

ALTERAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO DE NÍQUEL, EM ÁCIDO SULFÚRICO DILUÍDO, SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE ILUMINAÇÃO

Zilda Baratto Vendrame e Reinaldo Simões Gonçalves*

Universidade Federal de Santa Maria - CP 5061 - 97119-900 - Santa Maria - RS

Recebido em 6/5/96; aceito em 9/6/97

CHANGES OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NICKEL ELECTRODES IN DILUTED SULFURIC ACID UNDER DIFFERENT ILLUMINATION CONDITIONS. In this paper is presented electrochemical evidences of the influence of the light on the electrochemical behavior of nickel electrode in diluted sulfuric acid. The current densities related with the electrooxidation of the metal decreases when the electrode is under illumination. The corrosion potential, E_{corr} , shift to a more positive value in this condition. This effect was observed with polychromatic light and with different wavelength glass filters such as 700 nm and 520 nm. It was observed that increasing the temperature of the solution, the current densities related with cathodic and anodic processes, increases instead of decreases. The activation energy related with the electrooxidation of the electrode was higher under illumination than in the dark. It is suggested that this behavior may be related or with a photo-inhibition effect either with desorption of adsorbed water involved in the electrooxidation mechanism.

Keywords: nickel; photo-effects; photo-inhibition.

I. INTRODUÇÃO

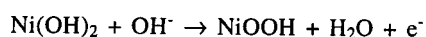
O comportamento do eletrodo de níquel em soluções aquosas é bastante complexo. Ele depende da composição iônica do meio, da orientação cristalina, tratamento térmico e, do tipo de perturbação aplicada à interface metal/solução.

Estudos eletroquímicos confirmam que a cinética dos processos de oxidação do eletrodo de níquel envolve a presença de hidroxio-espécies¹. A passivação do mesmo, em soluções ácidas contendo alta concentração de íons sulfato e níquel, foi explicada por um mecanismo relacionando hidroxio e oxo-espécies como intermediários de reação².

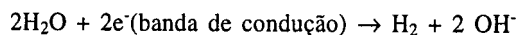
Em ácido sulfúrico 1,0 M a repassivação de superfícies recém-geradas de níquel e ligas de níquel mostrou que a baixos potenciais, cresce uma monocamada de NiOH. O crescimento da camada de passivação do níquel em potenciais mais altos, é controlada pela presença de óxido de níquel que compõe o filme³. A resistividade do filme formado durante a oxidação anódica do eletrodo de níquel em H₂SO₄ 1,0 N sugere a presença do NiO⁴.

A existência de ânions na estrutura do filme passivo, formado sobre a superfície do eletrodo de níquel em soluções ácidas, sugere um mecanismo envolvendo a competição entre as espécies, H₂O, Cl⁻ e HSO₄⁻^{5,6}.

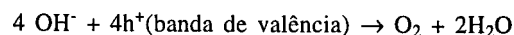
A influência da luz sobre os filmes passivos de níquel pode estar relacionada com a capacidade semicondutora de produzir elétrons e buracos na banda de condução e de valência, respectivamente. Em tampão de Na₂SO₄ 1,0 N, observou-se uma fotoresposta sobre filmes passivos de níquel. A dependência da fotoresposta com a energia da luz é comparável àquela observada sobre óxidos de níquel⁷. Na literatura têm-se evidências de que em KOH 1,0 M, os filmes reduzidos de óxidos sobre níquel comportam-se como semicondutores do tipo-p, e que os filmes oxidados de hidróxido de níquel comportam-se como semicondutores do tipo-n, com fotocorrentes geradas pela luz visível com energias tão baixas quanto 1,5 eV⁸. A oxidação do hidróxido de níquel em soluções alcalinas pode ser escrita como:



Os autores sugerem que a fotocorrente catódica corresponderia à redução da água pelos elétrons na banda de condução:



A reação de eletrodo responsável pela fotocorrente anódica da forma oxidada assume-se ser devida à oxidação da água pelos buracos na banda de valência:



O presente trabalho apresenta evidências eletroquímicas de que o comportamento do eletrodo de níquel puro, em ácido sulfúrico diluído, se altera, quando se colima o foco de luz proveniente de uma fonte de radiação eletromagnética policromática, sobre a sua superfície. Os dados foram analisados em relação às densidades de corrente associadas aos processos, que ocorrem durante a polarização do eletrodo, em diferentes regiões de potenciais. Esta ocorreu de forma contínua (voltametria cíclica) ou ponto a ponto (curvas de polarização).

