

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Jéssica Aparecida de Paula

**Efeito do íon fluoreto na corrosão de ligas de alumínio utilizadas como catodos na eletrorrecuperação de zinco e avaliação de alternativas para inibição do processo corrosivo**

Belo Horizonte

2022

Jéssica Aparecida de Paula

**Efeito do íon fluoreto na corrosão de ligas de alumínio utilizadas como catodos na eletrorrecuperação de zinco e avaliação de alternativas para inibição do processo corrosivo**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de concentração: Metalurgia Extrativa e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Daniel Majuste

Belo Horizonte  
2022

P324e	<p>Paula, Jéssica Aparecida de.</p> <p>Efeito do íon fluoreto na corrosão de ligas de alumínio utilizadas como catodos na eletrorrecuperação de zinco e avaliação de alternativas para inibição do processo corrosivo [recurso eletrônico] / Jéssica Aparecida de Paula. – 2022.</p> <p>1 recurso online (83 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Daniel Majuste.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexo: f.83. Bibliografia: f. 78-82. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Alumínio - Teses. 3. Corrosão - Teses. 4. Zinco - Metalurgia - Teses. I. Majuste, Daniel. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669(043)</p>
-------	---

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Letícia Alves Vieira - CRB-6/2337

Biblioteca Prof. Mário Werneck - Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "**Efeito do Íon Fluoreto na Corrosão de Ligas de Alumínio Utilizadas como catodos na Eletrorecuperação de Zinco e Avaliação de Alternativas para Inibição do Processo Corrosivo**", área de concentração: Metalurgia Extrativa e Meio Ambiente, apresentada pela candidata **Jéssica Aparecida de Paula**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Daniel Majuste  
Orientador (UFMG)

Dra. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli  
(UFMG)

Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins  
(UFMG)

Me. Eder Lúcio de Castro Martins  
(Nexa Recursos Minerais)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 26 de outubro de 2022

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por ser fonte de força, coragem e conforto nos momentos mais difíceis.

Ao meu pai, meu primeiro orientador e que me ajudou até no preparo das amostras. À minha mãe, pelo apoio incondicional, pelas orações e por todo cuidado e carinho. À minha irmã, pela parceria da vida inteira e por sempre torcer pelo meu sucesso.

Ao meu orientador, Prof. Daniel Majuste, pela confiança na minha capacidade de realizar esse projeto, pela dedicação e compreensão. À Profa. Virgínia Ciminelli, pelo carinho e por acreditar no meu potencial por tantos anos. À Profa. Vanessa Lins, pela ajuda, paciência e pelas discussões. Ao Nelson, pela ajuda e parceria na realização dos experimentos e discussão dos resultados. A todos do Laboratório de Processamento Aquoso e Laboratório de Análises Químicas, pela companhia e pela paciência.

Aos diretores do Centro de Microscopia, Prof. Gregory Kitten e Prof. Wagner Nunes e ao meu coordenador, Prof. Bernardo Neves, pelo apoio para a realização da pós-graduação e por todas as oportunidades oferecidas durante minha carreira no CM-UFMG. Aos meus amigos do CM, por torcerem e acreditarem em mim. Ao Henrique e Ramon pela ajuda na execução das análises.

A todos os meus amigos por sempre me ouvirem e me divertirem quando precisei.

## RESUMO

Nesse trabalho avaliou-se medidas para minimizar os efeitos de íons fluoreto na taxa de corrosão de ligas de alumínio utilizadas como catodo na eletrorrecuperação de zinco e, conseqüentemente, estender sua vida útil. Atualmente, o teor de fluoreto presente no eletrólito é de 10 a 20mg/L. Esse valor pode aumentar devido ao co-processamento de fontes secundárias de zinco, como o pó de aciaria elétrica, resíduo industrial com teor significativo desse elemento. O fluoreto provoca a corrosão do alumínio a partir da dissolução da camada passiva. Sua presença no eletrólito é também associada ao aumento da aderência do depósito de zinco ao catodo. Ensaio eletroquímico e de imersão foram realizados utilizando duas ligas de Al (Al-1050 e Al-1070) e eletrólito sintético contendo 55g/L de  $Zn^{2+}$ , 8g/L de  $Mn^{2+}$ , 160g/L  $H_2SO_4$  para caracterizar taxa e mecanismo de corrosão à 36°C e 42°C, e em três níveis de concentração de fluoreto: 0, 20 e 60mg/L. A 20mg/L de fluoreto, foi observado um aumento de 73% e 98% da taxa de corrosão das ligas, Al-1050 e Al-1070, respectivamente. Em 60mg/L, o aumento observado foi de 212% e 216%. Íons alumínio,  $Al^{3+}$ , foram adicionados no eletrólito contendo 20mg/L de fluoreto como agente complexante do  $F^-$ . Essa adição reduziu em 21% a taxa de corrosão da liga Al-1050, e em 28%, da liga Al-1070. Esse efeito foi atribuído à formação dos complexos  $AlF^{2+}$  e  $AlF_2^+$  reduzindo a atividade do fluoreto em solução. Os ensaios eletroquímicos demonstram aumento da resistência à corrosão devido à presença de  $Al^{3+}$ . O pré-tratamento dos catodos por condicionamento químico não apresentou resultados consistentes de redução da taxa de corrosão ou aumento da resistência à corrosão. Imagens obtidas por microscopia eletrônica sugerem corrosão uniforme da superfície do alumínio com distribuição homogênea de concavidades, efeito que depende da concentração de fluoreto no eletrólito. A maior resistência à corrosão da liga Al-1050 foi correlacionada a sua microestrutura de grãos grosseiros, que é menos susceptível à corrosão em meio aquoso não passivante. Medidas que reduzam a corrosão do catodo alumínio são relevantes no cenário de aumento do uso de fontes secundárias de zinco e na minimização de custos operacionais.

**Palavras chaves:** Alumínio, fluoreto, corrosão ácida, inibição de corrosão, eletrorrecuperação de zinco.

## ABSTRACT

The present work evaluates alternatives to minimize the impacts of fluoride ions on the corrosion rate of aluminium alloys used as cathodes in zinc electrowinning and, consequently, to extend their useful life. Currently, the fluoride content in the electrolyte is 10 to 20mg/L. This value may increase due to the processing of secondary sources of zinc, such as electric arc furnace dust, an industrial waste with a significant content of this element. Fluoride ions cause aluminium corrosion by the dissolution of the passive layer. Its presence in the electrolyte was also associated with increased adhesion of the zinc deposit to the cathode. Electrochemical and immersion tests were performed using two Al alloys (Al-1050 and Al-1070) and a synthetic electrolyte containing 55g/L  $Zn^{2+}$ , 8g/L  $Mn^{2+}$ , 160g/L  $H_2SO_4$  to characterize the rate and mechanism of corrosion at 36°C and 42°C, and at three levels of fluoride concentration: 0, 20 and 60mg/L. At 20mg/L of fluoride, an increase of 73% and 98% in the corrosion rate of the alloys, Al-1050 and Al-1070, respectively, was observed. At 60mg/L, the observed increase was 212% and 216%. Aluminium ions,  $Al^{3+}$ , were added to the electrolyte at 20mg/L fluoride concentration as a complexing agent for  $F^-$ . The addition reduced the corrosion rate by 21% and 28% for the Al-1050 and Al-1070 alloys, respectively. This effect was attributed to the formation of  $AlF^{2+}$  and  $AlF_2^+$  complexes, reducing fluoride activity in the solution. Electrochemical tests demonstrate increased corrosion resistance due to the presence of  $Al^{3+}$ . The pre-treatment of cathodes by chemical conditioning did not show consistent results in reducing the corrosion rate or increasing the corrosion resistance. The higher corrosion resistance of the Al-1050 alloy was correlated with its coarser microstructure, which is less susceptible to corrosion in non-passivating aqueous media. Images obtained by electron microscopy suggest uniform corrosion of the aluminium surface with a homogeneous distribution of concavities, an effect that depends on the fluoride concentration in the electrolyte. Measures that reduce aluminium cathode corrosion are relevant in the scenario of increased use of secondary zinc sources and in minimizing operating costs.

**Keywords:** Aluminium, fluoride, acid corrosion, corrosion inhibition, zinc electrowinning.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Correlação da vida útil do catodo de alumínio e concentração do íon fluoreto no eletrólito. Adaptado de Moats (2008). 15
- Figura 3.1: Modelo para camada passiva do alumínio. Adaptado de Bockris (1993, 1997). 18
- Figura 3.2: Fluxograma da produção de zinco da Nexa Recursos Minerais S/A – Unidade Juiz de Fora. Adaptado de Teixeira (2020). 21
- Figura 3.3: Diagrama de Pourbaix do alumínio em água a 25°C e  $[Al] = 10^{-6}$  mol/kg (Software HSC Chemistry, versão 6.0). 24
- Figura 3.4: Efeito do pH na corrosão da liga Al 1100-H14 em várias soluções. Adaptado de Hollingsworth (1983). 25
- Figura 3.5: Diagramas Eh-pH do sistema Al-F-H<sub>2</sub>O à 25°C e  $\{Al\} = 1,0$ ; (a)  $\{F^{-}\} = 10^{-6}$ ; (b)  $\{F^{-}\} = 10^{-4}$ ; (c)  $\{F^{-}\} = 10^{-2}$  e (d)  $\{F^{-}\} = 1,0$ . Fonte: Xue *et al.* (1991a). 29
- Figura 4.1: Amostra para ensaio de imersão. 37
- Figura 4.2: Fotografias da (a) amostra embutida e (b) eletrodo de trabalho. 38
- Figura 4.3: Montagem experimental para ensaio de imersão. 40
- Figura 5.1: Mapeamento químico via EDS da liga Al-1050 (a) e da liga Al-1070 (b). 42
- Figura 5.2: Análise cristalográfica via DRX da liga Al-1050 (a) e da liga Al-1070 (b). 44
- Figura 5.3: Micrografias das ligas Al-1050 (a-c) e Al-1070 (d-f). 45
- Figura 5.4: Imagens de AFM e KPFM da liga Al-1050 (a - b) e da liga Al-1070 (c - d). 46
- Figura 5.5: Efeito do íon zinco na especiação do fluoreto em função do pH a 25°C. 48
- Figura 5.6: Efeito combinado de íons zinco e alumínio na especiação do fluoreto a 25°C,  $[Al]_T = 0,1$  g/L (a) e  $[Al]_T = 1,0$  g/L (b). Legenda:  $\alpha_0 = HF$ ;  $\alpha_1 = F^{-}$ ;  $\alpha_2 = ZnF^{+}$ ;  $\alpha_3 = ZnF_2$ ;  $\alpha_4 = AlF_2^{+}$ ;  $\alpha_5 = AlF_2^{+}$ ;  $\alpha_6 = AlF_3$ ;  $\alpha_7 = AlF_4^{-}$ ;  $\alpha_8 = AlF_5^{2-}$ ;  $\alpha_9 = AlF_6^{3-}$ . Concentrações ( $[F]_T$ ) = 0,01 g/L ( $5,26 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), ( $[Zn]_T$ ) = 55 g/L ( $0,84$  mol L<sup>-1</sup>) e ( $[SO_4]_T$ ) = 160 g/L ( $1,63$  mol L<sup>-1</sup>). 49
- Figura 5.7: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostras polidas de Al-1050 (a) e Al-1070 (b) em eletrólito contendo 55 g/L Zn, 8 g/L Mn e 160 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diferentes níveis de temperaturas. 51

- Figura 5.8: Taxa de corrosão das ligas Al-1050 (azul) e Al-1070 (vermelho) em diferentes níveis de temperaturas. 52
- Figura 5.9: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostras polidas de Al-1050 (a) e Al-1070 (b) em eletrólito contendo 55g/L Zn, 8g/L Mn e 160g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 36°C, em diferentes níveis de concentração de fluoreto. 54
- Figura 5.10: Diagramas de impedância: efeito da concentração de fluoreto na liga Al-1050. Diagrama de Nyquist (a), Bode - Impedância (b) e Bode - Fase (c). 57
- Figura 5.11: Diagramas de impedância: efeito da concentração de fluoreto na liga Al-1070. Diagrama de Nyquist (a), Bode - Impedância (b) e Bode - Fase (c). 58
- Figura 5.12: Taxa de corrosão das ligas Al-1050 (azul) e Al-1070 (vermelho) em diferentes concentrações de fluoreto, a 36°C. 59
- Figura 5.13: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostras polidas de Al-1050 (a) e Al-1070 (b) em eletrólitos contendo 55g/L de Zn<sup>2+</sup>, 8g/L Mn<sup>2+</sup>, 160g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60mg/L de F<sup>-</sup> e 28-85mg/L de Al<sup>3+</sup>, a 36°C. 62
- Figura 5.14: Diagramas de impedância: efeito da adição de agente complexante para liga Al-1050. Diagrama de Nyquist (a), Bode - Impedância (b) e Bode - Fase (c) em eletrólitos contendo 55g/L de Zn<sup>2+</sup>, 8g/L Mn<sup>2+</sup>, 160g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20mg/L de F<sup>-</sup> e 0-85mg/L de Al<sup>3+</sup>, a 36°C. 64
- Figura 5.15: Diagramas de impedância: efeito da adição de agente complexante para liga Al-1070. Diagrama de Nyquist (a), Bode - Impedância (b) e Bode - Fase (c) em eletrólitos contendo 55g/L de Zn<sup>2+</sup>, 8g/L Mn<sup>2+</sup>, 160g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20mg/L de F<sup>-</sup> e 0-85mg/L de Al<sup>3+</sup>, a 36°C. 65
- Figura 5.16: Taxa de corrosão das ligas Al-1050 (azul) e Al-1070 (vermelho) para eletrólito com e sem agente complexante, a 36°C. 66
- Figura 5.17: Diagramas de Bode – Impedância do efeito do condicionamento químico na liga Al-1050 em eletrólitos contendo 55g/L de Zn<sup>2+</sup>, 8g/L Mn<sup>2+</sup>, 160g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0, 20 e 60mg/L de F<sup>-</sup> e com 20mg/L de F<sup>-</sup> e 85mg/L de Al<sup>3+</sup>, a 36°C. 67
- Figura 5.18: Diagramas de Bode – Impedância do efeito do condicionamento químico na liga Al-1070 em eletrólitos contendo 55g/L de Zn<sup>2+</sup>, 8g/L Mn<sup>2+</sup>, 160g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0, 20 e 60mg/L de F<sup>-</sup> e com 20mg/L de F<sup>-</sup> e 85mg/L de Al<sup>3+</sup>, a 36°C. 68
- Figura 5.19: Taxa de corrosão para amostras da liga Al-1050 sem condicionamento (azul) e com condicionamento químico (amarelo). 69

- Figura 5.20: Taxa de corrosão para amostras da liga Al-1070 sem condicionamento (vermelho) e com condicionamento químico (verde). 70
- Figura 5.21: Corrosão da superfície da liga Al-1050 em eletrólito contendo 55g/L de  $Zn^{2+}$ , 8g/L  $Mn^{2+}$ , 160g/L  $H_2SO_4$  e 60mg/L de  $F^-$ . 71
- Figura 5.22: Efeito da concentração de fluoreto na corrosão da liga Al-1050, à esquerda, e Al-1070 à direita. De cima para baixo variação de  $[F^-] = 0mg/L, 20mg/L$  e  $60mg/L$ . 72
- Figura 5.23: Efeito da presença de íons  $Al^{3+}$  no eletrólito na corrosão da superfície das ligas Al-1050 (acima) e Al-1070 (abaixo) em eletrólito com 20mg/L de  $F^-$ , à esquerda e 20mg/L de  $F^-$  e 85mg/L de  $Al^{3+}$ , à direita. 73
- Figura 5.24: Mapa químico por EDS (Al e Fe) da amostra Al-1050 após imersão em eletrólito contendo 55g/L Zn, 8g/L Mn, 160g/L  $H_2SO_4$ , 20mg/L F, a  $36^\circ C$ . 74

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Aplicações do alumínio de acordo com suas ligas. Adaptado de Ghali, (2010)	19
Tabela III.2: Composição química média (em %m/m) do pó de aciaria elétrica processado na unidade de Juiz de Fora e do óxido Waelz (Teixeira, 2020).	22
Tabela IV.1: Planejamento experimental dos ensaios de imersão para as duas ligas de alumínio.	41
Tabela V.1: Composição química (em mg kg <sup>-1</sup> ), exceto Al (%m/m), das ligas Al-1050 e Al-1070.	42
Tabela V.2: Efeito da temperatura nos valores de OCP e $i_{\text{corr}}$ . Condições experimentais: 55g/L Zn, 8g/L Mn e 160g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	50
Tabela V.3: Efeito da concentração de íon fluoreto nos valores de OCP e $i_{\text{corr}}$ . Condições experimentais: 55g/L Zn, 8g/L Mn, 160g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , a 36°C.	53
Tabela V.4: Efeito da presença de agente complexante nos valores de OCP e $i_{\text{corr}}$ . Condições experimentais: 55g/L Zn, 8g/L Mn, 160g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 36°C.	61

## LISTA DE NOTAÇÕES

AFM – *Atomic Force Microscopy* – Microscopia de Força Atômica

Al 1050 – Liga de alumínio

Al 1070 – Liga de alumínio

Al 1100-H14 – Liga de alumínio

DRX – Difração de raios-X

EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* – Espectroscopia de dispersão de energia

f – frequência de ressonância

$i_{\text{corr}}$  – densidade de corrente de corrosão

ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

k – constante de mola

K – Constante para taxa de corrosão

KPFM – *Kelvin Probe Force Microscopy* – Microscopia de Força Kelvin

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OCP – *Open Circuit Potential* – Potencial de circuito aberto

PAE – pó de aciaria elétrica

t – tempo

VPD – *Volta Potential Difference* – Potencial de Volta

$\Delta m$  – Diferença entre massa inicial e massa final

$\alpha$  – fração das espécies

$\beta$  – constante de estabilidade

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\chi^2$  – chi quadrado

$\eta$  – sobrepotencial

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	14
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	17
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Alumínio: propriedades e aplicações .....	18
3.2. O alumínio na eletrorrecuperação de zinco .....	19
3.3. Corrosão do alumínio e suas ligas em meio ácido.....	23
3.3.1. Efeito dos haletos na corrosão do alumínio e suas ligas.....	26
3.3.2. Inibição do processo corrosivo em ligas de alumínio .....	32
CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA .....	35
1.1. Caracterização das ligas de alumínio.....	35
1.1.1. Composição química .....	35
1.1.2. Cristalografia .....	35
1.1.3. Microestrutura .....	35
1.1.4. Caracterização da superfície.....	36
1.2. Análise termodinâmica do sistema Al-F-SO <sub>4</sub> .....	36
1.3. Preparo das amostras de alumínio .....	37
1.4. Eletrólito sintético.....	38
1.5. Medidas eletroquímicas .....	39
1.6. Ensaio de corrosão por imersão .....	40
1.7. Caracterização da superfície pós corrosão.....	41
CAPÍTULO 2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
2.1. Caracterização das ligas de alumínio.....	42
2.2. Especiação do fluoreto em meio sulfúrico.....	46
2.3. Ensaio eletroquímico e de corrosão por imersão: efeito da temperatura.....	50
2.4. Ensaio eletroquímico e de corrosão por imersão: efeito da concentração de fluoreto	

2.5. Ensaio eletroquímico e de corrosão por imersão: efeito da presença de agente complexante.....	60
2.6. Ensaio eletroquímico e de corrosão por imersão: efeito do condicionamento químico	66
2.7. Caracterização da superfície pós corrosão .....	70
CAPÍTULO 3 - CONCLUSÕES.....	75
CAPÍTULO 4 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
ANEXO 01 .....	83

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A produção mundial de zinco em 2020 foi estimada em 13,6 milhões de toneladas (ILZSG, 2021), sendo que o processamento de fontes secundárias ricas no metal, principalmente pó de aciaria elétrica (PAE), corresponde a aproximadamente 30% da produção. Cerca de 90% da produção mundial de zinco metálico envolve processos hidrometalúrgicos (Antuñano *et al.*, 2019; Free *et al.*, 2012). As rotas industriais envolvem etapas de ustulação do concentrado mineral, lixiviação do ustulado, purificação do licor de lixiviação e eletrorrecuperação de zinco.

Durante o processo de eletrorrecuperação, o zinco é recuperado a partir de eletrólito ácido e depositado sobre catodos de alumínio (Sinclair, 2005). A principal razão para o uso do alumínio é a presença de filme óxido no qual o zinco não se adere fortemente e que atua protegendo o metal da corrosão (Hanley e Clayton, 1938). Além disso, o baixo custo, reciclabilidade e suas propriedades tais como baixa densidade, boa condutividade elétrica e resistência à corrosão (Totten e MacKenzie, 2003) também podem ser citadas como razões para sua utilização.

