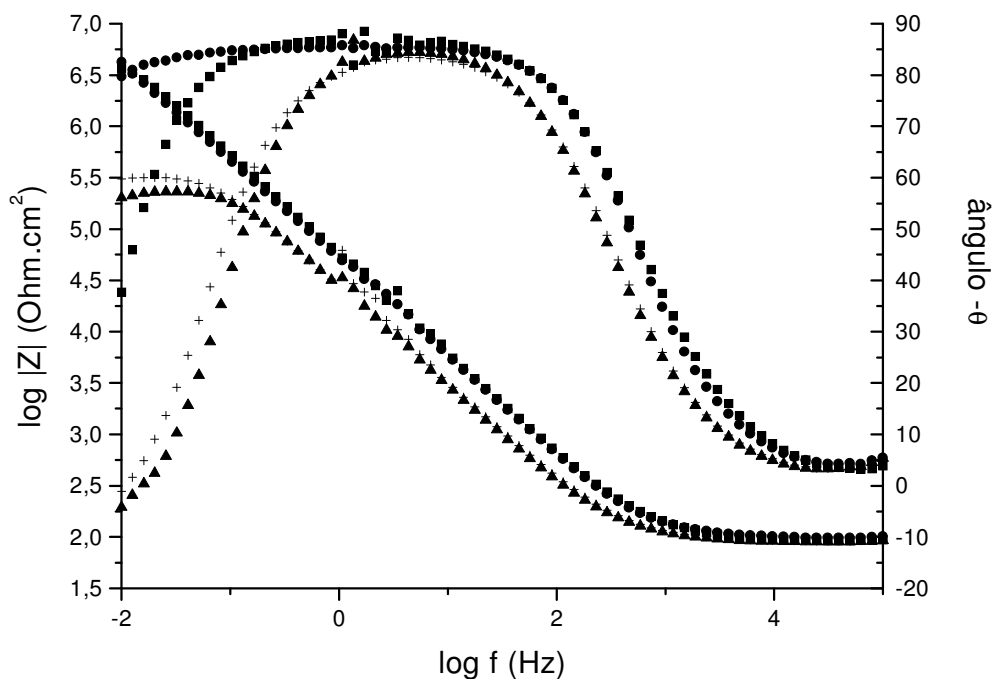


Figura 55: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções aquosas  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio e pH 7: (■) 3 dias de imersão, branco, (●) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO, (▲) 8 dias de imersão, branco e (+) 8 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO.

Estudos realizados sobre a complexação dos ácidos fenilfosfônicos na interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  e a relação com as propriedades ácido-base destes compostos por titulação potenciométrica evidenciaram a estreita relação existente entre a adsorção destes compostos e o pH. Verificou-se que quando  $\text{pH} < 7$  uma forte adsorção do composto fosfônico ocorre. Entretanto, a dessorção é evidenciada quando pH aumenta para 9,5. Experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho revelaram que a adsorção de ácidos fenil-fosfônicos em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e boehmita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) são dependentes do pH e da concentração de ácido fosfônico [145]. Os autores propõem que os ligantes adsorvidos sofrem uma reação de complexação e protonação sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e boehmita, originando espécies monodentadas que coordenam com a superfície.

Não foi possível encontrar resultados semelhantes da literatura envolvendo sistemas hidro-orgânicos.

Ensaio realizados com soluções EG-água em diferentes proporções com o pH ajustado em 7 mostraram que a dependência entre o pH e a adsorção do EDTPO não apresenta a mesma intensidade que a verificada em solução aquosa, o que deve estar relacionado com a adsorção do etilenoglicol sobre o eletrodo.

A Figura 56 apresenta o diagrama de Bode para uma chapa de Al após 10 dias de imersão em solução 35 % EG v/v em solução pH 7 com e sem adição de EDTPO. Em presença de EDTPO o  $E_{\text{corr}}$  desloca-se para valores mais negativos de  $-790$  para  $-845$  mV, permanecendo na zona passiva. O máximo do ângulo de fase é próximo a  $-90^\circ$  e  $\log Z$  vs  $\log f$  em torno de  $-0,95$ , e a  $R_p$  é elevada, com isso mostrando que um filme estável recobre o eletrodo. Em presença de EDTPO o significativo alargamento do máximo do ângulo de fase reflete a forte adsorção deste composto na superfície do eletrodo .

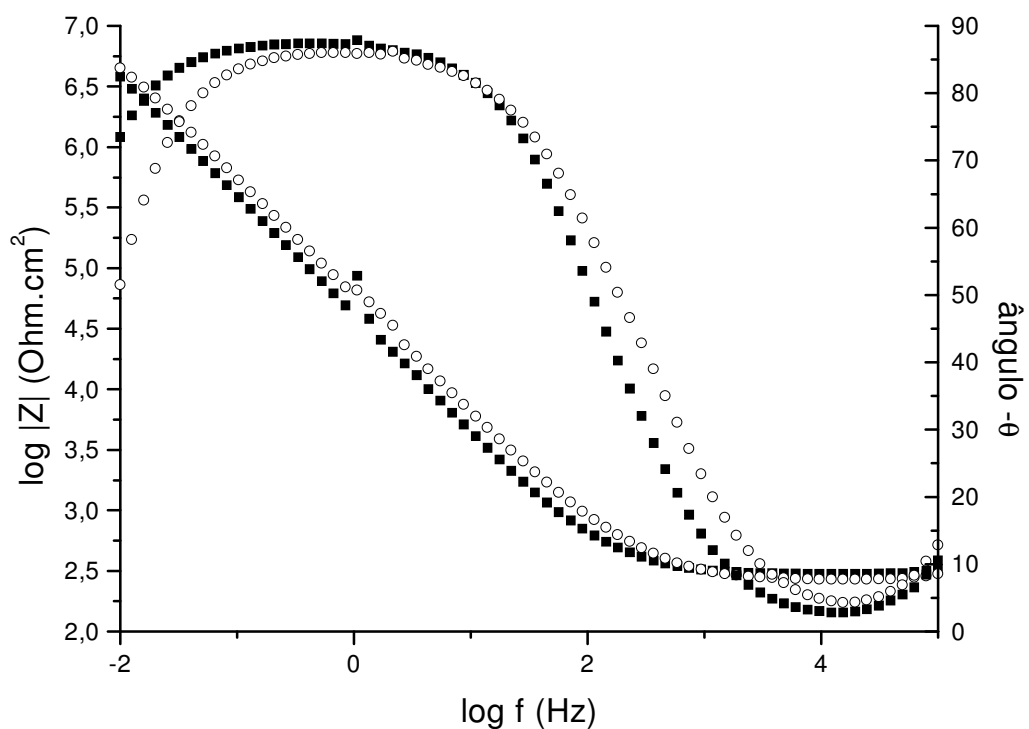


Figura 56: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> tetraborato de sódio 35 % EG v/v, pH 7, após 10 dias de imersão: (O) branco, (■) 1000 ppm EDTPO.

A fim de avaliar comparativamente o efeito inibidor do EDTPO foi realizada a simulação dos dados experimentais obtidos após 6 dias de imersão do eletrodo de Al nas soluções EG-água e em solução aquosa pH 7 e 9 contendo 1000 ppm de EDTPO (Figura 57).

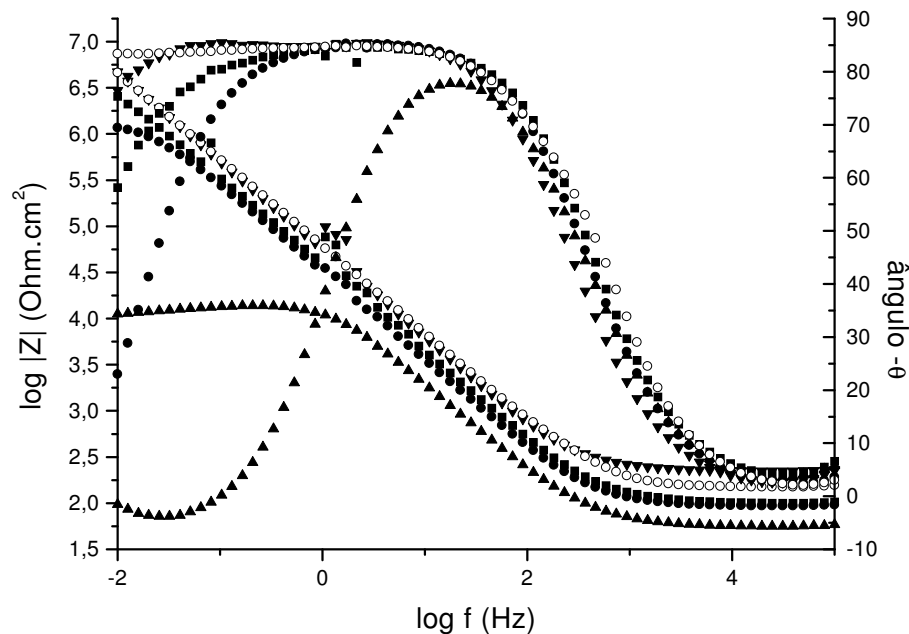


Figura 57: Diagrama de Bode da chapa de alumínio no PCA em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 1000 ppm EDTPO, após 6 dias de imersão: (■) solução aquosa, pH 7, (▲) solução aquosa, pH 9,2, (●) 20 % EG v/v, pH 8,4, (▼) 35 % EG v/v, pH 8,2 e (○) 50 % EG v/v, pH 7,9.

A tabela 8 apresenta os resultados obtidos na simulação através de circuitos equivalentes, os quais podem ser comparados com os apresentados na Tabela 7 para sistemas em ausência de EDTPO.