II. MATERIAL E MÉTODOS

Célula eletroquímica - A célula eletroquímica utilizada consistiu de um balão de vidro transparente, de fundo redondo, com 250 ml de capacidade. Este, possuía uma abertura central e duas laterais.

Eletrodos - Todos os eletrodos de trabalho, foram confeccionados a partir de uma única lâmina de níquel da Carlo Erba (99,5%). Esta foi cortada em pedaços retangulares com dimensões (2,0x1,0x0,1)cm e, soldados a um fio de cobre. O sistema ficava embutido em um tubo de vidro e, a área a ser exposta ao meio agressivo, era delimitada com araldite. As densidades de corrente foram tabeladas em função desta área geométrica, determinada com um paquímetro. Todos os eletrodos foram polidos mecanicamente com lixas d'água (400 e 600) e, com alumina (Merck - tipo T). O desengraxe foi feito com tetracloreto de carbono, acetona e álcool, nesta seqüência. Depois de secos, permaneciam em dessecador até o momento do uso.

Como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de Pt e como referência o eletrodo de Ag/AgCl em solução de KCl saturada. Todos os potenciais são referidos a este eletrodo.

Concentração de oxigênio - Os ensaios desarejados foram feitos borbulhando-se continuamente, na solução de trabalho, nitrogênio gasoso puro, antes de cada ensaio. Durante a medida, o fluxo de gás era desviado para a superfície da solução. Em todos os ensaios o sistema foi mantido estático. A mesma sistemática foi aplicada nos ensaios aerados, onde se borbulhou ar atmosférico na solução, utilizando-se um oxigenador de aquário.

Iluminação - A montagem do esquema para a iluminação do eletrodo de trabalho, envolvia a utilização de um projetor de slides (P.S.), Prado Universal, com uma lâmpada de 150 W, e um jogo de lentes que colimava o foco de luz diretamente sobre a superfície do mesmo. Procurou-se manter a distância da fonte de radiação sempre em torno de 15 cm em relação ao eletrodo. Nos ensaios com variação da região espectral da radiação, fez-se o uso de filtros de vidro comuns de absorção, nas regiões de 700 nm e 520 nm. O tempo de exposição do eletrodo à radiação incidente, foi igual ao tempo de duração do experimento. Para os experimentos em ausência de luz, o laboratório era totalmente escurecido.

Eletrólito suporte - Em todos os ensaios o eletrólito suporte foi o ácido sulfúrico 1,0 N (Merck). Para maior segurança em relação à reprodutibilidade dos dados, todos os experimentos foram feitos em triplicata.

Equipamentos - Neste trabalho utilizou-se o potenciostato/galvanostato 173 da PAR e o programador universal 175, também da PAR. A resposta da perturbação foi registrada em um registrador X-Y Houston, modelo RE0089 da PAR.

Metodologia - A varredura triangular de potencial consistiu na variação contínua de potencial, a uma velocidade constante, de um valor inicial até um valor final, retornando ao primeiro. Antes de cada ensaio, no entanto, o eletrodo era previamente envelhecido eletroquimicamente. Em seguida, ainda se aplicava um programa de potencial para garantir a reprodutibilidade dos dados. O eletrodo permanecia polarizado 20 segundos no potencial inicial antes do início da varredura.

No caso da polarização ponto a ponto (curvas de polarização), o eletrodo também passava por um pré-tratamento semelhante, porém, o potencial inicial de polarização era o determinado em circuito aberto, ou seja, o sistema era desconectado e esperava-se até atingir o potencial de repouso do mesmo. Em seguida, polarizava-se o mesmo tanto na direção anódica quanto na catódica.