A corrosão de catodos de alumínio no processo de eletrorrecuperação é crítica. Gao *et al.* (2012) apresentaram uma estimativa de que aproximadamente 0,5% dos catodos estripados diariamente na unidade industrial são retirados de serviço devido à corrosão. O grau de corrosão dos catodos e, conseqüentemente, sua vida útil, pode ser afetado por vários fatores, como a microestrutura e composição do catodo, e qualidade do eletrólito. Moats *et al.* (2008) correlacionaram a vida útil dos catodos na prática industrial (10 a 33 meses) com a concentração do íon fluoreto no eletrólito (Figura 1.1). Além da redução da vida útil do catodo, a presença dessa espécie na solução foi associada ao aumento da aderência do depósito de zinco ao catodo (Majuste *et al.*, 2021; Nusen *et al.*, 2012; Han e O'Keefe, 1992a) e, conseqüentemente, ao aumento de perdas do metal e paradas operacionais.

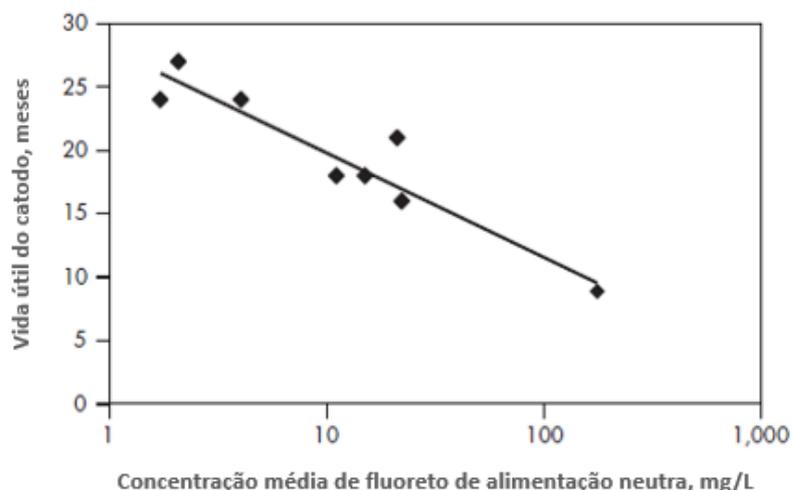
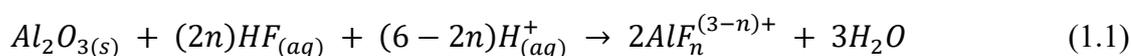


Figura 1.1: Correlação da vida útil do cátodo de alumínio e concentração do íon fluoreto no eletrólito. Adaptado de [Moats \(2008\)](#).

Como resultado da crescente tendência de co-processamento de fontes secundárias de zinco, como o PAE, altos níveis de fluoreto no eletrólito são esperados devido ao teor significativo desse elemento no resíduo industrial ([Teixeira, 2020](#)). Atualmente, os níveis de fluoreto na solução que é processada nas usinas de Três Marias e Juiz de Fora da Nexa Recursos Minerais S/A é da ordem de 10 - 20mg/L ([Nexa Resources S/A, 2019](#)).

Segundo [Xue et al. \(1991a\)](#), a dissolução do metal alumínio é maior na presença de íons fluoreto na solução devido à formação de uma série de complexos solúveis. Simulações termodinâmicas revelaram a estabilidade de espécies catiônicas e aniônicas. Assim, as seguintes reações foram propostas para a corrosão da camada passiva de alumina presente sobre a superfície do alumínio metálico (1.1) e do alumínio puro (1.2) em meio ácido:



De acordo com [Xue et al. \(1991a\)](#), a dissolução localizada da camada passiva resulta na formação de diferentes complexos de acordo com o pH da solução e concentração de íons fluoreto. Uma vez exposto ao meio reacional, o alumínio metálico (matriz) oxida em meio ácido com evolução de hidrogênio.

Na literatura, diversos autores (Nusen *et al.*, 2012; Han e O'Keefe, 1992b, 1992a; Andrianne *et al.*, 1980; Kelly, 1954) estudaram o efeito da presença de íons fluoreto no eletrólito ácido da eletrorrecuperação de zinco. Em solução contendo 100mg/L de F<sup>-</sup>, por exemplo, Andrianne *et al.* (1980) reportaram a corrosão não uniforme do catodo de alumínio com evolução de gás hidrogênio e formação de pites. A degradação do catodo de alumínio pelos íons fluoreto e a sua relação com a aderência dos depósitos de zinco foi estudada por Han e O'Keefe (1992a). Dois mecanismos foram propostos para explicar o aumento da aderência observada de maneira qualitativa. Os autores propuseram que, primeiramente, o íon F<sup>-</sup> ataca a camada de óxido expondo o metal para deposição direta do zinco, o que resulta em ligações metal-metal. Em seguida, o ataque não uniforme da camada passiva resulta na formação de pites, os quais atuam como sítios para a ancoragem mecânica do depósito, assim como discutido em trabalhos anteriores. Nusen *et al.* (2012), por sua vez, observaram a corrosão uniforme dos catodos de alumínio em soluções ácidas contendo íons fluoreto e a formação de pites. Ensaio potenciodinâmicos indicaram que a presença de íons fluoreto no meio sulfúrico promove uma dissolução rápida da camada passiva.

A proposição de alternativas para minimizar os impactos de íons fluoreto na taxa de corrosão das ligas de alumínio utilizadas na indústria e, conseqüentemente, para estender a vida útil do catodo é fundamental para a minimização de custos operacionais relacionados à substituição de catodos, além de minimizar perdas de produção causadas pela alta aderência do produto (depósito de zinco). Nesse trabalho, foi determinada a taxa de corrosão de duas ligas comerciais de alumínio (Al-1050 e Al-1070) utilizadas como catodos em processos industriais de eletrorrecuperação de zinco. Além do tipo de liga, os efeitos da temperatura (36°C e 42°C) e concentração de íons fluoreto no eletrólito (0, 20 e 60mg/L) foram investigados. A fim de mitigar a taxa de corrosão foram avaliados o papel de íons alumínio, Al<sup>3+</sup>, adicionados ao eletrólito como agente complexante do fluoreto e adoção de condicionamento químico dos catodos de alumínio, anteriormente à utilização no processo de eletrorrecuperação. Para isso, ensaios de imersão em condições padronizadas, ensaios eletroquímicos e análise superficial dos catodos de alumínio por meio de várias técnicas de microscopia foram realizados.

## CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é investigar o efeito de características do eletrólito ácido utilizado no processo industrial de eletrorecuperação de zinco sobre a cinética e mecanismo de corrosão de ligas de alumínio adotadas como catodos na prática industrial.

Como objetivos específicos, podem ser listados:

- a. Avaliação do efeito da temperatura do eletrólito e da concentração de íons fluoreto na cinética e mecanismo de corrosão das ligas de alumínio em meio sulfúrico;
- b. Avaliação da adição de agente complexante ao eletrólito ácido, íon Al(III), na cinética e mecanismo de corrosão das ligas de alumínio em meio sulfúrico;
- c. Avaliação do efeito de condicionamento químico na cinética e mecanismo de corrosão das ligas de alumínio em meio sulfúrico;
- d. Caracterização detalhada da superfície dos catodos de alumínio antes e após o processo corrosivo, em condições variadas.

Os resultados obtidos nesse estudo contribuem para a elucidação do impacto das variáveis selecionadas na taxa e no mecanismo de corrosão das ligas de alumínio adotadas na indústria, principalmente no que se refere ao efeito da presença de íons fluoreto no eletrólito ácido. Outra contribuição científica importante desse estudo é uma melhor compreensão do papel de agente complexante na redução da atividade dessa impureza e, como resultado, na minimização do processo corrosivo. Como contribuições tecnológicas, pode-se citar a proposição de métodos que permitam minimizar a corrosão desses materiais, assim garantindo uma extensão da sua vida útil na prática industrial e otimizando as condições para o uso de fontes secundárias de zinco.

## CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Alumínio: propriedades e aplicações

O alumínio é o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre e o segundo metal mais consumido (Ghali, 2010). Suas propriedades físico-químicas e baixo custo tornam este metal um material muito atrativo e competitivo em inúmeras aplicações. O alumínio possui densidade ( $2,7\text{g/cm}^3$ ) equivalente a  $\frac{1}{3}$  da densidade do aço, ampla faixa de resistência mecânica de acordo com a liga (90MPa a 690MPa), alta razão resistência por peso (estruturas leves, mas resistentes), alta resistência à corrosão, excelente condutividade de calor e eletricidade, altamente reflexivo, não ferromagnético (indústria de eletrônicos) e reciclável (Rooy, 2001; Davis, 1999).

O alumínio é um metal reativo. Quando exposto ao ar atmosférico ou imerso em água a temperatura ambiente, uma camada de óxido rapidamente se desenvolve na superfície do metal (Moshier *et al.*, 1987). Essa camada, impermeável e aderente à superfície metálica (Li *et al.*, 2009), representa uma camada passiva que impede o progresso da corrosão. Há evidências de que essa camada passiva é constituída por duas camadas, Figura 3.1, uma mais interna e compacta composta pelas fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{AlOOH}$ , cuja espessura depende apenas da temperatura, e outra mais externa e permeável e composta pelas fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Davis, 1999; Bockris e Minevski, 1993).

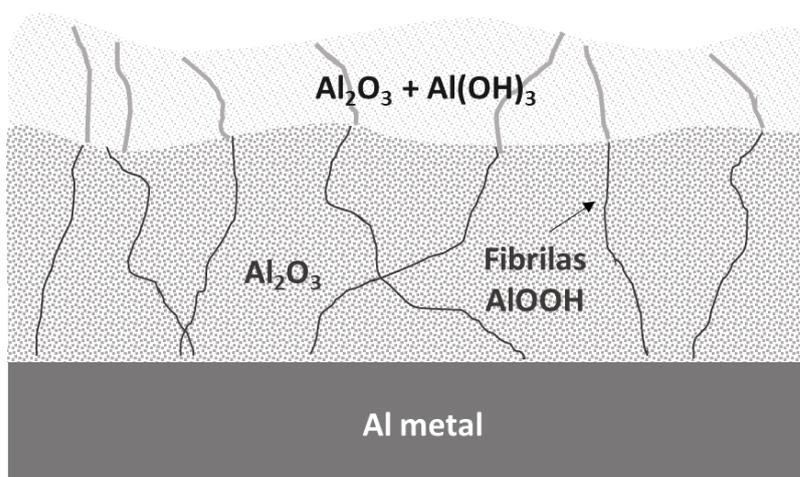


Figura 3.1: Modelo para camada passiva do alumínio. Adaptado de Bockris (1993, 1997).

A Tabela III.1 resume algumas aplicações comerciais de ligas de alumínio. Observa-se a utilização do alumínio de alta pureza (ligas 1xxx) como material condutor. Tais ligas, com teor de alumínio superior a 99%, também possuem uma alta resistência à corrosão. A adição de alguns elementos de liga nesse produto, bem como a presença de impurezas pode, por sua vez, tornar o alumínio mais resistente ou mais susceptível a corrosão.

Tabela III.1: Aplicações do alumínio de acordo com suas ligas. Adaptado de Ghali, (2010)

Série	Elementos de liga	Aplicações
1xxx	Alumínio de alta pureza	Construção, embalagem, refletores e condutores.
2xxx	Cu	Aeronaves e aplicações mecânicas.
3xxx	Mn	Construção e produtos de uso geral.
4xxx	Si	Produtos para solda e chapas.
5xxx	Mg	Produtos expostos à atmosfera marinha.
6xxx	Mg, Si	Indústria automotiva.
7xxx	Zn	Componentes estruturais.

Para a indústria de transporte (e.g., aéreo, ferroviário, automotivo.), a baixa densidade do alumínio associada a alta resistência são características importantes. Na indústria química e petroquímica, a alta resistência à corrosão e alta condutividade térmica do metal justificam as diversas aplicações. Outros exemplos de aplicações são aquelas em estruturas e construção civil, recipientes e embalagens, aplicações elétricas, bens duráveis, maquinário e equipamentos.

### 3.2. O alumínio na eletrorrecuperação de zinco

O fluxograma do processamento de produção de zinco metálico apresentado na Figura 3.2 baseia-se na operação da unidade de Juiz de Fora da Nexa Recursos Minerais S/A, unidade que co-processa fontes secundárias de zinco, como o PAE. A figura descreve a rota convencional RLE (do inglês, *roasting-leaching-electrowining*) para tratamento do concentrado sulfetado de zinco e processo Waelz para tratamento do PAE, integrado ao circuito RLE. O concentrado sulfetado é alimentado em forno ustulador para produção

do óxido de zinco (ou ustulado de zinco). Esse óxido alimenta a lixiviação neutra para solubilização do zinco oxidado a sulfato de zinco ( $ZnSO_4$ ) em pH da ordem de 3,5 a 4,0. A solução é posteriormente enviada para etapas de purificação via cementação com pó de zinco e finalmente à etapa de eletrodeposição do metal de alta pureza. Outras operações envolvidas no processamento incluem a lixiviação ácida de ferritas de zinco, não solubilizadas na etapa de lixiviação neutra; obtenção de concentrado de prata a partir da flotação dos resíduos da lixiviação ácida; e precipitação do ferro presente na solução da lixiviação ácida. A solução produzida após precipitação de ferro retorna à lixiviação neutra e a jarosita formada representa um resíduo final da planta industrial. No que se refere ao processamento de PAE e pilhas alcalinas no forno Waelz, o óxido produzido nesse forno (óxido Waelz) é enviado para etapa de desalogenação sob pressão. O óxido desalogenado com alto teor de zinco é, então, integrado à rota RLE, atualmente, na ustulação e futuramente, após adequações na planta industrial, diretamente à etapa de lixiviação neutra.

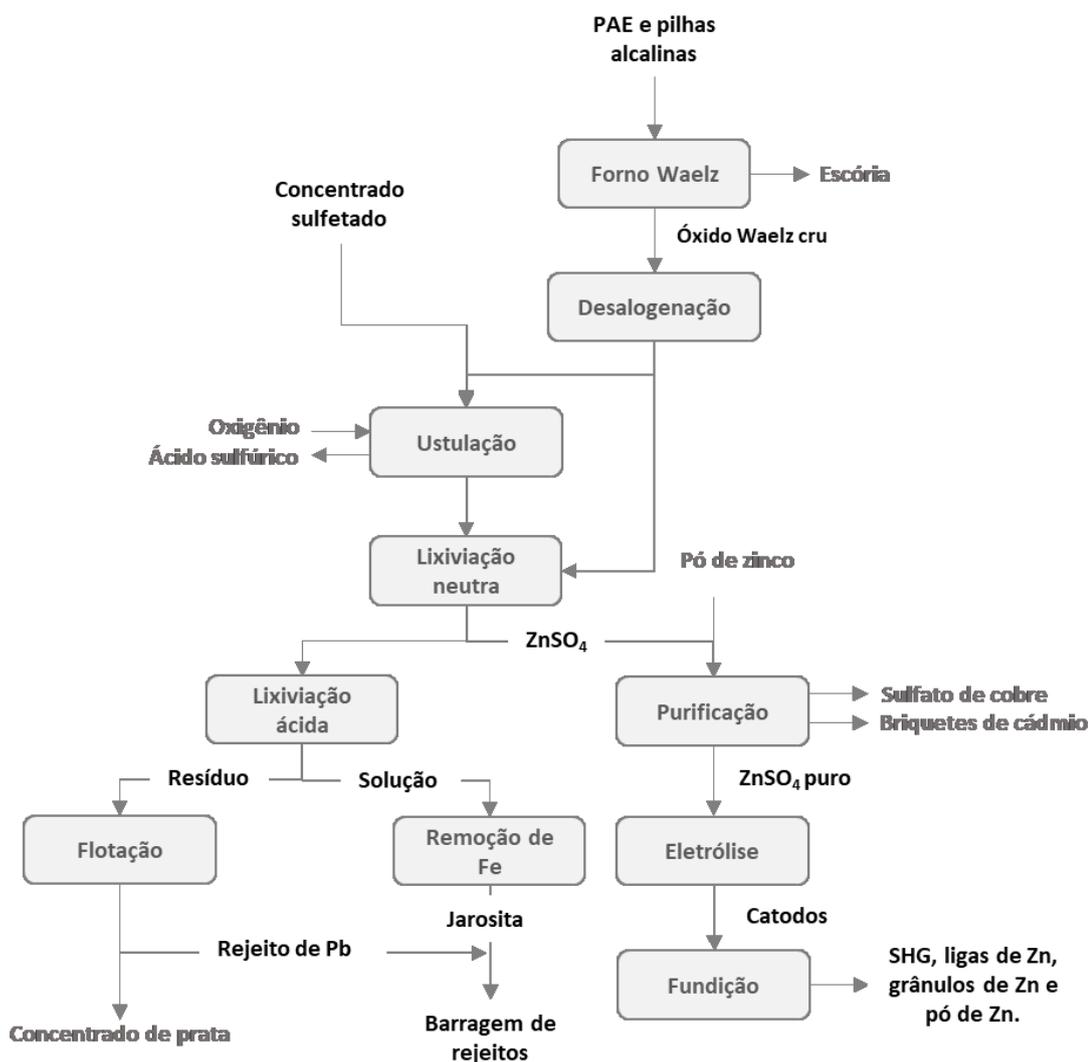


Figura 3.2: Fluxograma da produção de zinco da Nexa Recursos Minerais S/A – Unidade Juiz de Fora. Adaptado de [Teixeira \(2020\)](#).

No forno Waelz, os halogênios presentes nas fontes secundárias alimentadas são parcialmente volatilizados, sendo formados diversos compostos, tais como NaCl, KCl, PbCl<sub>2</sub> e NaF. Na Tabela III.2 é apresentada a composição química média do pó de aciaria processado na unidade de Juiz de Fora e a composição química média do óxido produzido. Observa-se que a concentração de zinco, cloro e flúor no resíduo é da ordem de 18,4%/m/m, 1,7%/m/m e 0,45%/m/m, respectivamente. No óxido Waelz a concentração de zinco, cloro e flúor é da ordem de 58%/m/m, 6,3%/m/m e 0,50%/m/m, respectivamente, sendo que o último pode apresentar picos de até 0,80%/m/m ([Nexa Resources S/A, 2018](#)). Inicialmente, a desalogenação era realizada por meio de lixiviação em reator aberto com

adição de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , em 70 - 80°C, no entanto, o percentual de remoção do flúor era baixo, em torno de 30%, sendo necessária uma remoção adicional na etapa de ustulação. Atualmente, a desalogenação é realizada por lixiviação sob pressão alcançando percentuais de remoção de flúor e cloro superiores a 85% e 95%, respectivamente, possibilitando a produção de um óxido com especificações que permitem a sua alimentação direta na etapa de lixiviação.

Tabela III.2: Composição química média (em %m/m) do pó de aciaria elétrica processado na unidade de Juiz de Fora e do óxido Waelz (Teixeira, 2020).

Composto	Pó de aciaria elétrica	Óxido Waelz
Zn	18,4	58
Fe	33,6	4,2
Pb	1,4	4,2
$\text{SiO}_2$	3,6	-
CaO	8,0	1,0
MgO	3,8	0,5
Mn	-	0,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5	0,1
Cu	-	0,05
Cd	-	0,07
Cr	-	0,03
Cl	1,7	6,26
F	0,45	0,50

A Figura 3.2 indica que a eletrorrecuperação de zinco representa a última etapa da rota RLE adotada para produção do metal de alta pureza. As células de eletrorrecuperação industrial utilizam catodos de alumínio comercial de alta pureza (principalmente, ligas 1050 ou 1070) e anodos de liga Pb-Ag, geralmente contendo 0,5 a 1,5% em massa de prata. O eletrólito, mantido entre 35 – 45°C, contém 45 – 65g/L de zinco (II) e 160 – 200g/L de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). As células operam com densidade de corrente catódica de cerca de 500A/m<sup>2</sup>, sendo eficiências de corrente da ordem de 88 – 91% e tensões de 3,2 – 3,5V geralmente reportadas. Nas salas industriais de eletrorrecuperação

de zinco, milhares de catodos de alumínio são utilizados, os quais geralmente estão espaçados em 64 – 90mm nas células. Catodos modernos possuem área total de 3,0 a 3,4m<sup>2</sup>, e os mais antigos de 2,0 a 2,6m<sup>2</sup> (Moats e Free, 2019).