A Figura 57 evidencia que o EDTPO permite a formação de uma camada barreira com elevada resistência em soluções mistas com alto teor de etilenoglicol. Foi verificado para o Al em solução aquosa pH 9,2 uma diminuição de  $R_p$  e uma antecipação do processo indutivo relacionados ao efeito quelante do EDTPO já abordado. O mesmo CE proposto na seção 5.4.1.1. dado por  $R_s (C_1[R_1L_1])Q$ , é válido para o Al em presença de EDTPO. Neste caso, tem-se um menor valor para  $R_1$  e uma indutância de  $5,2 \text{ H cm}^{-2}$  sendo  $Q = 3,7 \text{ mF cm}^{-2}$ ,  $n = 0,27$ . Observa-se o decréscimo acentuado do valor de  $Q$  de  $62,5 \text{ mF cm}^{-2}$  em ausência de EDTPO para  $3,7 \text{ mF cm}^{-2}$  encontrado neste caso, sugerindo a formação de um filme menos poroso em soluções contendo EDTPO.

Para solução 35 % EG e 20 % EG em presença de EDTPO o CE utilizado é  $R_s (R_1 C_1) (R_2 C_2)$  semelhantemente ao simulado para as soluções isentas de EDTPO. Observa-se que a resistência da camada barreira aumentou significativamente em presença do inibidor.

Em solução 50 % EG v/v o filme de óxido formado em solução contendo EDTPO, pode ser convenientemente descrito por um CE com uma única constante de tempo ( $\tau$ ) dado por  $R_s (RC)$ , compatível com a formação de um filme passivo sobre a superfície do eletrodo.

Tabela 8: Valores obtidos na simulação dos diagramas experimentais da Figura 57

Solução	pH	$E_{corr}$ mV	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_1$ ( $M\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_1$ ( $\mu\text{F cm}^2$ )	$R_2$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_2$ ( $\mu\text{F cm}^2$ )
água	9,2	-1260	97,7	0,012	8,10	-----	-----
água	7,0	-797	105,6	4,38	4,85	22,5	10,27
20 % EG	8,4	-1143	98,1	1,231	5,41	9,16	17,53
35 % EG	8,2	-766	208,4	19,22	3,24	27,53	8,96
50 % EG	7,9	-700	156,8	21,53	2,62		

A Figura 58 mostra um esquema possível da interação que ocorre entre compostos contendo o grupo fosfônico e a superfície do óxido de alumínio resultando na inibição da dissolução do óxido, semelhante ao encontrado na literatura [146].

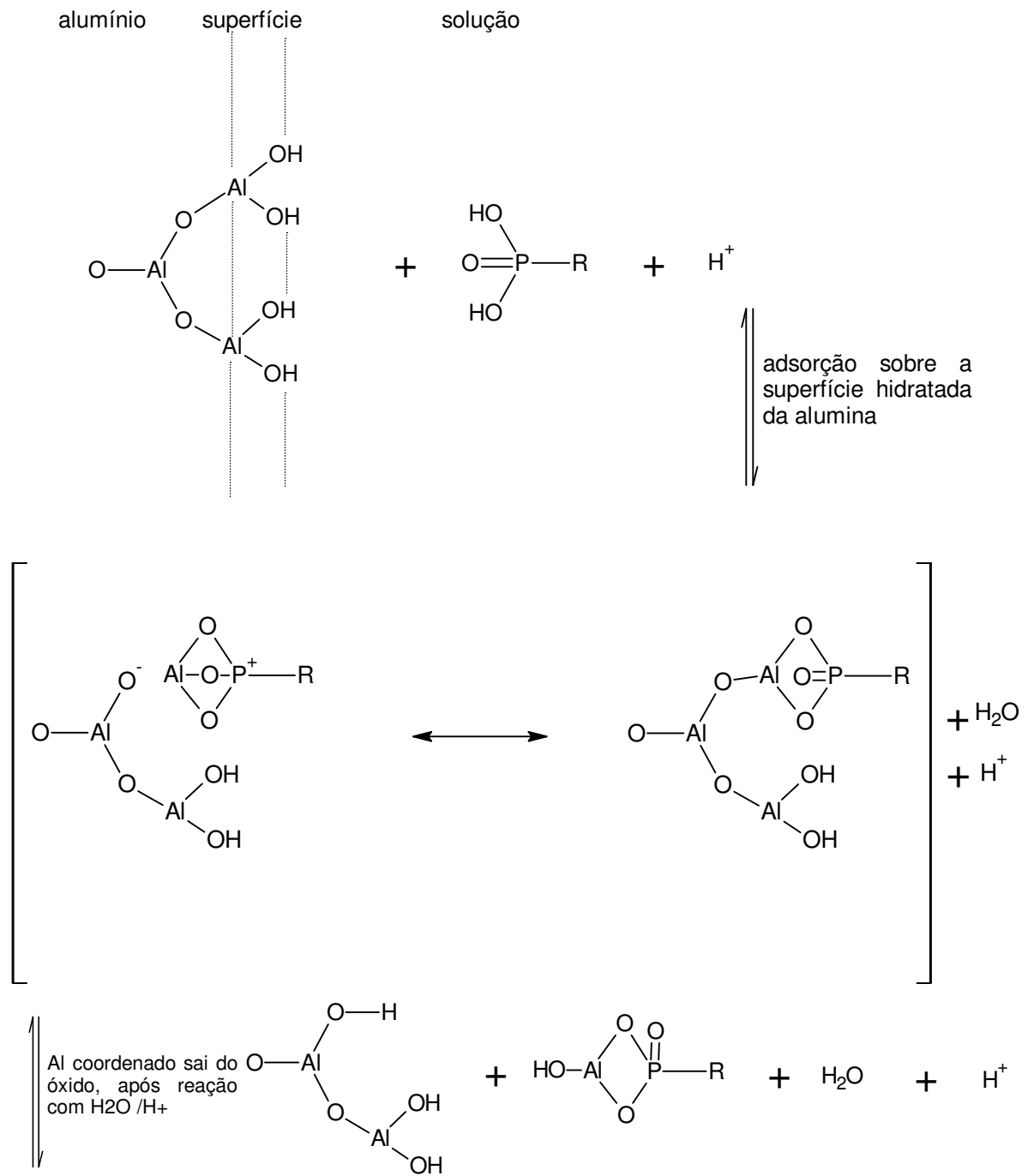


Figura 58: Esquema de interação do grupo fosfônico com a superfície de óxido de alumínio.

Com o intuito de caracterizar adequadamente o sistema, medidas voltamétricas foram realizadas após longos tempos de imersão.

A Figura 59 apresenta curvas voltamétricas para as chapas de Al em soluções com e sem 1000 ppm de EDTPO. Nas medidas realizadas em presença de EDTPO observou-se um pico de corrente em potencial de aproximadamente 2,5 V; verificado também na Figura 40. Este comportamento não foi detectado quando foi usado o EDR de Al.

Quando comparou-se os dados obtidos na Figura 59 com os disponíveis para o mesmo sistema, só que com presença de EDTA (Figura 40), é possível notar que para longos tempos de imersão a antecipação da subida do valor de corrente de pico ocorre em potenciais mais negativos. Este fato pode reforçar a idéia de que o EDTPO mostra-se mais adequado, quanto a manutenção da estabilidade do sistema, quando em longos tempos de imersão, nas condições destas medidas.



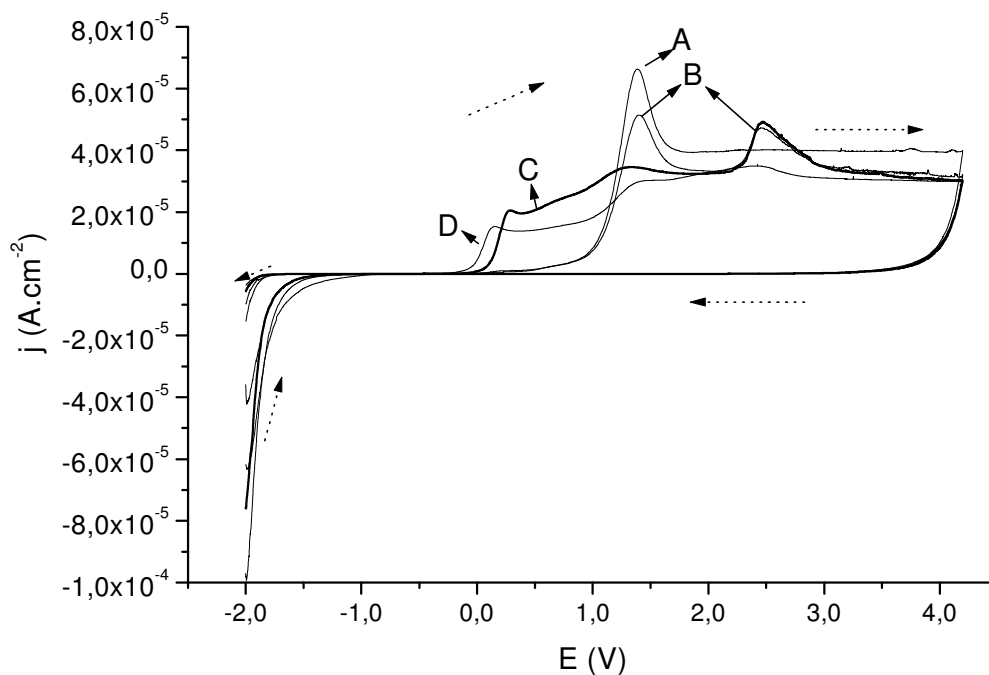


Figura 59: Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio, pH 7,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (C) 7 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO e (D) 7 dias de imersão, branco.