Para assegurar uma maior reprodutibilidade dos dados, os eletrodos de trabalho eram previamente envelhecidos na solução de trabalho, de modo a se partir sempre de um mesmo padrão de sinal. Este envelhecimento, consistia em varreduras triangulares sucessivas de potencial entre $E_i = -0,380V$ (Ag/AgCl) e $E_f = -0,030V$ (Ag/AgCl), a uma velocidade de varredura de 20 mV/s durante 10 minutos, ou até a obtenção de dois voltamogramas consecutivos iguais. Após, ainda se aplicava um potencial catódico de $-0,38 V$ (Ag/AgCl) durante 5 segundos e, um anódico de $-0,030 V$ (Ag/AgCl), também durante 5 segundos. Este pré-tratamento tinha por objetivo oxidar qualquer composto eventualmente adsorvido sobre a superfície do eletrodo e, de reduzir a camada de óxido formada. Em seguida, o eletrodo era polarizado no potencial inicial (E_i), durante 20 segundos e imediatamente realizada a varredura de potencial.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da iluminação

A figura 1 mostra os voltamogramas cíclicos registrados a 2 mV/s, para o eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N desarejado, no escuro e sob iluminação. Nela, se observam duas regiões de

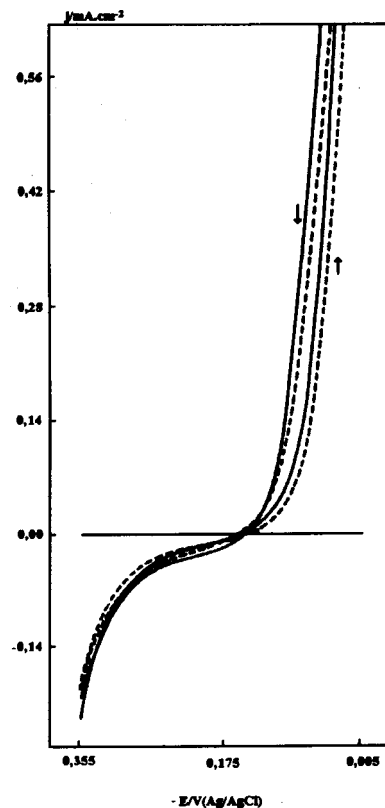


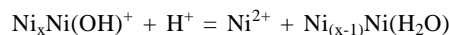
Figura 1. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, desarejado, registrados a $v = 2$ mV/s, a $25^\circ C$, no escuro (—) e sob iluminação (---).

correntes distintas, caracterizando os processos que ocorrem sobre a superfície do eletrodo. No intervalo de potencial de $-0,355 V$ (Ag/AgCl) a $-0,150 V$ (Ag/AgCl), as densidades de correntes estão associadas aos processos catódicos; enquanto que na região de potencial de $-0,150 V$ (Ag/AgCl) a $-0,005 V$ (Ag/AgCl) estas, estariam relacionadas com os processos de dissolução do eletrodo. O ponto de interseção da linha de corrente zero com os voltamogramas, corresponderia ao instante em que as correntes passam de catódicas para anódicas. A este potencial, associou-se o potencial de corrosão, E_{corr} , que marca o início do processo de dissolução anódica do metal. Nesta região próxima ao potencial de corrosão, E_{corr} , observa-se que as densidades de corrente variam lentamente com o deslocamento do potencial. Do lado anódico, associou-se a este primeiro momento, o processo de formação e construção da monocamada de óxido.

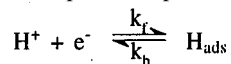
O efeito da incidência da luz policromática sobre os valores das densidades de correntes mostra que tanto na varredura anódica quanto na catódica, estas são menores do que quando o sistema está no escuro. Este comportamento do lado anódico pode indicar, ou uma possível inibição dos processos de transferência de carga nesta região de potencial ou, uma alteração da cinética da reação envolvida, pela dessorção da água adsorvida, uma vez que a mesma participa do processo⁹. Os autores consideram a reação inicial correspondente a eletrooxidação no eletrodo, como sendo:



O processo de eletrodissolução do metal em meio ácido durante a polarização anódica, corresponderia à um mecanismo um pouco mais complexo, como segue:



Do lado catódico, a quantidade de hidrogênio adsorvido sobre a superfície do eletrodo pode estar sendo alterada pela incidência da luz. Tomando por exemplo a reação de Volmer:



As correntes associadas a este processo, diminuem com a incidência da radiação eletromagnética sobre a superfície do eletrodo, principalmente, na região de potenciais próximos ao potencial de corrosão. A quantidade de hidrogênio superficial seria menor devido a energia associada à luz. Em potenciais mais catódicos esta influência não é tão notável, devido a uma maior polarização do eletrodo, o que induz a um aumento da concentração superficial de hidrogênio. Neste caso, o processo de redução/dessorção do hidrogênio independe das condições de iluminação.