### 3.3. Corrosão do alumínio e suas ligas em meio ácido

A corrosão do alumínio e de suas ligas depende de características dessas, tais como composição (sobretudo teor de alumínio e de fases secundárias), microestrutura (sobretudo, tamanho de grão), e condições do ambiente corrosivo. A composição e o tipo de processamento adotado influenciam a microestrutura que determina se ocorre corrosão localizada e o tipo de ataque. Fatores químicos e físicos do ambiente afetam a corrosão, tais como a composição, presença de impurezas, temperatura, grau de agitação e pressão (Davis, 1999). Na literatura é bem estabelecido que a alta resistência à corrosão do alumínio se deve à presença de camada passiva estável (Moshier *et al.*, 1987; Vujičić e Lovreček, 1985; Hurlen *et al.*, 1984; Spacht, 1946).

Em sistemas muito ácidos ou alcalinos o ataque corrosivo tende a ser mais uniforme. A corrosão por pites ocorre quando a camada passiva presente no alumínio é estável. Geralmente, não há formação de pites quando imerso em soluções aeradas de sais não haletos, porque o potencial de formação de pites é consideravelmente maior que em soluções contendo haletos e o alumínio não atinge esse nível de polarização (Ghali, 2010). De acordo com diagrama de Pourbaix, Figura 3.3, o metal alumínio é muito instável em solução ácida, pois sua dissolução ocorre em potencial redox muito baixo com evolução de gás hidrogênio, H<sub>2(g)</sub>. Entretanto, o alumínio é estável em muitas soluções ácidas na ausência de ligantes devido à formação e crescimento rápido da camada de óxido em sua superfície. Dessa forma, a taxa de corrosão não é função apenas do pH da solução. A temperatura e a presença de íons em solução terão um impacto significativo no processo corrosivo. Por exemplo, a maioria das ligas são inertes em soluções de ácido nítrico ou acético, mas sofrem ataque em ácido sulfúrico ou clorídrico (Ghali, 2010).

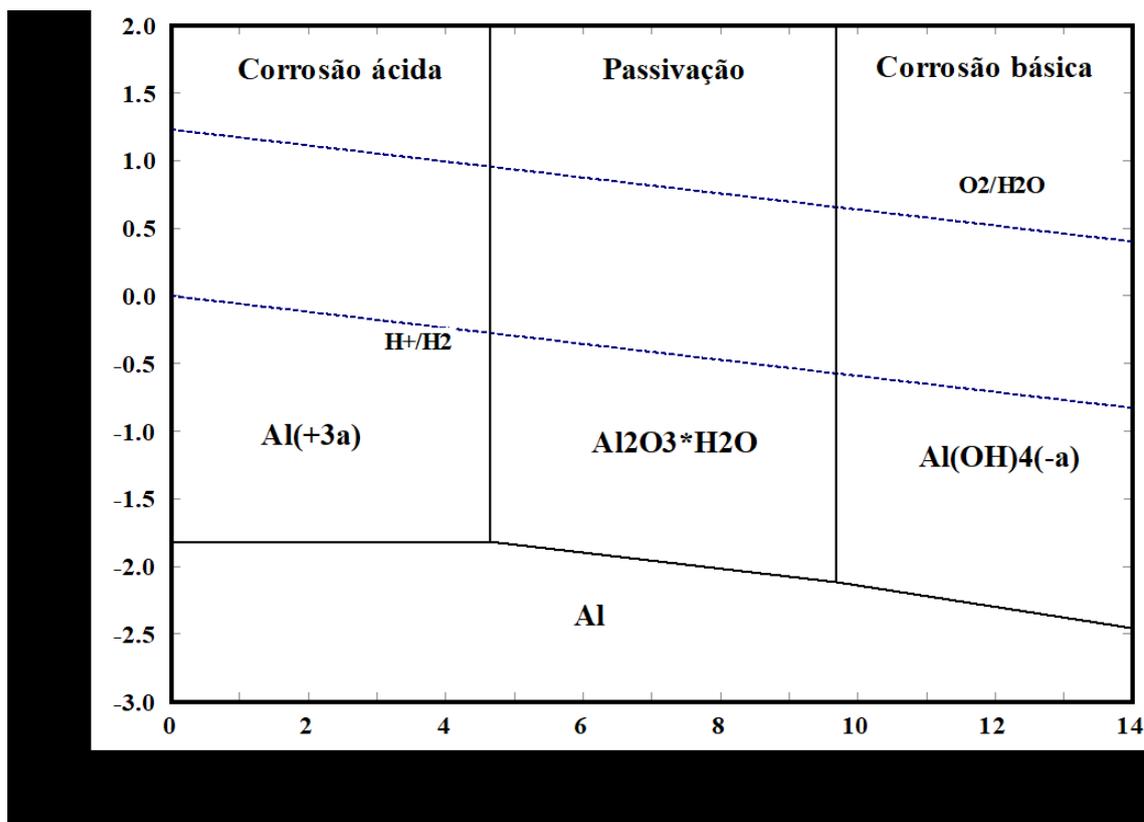


Figura 3.3: Diagrama de Pourbaix do alumínio em água a 25°C e  $[Al] = 10^{-6} \text{ mol/kg}$  (Software HSC Chemistry, versão 6.0).

Na Figura 3.4, além do efeito do pH na taxa de corrosão, é possível observar o efeito dos ânions característicos das espécies ácidas. A taxa de corrosão em meio ácido segue a seguinte tendência:  $\text{HF} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ . Boukerche *et al.* (2014) justificam essa diferença de comportamento do metal ao fato de que alguns ânions, quando adsorvidos na superfície do metal, dificultam a difusão dos cátions (*e.g.*,  $\text{Al}^{3+}$ ) para a solução, enquanto outros ânions formam complexos na interface eletrodo-eletrólito, assistindo à dissolução do metal. O íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), por exemplo, que possui dupla carga negativa, apresenta uma maior afinidade pela superfície (via adsorção) que os haletos. Vargel (2020) explica a diferença de comportamento do metal por meio da solvatação dos ânions. O íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), por exemplo, é pequeno e não coordena com moléculas de água, assim apresentando uma maior facilidade de se aproximar da superfície do metal que o íon sulfato, que interage com as moléculas de água.

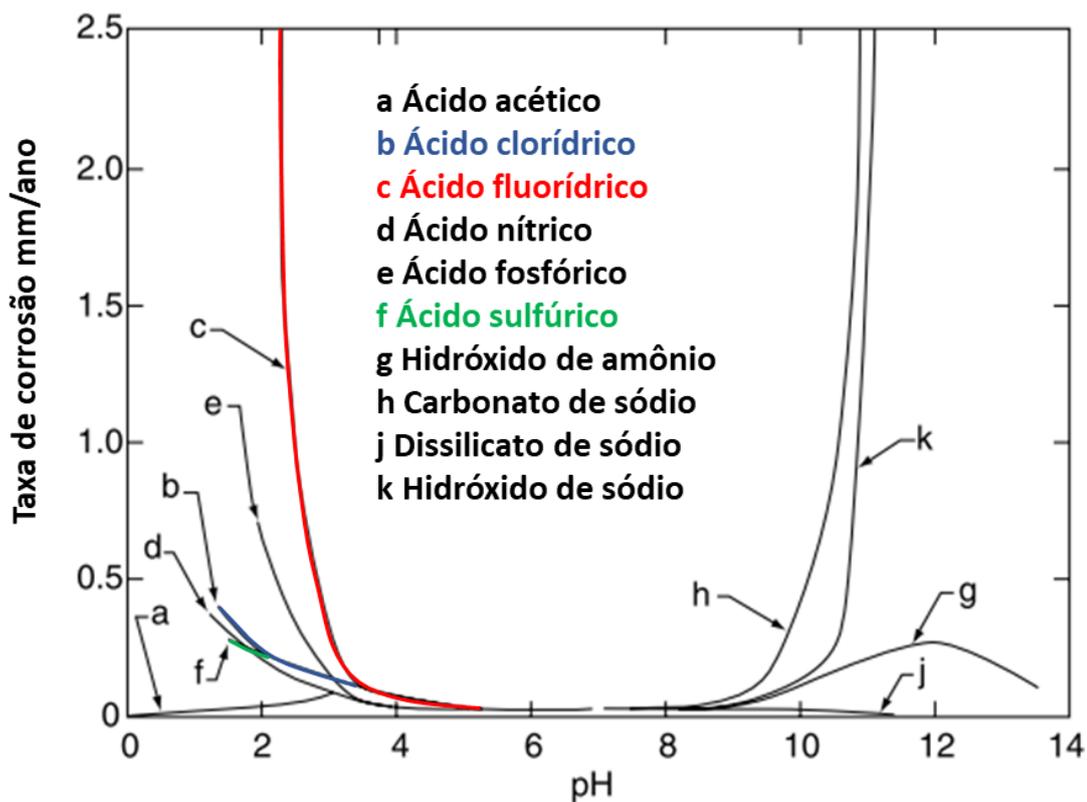
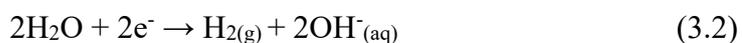


Figura 3.4: Efeito do pH na corrosão da liga Al 1100-H14 em várias soluções. Adaptado de [Hollingsworth \(1983\)](#).

O processo de corrosão do alumínio em meio aquoso não ocorre em uma etapa única. A cinética de corrosão do alumínio em meio básico envolve a transferência de elétrons entre os pares Al e  $\text{Al}^{3+}$  (3.1) e  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$  (3.2) ([Chu e Savinell, 1991](#)), enquanto no meio ácido a transferência de elétrons ocorre entre a espécie  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2$  (3.3). As taxas de corrosão tendem a reduzir à medida que a solução diminui o seu potencial corrosivo e satura com íons  $\text{Al}^{3+}$ . Conseqüentemente, maiores taxas de corrosão são esperadas para sistemas com altas taxas de fluxo do eletrólito e baixa razão de área superficial por volume de solução ([Ghali, 2010](#)).



A corrosão em ligas de alumínio também ocorre devido à segregação de elementos. Quando a solubilidade de dado metal (impureza) em alumínio é excedida, cristais puros da impureza metálica podem se segregar durante a etapa de resfriamento do metal líquido, resultando assim em regiões com diferentes potenciais e maior propensão à corrosão eletrolítica. O contato físico do alumínio com um elemento metálico mais nobre pode resultar em corrosão, e geralmente quanto mais nobre o metal maior será a taxa de corrosão (Spacht, 1946). A presença de fases intermetálicas, por exemplo, intermetálicos de ferro, inibe a formação do filme passivo naquelas regiões espaciais onde tais fases estão localizadas. Dessa forma, essas fases intermetálicas podem atuar como aceleradores da corrosão em meio aquoso (Xue *et al.*, 1991b).

### 3.3.1. Efeito dos haletos na corrosão do alumínio e suas ligas

O alumínio e suas ligas são estáveis em uma grande variedade de eletrólitos, porém sofrem forte ataque localizado na presença de haletos. O ataque preferencial da camada passiva em defeitos é considerado o início do processo, assim expondo o metal ao meio corrosivo. Para o início da corrosão por pites, McCafferty (2003) discute o papel da carga superficial dessa camada na interação com as espécies carregadas presentes na solução, como os haletos. Ebenso (2003) propõe que o raio iônico e a eletronegatividade dos haletos favorecem a adsorção e posterior corrosão.

Szklarska (1999) distingue quatro etapas do processo de corrosão do alumínio por pites: (i) processos na interface filme passivo e solução; (ii) processos no interior do filme passivo; (iii) formação de pites metaestáveis em potencial inferior ao crítico (potencial de formação de pites,  $E_{pit}$ ) com subsequente repassivação; e (iv) crescimento de pites estáveis acima do potencial crítico. Os primeiros dois estágios dependem da composição e estrutura do filme passivo, composição do eletrólito, potencial e temperatura. Na formação de pites pode ocorrer a formação de um filme salino, que resulta em uma outra camada superficial através da qual pode ocorrer a corrosão. A permeabilidade dessa camada salina e a porosidade da camada passiva determinam a taxa de corrosão (Brett, 1992).

Segundo Branzoi *et al.* (2003) e Abdel-Gaber *et al.* (2006), os íons cloreto reagem com a camada passiva formando cloro-complexos solúveis, os quais são transportados da superfície do alumínio para a solução, resultando na formação de pites. A corrosão do alumínio por pites envolve a adsorção e absorção de íons cloreto na superfície do filme passivo e a reação química do óxido com o cloreto. McCafferty (2003) propõe vários mecanismos para explicar o transporte do íon pelo óxido: (i) através de lacunas de oxigênio; (ii) por canais de água; e (iii) em pontos de dissolução localizada do filme. A propagação dos pites, por sua vez, envolve a formação de bolhas sob o filme de óxido devido às contínuas reações localizadas na interface metal-camada passiva que levam a um ambiente ácido localizado. As bolhas posteriormente se rompem devido à formação de hidrogênio na célula de corrosão oculta.

O comportamento do alumínio em meio fluorídrico é diferente do observado em soluções de cloreto. Observa-se uma corrosão mais generalizada, desestabilizando gradualmente o filme passivo (Carroll *et al.*, 1993). Wang *et al.* (2018) discutem a ação conjunta de fluoreto e cloreto na corrosão de metais. A maior densidade de carga do  $F^-$  em relação ao  $Cl^-$  influencia a forma como os ânions atuam no processo de corrosão. Os íons fluoreto foram associados à corrosão generalizada, enquanto cloretos iniciam corrosão localizada, por pites. Na corrosão do alumínio, discute-se que o fluoreto facilita a corrosão por cloreto, mas o mecanismo pelo qual isto ocorre não foi discutido.

A taxa de dissolução do alumínio em ácido fluorídrico é muito maior que em ácido clorídrico. Essa diferença é atribuída à capacidade do alumínio em formar diversos complexos solúveis com o fluoreto, o que não ocorre da mesma forma com o cloreto (Xue *et al.*, 1991a). Esses autores investigaram tal efeito via ensaios de corrosão por imersão e análises termodinâmicas. Foram usados catodos de alumínio com alto grau de pureza (99,999%) e catodos de Al-Fe (0,715% m/m de Fe) escovados com lixas de 200 – 600 mesh e eletropolidos em solução ácida. Quando as amostras de alumínio com alto grau de pureza foram imersas em solução de  $H_2SO_4$  (1 mol/L de  $H_2SO_4$  e 0,3 mol/L de  $ZnSO_4$ ) contendo íons  $F^-$  por 1h, intensa evolução de hidrogênio foi observada, sendo a densidade de bolhas formadas dependente da concentração de íons fluoreto. Análises por MEV indicaram que para uma concentração de  $F^-$  menor ou igual a 1 mmol/L, a corrosão do

alumínio não foi evidente. A corrosão, no entanto, tornou-se aparente quando a concentração dessa espécie foi igual ou superior a 10mmol/L. Apesar da formação de alguns pites na superfície do metal, a principal reação proposta foi a dissolução uniforme da camada de alumina. Análises pontuais via EDS não detectaram o elemento flúor nos locais atacados e, assim, os autores discutiram que tal resultado confirma a não formação da fase  $AlF_3(s)$ , como indicado em diagramas Eh-pH simulados para o sistema Al-F- $H_2O$ . Portanto, foi considerado que quando a concentração de fluoreto em solução de  $H_2SO_4$  é superior a um determinado nível, a corrosão do alumínio puro ocorre via dissolução uniforme da camada passiva e formação de complexos solúveis Al-F, como estes indicados na Figura 3.5.

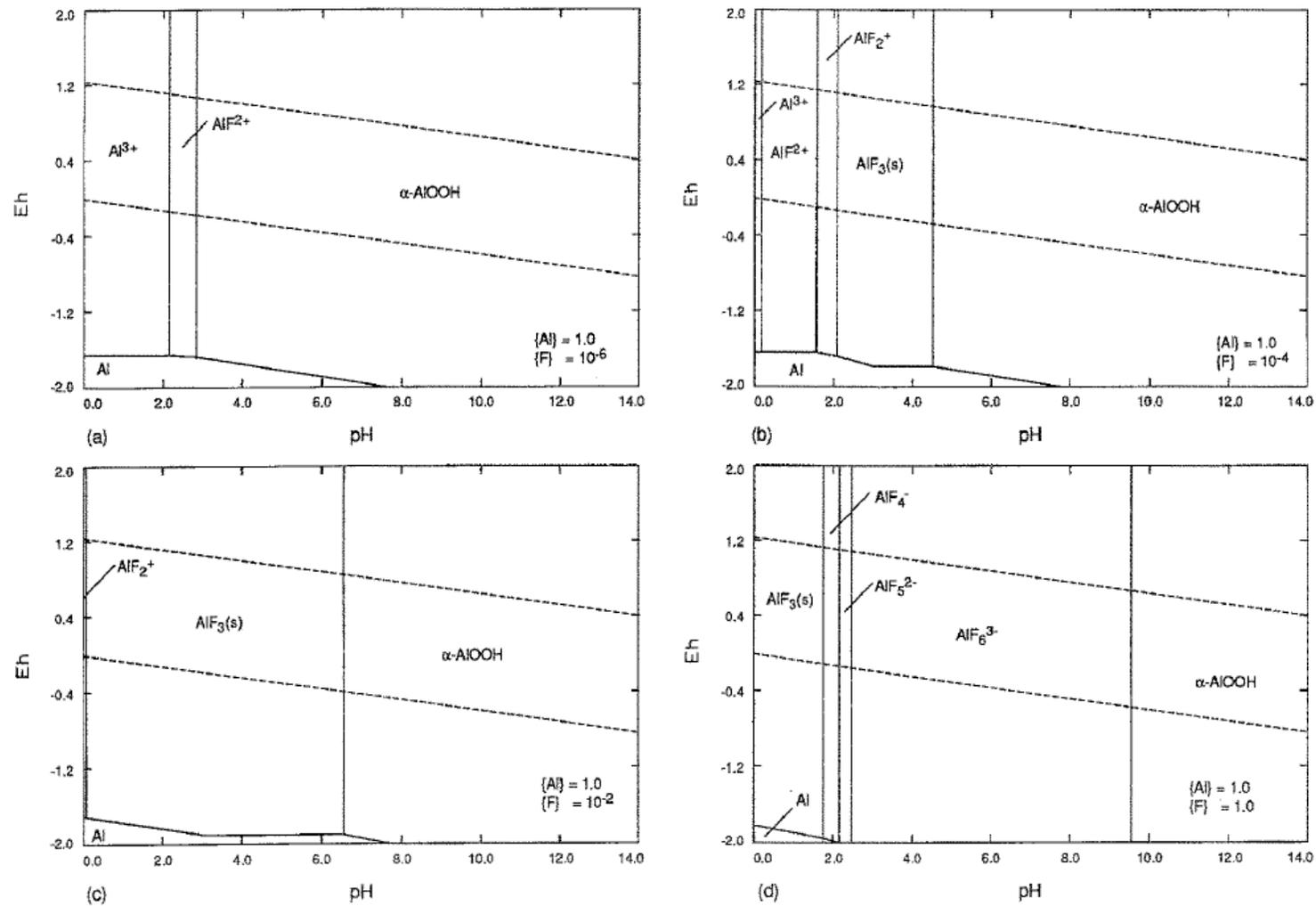


Figura 3.5: Diagramas Eh-pH do sistema Al-F-H<sub>2</sub>O à 25°C e {Al} = 1,0; (a) {F<sup>-</sup>} = 10<sup>-6</sup>; (b) {F<sup>-</sup>} = 10<sup>-4</sup>; (c) {F<sup>-</sup>} = 10<sup>-2</sup> e (d) {F<sup>-</sup>} = 1,0.

Fonte: Xue *et al.* (1991a).

[Xue et al. \(1991a\)](#) também observaram em ensaios de corrosão por imersão da liga Al-Fe, uma maior densidade de bolhas de hidrogênio em relação à densidade observada para o eletrodo puro. Análises por MEV revelaram que na ausência de íons  $F^-$  no eletrólito, poucos pites foram formados. Do contrário, quando a concentração dessa espécie foi gradualmente elevada na solução, a corrosão da superfície do eletrodo foi observada. Os autores discutiram que a formação da camada passiva sobre a superfície das partículas de ferro presentes no substrato é comprometida e, assim, um maior número de defeitos estão presentes na camada, sendo o processo de transferência de carga favorecido. Como o sobrepotencial de evolução de hidrogênio é menor na superfície do metal ferro, em comparação à evolução na superfície do alumínio, as fases intermetálicas atuam como sítios catódicos durante a imersão do eletrodo na solução, sendo a dissolução anódica do Al favorecida.