A adição de 20 % EG v/v ao sistema, estudado em um semana de imersão, com e sem EDTPO, está representado na Figura 60. Para o primeiro dia de imersão o perfil das medidas voltamétricas é praticamente o mesmo tanto em ausência quanto em presença de EDTPO. Já após uma semana de imersão o sistema em ausência de EDTPO apresentou uma elevação da corrente na varredura anódica, em potencial próximo a  $-0,6 \text{ V}$ , sendo este pico inexistente no sistema contendo EDTPO (em 7 dias de imersão).

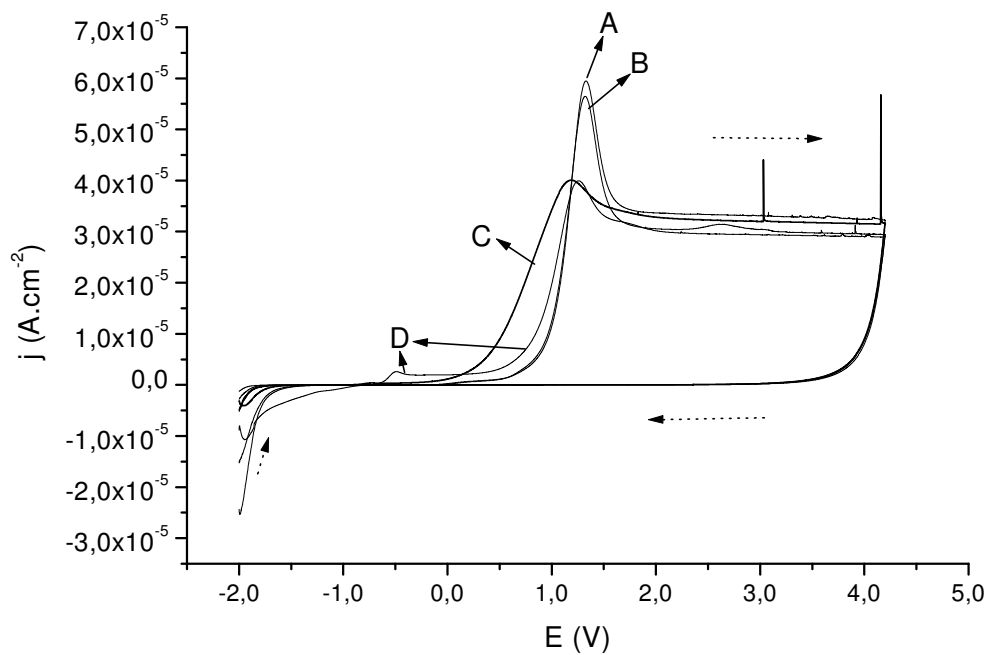


Figura 60: Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 20 % EG v/v, pH 7,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ : (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (C) 7 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO e (D) 7 dias de imersão, branco.

Medidas realizadas em 35 % v/v e 50 % v/v de etilenoglicol v/v no meio reacional revelaram pouca influência do EDTPO, para 7 dias de imersão, em pH próximo a 7. Os resultados foram praticamente iguais aos encontrados para o sistema contendo EDTA.

Após longos tempos de imersão é possível perceber alterações na cor da chapa de alumínio. Tal efeito pode ser visto da Figura 61, na qual apresenta-se duas chapas metálicas que foram imersas por 20 dias em solução 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 7, sendo a chapa da esquerda em presença de 1000 ppm EDTPO e a da direita em ausência. É possível perceber que a presença de EDTPO conserva as características da chapa original, enquanto que na ausência, o metal foi atacado e apresenta desgaste.

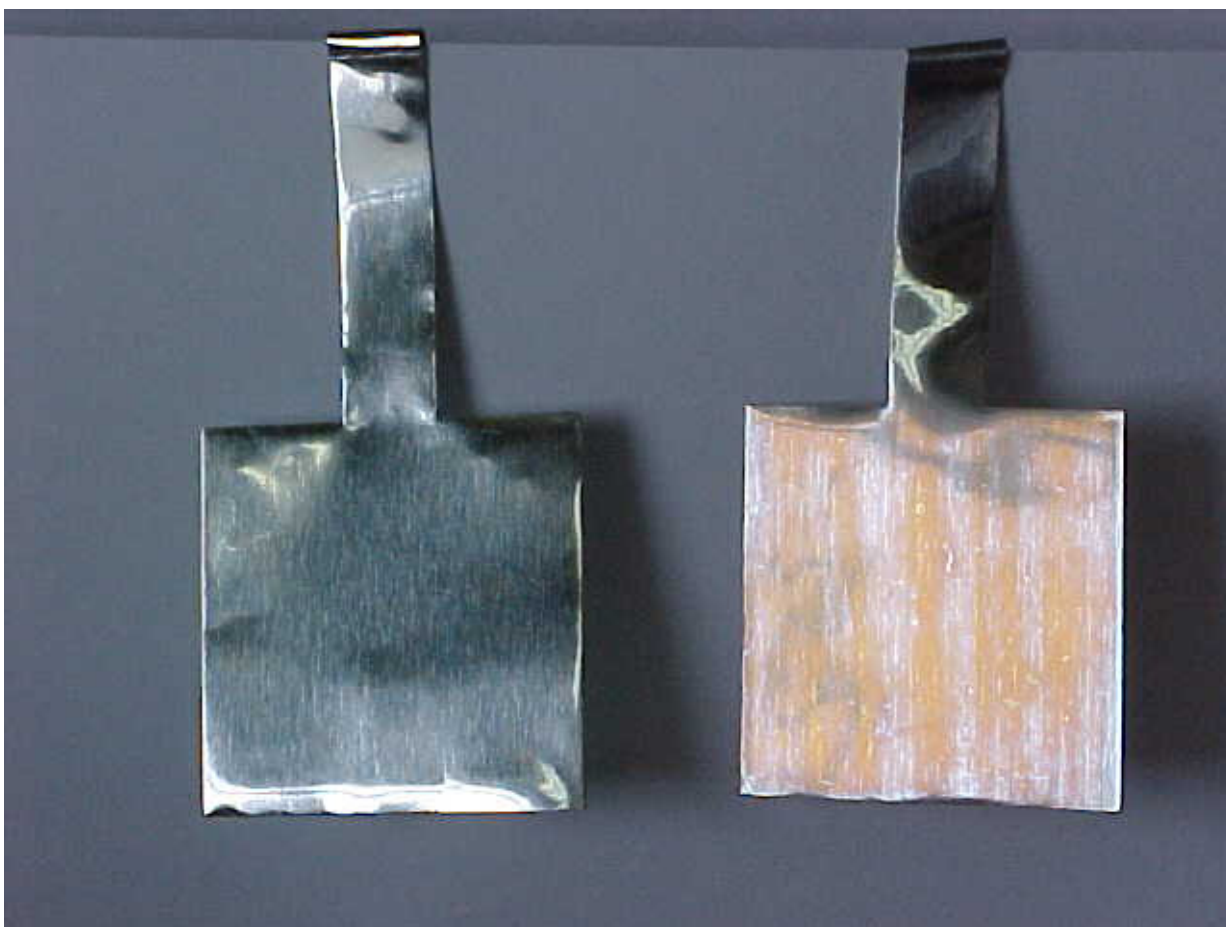


Figura 61: Foto das chapas de alumínio realizadas após imersão por 20 dias em 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio, pH 7: esquerda – com 1000 ppm EDTPO e direita – sem EDTPO.

### **5.6.3. Microscopia de força atômica**

O filme formado na superfície de alumínio em 35 % EG v/v em ausência de EDTPO, no potencial de circuito aberto, após 10 dias de imersão é mostrado na Figura 62. Observam-se as mesmas características descritas na seção 5.5.5.

Em presença de EDTPO (Figura 63) a superfície apresenta-se coberta por um filme mais espesso, semelhantemente ao observado em solução contendo EDTA.