Estes mesmos efeitos foram observados polarizando o eletrodo ponto a ponto e, registrando-se as correntes estacionárias observadas no potencial, conforme mostra a figura 2. Nela se apresenta o efeito da iluminação sobre as curvas de polarização do eletrodo de níquel em ácido sulfúrico 1,0 N desaerado a 25°C. Como se percebe, as correntes anódicas são menores em ambiente iluminado do que as obtidas no escuro. Semelhantemente ao que se observou com os voltamogramas, ou se trata de um efeito foto-inibidor, ou a cinética da reação de eletrooxidação do metal nestas condições sofreu uma modificação devido à diminuição na concentração de água adsorvida. Quanto as correntes catódicas, os mesmos comentários anteriores também se aplicariam.

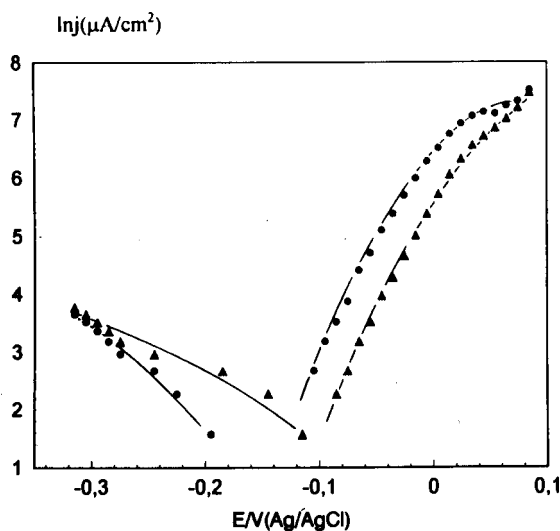


Figura 2. Efeito da luz sobre as curvas de polarização parciais, para o eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, desaerado, no escuro (●) e sob iluminação policromática (▲).

Efeito da região espectral da radiação eletromagnética

Estes ensaios tiveram por objetivo caracterizar qual o efeito da variação da região do espectro eletromagnético sobre o comportamento do sistema. A escolha dos filtros em 700 nm e 520 nm pretendeu explorar a região próxima do infravermelho e a região do visível.

A figura 3 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel no escuro e, sob iluminação filtrada em 700 nm. O comportamento dos mesmos é idêntico ao observado com a radiação policromática. No entanto, ao se trocar o filtro para 520 nm, verificou-se uma maior redução das correntes anódicas, conforme pode ser visto na figura 4. Este fato pode significar que a absorção da radiação eletromagnética interage em um

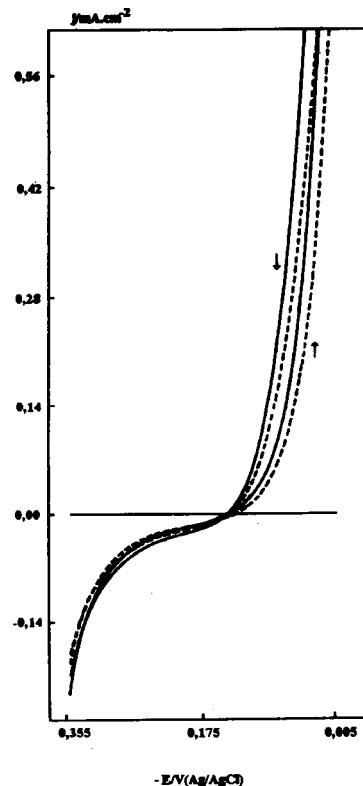


Figura 3. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, desaerado, registrados a $v = 2$ mV/s, a 25°C, no escuro (—) e com filtro de vidro em 700 nm (----).