[Han e O'Keefe \(1992b\)](#) avaliaram o efeito de íons fluoreto na corrosão dos catodos de alumínio por meio de ensaios de eletrorrecuperação e análises do catodo via MEV-EDS. Os catodos foram inicialmente polidos com pasta de alumina ( $0,05\mu m$ ) e, então, usados repetidamente sem qualquer pré-tratamento adicional. Os ensaios de eletrorrecuperação foram realizados em densidade de corrente constante ( $500A/m^2$ ) e temperatura constante ( $35^\circ C$ ) por 2h. O eletrólito utilizado nos ensaios continha  $150g/L$  de  $H_2SO_4$ ,  $50g/L$  de zinco e  $0 - 3g/L$  de íons  $F^-$ . As análises por MEV-EDS da superfície dos catodos, após o estripamento dos depósitos, indicaram que o grau de rugosidade e a quantidade de pites de corrosão formados aumenta gradualmente com o aumento do nível de fluoreto no eletrólito. Com o uso contínuo dos catodos de alumínio, tanto o número de pites formados quanto a profundidade destes aumentou gradualmente com o aumento do nível de fluoreto na solução.

[Han e O'Keefe \(1992a\)](#) também estudaram o efeito de íons fluoreto no comportamento anódico de eletrodos de alumínio por voltametria cíclica e impedância eletroquímica. Os eletrodos de trabalho (Al) foram inicialmente polidos com pasta de alumina,  $0,05\mu m$ . O eletrólito usado continha  $50g/L$  de zinco,  $150g/L$  de  $H_2SO_4$  e concentrações variadas de fluoreto. Os ensaios, realizados em temperatura ambiente, indicaram um aumento gradual da densidade de corrente anódica quando a concentração dos íons  $F^-$  foi elevada na solução até  $1,0g/L$ . Isto indica um aumento progressivo da taxa de dissolução do metal

com a elevação do nível de fluoreto no eletrólito. As medições por impedância revelaram que a resistência à transferência de carga elétrica diminui gradualmente quando a concentração dos íons  $F^-$  foi elevada na solução até 1,0g/L. Isto significa que a reatividade do substrato (Al) aumentou com a presença de fluoreto na solução. Ensaio adicionais revelaram que, sob concentração fixa de íons  $F^-$ , a resistência à transferência de carga também diminui quando a acidez do eletrólito foi elevada de 10g/L para 225g/L.

Nusen *et al.*, (2012) também avaliaram o efeito dos íons fluoreto no comportamento anódico de eletrodos de alumínio por voltametria linear. Os eletrodos de trabalho (Al contendo 0,1%*m/m* de Fe e 0,06%*m/m* de Ti) foram inicialmente condicionados em solução aquosa contendo 2%*v/v* de íons  $F^-$  e, então, polidos com papel abrasivo (#800) ou pasta de alumina, 3 $\mu$ m. O eletrólito utilizado nos ensaios continha 160g/L de  $H_2SO_4$ , 50g/L de zinco e 0 - 0,16g/L de íons  $F^-$ . As medições, realizadas em temperatura ambiente, revelaram que a presença de íons fluoreto no eletrólito causa um aumento da corrente de corrosão do eletrodo, para ambos os métodos de pré-tratamento, o que representa uma maior taxa de dissolução. Para os eletrodos polidos com pasta de alumina, o valor da corrente de corrosão aumentou de 67,1 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> a 0g/L de íons  $F^-$  para 2070 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> a 0,16g/L de íons  $F^-$ . Para os eletrodos polidos com papel abrasivo, a corrente de corrosão aumentou de 127,5 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> a 0g/L de íons  $F^-$  para 1520 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> a 0,16g/L de íons  $F^-$ .

Embora a diferença observada no valor da densidade de corrente de corrosão medida para o eletrodo de alumínio, quando pré-tratado pelos dois métodos propostos, tenha sido discutida por Nusen *et al.*, (2012), acredita-se que isto pode estar associado à diferença de rugosidade da superfície das amostras. Quando polido em pasta de alumina, o alumínio apresenta uma superfície tipicamente mais suave e homogênea em relação ao lixamento com papel abrasivo. A maior rugosidade do material lixado pode representar maior quantidade de sítios ativos de corrosão. É bem estabelecido que superfícies metálicas de maior rugosidade apresentam maior taxa de corrosão.

### 3.3.2. Inibição do processo corrosivo em ligas de alumínio

A inibição de processos corrosivos no alumínio e suas ligas é abordada extensivamente na literatura, motivada pelas inúmeras aplicações desse material e aos diferentes ambientes aos quais é exposto.

No contexto da eletrorrecuperação de zinco, [Andrienne, Scoyer e Winand \(1980\)](#) observaram que uma anodização preliminar do catodo de alumínio gerou camada passiva mais espessa, no entanto, um aumento do consumo energético do processo de eletrorrecuperação foi observado. O uso de inibidores orgânicos que atuam por meio da adsorção na superfície do catodo frequentemente tem impacto adverso, também aumentando o consumo energético do processo devido à polarização da reação de deposição e consequente aumento da tensão da célula.

[Khedr e Lashien \(1992\)](#) estudaram o papel de cátions metálicos na aceleração e/ou inibição da corrosão do alumínio em meio aquoso. Um catodo de alumínio contendo 0,26% m/m de ferro foi utilizado. Ensaios de polarização anódica em solução contendo 0,2 mol/L de sulfato e 0,1 mol/L de cloreto foram realizados para diferentes concentrações dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Na ausência dos cátions não foi observada oxidação do alumínio, o que aponta para estabilidade da camada passiva. Para concentrações muito baixas dessas espécies, observou-se um aumento do potencial de degradação da camada passiva, indicando uma inibição do processo corrosivo. No entanto, para maiores concentrações, a aceleração da corrosão foi observada. Via MEV, um aumento na quantidade e tamanho dos pites formados na superfície do eletrodo foram visualizados. Em ensaios realizados em meio clorídrico, a adição dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  resultou em maior período de indução para formação de pites, sendo o cádmio o inibidor mais eficiente. O comportamento de inibição até certa concentração, que depende do pH da solução, foi explicado por reações de deslocamento: cátions em solução depositando no catodo de alumínio, enquanto íons  $\text{Al(III)}$  são transferidos para a solução. No entanto, esse método de proteção contra corrosão na presença de haletos não é indicado para a eletrorrecuperação de zinco, uma vez que, níquel e cádmio são impurezas retiradas do eletrólito por afetarem negativamente a eficiência de corrente do processo e a pureza do depósito produzido.

[Gao et al. \(2012\)](#) caracterizaram as ligas de alumínio 1050, 1060, 1070, H1S e 1090, que são ou podem vir a ser utilizadas como catodo na eletrorrecuperação de zinco. As ligas 1050, 1060, 1070 e 1090 são do grupo do alumínio de alta pureza e possui o ferro como principal impureza, enquanto a liga H1S corresponde a liga contendo titânio na faixa de 0,20%/m/m a 0,050%/m/m. Em testes de corrosão por imersão parcial com aplicação de corrente em eletrólito composto por 200g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 200mg/L de Cl<sup>-</sup>, 25mg/L de F<sup>-</sup> e 10g/L de Mn<sup>2+</sup>, a liga 1090 (0,040%/m/m de Fe e Si) apresentou a maior resistência a corrosão, com uma taxa 40% menor que a liga 1050 (0,350%/m/m de Fe), a qual apresentou a segunda maior resistência. Para ensaio de imersão sem aplicação de corrente, a liga 1090 não foi testada e o melhor desempenho foi obtido para as ligas 1070 (0,170%/m/m de Fe e 0,080%/m/m de Si) e H1S (0,210%/m/m de Fe, 0,060%/m/m de Si e 0,058%/m/m de Ti). Os autores propuseram três mecanismos para explicar os resultados, a partir dos quais a presença de impurezas ou elementos de liga no alumínio alteraram as propriedades eletroquímicas do alumínio: alteração da natureza da camada de óxido ao se incorporar nele, alteração do potencial de corrosão quando presente como soluto no Al e/ou formação de par galvânico. A análise de ligas de alumínio como sistema binário é uma grande simplificação de um sistema muito mais complexo, uma vez que os elementos de liga e/ou impurezas não se encontram isolados. Dessa forma, a seleção de uma liga mais resistente à corrosão não é um processo simples, uma vez que há um efeito sinérgico dos elementos nas propriedades do catodo.

Na literatura, vários tipos de condicionamento químico de catodos de alumínio visando a redução da aderência do depósito de zinco já foram propostos ([Han e O'Keefe, 1992a](#); [Xue et al., 1991a](#); [Kammel et al., 1987](#); [Mackinnon e Brannen, 1986](#); [Andrienne et al., 1980](#)), mas o efeito dos métodos na corrosão das ligas de alumínio não foram abordados.

A prática industrial de escovação dos catodos com escovas rotativas de aço ou Nylon é um tratamento antigo e de baixo custo que possibilita a regeneração da camada passiva e remoção do metal residual (zinco) aderido à superfície do catodo após estripamento. No entanto, esse tratamento não é normalmente realizado após cada ciclo de deposição-estripamento. Catodos podem permanecer por até 10 ciclos sem escovação, o que impacta

a aderência dos depósitos (Han e O'Keefe, 1992b). Os processos de condução, corrosão e nucleação na superfície do alumínio são determinados pela camada de óxido, cujas propriedades estão relacionadas a sua espessura e homogeneidade e ao conteúdo de impurezas (Xue *et al.*, 1991b).

Nesse trabalho, foi estudado o efeito de método de condicionamento químico de imersão dos catodos de alumínio em eletrólito industrial diluído como etapa posterior a escovação mecânica após ciclos de deposição, com o objetivo de otimizar a formação de uma camada passiva densa e homogênea. Este tratamento não foi encontrado na literatura, mas já foi tema de trabalho final de curso desenvolvido no DEMET/UFMG. Quatro tipos de pré-tratamentos foram comparados por Rezende (2021): (1) lixamento dos catodos (Al-1070) com lixa de maior rugosidade (lixas #150 e P800); (2) lixamento com lixa de menor rugosidade (lixas P800 e #2000); (3) imersão em eletrólito industrial diluído; e (4) imersão em eletrólito industrial exaurido. Os resultados indicaram uma maior eficiência de corrente do processo de eletrorrecuperação de zinco na seguinte ordem: (3) > (4) > (1) > (2). A redução da eficiência de corrente foi discutida com base no nível de aderência do depósito de zinco ao catodo de alumínio, redissolução do depósito de zinco e evolução de hidrogênio (bolhas). Devido à aderência do depósito de zinco ao catodo de alumínio (a princípio, inferior após realização dos pré-tratamentos (1) e (2)), regiões de depósito com concavidades (i.e., côncavas) podem ser formadas, as quais são preenchidas com o eletrólito durante o ensaio de eletrorrecuperação. Tal cenário possibilita a redissolução do depósito de zinco (reação com o íon hidrogênio), justificando assim uma menor eficiência de corrente. Os tratamentos (1), (2) e (3) não apresentaram uma alteração significativa da tensão na célula, enquanto o tratamento (4) apresentou um leve aumento desse parâmetro. O aumento de potencial pode estar relacionado a erros experimentais, ou a características da camada passiva formada no catodo, como a espessura e condutividade, definindo a resistência elétrica da superfície de deposição. A análise do consumo energético do processo apresentou valores menores que os tipicamente reportados para a operação industrial, exceto para o tratamento (2). O pré-tratamento de imersão em eletrólito industrial diluído apresentou resultados promissores. Diante de tais resultados obtidos, essa condição foi avaliada quanto ao potencial para minimizar o efeito corrosivo do fluoreto, assim estendendo a vida útil do catodo.

## CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA

### 1.1. Caracterização das ligas de alumínio

#### 1.1.1. Composição química

Para a análise de composição química das duas ligas de alumínio utilizadas nesse estudo, aproximadamente 1g de cada tipo de amostra foi digerido em água régia – 3mL de ácido clorídrico HCl 37% (Química Moderna) e 1mL de ácido nítrico HNO<sub>3</sub> 65% (Química Moderna) em bloco digestor (Tecnal, TE-040/25) à (80 ± 1)°C durante 2h. A solução de digestão foi adequadamente diluída e analisada por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer (Optima 7300 DV).

#### 1.1.2. Cristalografia

A estrutura cristalina das ligas de alumínio foi determinada por difração de raios-X (DRX) utilizando difratômetro PANalytical (Empyrean) com radiação Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,546\text{\AA}$ ). Os padrões de difração foram medidos variando  $2\theta$  entre 10° e 120° e taxa de varredura de 0,06°/min. Os padrões foram identificados usando CIF (*Crystallographic Information File*) da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) como referência.

#### 1.1.3. Microestrutura

A análise microestrutural das duas ligas de alumínio foi realizada por microscopia óptica utilizando microscópio Leica (DM4500 P LED) com filtro polarizado  $\lambda/2$  e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectrômetro de dispersão de energia (EDS) utilizando microscópio Quanta (FEG 3D FEI). As amostras foram previamente preparadas por ataque eletroquímico com solução 2,25%v/v de ácido fluobórico (HBF<sub>4</sub>) aplicando uma tensão de 20V (Minipa MPL-3305M) por 3min, conforme norma [ASTM \(E407-07, 2015\)](#). Uma placa de aço inoxidável 316L foi utilizada como contra eletrodo na célula utilizada para o ataque.

#### 1.1.4. Caracterização da superfície

A superfície das amostras foi caracterizada quanto à rugosidade e propriedades elétricas. Fragmentos de 25mm x 25mm foram (i) polidos mecanicamente a úmido até obtenção de acabamento espelhado e (ii) lavados com detergente neutro, água deionizada (Milli-Q - Millipore®) e álcool isopropílico grau analítico (95%, Merck®). As análises foram realizadas no microscópio MFP-3D SA (Asylum Research) em temperatura ambiente e umidade relativa do ar de 50%. Todas as imagens foram adquiridas com 512 x 512 pontos.

A técnica de microscopia de potencial de superfície, KPFM, baseia-se na diferença de potencial entre metais (sonda e amostra) com diferentes funções de trabalho quando conectados eletricamente. O potencial de Volta, VPD, é altamente sensível às condições ambientais e preparação da amostra (Yasakau, 2020; Örnek *et al.*, 2019; Davoodi *et al.*, 2008; Lacroix *et al.*, 2008). A microscopia de potencial de superfície foi utilizada para caracterizar variações locais de potencial de superfície nas amostras utilizando a sonda AC240TM (*Olympus*,  $f = 70\text{kHz}$ ,  $k = 2\text{N/m}$ ). A técnica executa duas varreduras em modo oscilatório. Na primeira varredura, o perfil topográfico é obtido, e na segunda, aplica-se uma diferença de potencial entre sonda e amostra. A oscilação da ponta é provocada pela força produzida por campos elétricos das cargas induzidas pela diferença de potencial aplicada. Em materiais condutores e semicondutores, o potencial necessário para anular a força e conseqüentemente prevenir a oscilação da sonda é uma medida do potencial de superfície. Este potencial é linearmente relacionado ao potencial de circuito aberto. Essas análises fornecem informações sobre sítios preferenciais ou não-favoráveis para deposição de zinco ou oxidação de alumínio, contribuindo, assim, para compreensão do processo de corrosão no entorno de intermetálicos e na região dos contornos de grão.

#### 1.2. Análise termodinâmica do sistema Al-F-SO<sub>4</sub>

Diagramas de especiação, que fornecem uma representação gráfica visual e quantitativa da disponibilidade de espécies, foram desenvolvidos usando o Microsoft Office Excel. As constantes de estabilidade ( $\beta$ ) para todas as reações de complexação foram calculadas

a partir da energia livre de formação de Gibbs padrão,  $\Delta G_f^\circ$  (Anexo I). Os diagramas de especiação foram obtidos calculando a fração de espécies ( $\alpha$ ) a 25°C. Além do íon fluoreto, o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) foi considerado nos cálculos, visto que o ácido sulfúrico representa o meio corrosivo. Todos os diagramas de especiação foram obtidos assumindo sistemas ideais. As equações não lineares obtidas para os diferentes sistemas simulados neste trabalho, que se referem aos balanços de massas de flúor, sulfato e íons metálicos, foram resolvidas utilizando o software PTC<sup>®</sup> MathCad Prime (versão 8).

### 1.3. Preparo das amostras de alumínio

Duas ligas de alumínio (Al-1050 e Al-1070) foram fornecidas pela Nexa Recursos Minerais S/A. Os catodos industriais foram cortados utilizando esmerilhadeira angular (Bosch<sup>®</sup>, GWS20-180) em peças de dimensões 50mm x 35mm, sendo a espessura mantida em 6,5 – 7,0mm. Furos de 10mm de diâmetro foram feitos utilizando furadeira de impacto (Bosch<sup>®</sup>, GSB20-2), posicionados próximo a borda superior e ao centro das peças, para suspensão destas na solução de ensaio. Posteriormente, as peças foram (i) lixadas a úmido com lixas #150, #180 e #320 (ii) lavadas com detergente neutro, água deionizada (Milli-Q - Millipore<sup>®</sup>) e álcool isopropílico grau analítico (95%, Merck<sup>®</sup>), (iii) secas ao ar, (iv) limpas com acetona grau analítico (99,5%, Exodo) e, então, (v) armazenadas sob vácuo em desumidificador. O comprimento, altura e espessura das peças (Figura 4.1) foram medidos com paquímetro (Starrett<sup>®</sup>, 125MEB) e a massa medida em balança digital de precisão (Mettler<sup>®</sup>, AE200).

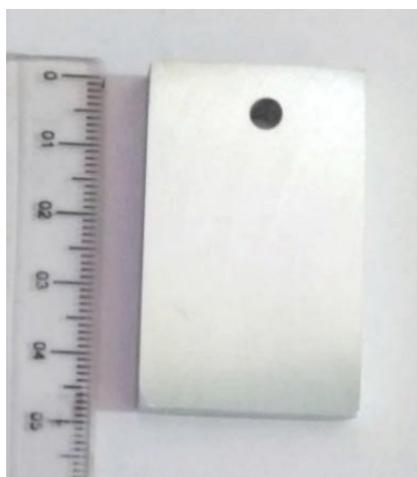


Figura 4.1: Amostra para ensaio de imersão.

Os eletrodos de trabalho utilizados em ensaios eletroquímicos foram cortados de maneira semelhante, sendo a área exposta de  $1,0\text{cm}^2$  e  $0,5\text{cm}$  de espessura. As peças foram lavadas com detergente neutro e água deionizada, conectadas ao plugue de aço inoxidável (Figura 4.2a) usando uma resina condutora de prata (Dotite<sup>®</sup>, D-550) e embutidas em resina Epoxy (Struers<sup>®</sup>, Epofix) utilizando moldes plásticos. A superfície dos eletrodos foi preparada por polimento mecânico a úmido usando papéis abrasivos (SiC com tamanhos de grão #1200 e #2400) e pasta de alumina ( $1\mu\text{m}$ ), lavada com água deionizada em banho ultrassônico por 15min e seca com álcool etílico de grau analítico. Por fim, as amostras preparadas foram parafusadas a hastes condutoras (Figura 4.2b) e, então, fixadas em tampas de Teflon<sup>®</sup> das células eletroquímicas.

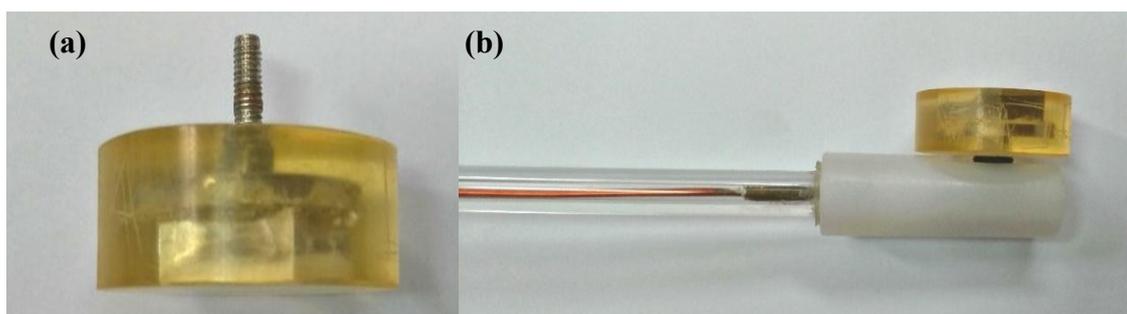


Figura 4.2: Fotografias da (a) amostra embutida e (b) eletrodo de trabalho.