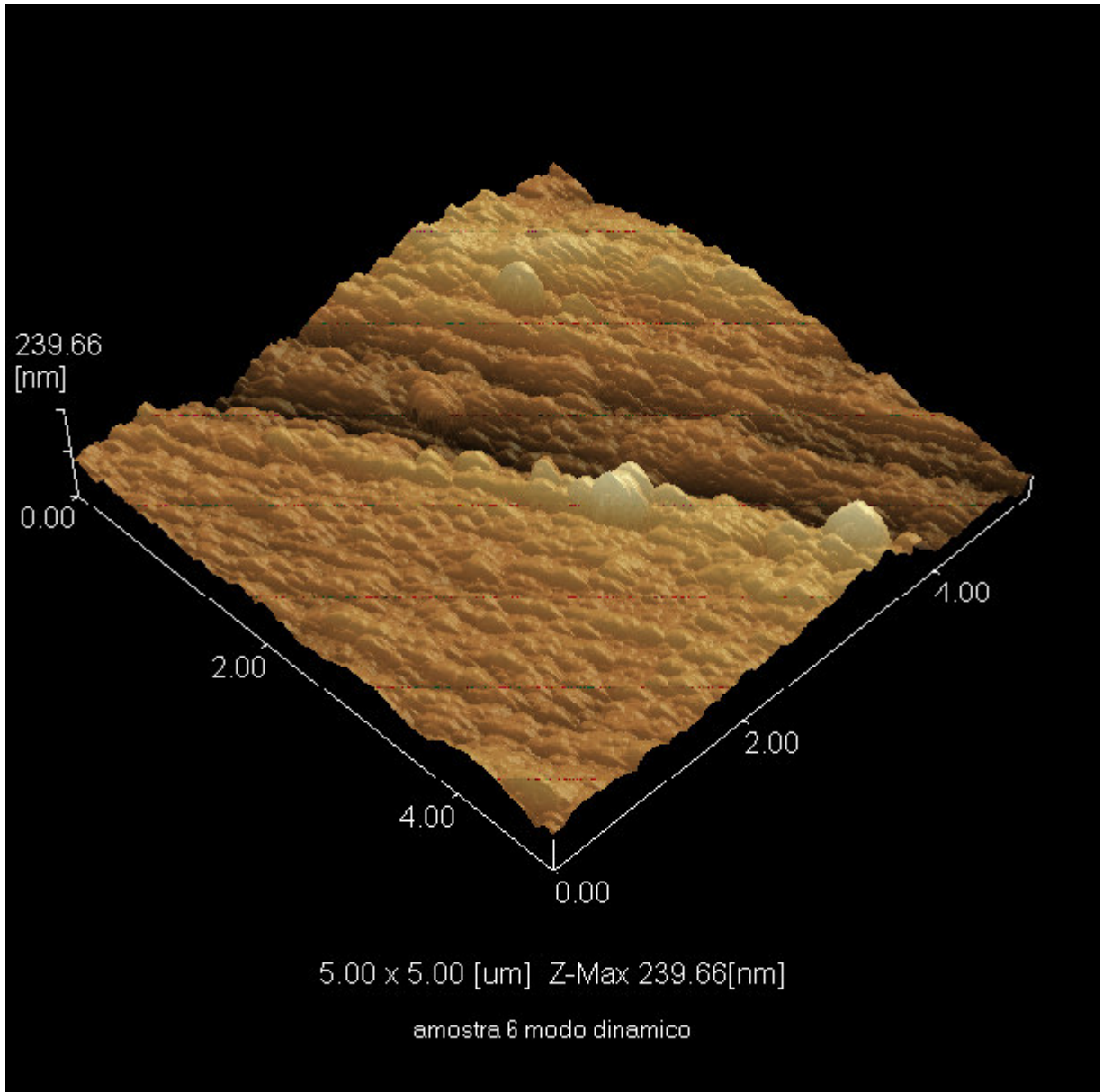


Figura 62: Microscopia de força atômica de uma chapa de alumínio, obtida após 10 dias de imersão em 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> tetraborato de sódio.

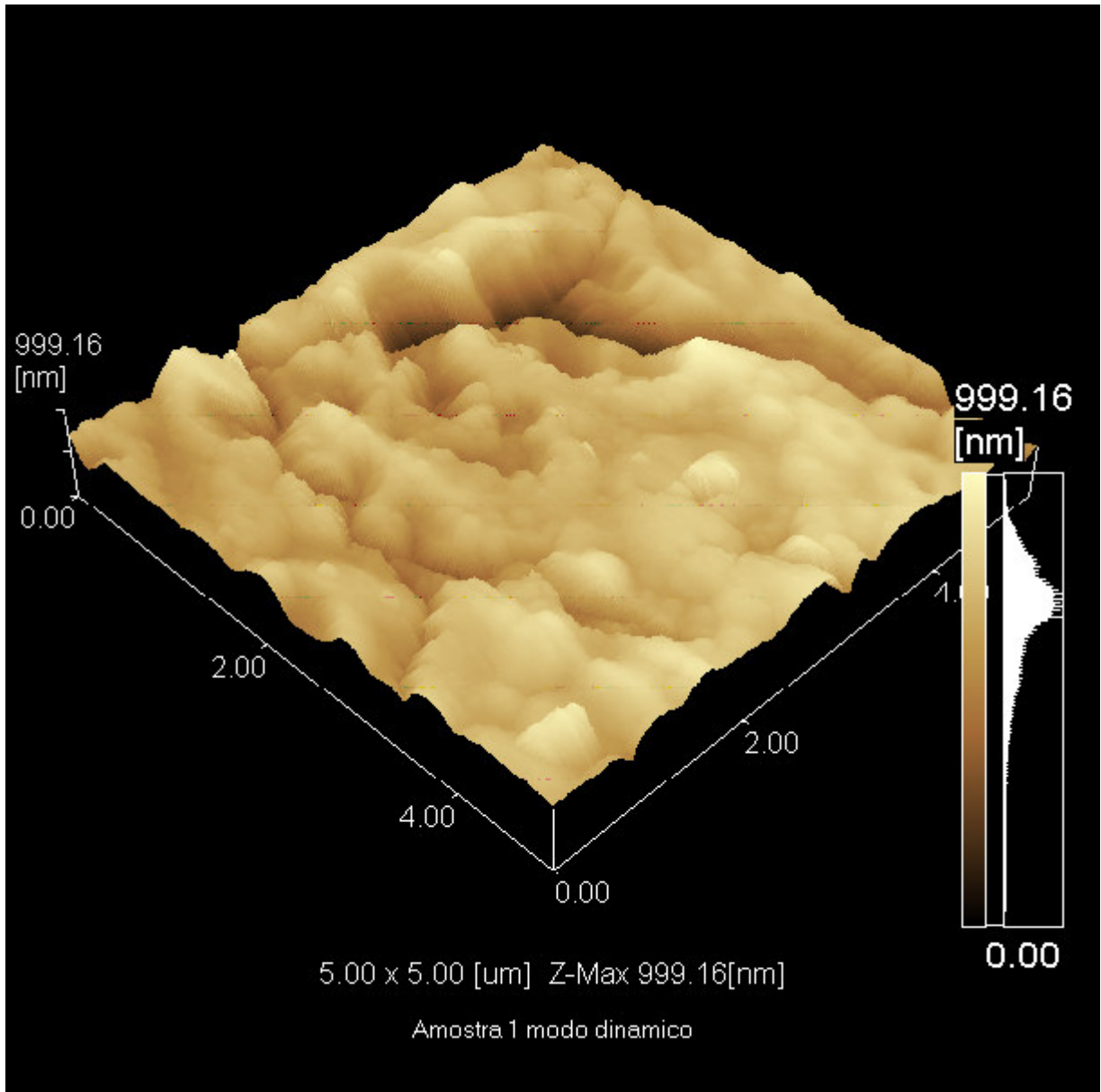


Figura 63: Microscopia de força atômica de uma chapa de alumínio, obtida após 10 dias de imersão em 35 % EG v/v, 0,1 mol L<sup>-1</sup> tetraborato de sódio, em presença de 1000 ppm EDTPO.

#### **5.6.4. Efeito inibidor do EDTPO na corrosão do alumínio em solução aquosa contendo cloreto**

O uso de agentes quelantes como inibidores da corrosão do Al em meios agressivos tem sido amplamente investigado [105,110] visando estudar a tendência destes compostos se adsorverem na superfície metálica. A avaliação do efeito inibidor do EDTPO foi realizado em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio pH 9,2 em presença de ânions cloreto através de ensaios potenciométricos, potenciodinâmicos e de impedância eletroquímica.

A evolução do  $E_{\text{corr}}$  com o tempo de imersão para o Al em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio contendo 1000 ppm de NaCl sob condições estáticas e dinâmicas em presença e ausência de EDTPO é mostrada na Figura 65. Observa-se que o EDR de Al polido ao ser imerso em todos os eletrólitos tem o seu potencial deslocado para valores mais positivos nos primeiros minutos de imersão, evoluindo na direção de potenciais mais negativos. Esta evolução dos potenciais tem sido atribuída na literatura à adsorção dos íons cloreto [105]. Em presença de EDTPO o  $E_{\text{corr}}$  sofre deslocamento para valores mais catódicos. Resultados semelhantes foram observados para o Al em solução contendo EDTA [110] e hidroquinona. Garrigues et al [105] atribuíram este comportamento a um processo competitivo de adsorção que se estabelece na superfície do eletrodo entre o inibidor e os íons cloreto. Sob rotação do eletrodo o  $E_{\text{corr}}$  apresenta valores mais positivos com adição dos inibidores, o qual pode estar relacionado com o aumento da velocidade do transporte de massa nestas condições.

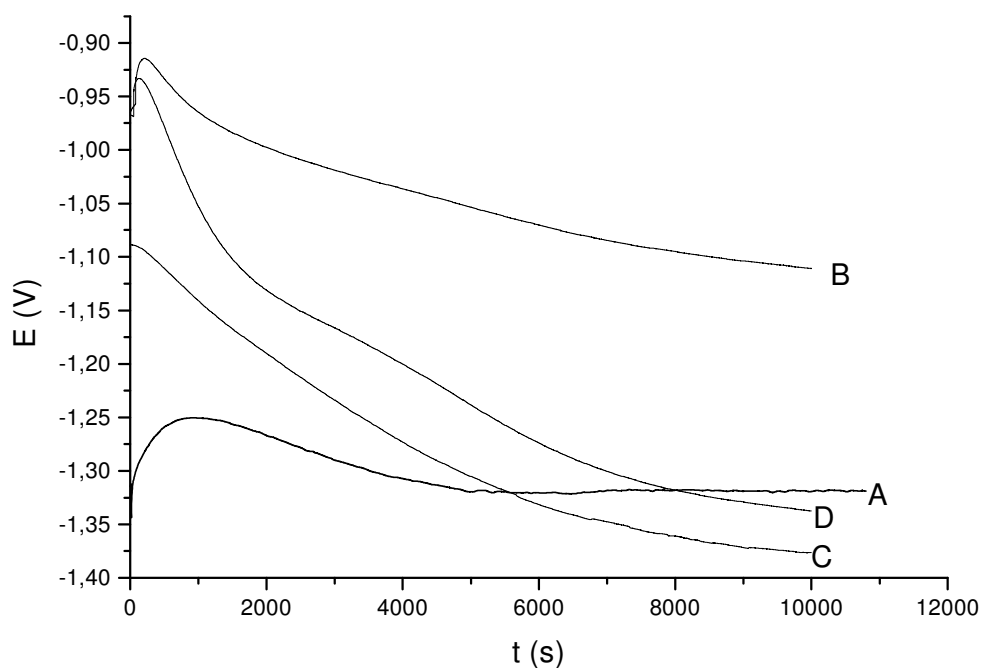


Figura 65: Potencial de circuito aberto de chapa de alumínio em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> tetraborato de sódio, 1000 ppm NaCl, pH 9: (A) branco, (B) branco, 1000rpm, (C) 1000 ppm EDTPO e (D) 1000 ppm EDTPO, 1000rpm.