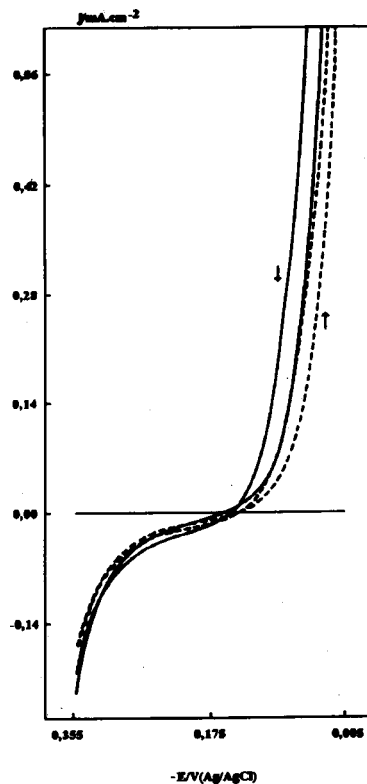


Figura 4. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, desaerado, registrados a $v = 2$ mV/s, a 25°C, no escuro (—) e com filtro de vidro em 520 nm (----).

nível mais complicado do que a simples dispersão da mesma na forma de calor, uma vez que mesmo na região da luz visível, o

efeito da iluminação do sistema modificou significativamente o comportamento do eletrodo.

Os dados obtidos nestes experimentos foram comparados entre si de modo a se visualizar melhor o efeito. A tabela 1, apresenta a influência da incidência da radiação eletromagnética sobre o potencial de corrosão (E_{corr}), e sobre as densidades de corrente registradas nos potenciais anódicos de $-0,135 \text{ V(Ag/AgCl)}$, na região da monocamada de óxido e, $-0,045 \text{ V(Ag/AgCl)}$. Pela análise dos dados fica evidente a ação da luz em 520 nm sobre os valores das densidades de corrente nos dois potenciais, diminuindo-as em uma proporção muito maior, em relação ao escuro. Da mesma forma, se observa um maior deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos. Este efeito sugere uma influência da luz em nível da cinética das reações envolvidas no processo, e não uma simples interação por aquecimento da superfície do eletrodo.

Tabela 1. Efeito da radiação incidente sobre a superfície do eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, desaerado, em relação ao potencial de corrosão, E_{corr} , e, sobre as densidades de correntes nos potenciais de $-0,135 \text{ V(Ag/AgCl)}$ e $-0,045 \text{ V(Ag/AgCl)}$.

Radiação Incidente	$-E_{corr} / \text{V}$	$j_{-0,135}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$j_{-0,045}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
Escuro	0,155	10,20	527,00
L.P.	0,146	5,10	363,80
700 nm	0,146	6,80	336,60
520 nm	0,142	3,40	217,60

L.P. = Luz policromática

Efeito da temperatura

A influência da variação da temperatura da solução sobre o comportamento eletroquímico do níquel foi estudada apenas em solução desaerada, permanecendo fixas as outras variáveis. O intervalo estudado compreendeu temperaturas de 5°C a 30°C . A figura 5 apresenta, para comparação, os voltamogramas cíclicos obtidos no escuro, nas temperaturas de 5°C e 30°C , a uma velocidade de varredura de 2 mV/s . É visível que o aumento da temperatura aumenta a cinética tanto dos processos anódicos quanto dos catódicos.

Observação semelhante pode ser visualizada quando se repetiu este experimento, mantendo-se a superfície do eletrodo iluminada com luz policromática, conforme mostra a figura 6.

O aumento das densidades de corrente quando se aumenta a temperatura confirma, de um certo modo, que a atuação da radiação eletromagnética atinge modificações em nível de mecanismo de reação e não apenas de um simples aquecimento da superfície do eletrodo, uma vez que, o efeito observado é oposto, ou seja, as correntes associadas tanto ao processo catódico quanto anódico, diminuem ao invés de aumentarem.

Admitindo que na faixa de potencial linear, próxima ao potencial de corrosão, a dependência com a temperatura seja do tipo de Arrhenius, a energia de ativação do processo anódico, pode ser determinada pela aplicação da fórmula¹⁰:

$$\ln(j) = \text{const} - E_a / RT$$

A tabela 2 apresenta as energias de ativação, determinadas no intervalo de temperatura citado anteriormente, ou seja, entre 5°C e 30°C , associadas aos processos de eletrooxidação do eletrodo de níquel, no potencial anódico de $-0,125 \text{ V(Ag/AgCl)}$, na região de formação de uma monocamada de óxido. Por ela, fica evidente que a incidência da radiação eletromagnética altera o mecanismo do processo, uma vez que a energia de ativação foi maior quando o meio esteve iluminado. Estes dados reforçam a idéia da ocorrência ou de um efeito foto-inibidor do processo anódico, ou uma alteração da cinética da eletrooxidação