#### 1.4. Eletrólito sintético

As soluções utilizadas nos ensaios representam eletrólito típico do processo industrial da planta da Nexa em Juiz de Fora/MG, o qual contém  $55\text{g/L}$  de zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ),  $8\text{g/L}$  de manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ) e  $160\text{g/L}$  de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Atualmente, os níveis de fluoreto no eletrólito estão na faixa de  $10$  a  $20\text{mg/L}$ . Dessa forma foram avaliados os efeitos do fluoreto em  $0$ ,  $20$  e  $60\text{mg/L}$ . O nível mais alto foi selecionado considerando o aumento do co-processamento de fontes secundárias de zinco no forno Waelz, como o pó EAF, e como consequência, o aumento das concentrações do haleto na solução que alimenta o tanque eletrolítico. Considerando o possível efeito de redução da atividade do haleto devido às reações de complexação entre íon alumínio e íon fluoreto, foi analisado o efeito da presença de íon alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) no eletrólito em  $0$ ,  $28$  e  $85\text{mg/L}$ . As soluções foram

preparadas com água deionizada (Milli-Q, Millipore<sup>®</sup>), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grau analítico (96%, FMaia<sup>®</sup>), sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) (99%, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), fluoreto de sódio (NaF) (99%, FMaia<sup>®</sup>), sulfato de manganês (II) monohidratado (MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) (≥99%, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) e sulfato de alumínio hidratado (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) (98%, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>).

O efeito de condicionamento químico da superfície na taxa e mecanismo de corrosão do alumínio foi avaliado por ensaios de imersão e espectroscopia de impedância eletroquímica. O tratamento consistiu em polimento adicional das peças de imersão com lixa #800 e imersão por 12h à temperatura ambiente em eletrólito sintético diluído com água deionizada até atingir pH = 4,5, simulando eletrólito industrial diluído. Em seguida, as peças foram lavadas com água deionizada e secadas ao ar.

### 1.5. Medidas eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos de voltametria de varredura linear (LSV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizados para caracterizar comportamento de corrosão das ligas de alumínio em relação a presença de fluoretos e agente complexante no eletrólito, bem como do efeito do condicionamento químico. Medidas eletroquímicas foram realizadas em célula convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho – ligas Al-1050 e Al-1070, com 1cm<sup>2</sup> de área superficial; contra eletrodo de platina (haste); e eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl (3mol/L). Todos os ensaios foram realizados em chapa de aquecimento com controle integrado de temperatura (IKA, RET basic), após período de equilíbrio de 20 minutos. O eletrodo de referência foi posicionado o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho, de modo a minimizar a queda ôhmica.

Potenciostato Autolab<sup>®</sup> (Eco Chemie) contendo sistema de aquisição de dados NOVA<sup>®</sup> (versão 2017) foi utilizado para os ensaios de voltametria. O potencial de circuito aberto (OCP) dos eletrodos recém polidos foi obtido por potenciometria com monitoramento de no mínimo 120 minutos após imersão do eletrodo em solução, sem agitação. A densidade de corrente de corrosão,  $i_{corr}$ , foi obtida por voltametria linear, adotando-se sobrepotencial

anódico e catódico da ordem de 200mV e taxa de varredura de 1mV/s. Os valores de  $i_{\text{corr}}$  foram calculados após extrapolação das curvas de Tafel até o potencial de circuito aberto. Todas as correlações foram obtidas pelo melhor ajuste de dados, baseado no valor de  $\chi^2$ , usando o software NOVA<sup>®</sup>.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados em OCP, imediatamente após estabilização com perturbação de potencial senoidal de 10mV na faixa de frequência de 10kHz a 10mHz usando potenciostato BioLogic<sup>®</sup> (BP-300). O software EC-Lab<sup>®</sup> (v.11.33) foi utilizado para análise de dados.

### 1.6. Ensaios de corrosão por imersão

Para determinação da taxa de corrosão das ligas de alumínio foram realizados ensaios de imersão baseados na norma [ASTM NACE TM0169-12a](#) *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. Os espécimes foram suspensos em erlenmeyer de 1L utilizando um fio de Nylon (Ekylon, 0,70mm) e imersos em 1L de solução (Figura 4.3). Essa solução foi mantida aquecida em banho utilizando um termostato (Lauda, E100), e a temperatura em cada recipiente aferida com termômetro químico antes da imersão da peça e no momento da retirada desta. As peças foram lavadas com água deionizada (Milli-Q - Millipore<sup>®</sup>), álcool etílico e acetona grau analítico (nessa ordem), secadas ao ar e a massa medida utilizando uma balança digital com precisão de  $\pm 0,1\text{mg}$ .



Figura 4.3: Montagem experimental para ensaio de imersão.

A Tabela IV.1 resume as condições experimentais adotadas nos ensaios. Amostras das ligas Al-1050 e Al-1070 com e sem condicionamento químico foram analisadas em duplicatas para tempo de imersão de 24 horas. O tempo de imersão de 24hs foi avaliado neste trabalho, conforme intervalo mínimo estabelecido pela norma. A temperatura da solução foi controlada com precisão de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Apesar do planejamento experimental apresentado, análise e modelamento estatístico dos resultados obtidos não foram realizados no presente trabalho.

Tabela IV.1: Planejamento experimental dos ensaios de imersão para as duas ligas de alumínio.

	Temperatura °C	[Zn <sup>2+</sup> ] g/L	[Mn <sup>2+</sup> ] g/L	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] g/L	[F <sup>-</sup> ] mg/L	[Al <sup>3+</sup> ] mg/L
Bloco 01	36	55	8	160	0	0
	42	55	8	160	0	0
Bloco 02	36	55	8	160	20	0
	36	55	8	160	60	0
Bloco 03	36	55	8	160	20	0
	36	55	8	160	20	85

A taxa de corrosão, em mm/ano, foi calculada a partir da variação de massa das peças, antes e após o ensaio. Na equação (4.1), K representa a constante  $8,76 \times 10^4$ ,  $\Delta m$  a variação de massa da peça, A a área superficial da peça em  $\text{cm}^2$ , t o tempo de imersão em horas e  $\rho$  a densidade da liga em  $\text{g/cm}^3$ .

$$\text{taxa de corrosão} = \frac{K \cdot \Delta m}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (4.1)$$

### 1.7. Caracterização da superfície pós corrosão

A caracterização da morfologia da superfície do alumínio antes e após os ensaios de imersão foi realizada no Centro de Microscopia da UFMG, por microscopia óptica em microscópio Leica (DM4500 P LED), e por MEV-EDS utilizando os microscópios JEOL (JSM 6360 LV) e Quanta (FEG 3D FEI).

## CAPÍTULO 2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.1. Caracterização das ligas de alumínio

A Tabela V.1 apresenta a composição química das duas ligas de alumínio. A análise química indicou que a liga Al-1070 possui maior teor de Al e Ti que a liga Al-1050, enquanto o teor de Fe é levemente inferior. Outros elementos detectados em ambas as ligas em níveis baixos foram Mn, Cu, Pb e Mg. Enquanto o Fe é adicionado ao alumínio para aumentar a resistência mecânica devido à formação de fases intermetálicas de Al-Fe (Totten e MacKenzie, 2003), a adição de Ti causa refinamento de grão devido à formação de precipitados de  $TiAl_3$ , que fixam os contornos de grão. Em ambas as ligas foi observada a presença de partículas intermetálicas em tamanho e forma diferentes e a presença de Fe foi detectada pela análise de EDS (Figura 5.1).

Tabela V.1: Composição química (em mg kg<sup>-1</sup>), exceto Al (%m/m), das ligas Al-1050 e Al-1070.

	Al	Fe	Ti	Mn	Cu	Pb	Mg	Ni	Cr
Al-1050	99,3	1286	142	20	16	38	13	<25	<25
Al-1070	99,5	1010	354	39	14	37	<12	<25	<25

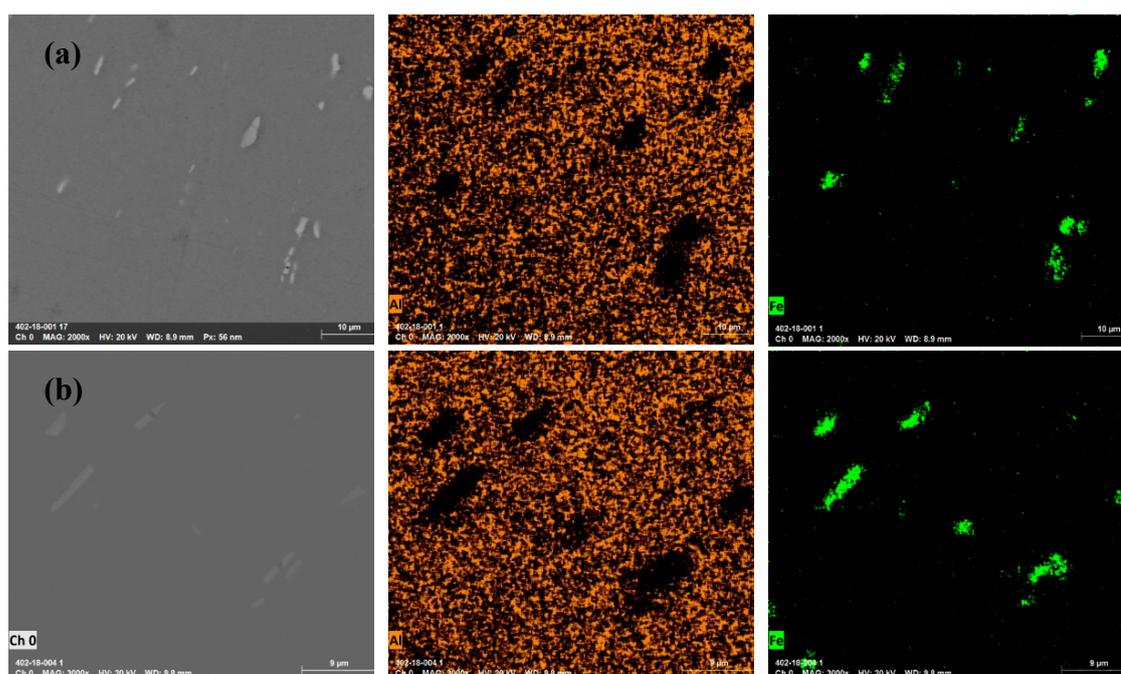


Figura 5.1: Mapeamento químico via EDS da liga Al-1050 (a) e da liga Al-1070 (b).

A análise cristalográfica (Figura 5.2) indicou apenas reflexões de planos da fase cúbica de face centrada do alumínio (ICDD 43423), que representa a fase de equilíbrio esperada para a composição química apresentada na Tabela V.1. As análises via DRX não permitiram a identificação de outras fases, incluindo fases rica em Fe, possivelmente devido ao teor muito baixo de impurezas nas amostras e limites de detecção do equipamento utilizado (da ordem de  $<3\%$ m/m). Diagramas de fase para o sistema Al-Ti mostram baixa solubilidade do Ti no alumínio (0,7-0,8% $m/m$  em  $660^{\circ}\text{C}$ ), mas aumento do teor de Ti favorecem a formação de fase intermetálica estável,  $\text{TiAl}_3$  (Wang *et al.*, 2012). Assim, para as ligas de alumínio utilizadas nesse trabalho não se espera a formação de fases intermetálicas de Ti. O Fe também possui baixa solubilidade em alumínio (Kattner, 1990), mas para o teor presente nas ligas em estudo prevê-se a formação de precipitados de ferro, como comprovado pelas fases detectadas por EDS. A análise cristalográfica também indicou a presença de orientação preferencial, textura, na liga Al-1070, provavelmente uma consequência do processamento mecânico. Na liga Al-1050 não foi observada orientação preferencial, uma vez que os planos detectados possuem intensidades relativamente semelhantes, padrão característico de distribuição aleatória.

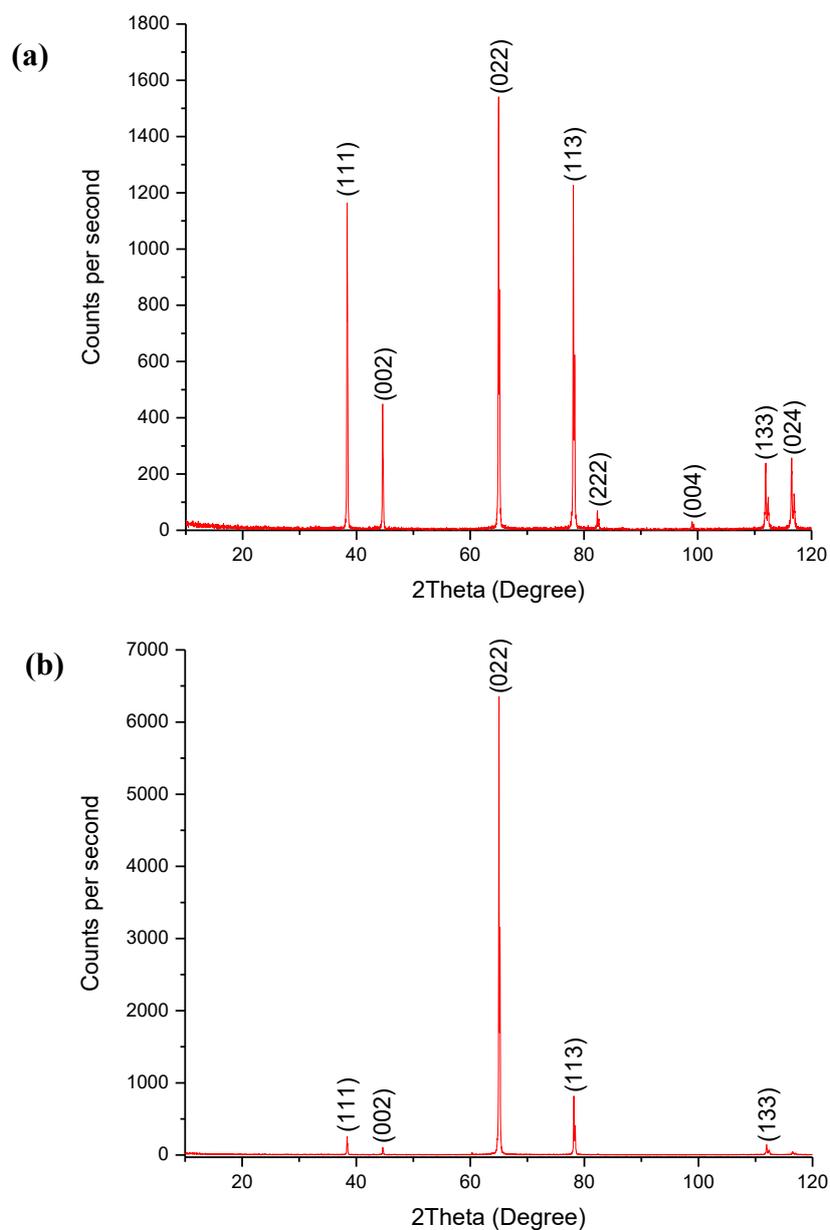


Figura 5.2: Análise cristalográfica via DRX da liga Al-1050 (a) e da liga Al-1070 (b).

Os resultados da análise microestrutural, Figura 5.3a e 5.3f, indicaram que a superfície da liga Al-1050 apresenta grãos maiores, com tamanho médio de  $(247 \pm 34)\mu\text{m}$ , enquanto a liga Al-1070 possui estrutura mais refinada com tamanho médio de grão de  $(39 \pm 7)\mu\text{m}$ . Essa diferença em microestrutura sugere que os materiais sofreram diferentes tratamentos termomecânicos. A microestrutura da seção longitudinal, Figura 5.3b e 5.3e, revela que ambos os materiais foram fabricados por algum processo de conformação mecânica (normalmente, laminação a quente e a frio). Os grãos achatados na direção do trabalho mecânico são evidentes nas micrografias. Embora a largura dos grãos seja semelhante em

ambas as ligas,  $(30 \pm 1)\mu\text{m}$  para Al-1050 e  $(24 \pm 2)\mu\text{m}$  para Al-1070, pode-se observar uma diferença em sua morfologia. Enquanto grãos mais regulares e homogêneos foram observados na liga Al-1050, o que pode corresponder a uma amostra mais deformada nessa direção, grãos irregulares e heterogêneos foram observados na liga Al-1070. Por sua vez, a microestrutura da seção transversal para ambas as amostras, Figura 5.3c e 5.3f, indicou características semelhantes às discutidas para a direção longitudinal, ou seja, grãos achatados na direção do trabalho mecânico e grãos mais regulares e homogêneos para a liga Al-1050.

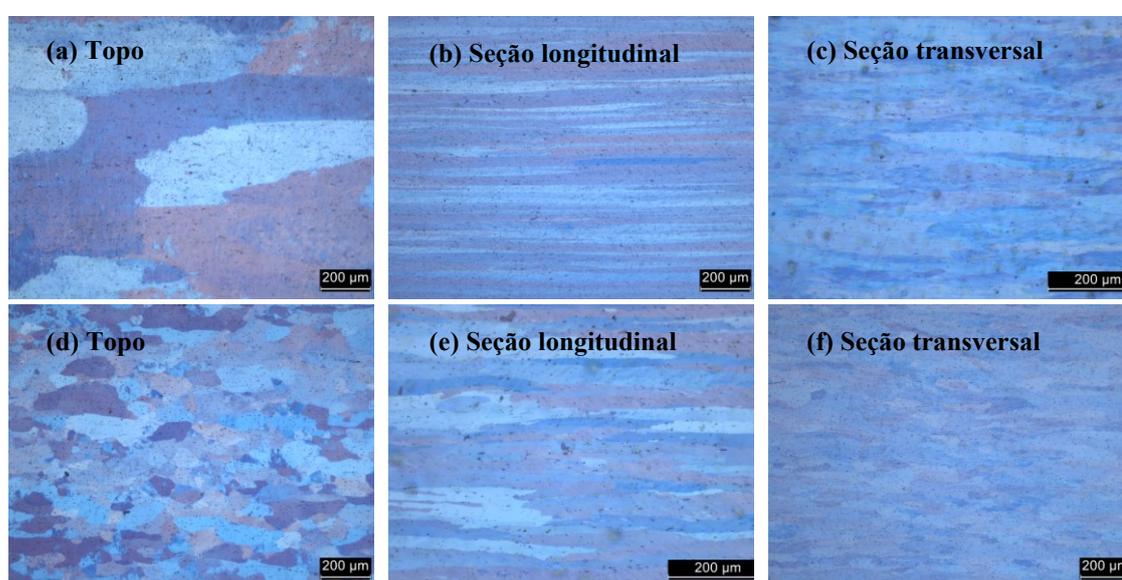


Figura 5.3: Micrografias das ligas Al-1050 (a-c) e Al-1070 (d-f).

Imagens de topografia, Figura 5.4a e 5.4c, mostram que a superfície de ambas as ligas é uniforme, exceto, pelos defeitos do processo de preparação. As imagens de KPFM de ambas as ligas, Figura 5.4b e 5.4d, indicam a distribuição uniforme do potencial e de áreas de potencial relativamente mais baixos que a matriz. Nas imagens conforme geradas, as áreas escuras correspondem a fases mais nobres que a matriz. Essas fases podem ser associadas às fases intermetálicas ricas em Fe observadas por MEV-EDS. Esse resultado também indica o comportamento catódico desse intermetálico em relação à matriz, o que está de acordo com o observado por [Xue \*et al.\*, 1991a](#).