A avaliação da concentração de inibidor foi realizada através de ensaios de EIE no PCA na faixa de concentração compreendida entre 0 e 3000 ppm de EDTPO. O diagrama de Bode mostra a variação da resistência de polarização com a concentração de EDTPO para o EDR de Al imerso em solução aquosa contendo 1000 ppm de NaCl após 1 hora de imersão (Figura 66). Verifica-se que a adição 1000 ppm de EDTPO permite a formação de um filme mais protetor.



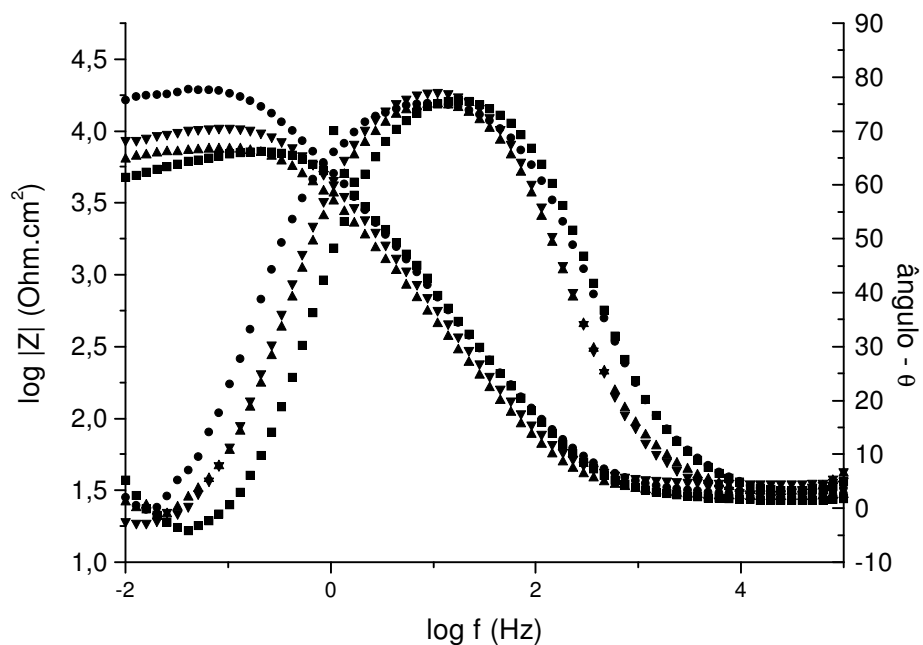
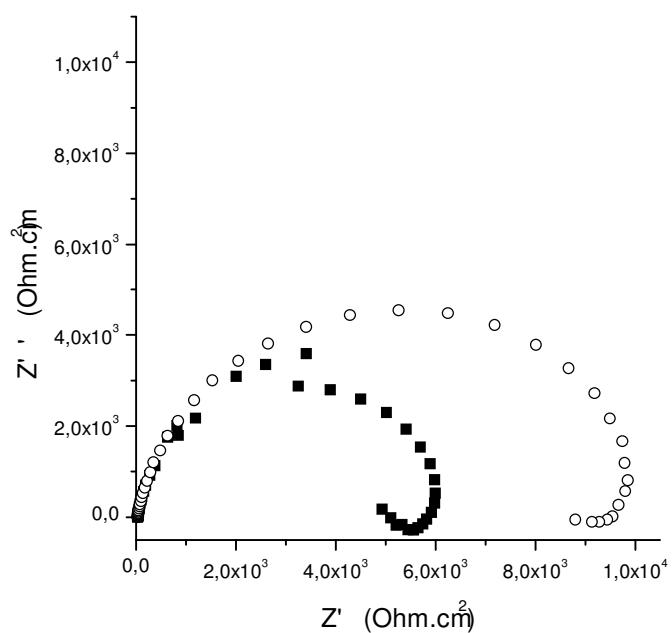
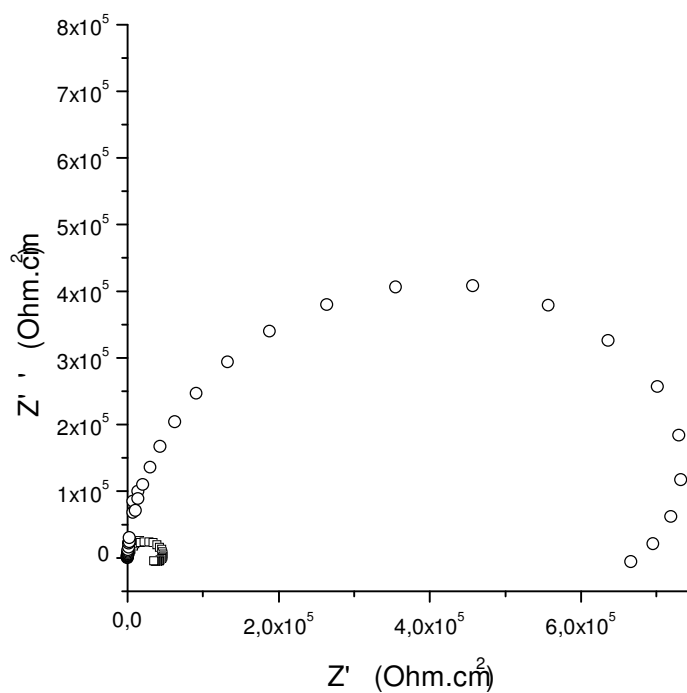


Figura 66: Diagrama de Bode do alumínio em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, após 1 hora de imersão: (■) branco, (●) 1000 ppm EDTPO (▲) 500 ppm EDTPO e (▼) 3000ppm EDTPO.

A partir destes resultados foram feitos testes de imersão com folhas de Al para avaliar o efeito inibidor do EDTPO na corrosão do Al. A Figura 67 mostra os diagramas de Nyquist do Al imerso em solução aquosa pH 9,2 contendo 1000 ppm NaCl, com e sem adição de 1000 ppm de EDTPO após 4 h e 4 dias de imersão.



(a)



(b)

Figura 67: Diagrama de Nyquist do alumínio em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, pH 9,2, 1000 ppm NaCl: [a] (O) 1000 ppm EDTPO, 4 horas de imersão, (■) branco, 4 horas de imersão. [b] (O) 1000 ppm EDTPO, 4 dias de imersão, (■) branco, 4 dias de imersão.

Os diagramas mostram que no mínimo duas constantes de tempo podem ser observadas em todos os sistemas. Na alta frequência é observada a presença de um arco capacitivo e na baixa frequência um arco indutivo conforme já apresentado por vários autores no estudo da corrosão do Al [52, 90, 110, 142]. De um modo geral esta constante de tempo capacitiva está relacionada com as propriedades da camada de óxido de alumínio enquanto que a indutiva com o estado ativo da superfície do alumínio danificada na presença de cloretos neste pH.

Os resultados apresentados na Figura 67 foram simulados pelo circuito equivalente dado por  $R_s(Q[R_1(R_2L)])$  onde o elemento constante de fase (Q) está em paralelo com os resistores em série  $R_1$  e  $R_2$  e a indutância  $L$  em paralelo com  $R_2$ . A representação deste circuito está apresentado na Figura 68.

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos na simulação :

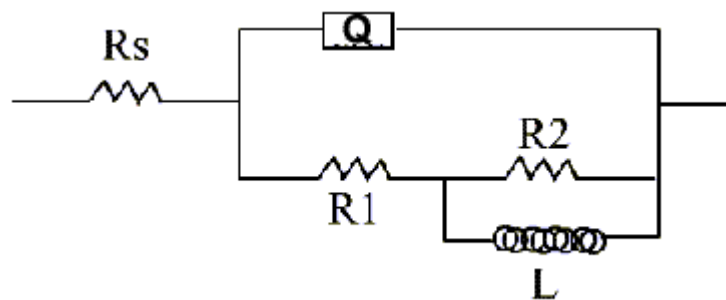


Figura 68: Circuito equivalente usado para a simulação dos diagramas de EIE da Figura 67

Tabela 9 : Parâmetros usados na simulação dos CE da Figura 67 para o Al.

Solução	tempo	$E_{corr}$ mV	$R_s$ ( $\Omega cm^2$ )	$R_1$ ( $k\Omega cm^2$ )	$Q$ ( $\mu F cm^2$ )	$n$	$R_2$ ( $k\Omega cm^2$ )	$L$ ( $H cm^2$ )
S/EDTPO	4h	-1250	27	9,9	14	0,92	0,84	3
C/EDTPO	4h	-1287	30	6,9	13	0,90	0,76	3
S/EDTPO	4d	-1190	105	46,6	3,8	0,97	6,1	9
c/EDTPO	4d	-1245	164	769	1,7	0,98	87,1	7

Os dados de EIE revelam que o aumento do tempo de imersão permite com que a adsorção do EDTPO seja favorecida, promovendo a formação de um filme mais protetor e impedindo o ataque do cloreto em pontos frágeis do filme de óxido.

### 5.6.4.1. Ensaios após longo tempo de imersão

Quando em presença de cloretos, os sistemas em longos tempos de imersão (3 dias), em presença de EDTPO e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio (Figura 69), apresentaram estabilidade mesmo em pH 9,2, quando o agente quelante era adicionado. A adição de EDTPO causou um deslocamento do pico presentes nas varreduras anódicas, de  $-0,8 \text{ V}$  para  $-0,6 \text{ V}$  em ausência e presença de EDTPO, respectivamente, para 3 dias de imersão.