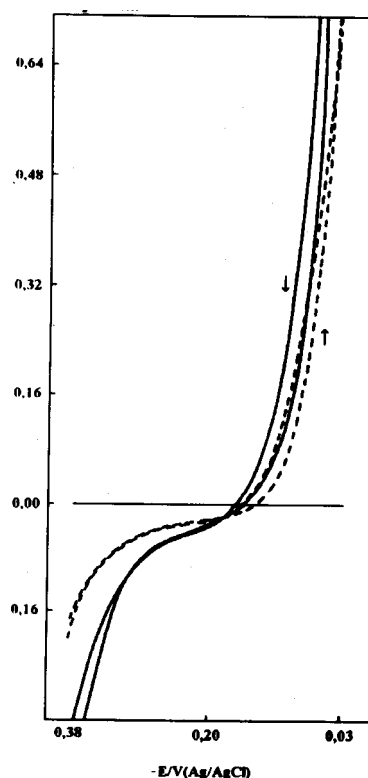


Figura 5. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, desaerado, registrados a $v = 2 \text{ mV/s}$, no escuro, em diferentes temperaturas: 5°C (----) e 30°C (—).

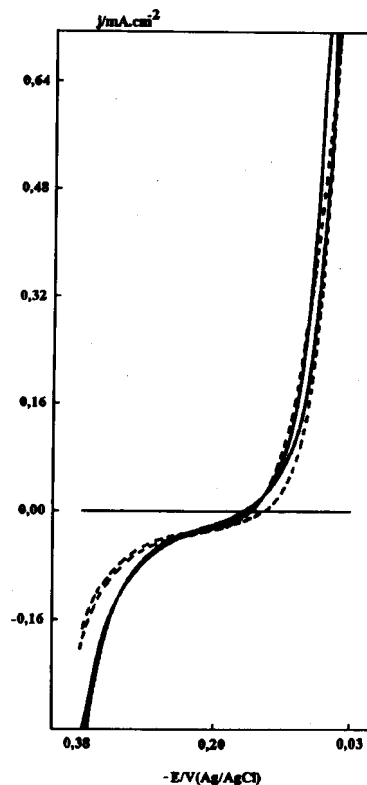


Figura 6. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, desaerado, registrados a $v = 2 \text{ mV/s}$, sob iluminação, em diferentes temperaturas: 5°C (----) e 30°C (—).

do eletrodo por desorção da água adsorvida, diretamente envolvida no mecanismo.

Tabela 2. Efeito da luz sobre as energias de ativação, E_a , da eletrooxidação do eletrodo de níquel, no potencial anódico de -0,125 V(Ag/AgCl), em H_2SO_4 1,0 N, desaerado, obtidas a partir dos voltamogramas, para diferentes temperaturas.

-E/V(Ag/AgCl)	E_a / kJ mol ⁻¹	
	Iluminado	Escuro
0,125	12,95	9,15

Efeito da concentração de oxigênio

A presença de oxidantes no meio, como o oxigênio dissolvido, aumenta consideravelmente a agressividade da solução para com o níquel. Estes experimentos tiveram por objetivo verificar a alteração do comportamento eletroquímico do níquel, quando sob iluminação, em condições mais agressivas. A figura 7 apresenta o efeito da concentração de oxigênio sobre os voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, aerado, registrados em ausência total de luz e, sob iluminação. Nela, se observa que o efeito da incidência de luz sobre a superfície do eletrodo foi similar ao meio desaerado. No entanto, em meio aerado, houve uma redução mais acentuada dos valores das densidades de corrente anódica, comparativamente no escuro.