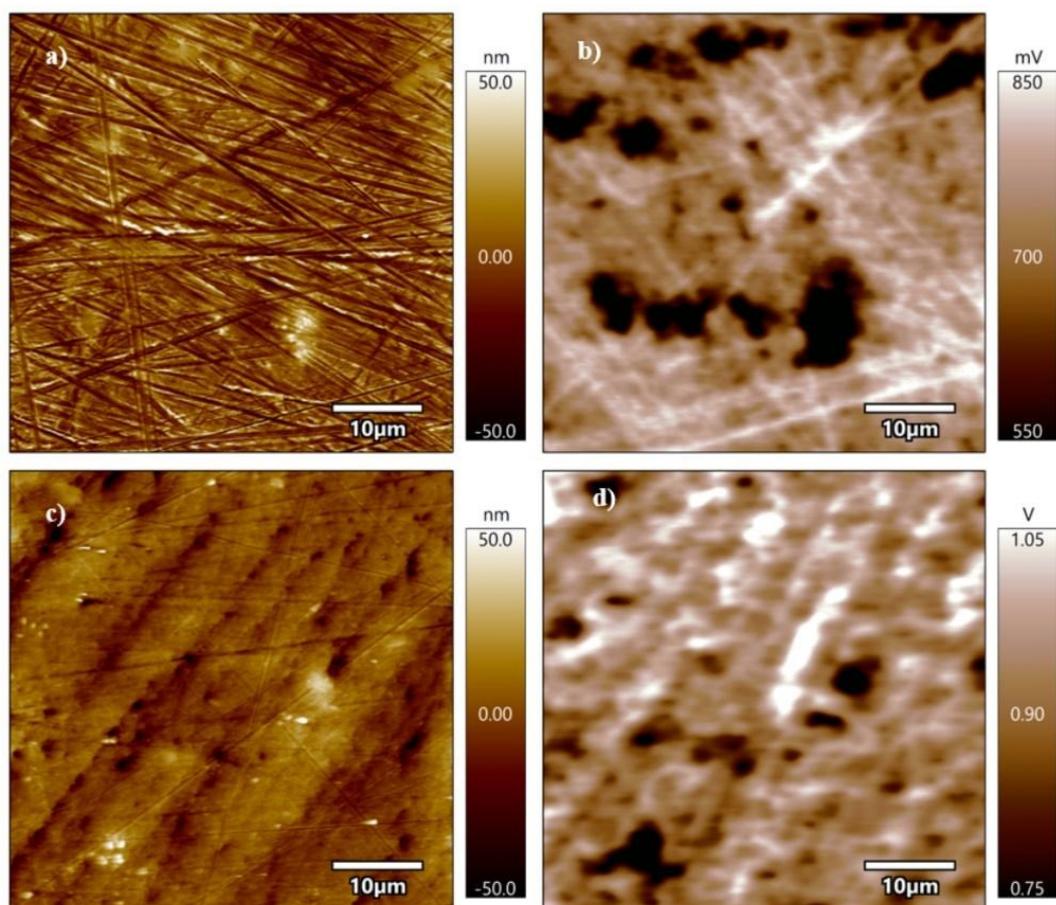
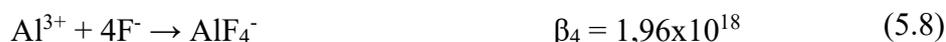


Figura 5.4: Imagens de AFM e KPFM da liga Al-1050 (a - b) e da liga Al-1070 (c - d).

## 2.2. Especificação do fluoreto em meio sulfúrico

A análise termodinâmica considerou as reações de complexação envolvendo o íon fluoreto e os íons zinco e alumínio. As reações envolvendo o íon sulfato e os cátions também foram consideradas. Assim, as seguintes reações de complexação com as correspondentes constantes de estabilidade ( $\beta$ ) a 25°C foram usadas nas simulações:





Os seguintes balanços de massa foram desenvolvidos e o software PTC® MathCad Prime utilizado para resolvê-los:

$$[\text{Zn}]_T = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnF}^+] + [\text{ZnF}_2] + [\text{ZnSO}_4] \quad (5.13)$$

$$[\text{Al}]_T = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlF}^{2+}] + [\text{AlF}_2^+] + [\text{AlF}_3] + [\text{AlF}_4^-] + [\text{AlF}_5^{2-}] + [\text{AlF}_6^{3-}] + [\text{AlSO}_4^+] + [\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-] \quad (5.14)$$

$$[\text{F}]_T = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + [\text{ZnF}^+] + 2[\text{ZnF}_2] + [\text{AlF}_2^+] + 2[\text{AlF}_3] + 3[\text{AlF}_4^-] + 4[\text{AlF}_5^{2-}] + 5[\text{AlF}_6^{3-}] \quad (5.15)$$

$$[\text{SO}_4]_T = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{ZnSO}_4] + [\text{AlSO}_4^+] + 2[\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-] \quad (5.16)$$

A Figura 5.5 exibe o efeito do íon zinco na especiação de fluoreto em função do pH. As concentrações totais de fluoreto ( $[\text{F}]_T$ ), zinco ( $[\text{Zn}]_T$ ) e sulfato ( $[\text{SO}_4]_T$ ) foram fixadas em 0,01g/L ( $5,26 \times 10^{-4}$ mol/L), 55g/L (0,84mol/L) e 160g/L (1,63mol/L), respectivamente, que representam o eletrólito industrial. Os cálculos demonstraram que a espécie protonada (HF) predomina em condições altamente ácidas. À medida que o pH aumenta, a estabilidade do HF diminui gradualmente, como esperado. As frações das espécies HF e  $\text{F}^-$  são semelhantes em pH em torno de 3,2, que corresponde ao valor de  $\text{pK}_a$ . A partir deste valor, o íon livre passa a ser a espécie predominante. Em pH zero, as frações das espécies HF e  $\text{F}^-$  foram cerca de 0,997 e  $7 \times 10^{-4}$ , respectivamente. As simulações também indicaram que a estabilidade dos complexos de zinco solúveis (ou seja,  $\text{ZnF}^+$  e  $\text{ZnF}_2$ ) é baixa, de acordo com as correspondentes constantes de estabilidade (Equações 5.2 e 5.3). Portanto, os cálculos termodinâmicos mostraram que o fluoreto predomina como HF no

eletrólito de sulfato de zinco. Dessa forma, um aumento na concentração total de fluoreto na solução (por exemplo, de 0,01g/L para 0,1g/L) não tem efeito sobre sua especiação. Uma ligeira diminuição ou aumento na concentração total de sulfato não causou nenhum efeito significativo sobre essa especiação também.

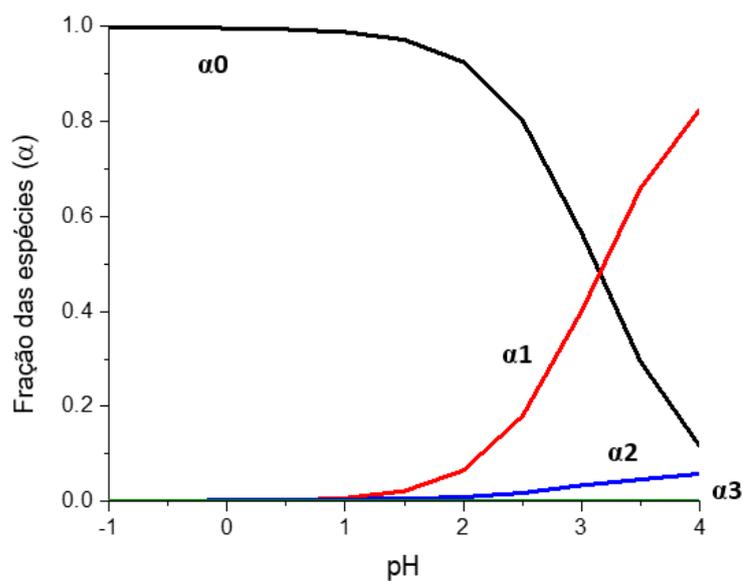


Figura 5.5: Efeito do íon zinco na especiação do fluoreto em função do pH a 25°C.

Legenda:  $\alpha_0 = \text{HF}$ ;  $\alpha_1 = \text{F}^-$ ;  $\alpha_2 = \text{ZnF}^+$ ;  $\alpha_3 = \text{ZnF}_2$ . Concentrações ( $[\text{F}]_T$ ) = 0,01g/L ( $5,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), ( $[\text{Zn}]_T$ ) = 55g/L ( $0,84 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ( $[\text{SO}_4]_T$ ) = 160g/L ( $1,63 \text{ mol L}^{-1}$ ).

A Figura 5.6 mostra o efeito do íon alumínio na especiação do fluoreto em função do pH. Dois níveis de  $[\text{Al}]_T$  foram avaliados: 0,1g/L ( $3,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) e 1,0g/L ( $3,7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ). Supõe-se que o alumínio é adicionado ao eletrólito como um agente complexante do fluoreto, uma vez que a concentração típica deste cátion no eletrólito industrial é desprezível. A formação de complexos de fluoreto de zinco é irrelevante, conforme discutido anteriormente. A Figura 5.6a mostra que as espécies HF e  $\text{AlF}_2^+$  predominam na solução de sulfato sob condições altamente ácidas. À medida que o pH aumenta, a estabilidade do  $\text{AlF}_2^+$  aumenta, de acordo com quantidades crescentes de íon fluoreto em solução. Em pH zero, as frações calculadas para as espécies HF,  $\text{AlF}_2^+$  e  $\text{AlF}_2^+$  são cerca de 0,53, 0,43 e 0,02, respectivamente. A fração de íon fluoreto livre foi extremamente baixa, na ordem de  $3 \times 10^{-4}$ . Portanto, a adição de íon alumínio ao eletrólito sulfato favoreceu em grande parte a reação de complexação desta espécie com o íon fluoreto, diminuindo assim a atividade do haleto no meio aquoso. Se a concentração de íon  $\text{Al}^{3+}$

aumenta de 0,1g/L para 1,0g/L, (Figura 5.6b), a espécie  $\text{AlF}_2^+$  predomina em condições altamente ácidas. No pH zero, as frações de HF,  $\text{AlF}_2^+$  e  $\text{AlF}_2^+$  encontradas foram cerca de 0,08, 0,90 e 0,01, respectivamente. A fração do íon fluoreto livre foi cerca de  $6 \times 10^{-5}$ . Assim, a reação de complexação entre íons de fluoreto e alumínio na solução de sulfato de zinco é favorecida quando a razão Al/F aumenta.

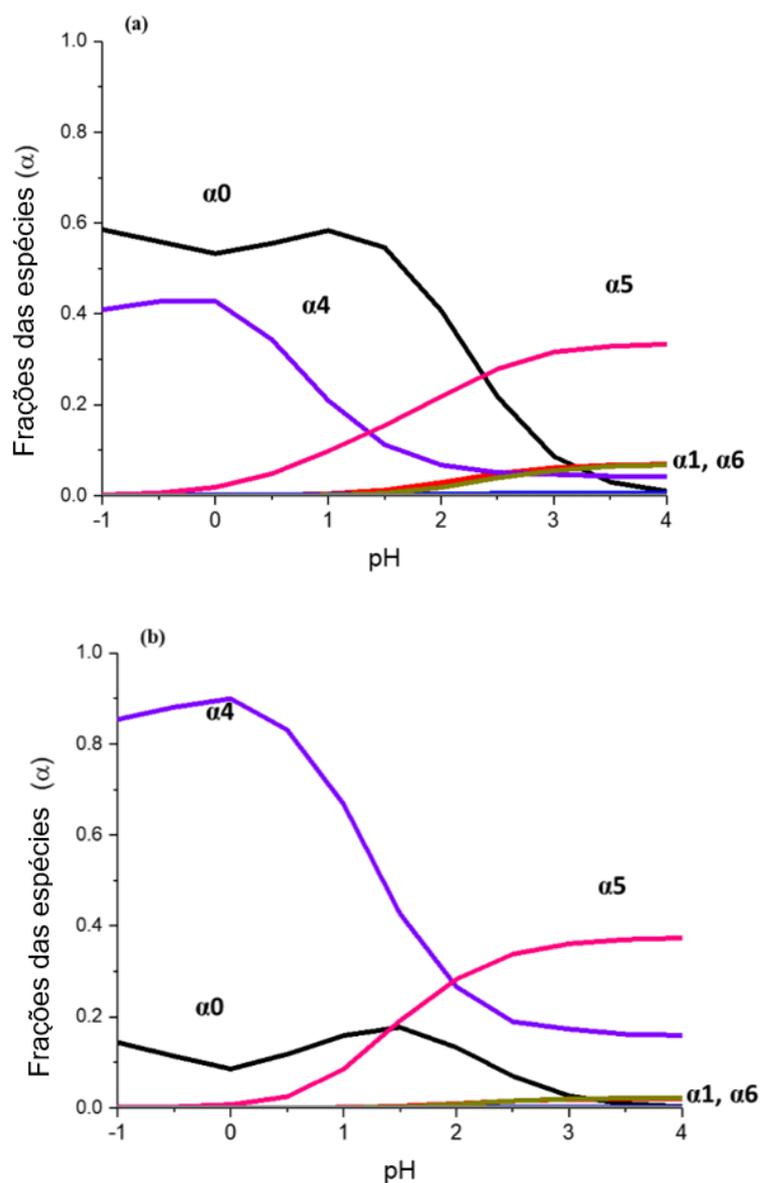


Figura 5.6: Efeito combinado de íons zinco e alumínio na especiação do fluoreto a 25°C,  $[\text{Al}]_T = 0,1 \text{ g/L}$  (a) e  $[\text{Al}]_T = 1,0 \text{ g/L}$  (b). Legenda:  $\alpha_0 = \text{HF}$ ;  $\alpha_1 = \text{F}^-$ ;  $\alpha_2 = \text{ZnF}^+$ ;  $\alpha_3 = \text{ZnF}_2$ ;  $\alpha_4 = \text{AlF}_2^+$ ;  $\alpha_5 = \text{AlF}_2^+$ ;  $\alpha_6 = \text{AlF}_3$ ;  $\alpha_7 = \text{AlF}_4^-$ ;  $\alpha_8 = \text{AlF}_5^{2-}$ ;  $\alpha_9 = \text{AlF}_6^{3-}$ . Concentrações ( $[\text{F}]_T$ ) = 0,01g/L ( $5,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), ( $[\text{Zn}]_T$ ) = 55g/L ( $0,84 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ( $[\text{SO}_4]_T$ ) = 160g/L ( $1,63 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Portanto, a adição de íons alumínio ao eletrólito de sulfato de zinco pode ser útil no caso de níveis excessivos de fluoreto. Espera-se que a presença de Al minimize os efeitos negativos deste haleto na taxa de corrosão das ligas de alumínio utilizadas como catodo na eletrodeposição de zinco.

### 2.3. Ensaios eletroquímicos e de corrosão por imersão: efeito da temperatura

O comportamento à corrosão de eletrodos Al-1050 e Al-1070 em dois níveis de temperatura (36°C e 42°C) foram avaliados por voltametria de varredura linear e por ensaio de imersão. Os níveis selecionados correspondem aos valores máximo e mínimo típicos na prática industrial. Ambos os ensaios evidenciaram um aumento do processo corrosivo devido ao aumento da temperatura.

Os valores de potencial de circuito aberto (OCP) e corrente de corrosão,  $i_{\text{corr}}$ , podem ser considerados estatisticamente semelhantes devido aos erros experimentais associados. O aumento da temperatura do eletrólito causou um pequeno aumento na corrente de corrosão das ligas. Para amostra Al-1050, a corrente de corrosão,  $i_{\text{corr}}$ , aumentou de  $(550 \pm 16)\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a 36°C, para,  $(754 \pm 38)\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a 42°C, enquanto que para a liga Al-1070 o aumento foi de  $(194 \pm 7)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $(311 \pm 9)\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Tabela V.2. Nenhuma diferença aparente com relação à variação de corrente em função do potencial aplicado em regiões ativa e passiva foi observada para os dois eletrodos, o que pode representar mecanismo de corrosão semelhante, Figura 5.7.

Tabela V.2: Efeito da temperatura nos valores de OCP e  $i_{\text{corr}}$ . Condições experimentais: 55g/L Zn, 8g/L Mn e 160g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Amostra	T (°C)	OCP (V Ag/AgCl)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Al-1050	36	-0,647±0,002	550±16
Al-1050	42	-0,730±0,004	754±38
Al-1070	36	-0,620±0,002	194±7
Al-1070	42	-0,658±0,002	311±9

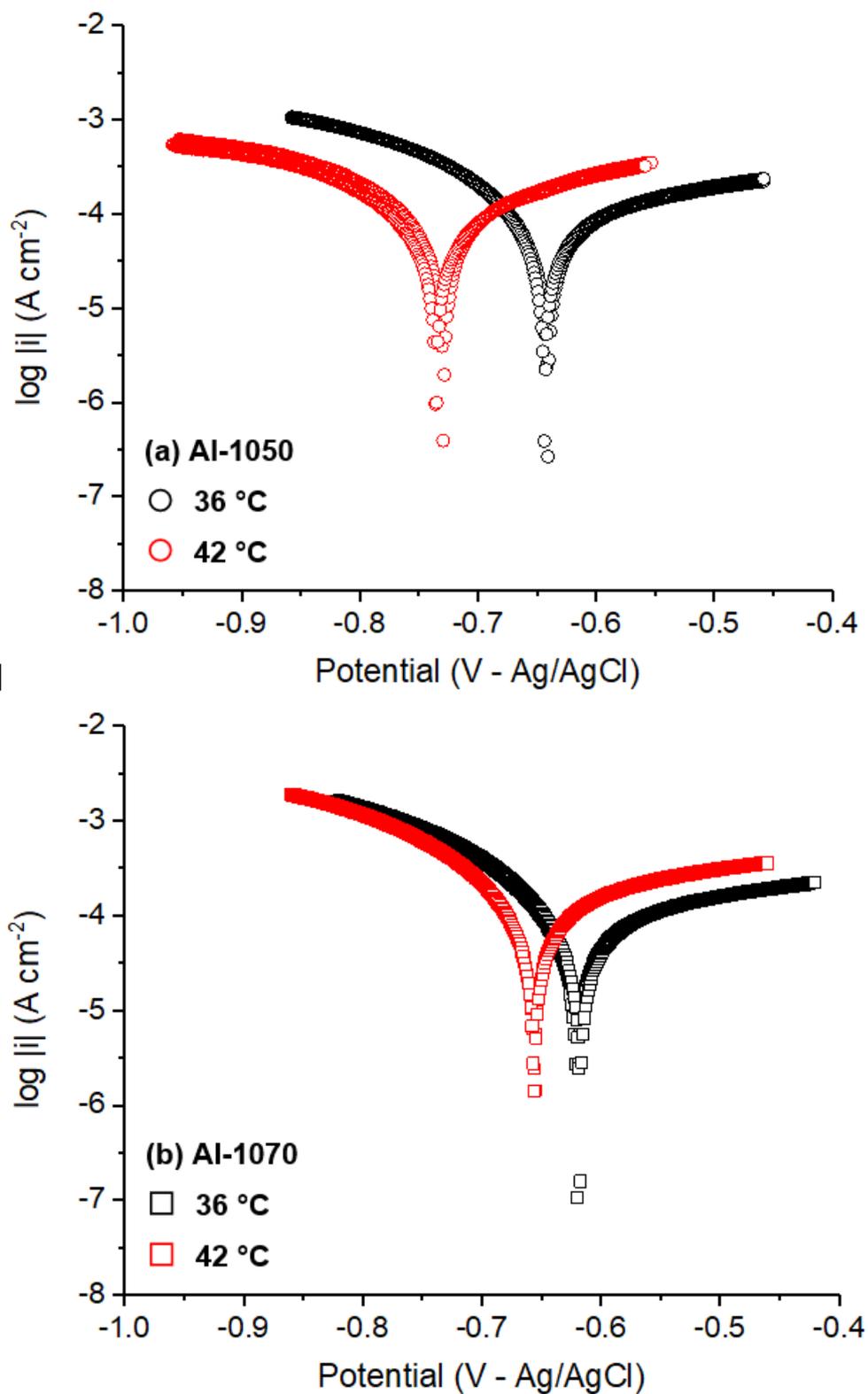


Figura 5.7: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostras polidas de Al-1050 (a) e Al-1070 (b) em eletrólito contendo 55g/L Zn, 8g/L Mn e 160g/L  $H_2SO_4$  em diferentes níveis de temperaturas.

Abdallah, (2016) avaliou a corrosão do alumínio a 25°C e 45°C em solução de 50g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por medidas eletroquímicas. A liga utilizada é composta por 99,55%*m/m* de Al, 0,25%*m/m* de Fe, 0,1%*m/m* de Si e 0,007%*m/m* de Ti. O potencial e corrente de corrosão medidos por voltametria de varredura linear, a 25°C, foram de -0,586V (Ag/AgCl saturado) e 482μA/cm<sup>2</sup>. Não foi reportado efeito significativo do aumento da temperatura para 45°C.

Nos ensaios de imersão realizados no presente trabalho foi observado um aumento de 21% na taxa de corrosão da liga Al-1050: a taxa variou de (1,38 ± 0,04)mm/ano, a 36°C, para (1,66 ± 0,09)mm/ano, a 42°C, enquanto para liga Al-1070 o aumento foi de (1,41 ± 0,07)mm/ano para (2,16 ± 0,06)mm/ano, variação de 53%. Portanto, a amostra Al-1070 apresenta maior instabilidade no meio corrosivo que a amostra Al-1050, Figura 5.8.