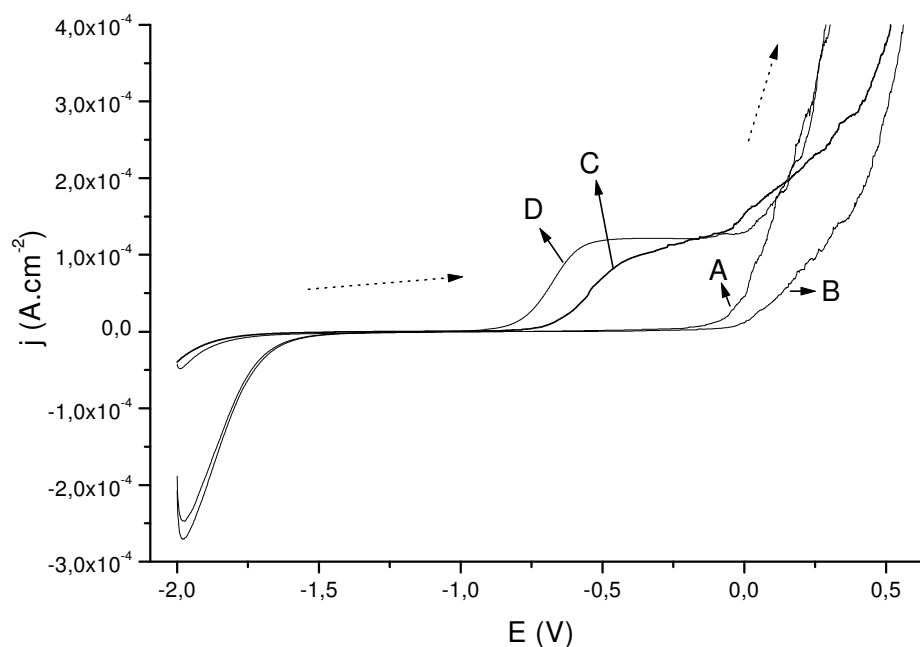


Figura 69: Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraborato de sódio, 1000ppm NaCl e pH 9,2: (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (C) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO e (D) 3 dias de imersão, branco.

Quando em pH 7 (Figura 70), a presença de cloretos em longos tempos de imersão (Figura 70) teve como consequência o desaparecimento do “ombro” com a adição de EDTPO após 3 dias de imersão. No entanto, a presença de EDTPO não afetou

significativamente o potencial em que ocorreu o rompimento do filme de óxido (potencial de pite). Isto deve-se mais uma vez a deficiência de inibição de um sistema que encontra-se em um processo de forte dissolução.

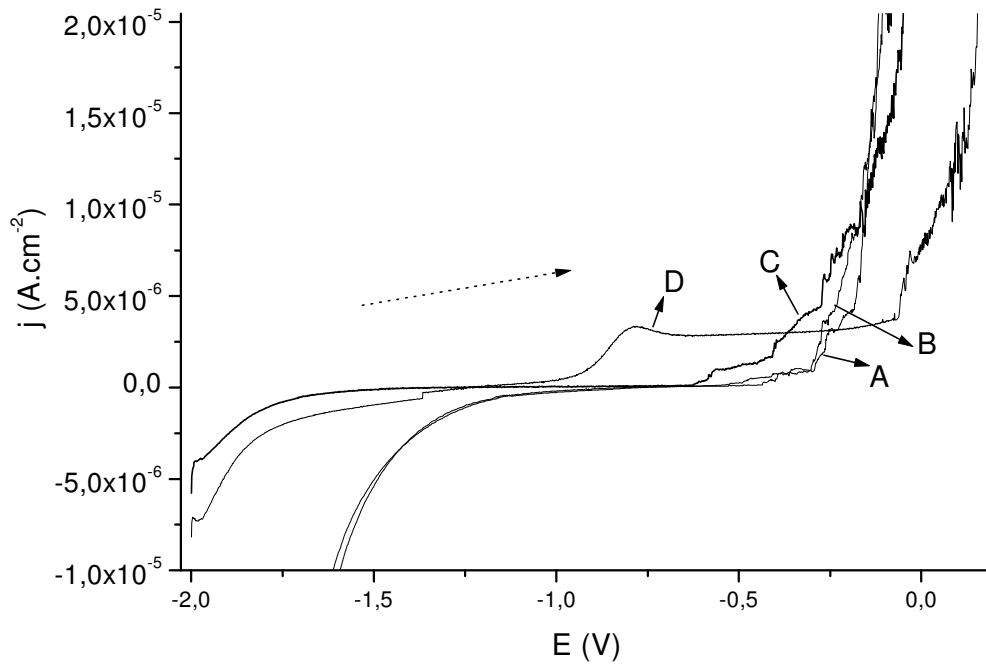


Figura 70: Voltamogramas cíclicos da chapa de alumínio em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tetraborato de sódio, 1000 ppm NaCl e pH 7: (A) primeiro dia de imersão, branco, (B) primeiro dia de imersão, 1000 ppm EDTPO, (C) 3 dias de imersão, 1000 ppm EDTPO e (D) 3 dias de imersão, branco.

## 6. Conclusões

- 1- O comportamento eletroquímico de Al em soluções EG-água é dependente da fração volumétrica de etilenoglicol presente nas misturas e do pH do eletrólito.
- 2- O tratamento prévio do eletrodo e a natureza do eletrólito suporte influenciam a resposta eletroquímica do alumínio neste sistema.
- 3- Em solução aquosa pH 9,2 e solução 20 % EG (pH 8,4) verifica-se a corrosão do Al. O aumento da fração volumétrica de etilenoglicol na mistura é acompanhado de uma diminuição do pH, resultando em aumento da resistência de polarização. A reforma do filme de óxido em soluções ricas em etilenoglicol é atribuída à adsorção deste composto na superfície do eletrodo.
- 4- Em solução EG-água, a eficiência de inibição do EDTA na corrosão do Al depende da proporção de etilenoglicol e do pH do eletrólito, observando-se que o filme de óxido de alumínio é mais estável quando o teor de EG na mistura é maior ou igual a 35 % v/v, mantido o pH em 7. Nestes casos, a adsorção do EDTA sobre o eletrodo é favorecida. Por outro lado, verificou-se que a dissolução do Al é acentuada com a adição de EDTA em eletrólitos com pH alcalino e com teores de água maiores.
- 5- Ensaios de polarização catódica mostraram que em potenciais mais negativos que – 1,7 V a reação de redução de hidrogênio impede a adsorção de EDTA, devido à alcalinização da superfície do eletrodo.
- 6- O EDTPO apresentou maior eficiência de inibição que o EDTA na corrosão do Al em soluções EG-água. A ação inibidora do EDTPO é dependente da proporção de etilenoglicol no eletrólito, não observando-se uma influência marcante do pH. Em soluções com teor de EG na mistura maior ou igual a 35 % v/v, a adição de EDTPO promove a formação de um filme de óxido estável.

- 7- A taxa de recobrimento do EDTPO sobre a superfície do eletrodo de alumínio em soluções mistas EG-água é determinada pela concentração deste, alcançando um valor máximo em 1000 ppm nas condições do presente estudo.
- 8- Em solução alcalina de pH 9,2 contendo 1000 ppm de NaCl a adição de EDTPO apresenta efeito inibidor. A adsorção do EDTPO sobre os defeitos do filme danificado aumenta a resistência de polarização, promovendo a estabilidade do filme de óxido.
- 9- Imagens da superfície do metal obtidas por microscopia de força atômica indicam que o filme de óxido é mais homogêneo e compacto quando em presença de agentes quelantes em concordância com os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica.



## 7. Referências bibliográficas

- 1 – MATSUURA,H.,MOROKUMA,M.,MINATO,K.,NITTA,Y. **European Patent Application** 0996134 , 2000.
- 2 – WONG,M.;HEBERT,K.R., **J. Electrochem. Soc.**, 143 (9), 2827, 1996.
- 3 – LICHT, S., LEVITIN, G., TEL-VERED, R. **Electrochemistry communications**, v.2, p. 329-333, 2000.
- 4 – ABD-EL-NABEY, B.A., KHALIL, N., KHAMIS, E. **Corrosion Science**, v.25, n.4, p.225-232, 1985.
- 5 –EL-SHAFEI A. A., MOUSSA M. N. H., EL-FAR A. A., **Journal of Applied Electrochemistry**, v27, n9, p. 1075-1078 1997
- 6 – TALATI, J.D., GANDHI, D.K. **Corrosion Science**, v.23, n.12, p.1315-1332, 1983.
- 7 – DESPIC,A.R.;RADOSEVIC,J.;KLISKIC,M. **Electrochim. Acta** ,v.35, p.1743, 1990.
- 8 – NIPPON CHEMI-CORPORATION –.US- Patent 6.493.211, 2002.
- 9 – PATERMARAKIS, G., KERASSOVITOU, P. **Electrochimica Acta**, v.37, n.1, p.125, 1992.
- 10 – CAICEDO-MARTINEZ, C. E.; KOROLEVA, E. V.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; HOELLRIGL, G.; BAILEY, P.; NOAKES, T. C. Q.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. E. . **J. Electrochem. Soc.**, v.149, 139, 2002.
- 11 – MORLIDGE, J.R.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; WOOD, G.C., **Electrochim. Acta**, v.44, 2423, 1999
- 12 – BOCKRIS, J.O'M.; REDDY, A.K.N., *Modern Electrochemistry*, V. 1/2, New York: Plenum Press 1970.
- 13 – DUMMER, G.W.A.,NORDENBERG, H.M., *Fixed and Variable Capacitors*, McGraw Hill, 1960.
- 14 – SUGIYAMA, T., OZAMA, M., ITOH, H. ,Nippon Chemi-Con Corporation (Tóquio), US Patent. n. 6.493.211, setembro, 2001
- 15 – EBEL THOMAS ; STIPPICH FRANK; Spacenet EP1277218
- 16 – KOMATSU, A., Rubycon Corporation (Tóquio), US Patent. n.6.349.028, fev. 2002.
- 17 – KOMATSU, A., OGAWARA, T. Rubycon Corporation (Tóquio), US Patent. n.6.288.889, set. 1988.
- 18 – OPALKA, S.M., Alcoa Inc. (Pittsburgh,PA), US Patent. n.6.120.618, set. 2000.