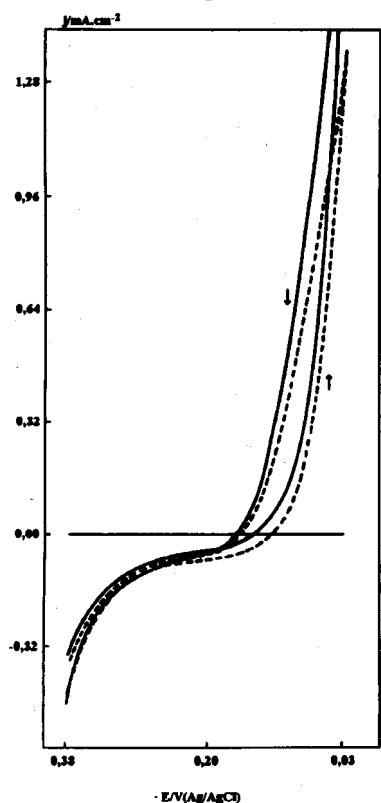


Figura 7. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, aerado, registrados a $v = 2$ mV/s, a $25^\circ C$, no escuro (—) e sob iluminação (----).

As mesmas observações foram feitas quando se polarizou o eletrodo ponto a ponto (curvas de polarização), em condições idênticas as anteriores, conforme mostra a figura 8. Os mesmos comentários sobre foto-inibição ou alteração do mecanismo de eletrooxidação do eletrodo de níquel, podem ser aplicados aqui.

IV. CONCLUSÕES

Pelos dados apresentados, pode-se concluir:

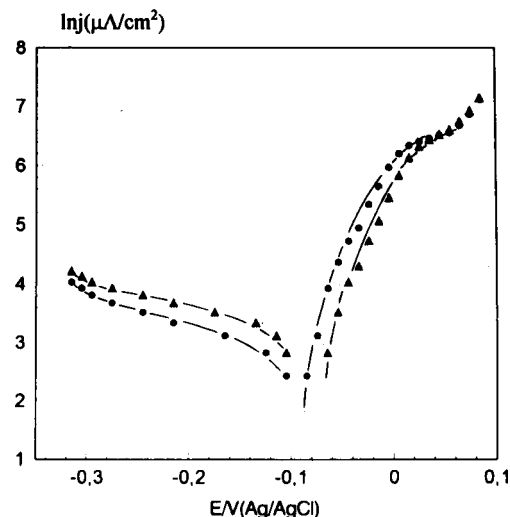


Figura 8. Efeito da luz sobre as curvas de polarização parciais, para o eletrodo de níquel em H_2SO_4 1,0 N, aerado, no escuro (●) e sob iluminação policromática (▲).

- Tanto pela técnica da variação triangular de potencial (voltametria cíclica), como pela de polarização ponto a ponto do eletrodo (curvas de polarização), observou-se que a incidência da radiação eletromagnética sobre a superfície do eletrodo de níquel, influencia os processos de eletroredução quanto os de eletrooxidação em H_2SO_4 1,0 N. De um modo geral, as densidades de corrente anódica são menores em ambiente iluminado do que no escuro.
- Este efeito não está associado à dispersão da luz na forma de calor sobre a superfície do eletrodo, uma vez que o mesmo foi observado utilizando-se um filtro na região visível do espectro eletromagnético (520 nm) e, ao se aumentar a temperatura do sistema, as correntes anódicas aumentaram ao invés de diminuir, situação inversa à observada na presença de luz.
- Este comportamento pode estar associado ou a um possível efeito de foto-inibição dos processos de eletrooxidação do eletrodo de níquel, ou a uma alteração da cinética da reação, pela diminuição da concentração de água adsorvida na superfície do eletrodo, uma vez que a mesma participa do mesmo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, e à GTZ/Alemanha, pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

1. Vilche, J. R.; Arvia, A. J.; *Corrosion Science* **1975**, *15*, 419.
2. Vilche, J. R.; Arvia, A. J.; *Corrosion Science* **1978**, *18*, 441.
3. Misra, R. D.; Burstein, G. T.; *Corrosion Science* **1984**, *24*, 305.
4. Zamin, M.; Ives, M. B.; *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 470.
5. Melendres, C. A.; Tani, B. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1059.
6. Real, S. G.; Barbosa, M. R.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1696.
7. Wilhelm, S. M.; Hackerman, N.; *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1668.
8. Carpenter, M. K.; Corrigan, D. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1022.
9. Real, S. G.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J.; *Corrosion Science* **1980**, *20*, 563.
10. Altura, D.; Nobe, K.; *Corrosion-NACE* **1973**, *29*, 433.