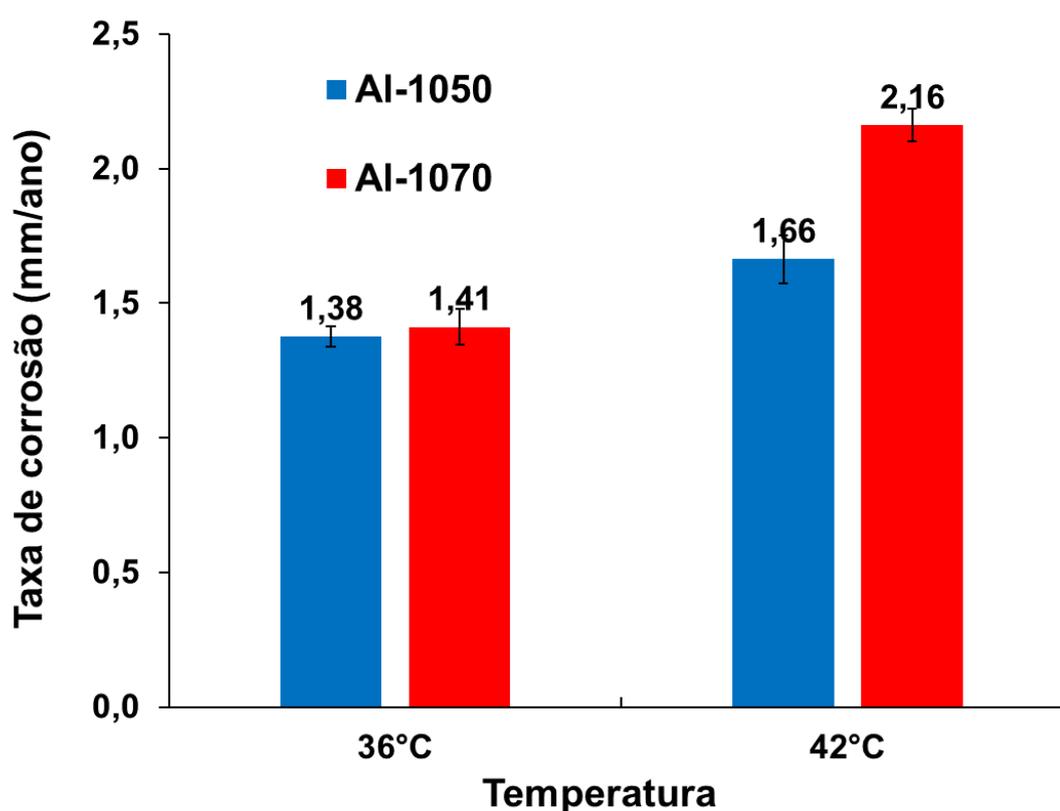


Figura 5.8: Taxa de corrosão das ligas Al-1050 (azul) e Al-1070 (vermelho) em diferentes níveis de temperaturas.

#### 2.4. Ensaios eletroquímicos e de corrosão por imersão: efeito da concentração de fluoreto

O comportamento à corrosão de eletrodos Al-1050 e Al-1070 em três níveis de concentração de fluoreto (0, 20 e 60mg/L) foi avaliado por medidas eletroquímicas e por ensaio de imersão.

As medições eletroquímicas via potenciometria indicaram que os valores de OCP determinados para as ligas de alumínio foram deslocados para potenciais mais negativos quando os íons  $F^-$  foram adicionados ao eletrólito, o que indica maior susceptibilidade à corrosão, Figura 5.9. Em relação à corrente de corrosão,  $i_{corr}$ , os valores médios calculados aumentaram gradualmente com a concentração de fluoreto na solução, conforme apresentado na Tabela V.3, o que demonstra um efeito significativo no processo de corrosão dos catodos de alumínio. Para a amostra Al-1050, a corrente de corrosão,  $i_{corr}$ , aumentou de  $(550 \pm 16)\mu A/cm^2$ , a 0mg/L, para,  $(1.582 \pm 48)\mu A/cm^2$ , a 20mg/L, e para,  $(4.078 \pm 163)\mu A/cm^2$ , a 60mg/L, enquanto que para a liga Al-1070 o aumento foi de  $(194 \pm 7)\mu A/cm^2$  para  $(836 \pm 21)\mu A/cm^2$  e para  $(2.131 \pm 64)\mu A/cm^2$ .

As medidas de voltametria linear revelaram que a presença de fluoreto no eletrólito de sulfato de zinco causa um aumento significativo da corrente de corrosão das ligas de alumínio, correspondendo ao aumento das taxas de dissolução, de acordo com os resultados obtidos por (Nusen *et al.*, 2012; Han e O'Keefe, 1992a).

Tabela V.3: Efeito da concentração de íon fluoreto nos valores de OCP e  $i_{corr}$ .  
Condições experimentais: 55g/L Zn, 8g/L Mn, 160g/L  $H_2SO_4$ , a 36°C.

Amostra	[F] (mg/L)	OCP (V Ag/AgCl)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Al-1050	0	-0,647±0,002	550±16
Al-1050	20	-0,686±0,004	1.582±48
Al-1050	60	-0,681±0,018	4.078±163
Al-1070	0	-0,620±0,002	194±7
Al-1070	20	-0,665±0,003	836±21
Al-1070	60	-0,674±0,009	2.131±64

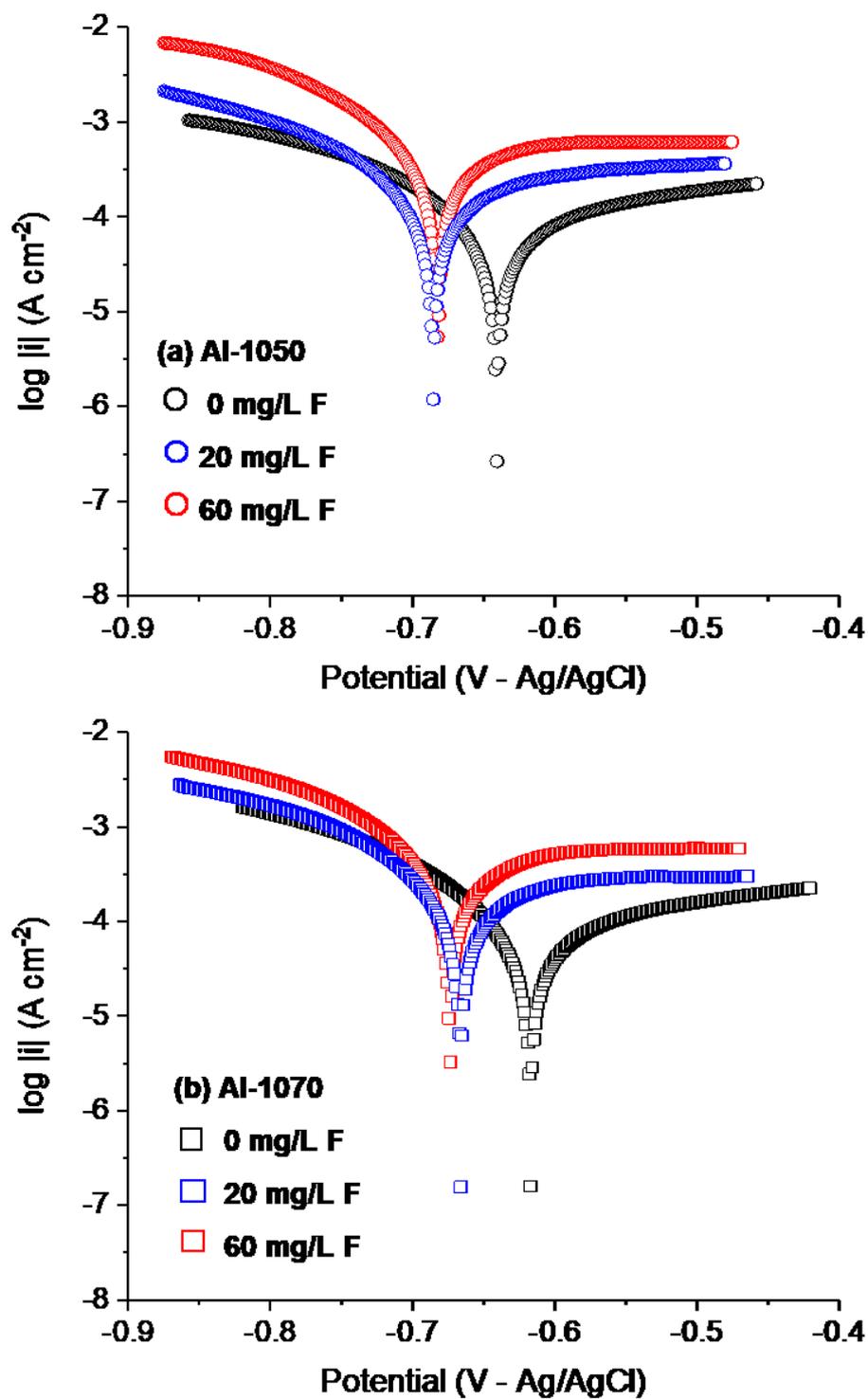


Figura 5.9: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostras polidas de Al-1050 (a) e Al-1070 (b) em eletrólito contendo 55g/L Zn, 8g/L Mn e 160g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 36°C, em diferentes níveis de concentração de fluoreto.

A fim de estudar o mecanismo do processo corrosivo sob efeito da presença de fluoreto foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de fluoreto aumentou a reatividade do sistema, como evidenciado pela interseção do loop com o eixo x nos gráficos de Nyquist (Figura 5.10a e 5.11a) e a redução da impedância em baixas frequências nos gráficos de Bode (Figura 5.10b e 5.11b). A baixa resistência elétrica da solução, consistente com a alta acidez do eletrólito, foi verificada experimentalmente como evidenciado pelo início das curvas próximo da origem dos eixos. Este resultado é consistente com o reportado por [Han e O'Keefe, \(1992b\)](#): a impedância do sistema diminuiu à medida que a concentração de fluoreto no eletrólito aumenta. Enquanto ambas as ligas apresentaram a mesma tendência, o Al-1070 parece ser mais suscetível à corrosão e ao efeito do fluoreto.

Os gráficos de Nyquist (Figura 5.10a e 5.11a) obtidos para ambas as ligas de alumínio no OCP demonstraram um loop capacitivo de alta frequência (HF), um elemento indutivo de média frequência (MF) e um loop capacitivo de baixa frequência (LF). O loop capacitivo de alta frequência é comumente associado ao filme passivo ou à formação de uma camada de óxido na superfície do material ([Abdallah, 2016](#); [Umoren \*et al.\*, 2011](#); [Metikoš-Huković \*et al.\*, 2002](#); [Rehim \*et al.\*, 2002](#); [Lenderink \*et al.\*, 1993](#)). Devido à exposição por horas ao eletrólito ácido até o OCP ficar estável, é possível que a camada protetora original do alumínio pode não ter resistido à corrosão. Termodinamicamente, o óxido de alumínio não é estável no pH do eletrólito ([Vargel, 2020](#); [Birbilis \*et al.\*, 2011](#); [Foley, 1986](#); [Foley e Nguyen, 1981](#)) e foi observada evolução de hidrogênio (Equação 3.3). [Brett \(1990, 1992\)](#) atribuiu o loop capacitivo HF à oxidação do alumínio nas interfaces metal-óxido-eletrólito. Dessa forma, o loop capacitivo observado pode estar relacionado a uma camada não protetora e heterogênea de produtos de corrosão (provavelmente  $AlF^{2+}$ , conforme previsto termodinamicamente) que ainda não difundiu para a solução.

O elemento indutivo é frequentemente associado com relaxamento de espécies no volume ou superfície do filme óxido ou adsorção de íons  $SO_4^{2-}$  e espécies intermediárias formadas na redução de  $H^+$  ([Vargel, 2020](#); [Birbilis \*et al.\*, 2011](#); [Foley, 1986](#); [Foley e Nguyen, 1981](#)). Na ausência de um filme de óxido, o elemento indutivo pode ser relacionado à adsorção

de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{H}^+$ , principalmente o  $\text{H}^+$ , uma vez que o elemento indutivo gradualmente reduz de tamanho conforme a concentração de fluoreto aumenta no eletrólito, o que pode ser atribuído à formação da espécie protonada (HF). Por fim, o segundo loop capacitivo, LF, representa a dissolução do alumínio, dada a sua exposição contínua ao meio ácido.

Nos gráficos de Bode (Figura 5.10b e 5.11b), observa-se que o eletrólito livre de fluoreto apresenta maior impedância em frequências mais baixas. O elemento indutivo foi evidenciado pela redução de impedância entre  $10^{-1}$  e  $10^1$  Hz. Os dois ângulos de fase máximos (Figura 5.10c e 5.11c) observados indicam duas constantes de tempo. A mudança para frequências mais altas à medida que a concentração de fluoreto aumenta sugere um processo eletroquímico ocorrendo mais distante da superfície do eletrodo. Os diagramas de fase (Figura 5.10c e 5.11c) mostram um menor ângulo máximo em alta frequência para ambas as ligas quando em maior concentração de fluoreto, 60 mg/L. Esse resultado indica um comportamento mais resistivo, e uma menor resistência à corrosão das ligas de alumínio em meio com maior concentração de fluoreto.

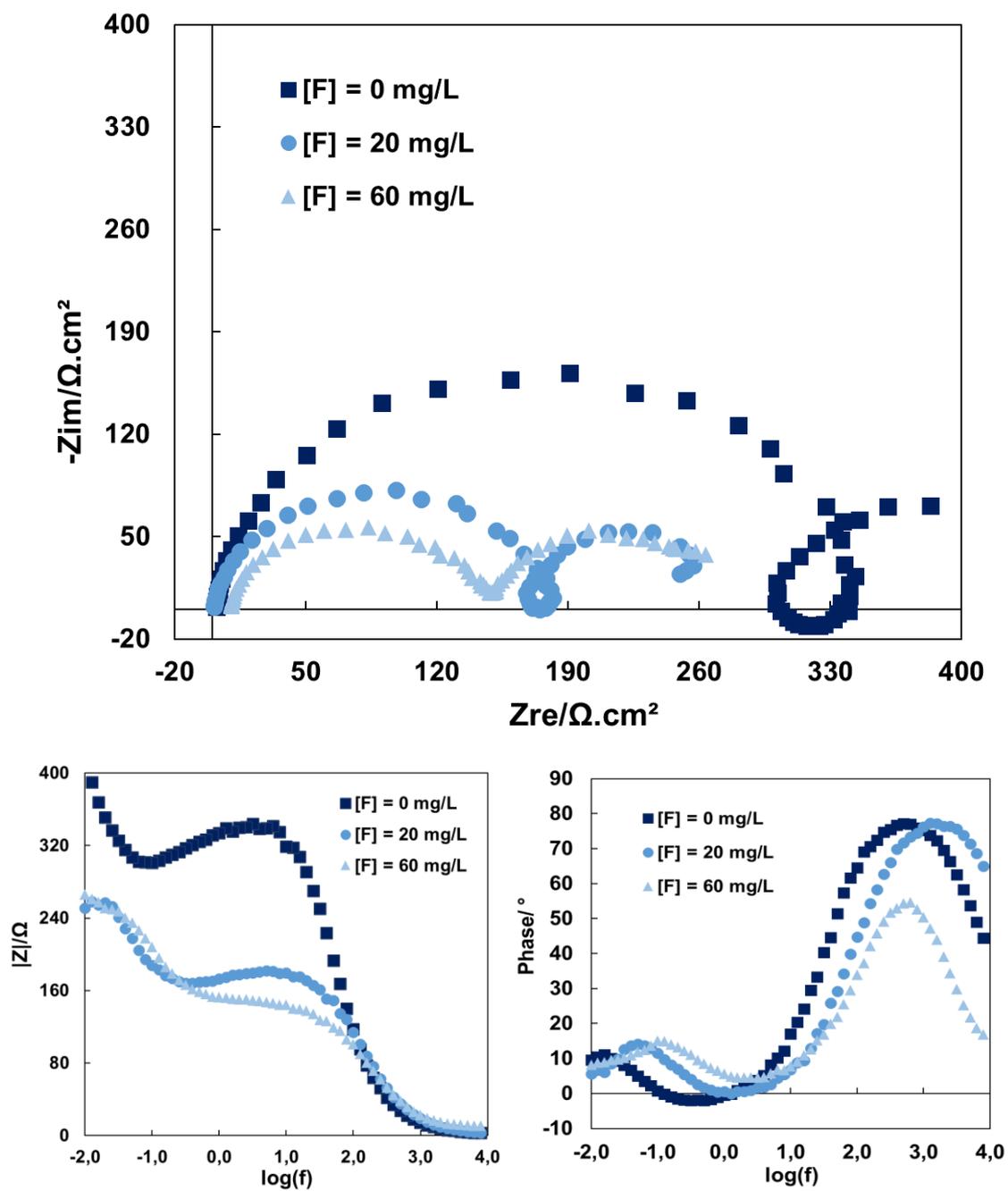


Figura 5.10: Diagramas de impedância: efeito da concentração de fluoreto na liga Al-1050. Diagrama de Nyquist (a), Bode - Impedância (b) e Bode - Fase (c).

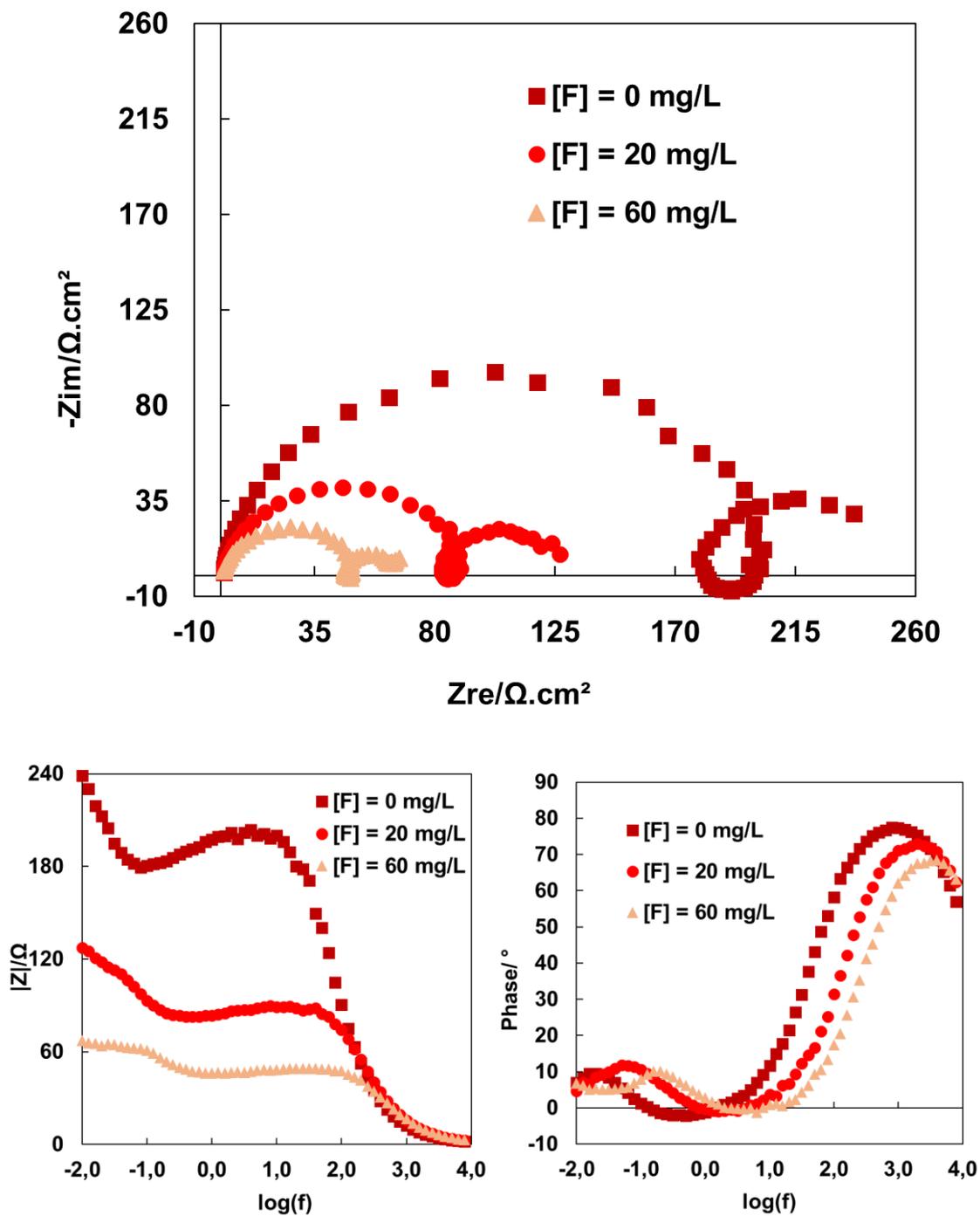


Figura 5.11: Diagramas de impedância: efeito da concentração de fluoreto na liga Al-1070. Diagrama de Nyquist (a), Bode - Impedância (b) e Bode - Fase (c).