- 19 – KOMATSU, A., OGAWARA, T., Rubycon Corporation., US Patent. n.6.285.543, set. 2001.
- 20 – KOTZ, R., CARTEN, M. **Electrochimica Acta**, v.45 , p. 2483-2489, 2000.
- 21 – FRICHET, A., GIMENEZ, P., KEDDAM, M. **Electrochimica Acta**, v.38, n.14, p. 1957-1960, 1993.
- 22 – NISHINO, A. **J. of Power Sources**, v.60, p.137-147, 1996
- 23 – WIT J. H. W, LENDERINK H. J. W., **Electrochimica Acta**, v41, n7/8, p. 1111-1119 1996.
- 24 – MUE.,; **Current Topics in electrochemistry**, v.7 , p.49-74 2000
- 25 – LIU, Y; Passive Component Industry, July/August, p.14-24 2000
- 26 – CHENG, Y., PAGÉ, M., JOLICOEUR, C. **J. Phys. Chem.**, v.97, p.7359-7363, 1993.
- 27 – EL-SHAFEI, A.A, SHABANAH, H.M.; MOUSSA, M.N.H. **J. of Power Sources**, v.46, p.17-27, 1993
- 28 – KADIRGAN, F., BEDEN, B., LAMY, C. **J. Electroanal. Chem.**, v.136, p.119-138, 1982.
- 29 – HORÁNYI, G., KAZARINOV, V.E., VASSILIEV, Y.B. **J. Electroanal. Chem.**, v.147, p.263-278, 1983.
- 30 – ROBERGE P. R., LENARD D. R., **Journal of Applied Electrochemistry**, v28, p 405-410 1998
- 31 – KAZARINOV, V.E., VASSILIEV, Y.B., ANDREEV, V.N. **J. Electroanal. Chem.**, v.147, p.247-261, 1983.
- 32 – JARZABEK, G., STAFIEJ, J. **J. Electroanal. Chem.**, v.369, p.103-111, 1994.
- 33 – ABD-EL-NABEY, B.A., KHALIL, N., KHAMIS, E. **Surfaces technology**, v.22, p.367-376, 1984
- 34 – CHARLOT, G.; TRÉMILLON, B.; Les Réactions Chimique dans les Solvants et les Sels Fondus, Gauthier-Villars, Editeur, Paris, 1963
- 35 – METIKOŠ-HUKOVIĆ, M., BABIĆ, R., GRUBAČ, Z. **J. Appl. Electrochem.**, v.24, p.772-778, 1994
- 36 – METIKOŠ-HUKOVIĆ, M., BABIĆ, R., GRUBAČ, Z. **J. Appl. Electrochem.**, v.28, p.433-439, 1998.
- 37 – WOO-JIN LEE , SU-IL PYUN, **Electrochimica Acta**, v.44, n23, p.4041 1999.
- 38 – HURLEN, T., HAUG, A.T. **Electrochimica Acta**, v.29, n.8, p. 1113-1138, 1984

- 39 – MONTICELLI, C., BRUNORO, G., FRIGNANI, A. **Corrosion Science**, v.32, n.7, p.693-705, 1991
- 40 – SKELDON, P., SHIMIZU, K., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C **Thin Solid Films**, v.123, p.127-133, 1985.
- 41 – TAKAHASHI, H., FUJIMOTO, K., KONNO, H. **J. Electrochem. Soc.**, v.131, n.8, p.1856-1861, 1984
- 42 – KONNO, H., KOBAYASHI, S., TAKAHASHI, H., NAGAYAMA, M. **Electrochimica Acta**, v.25, n.4, p. 1667-1672, 1980
- 43 – WOOD, G.C., SKELDON, P., THOMPSON, G.E. **J. Electrochem Soc**, v.143, n.1, p. 74- 83, 1996.
- 44 – COCKE, D.L., POLANSKY, C.A., HALVERSON, D. E. . **J. Electrochem. Soc.**, v.132, n.12, p.3065-3066, 1985
- 45 –THOMPSON, P., WOOD, G.E., MORLIDGE, J.R. **Thin Solid Films**, v.258, p.341-346, 1995
- 46 – SHIMIZU, K., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C. **Thin Solid Films**, v.77, p.313-318, 1981
- 47 – WANG, M.-H., HEBERT, K.R. **J. Electrochem. Soc.**, v.143, n.9, p.2827-2834, 1996
- 48 – BOCKRIS, J.O'M., MINEVSKI, L.V. **J. Electroanal. Chem.**, v.349, p.375-414, 1993
- 49 – VAN DEN BRAND J., SNIJDERS P. C., SLOOF W. G., H. TERRYN, J. H. W. DE WI, **Journal of Physical Chemistry B** v.108 n19 p6017-6024 2004
- 50 – HURLEN, T., LIAN, H., ODEGARD, O.S. **Electrochimica Acta**, v.29, n.5, p.579-585, 1984
- 51 – PARKS, G.A. **Chemical Reviews**, v.65 , p.177, 1965
- 52 – BRETT, C.M.A. , GOMES, I.A.R., MARTINS, J.P.S. **J. Appl. Electrochem.**, v.24, p.1158-1163, 1994
- 53 – PYUN, S.-I., LEE, W.-J. **Corrosion Science**, v.43, p.353-363, 2001
- 54 – CARROLL, W. M., BRESLIN, C.B. **Corrosion Science**, v.33, n.7, p.1161-1177, 1992
- 55 – BRESLIN, C.B., CARROLL, W.M. **Corrosion Science**, v.34, n.2 , p.327-341, 1993
- 56 – VALAND, T. , NILSSON, G. **Corrosion Science**, v.17, p.449-459, 1977
- 57 – DE MICHELI, S.M. **Corrosion Science**, v.18, p.605-616, 1978
- 58 – NISANCIOGLU, K., HOLTAN, H. **Corrosion Science**, v.18, p.835-849, 1978
- 59 – BROLI, A. HOLTAN, H. **Corrosion Science**, v.17, p.59-69, 1977
- 60 – MACCAFFERTY, E. **Corrosion Science**, v.45, p.1421-1438, 2003.

- 61 – RICE, C., TONG, Y., OLDFIELD, E. **Electrochimica Acta**, v.43., n.18, p.2825, 1998
- 62 – DRAŽIĆ, D.M., POPIĆ, J.P. **J. Appl. Electrochem.**, v.29, p.43-50, 1999
- 63 – DOCHE, M.L., RAMEAU, J.J., DURAND, R. **Corrosion Science**, v.41, p.805-826, 1999
- 64 – MARINOVIĆ, V., DESPIĆ, A.R. **J. Electroanal. Chem.**, v.431, p.127-132, 1997
- 65 – KHEDR, M.G.A.; LASHIEN, A.M.S. **J. Electrochem. Soc.**, v.136, n.4, p.968-972, 1989
- 66 – SABEVA, E., DOBROWSKI, I., DINEF, P. **J. Appl. Electrochem.**, v.20, p.986-988, 1990
- 67 – CABOT, P.L., GARRIDO, J.A., PÉREZ, E. **Corrosion Science**, v.26, n.5, p.357-369, 1986
- 68 – LIN, C.-F., HEBERT, K.R. **J. Electrochem. Soc.**, v.141, n.1, p.104-110, 1994
- 69 – RADOŠEVIĆ, J., KLIŠKIĆ, M., DABIĆ, P. **J. Electroanal. Chem.**, v.277, p.105-119, 1990
- 70 – DESPIĆ, A.R., DRAŽIĆ, D.M., BALAKŠINA, J. **Electrochimica Acta**, v.35, n.11/12, p.1747-1755, 1990
- 71 – DEPIĆ, A.R., RADOŠEVIĆ, J., DABIĆ, P. **Electrochimica Acta**, v.35, n.11/12, p.1743-1746, 1990
- 72 – TAKAHASHI, H., FUJIWARA, K., SEO, M. **Corrosion Science**, v.36, n.4, p.689-705, 1994.
- 73 – UENO, T., AZUMI, K., SEO, M. **J. Electroanal. Chem.**, v.540, p.97-104, 2003
- 74 – RADOŠEVIĆ, J., KLIŠKIĆ, M., DESPIĆ, A.R. **J. Appl. Electrochem.**, v.22, p.649-656, 1992
- 75 – THOMAS, S.C., BIRSS, V.I. **J. Electrochem. Soc.**, v.144, n.10, p.3377-3384, 1997
- 76 – KIYAK, T., KABASAKALODLU, M. **Appl. Surface Science**, v.140, p.33-45, 1999
- 77 – VIJH, A.K. **J. Phys. Chem.**, v.72, n.4, p.1148-1152, 1968
- 78 – LIN, C.-F., PORTER, M.D., HEBERT, K.R. **J. Electrochem. Soc.**, v.141, n.1, p.96-104, 1994
- 79 – BUNKER, B.C., NELSON, G.C., ZAVADIL, K.R. **J. Phys. Chem.**, v.106, p.4705-4713, 2002
- 80 – MACDONALD, J.R. **Electrochimica Acta**, v.38, n.14, p.1883-1890, 1993
- 81 – ROBERGE, P.R., BEAUDOIN, R. **J. Appl. Electrochem.**, v.18, p.38-42, 1988.

- 82 – ROBERGE, P.R., HALLIOP, E., ASPLUND, M. **J. Appl. Electrochem.**, v.20, p.1004-1008, 1990
- 83 – WALTER, G.W. **Corrosion Science**, v.26, n.9, p.681-703, 1986
- 84 – HITZIG, J., JÜTTNER, K., LORENZ, J. **Corrosion Science**, v.24, n.11/12, p.945-952, 1984
- 85 – MACDONALD, D.D., SIKORA, E., ENGELHARDT, G. **Electrochimica Acta**, v.43, n.1-2, p.87-107, 1998.
- 86 – MACDONALD, D.D., MACDONALD, M. U. **J. Electrochem. Soc.**, v.132, n.10, p. 2316-2319, 1985
- 87 – MACDONALD, D.D. **Electrochimica Acta**, v.35, n.10, p.1509-1525, 1990
- 88 – MACDONALD, J. R. **Electrochimica Acta**, v.35, n.10, p.1483-1492, 1990
- 89 – BESSONE J.B., **Electrochimica Acta**, v 28, n 2 , p 171-175 1983
- 90 – WIT, H.J. DE, WIJENBERG, C., CREVECOEUR, C. **J. Electrochem. Soc.**, v.126, n.5, p.779-785, 1979
- 91 – BURNSTEIN, G.T.; CINDERREY, R.J., **Corros. Sci**, v 33, p.475 1992
- 92 – FRERS, S.E.; STEFENEL, M.M.; MAYER, C.; CHIERCHIE, T.; **J. Appl. Elec.**, v20, p.996 1990
- 93 – STEFENEL, M.M., VUANO, B.M., MAYER, C.E. **Corrosion Science**, v.57, n.10, p.898-904, 2001
- 94 – FRERS, S.E., STEFENEL, M.M., MAYER, C. **J. Appl. Electrochem.**, v.20, p.996-999, 1990
- 95 – DIARD, J.-P., LE GORREC, B., MONTELLA, C. **Electrochimica Acta**, v.39, n.4, p. 539-546, 1994
- 96 – BESSONE, J.; SALINAS, D.R.; MAYER, C.E.; EBERT, M.; LORENTZ, W.J.; **Elec. Acta**, v37, p.2283 1992
- 97 – LAITI, E., ÖHMAN, L.-O., NORDIN, J. **J. Colloids Interface Science**, v.175, p.230-238, 1995
- 98 – METIKOŠ-HUKOVIĆ, M., BABIĆ, R., GRUBAČ, Z. **J. Appl. Electrochem.**, v.24, p.325-331, 1994
- 99 – RASPINI, I.A. **Corrosion Science**, v.49, n.10, p.821-828, 1993
- 100 – KHEDR, M.G.A.; LASHIEN, A.M.S. **J. Electrochem. Soc.**, v.136, n.4, p.968-972, 1989
- 101 – ZHAO, T., MU, G. **Corrosion Science**, v.41, p.1937-1944, 1999

- 102 – KLIŠKIĆ, M., RADOŠEVIĆ, J., GUDIĆ, S. **J. Appl. Electrochem.**, v.27, p.947-952, 1997
- 103 – MAHMOUD, S.S., EL-MAHDY, G.A. **Corrosion Science**, v.53, n.6, p.437-439, 1997
- 104 – KHAMIS, E., ATEA, M. **Corrosion Science**, v.50, n.2, p.106-112, 1994
- 105 – GARRIGUES, L., PEBERE, N., DABOSI, F. **Electrochimica Acta**, v.41, n.7/8, p.1209-1215, 1996
- 106 – SALEM, T.M., HORVATH J., SIDKI, P.S. **Corrosion Science**, v.18, p.363-369, 1978
- 107 – TIRBONOD, F., FIAUD, C. **Corrosion Science**, v.18, p.139-149, 1978
- 108 – KRISHNAN, M., SUBRAMANYAN, N. **Corrosion Science**, v.17, p.893-900, 1977
- 109 – HECHT, M., FAWCETT, R. **J. Phys. Chem.**, v.100, p.14240-14247, 1996
- 110 – TREACY, G.M., RUDD, A.L., BRESLIN, C.B. **J. Appl. Electrochem.**, v.30, n.6, p.675-683, 2000
- 111 – KARAMAN, M.E., ANTELM, D.A., PASHLEY, R.M. **Colloids and Surfaces**, v.182, p.285-298
- 112 – Fundamentals of Analytical Chemistry, Douglas A. Skoog, 4aEd, 1982
- 113 – MÜLLER, B., FÖRSTER, I. **Corrosion Science**, v.38, n.7, p.1103-1108, 1996
- 114 – TEMPLETON, M.K., WEINBERG, W.H. **J. Am. Chem. Soc.**, v.107, p.774-779, 1985
- 115 – DAVIES, P.R., NEWTON, N.G. **Appl. Surfaces, Science**, v.181, p.296-306, 2001
- 116 – LAITI, E., ÖHMAN, L.-O. **J. Colloids Interface Science**, v.183, p.441-452, 1996
- 117 – NOWACK, B. **Water Research**, v.37, p.2533-2546, 2003
- 118 – POPOV, K., RÖNKKOMAKI, H., LAJUNEN, L.H.J. **Pure Appl. Chem.**, v.73, n.10, p.1641-1677, 2001.
- 119 – RIZKALLA, E.N., ZAKI, M.T.M. **Talanta**, v.27, p.769-770, 1980
- 120 – HECTOR, L.G., OPALKA, S.M., NITOWSKI, G.A. **Surface Science**, v.494, p.1-20, 2001
- 121 – WHITE, H.W., CROWDER, C.D., ALLDREDGE, G.P. **J. Electrochem. Soc.**, v.132, n.4, p.773-780, 1985
- 122 – NÉMETH, Z., GÁNCZ, L., GÉMES, G. **Corrosion Science**, v.40, n.12, p.2023-2027, 1998

- 123 – TANADA, S., KABAYAMA, M., KAWASAKI, N. **J. Colloids Interface Science**, v.257, p.135-140, 2003
- 124 – RONDININI, S., MUSSINI, P.R., MUSSINI, T., VERTOVA, A. **Pure & Appl. Chem.**, v.70, n.7, p.1419-1422, 1998
- 125 – MUSSINI, T., COVINGTON, A.K., LONGHI, P. **Pure & Appl. Chem.**, v.57, n.6, p.865-876, 1985
- 126 – CHECHIRLIAN, S., EICHNER, P., KEDDAM, M. **Electrochimica Acta**, v.35, n.7, p.1125-1131, 1990
- 127 – MOSHIER, W.C., DAVIS, G.D., AHEARN, J.S. **Corrosion Science**, v.27, n.87, p.785-801, 1987
- 128 – SCHUELLER, G. R.T., TAYLOR, S. R., HAJCSAR, E.E. **J. Electrochem. Soc.**, v.139, n.10, p.2799-2805, 1992
- 129 – GERVASI, C.A., VILCHE, J.R. **Electrochimica Acta**, v.37, n.8, p. 1389-1394, 1992
- 130 – LI, Y., SHIMADA, H., SAKIRI, M. **J. Electrochem. Soc.**, v.144, n.3, p.866-876, 1997
- 131 – THOMAS, S.C., BIRSS, V.I. **J. Electrochem. Soc.**, v.144, n.2, p.558-566, 1997
- 132 – KONNO, H., KOBAYASHI, S., TAKAHASHI, H., NAGAYAMA, M. **Electrochimica Acta**, v.25, n.4, p. 1667-1672, 1980
- 133 – MOORE, W.M., CHEN, C.-T., SHIRN, G.A. **Corrosion Science**, v.40, n.12, p.644-649, 1984
- 134 – ALWITT, R.S., DYER, C.K., NOBLE, B. **J. Electrochem. Soc.**, v.129, n.4, p.711-717, 1982
- 135 – O. POPOVYCH, R.P.T. TOMKINS, *Nonaqueous Solution Chemistry*, (Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York p. 480, 1981
- 136 – MANSFELD, F., KENDIG, M.W. **J. Electrochem. Soc.**, v.135, n.4, p.828-833, 1988
- 137 – HITZIG, J., JÜTTNER, K., LORENZ, W.J. **J. Electrochem. Soc.**, v.133, n.5, p.887-892, 1986
- 138 – SMIALOWSKA, Z.S. **Corrosion Science**, v.33, n.8, p.1193-1202, 1992
- 139 – M. METIKOS-HUKOVIC, R. BABIC, Z. GRUBAC, S. BRINIC, **J. Applied. Electrochem.** V.24 p.772 1994
- 140 – BONET, F., **Solid State Ionics**, v126, p337 1999
- 141 – HURLEN, T., JOHANSEN, K.H. **Electrochimica Acta**, v.30, n.12, p. 1743-1744, 1985

- 142 – MUNOZ, A., BESSONE, J.B. **Corrosion Science**, v. 41, p.1447-1463, 1999
- 143 – PERSSON, P., LAITI, E., ÖHMAN, L.-O. **J. Colloids Interface Science**, v.190, p.341-349, 1997
- 144 – RAMSIER, R.D., HENRIKSEN, P.N., GENT, A.N. **Surface Science**, v.203, p.72-88, 1988
- 145 – LOVREČEK, B., VUJIČIĆ, V. **Surface Technology**, v.19, p.59-65, 1983
- 146 – FORGET, L., WILWERS, F., DELHALLE, J. **Appl. Surfaces, Science**, v.205, p.44-55, 2003