Nos ensaios de imersão foi evidenciado aumento da taxa de corrosão com aumento da concentração de fluoreto, a 36°C, (Figura 5.12), de acordo com o reportado na literatura (Han e O'Keefe, 1992a; Xue *et al.*, 1991a). Devido à acidez do eletrólito, a reação catódica do processo é a evolução de hidrogênio. Durante a imersão, intensa formação de hidrogênio foi observada, com início e densidade de bolhas dependentes do nível de fluoreto, em acordo com as reações propostas nas Equações 1.1 e 1.2. Resultado semelhante foi obtido por Han e O'Keefe, (1992a) que associou a concentração de fluoreto na solução à dificuldade de estripamento do depósito de zinco e ao zinco residual.

A taxa de corrosão em eletrólito livre de fluoreto foi  $(1,38 \pm 0,04)$ mm/ano para liga Al-1050. Esse valor aumentou em 73% na presença de 20mg/L de fluoreto,  $(2,38 \pm 0,09)$ mm/ano, e em 212%, a 60mg/L fluoreto,  $(4,30 \pm 0,11)$ mm/ano. Para a liga Al-1070, o aumento da taxa de corrosão foi de  $(1,41 \pm 0,07)$ mm/ano para  $(2,79 \pm 0,11)$ mm/ano, e para  $(4,46 \pm 0,08)$  mm/ano, o que corresponde a 98% e 216% de variação em relação ao eletrólito sem fluoreto, respectivamente.

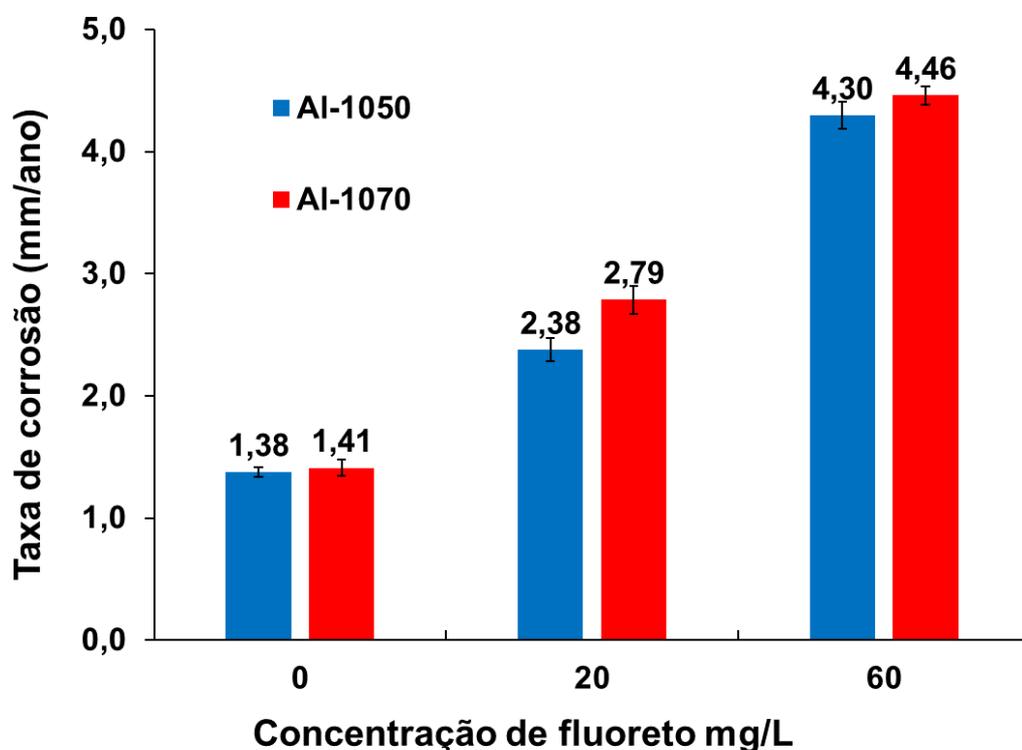


Figura 5.12: Taxa de corrosão das ligas Al-1050 (azul) e Al-1070 (vermelho) em diferentes concentrações de fluoreto, a 36°C.

Na revisão de literatura de [Ralston \*et al.\*, \(2010\)](#), foi revelada uma correlação entre tamanho de grão e taxa de corrosão de metais discutida com base na densidade de contornos de grão. Nesse estudo foi concluído que em sistemas com baixas taxas de corrosão ( $\leq 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) ou em sistemas que exibem algum grau de passividade, microestruturas de grãos finos devem exibir maior resistência à corrosão quando o filme óxido está presente. Esse comportamento foi associado com a influência da densidade de contorno de grão na condutividade do filme óxido, reduzindo a taxa de corrosão. Na ausência do filme óxido, alta densidade de contorno de grão aumentaria a reatividade da superfície, e, portanto, aumenta as taxas de corrosão. Consequentemente, o uso de refinamento de grão para aumentar a resistência à corrosão é limitado a materiais com filme óxido ou passivado. Esses resultados suportam os resultados obtidos pelos ensaios de impedância e imersão realizados nesse trabalho, que mostram que a liga Al-1050 apresentou maior resistência à corrosão e microestrutura de grãos maiores que a liga Al-1070.

Em relação à presença de Fe nas ligas de alumínio, a literatura não indicou um efeito significativo do conteúdo de Fe na densidade de corrente anódica do alumínio ([Ambat \*et al.\*, 2006](#)). Contrariamente, a presença de partículas intermetálicas ricas em Fe tem efeito significativo no comportamento catódico desse metal: quanto maior a quantidade de partículas intermetálicas maior a reatividade catódica. [Ambat \*et al.\*, \(2006\)](#) observou que as partículas intermetálicas de Fe (0,04 – 0,42% m/m) são sítios de reações catódicas localizadas (diminuição do oxigênio residual e evolução de hidrogênio) e aumentam a dissolução do filme passivo. Esses autores também concluíram que essas partículas atuam como sítios de formação de pites.

## **2.5. Ensaios eletroquímicos e de corrosão por imersão: efeito da presença de agente complexante**

O uso de íons  $\text{Al}^{3+}$  como agentes complexantes foi avaliado devido (i) às favoráveis reações de complexação entre o íon fluoreto e esse cátion, assim resultando em redução da atividade dessa espécie no meio; (ii) ao custo relativamente baixo de sais de alumínio (*e.g.* sulfato de alumínio) e, (iii) à inatividade eletroquímica dos íons  $\text{Al}^{3+}$  (a adição de

pequenas quantidades de  $\text{Al}^{3+}$  no eletrólito não afeta a deposição do zinco ou qualidade do depósito). As concentrações de alumínio selecionadas correspondem a razão molar de  $\text{Al:F} = 1$  (85mg/L) e  $1/3$  (28mg/L).

Os resultados do ensaio de voltametria revelaram que a adição de íons  $\text{Al}^{3+}$  no eletrólito de sulfato de zinco contendo íons fluoreto provoca uma diminuição importante na corrente de corrosão para ambas as ligas, Tabela V.4. Para a liga Al-1050, em 20mg/L de fluoreto, a  $36^\circ\text{C}$ , a corrente de corrosão reduziu de  $(1.582 \pm 48)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $(403 \pm 25)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  após adição de 85mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ . Em 60mg/L de fluoreto, a redução foi de  $(4.078 \pm 163)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 0g/L de  $\text{Al}^{3+}$ , para  $(2.691 \pm 94)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 28mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ , para  $(1.727 \pm 59)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 85mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ . Para a liga Al-1070, em 20mg/L de fluoreto, a  $36^\circ\text{C}$ , a corrente de corrosão reduziu de  $(836 \pm 21)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $(387 \pm 35)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  após adição de 85mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ . Em 60mg/L de fluoreto, a redução foi de  $(2.131 \pm 64)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 0g/L de  $\text{Al}^{3+}$ , para  $(1.642 \pm 57)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 28mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ , para  $(1.447 \pm 50)\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 85mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ . O efeito da adição de  $\text{Al}^{3+}$  no sistema sem fluoreto sobre a corrente de corrosão foi desprezível.

Tabela V.4: Efeito da presença de agente complexante nos valores de OCP e  $i_{\text{corr}}$ .

Condições experimentais: 55g/L Zn, 8g/L Mn, 160g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $36^\circ\text{C}$ .

Amostra	Sistema	OCP (V Ag/AgCl)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Al-1050	20mg/L $[\text{F}^-]$	$-0,686 \pm 0,004$	$1.582 \pm 48$
Al-1050	20mg/L $[\text{F}^-]$ + 85mg/L $[\text{Al}]$	$-0,662 \pm 0,002$	$403 \pm 25$
Al-1050	60mg/L $[\text{F}^-]$	$-0,681 \pm 0,018$	$4.078 \pm 163$
Al-1050	60mg/L $[\text{F}^-]$ + 28mg/L $[\text{Al}]$	$-0,689 \pm 0,008$	$2.691 \pm 94$
Al-1050	60mg/L $[\text{F}^-]$ + 85mg/L $[\text{Al}]$	$-0,682 \pm 0,008$	$1.727 \pm 59$
Al-1070	20mg/L $[\text{F}^-]$	$-0,665 \pm 0,003$	$836 \pm 21$
Al-1070	20mg/L $[\text{F}^-]$ + 85mg/L $[\text{Al}]$	$-0,651 \pm 0,007$	$387 \pm 35$
Al-1070	60mg/L $[\text{F}^-]$	$-0,674 \pm 0,009$	$2.131 \pm 64$
Al-1070	60mg/L $[\text{F}^-]$ + 28mg/L $[\text{Al}]$	$-0,656 \pm 0,008$	$1.642 \pm 57$
Al-1070	60mg/L $[\text{F}^-]$ + 85mg/L $[\text{Al}]$	$-0,650 \pm 0,009$	$1.447 \pm 50$

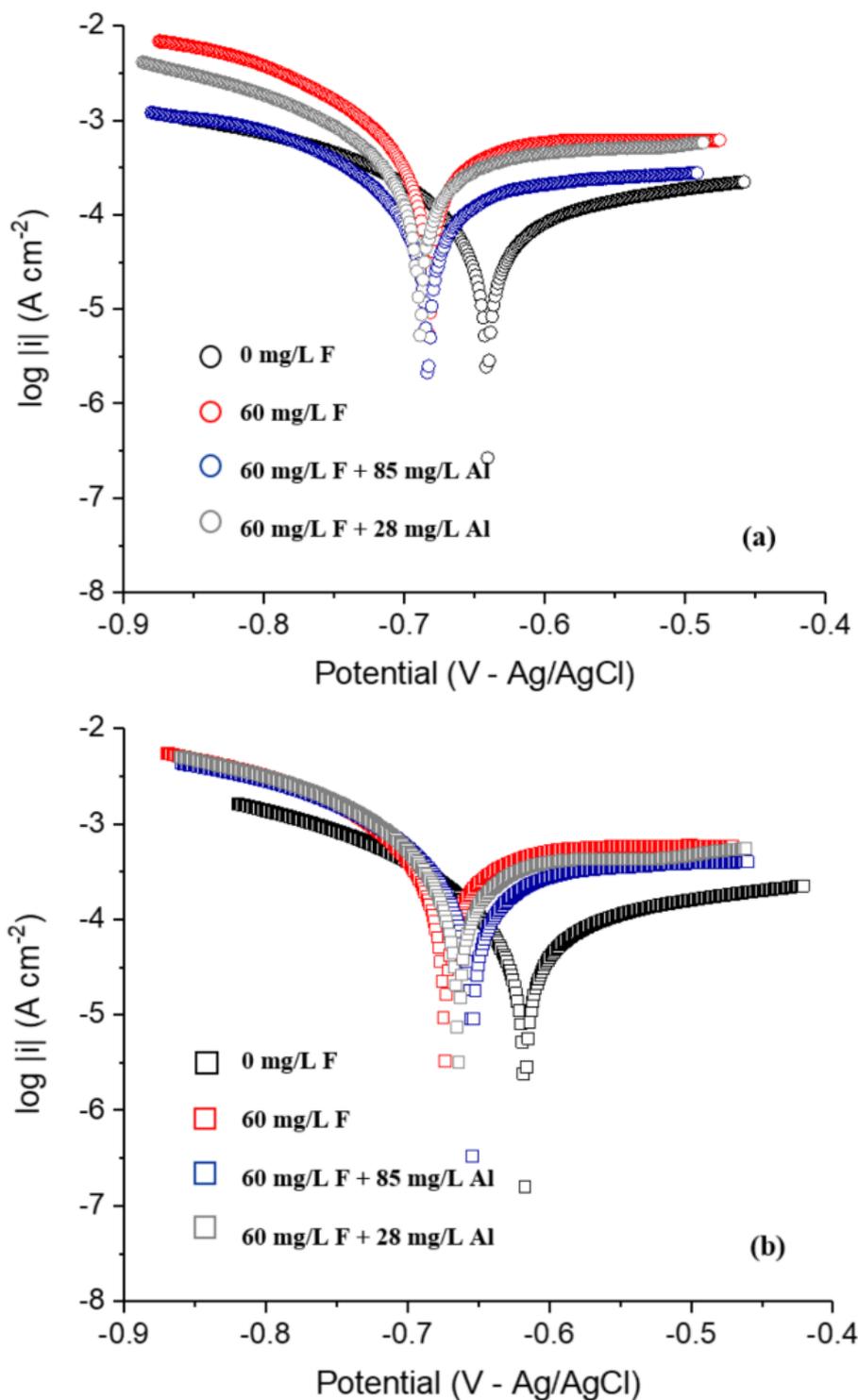


Figura 5.13: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostras polidas de Al-1050 (a) e Al-1070 (b) em eletrólitos contendo 55g/L de  $Zn^{2+}$ , 8g/L  $Mn^{2+}$ , 160g/L  $H_2SO_4$ , 60mg/L de  $F^-$  e 28-85mg/L de  $Al^{3+}$ , a 36°C.

As medidas de voltametria de varredura linear corroboram os cálculos termodinâmicos evidenciando redução da atividade do haleto na interface de reação após adição de

alumínio. No estudo termodinâmico, a adição de íons alumínio ao sistema reduziu a fração do íon  $F^-$  livre. Embora espécies  $AlF^{2+}$  estáveis devam ser formadas no eletrólito altamente ácido, a fração calculada para as espécies protonadas (HF) foi considerada ainda significativa, explicando assim as correntes de corrosão calculadas para ambas as ligas.

A Figura 5.14 mostra o efeito da adição de agente complexante na reatividade do sistema para ambas as ligas avaliadas via análise de impedância. Apenas o sistema com 20mg/L de fluoreto foi avaliado uma vez que representa o valor típico do eletrólito industrial, e apenas para concentração de 85mg/L de  $Al^{3+}$ , assumindo que o resultado seria mais pronunciado. Os resultados obtidos confirmam o efeito benéfico da adição de alumínio na redução da reatividade do sistema para ambas as ligas. No gráfico de Nyquist (Figura 5.14a e 5.15a) a maior interseção do primeiro loop capacitivo com o eixo x indica maior resistência à transferência de carga para o sistema com o agente complexante. Esse resultado também é observado no gráfico de Bode (Figura 5.14b e 5.15b) pela maior impedância em frequências mais baixas para este sistema. Portanto, a adição de alumínio reduziu a atividade do fluoreto, minimizando a corrosão. As mesmas conclusões discutidas para o efeito do fluoreto podem ser aplicadas, uma vez que foi observado o loop capacitivo de alta frequência, elemento indutivo em média frequência e loop capacitivo de baixa frequência, sugerindo que não houve alteração do mecanismo de reação. A presença de dois ângulos máximos nos digramas de fase (Figura 5.14c e 5.15c) sugerem duas constantes de tempo e sua posição indica um processo eletroquímico mais interno no eletrodo para o eletrólito com o agente complexante.

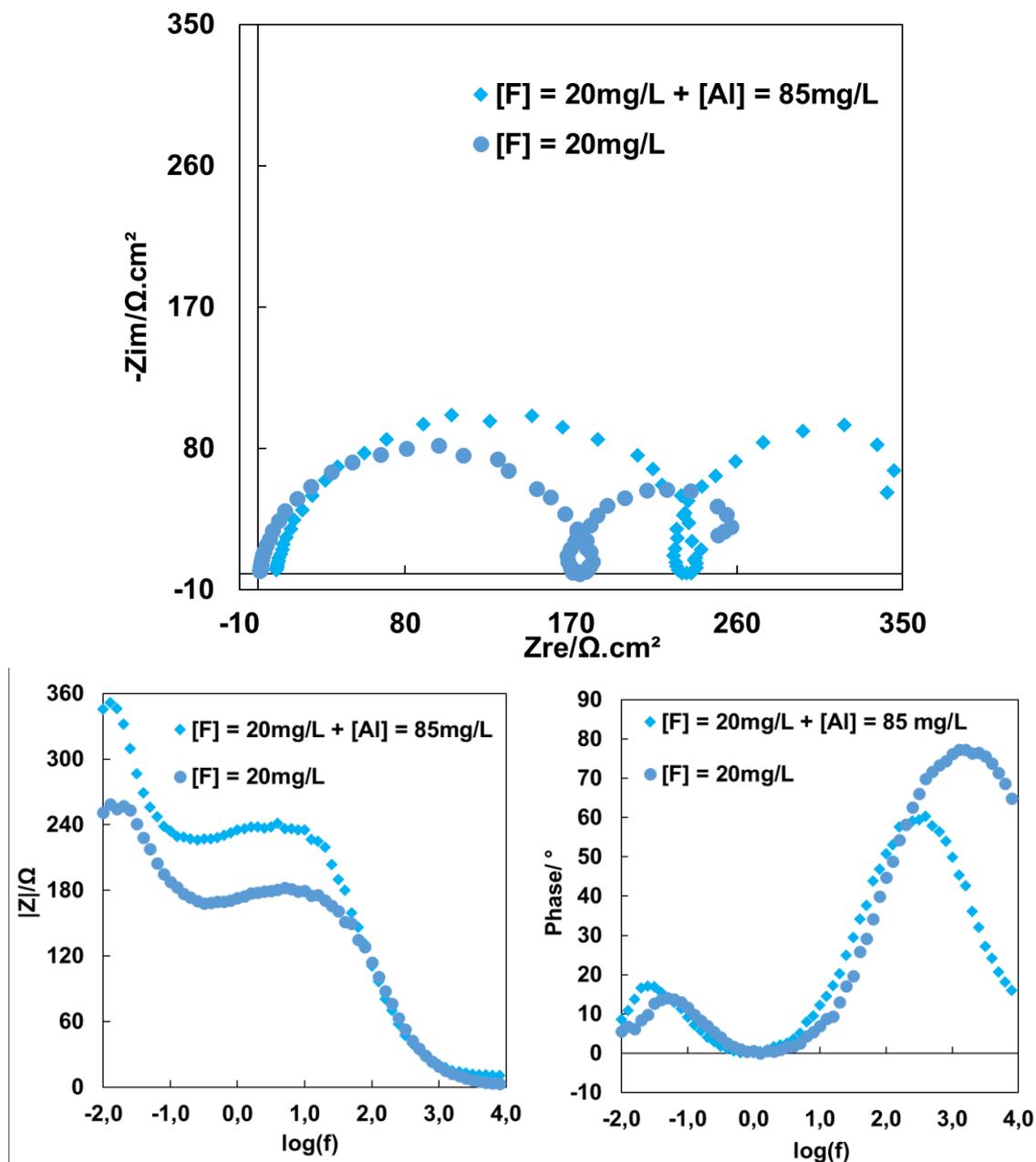


Figura 5.14: Diagramas de impedância: efeito da adição de agente complexante para liga Al-1050. Diagrama de Nyquist (a), Bode - Impedância (b) e Bode - Fase (c) em eletrólitos contendo 55g/L de  $\text{Zn}^{2+}$ , 8g/L  $\text{Mn}^{2+}$ , 160g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20mg/L de  $\text{F}^-$  e 0-85mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ , a 36°C.

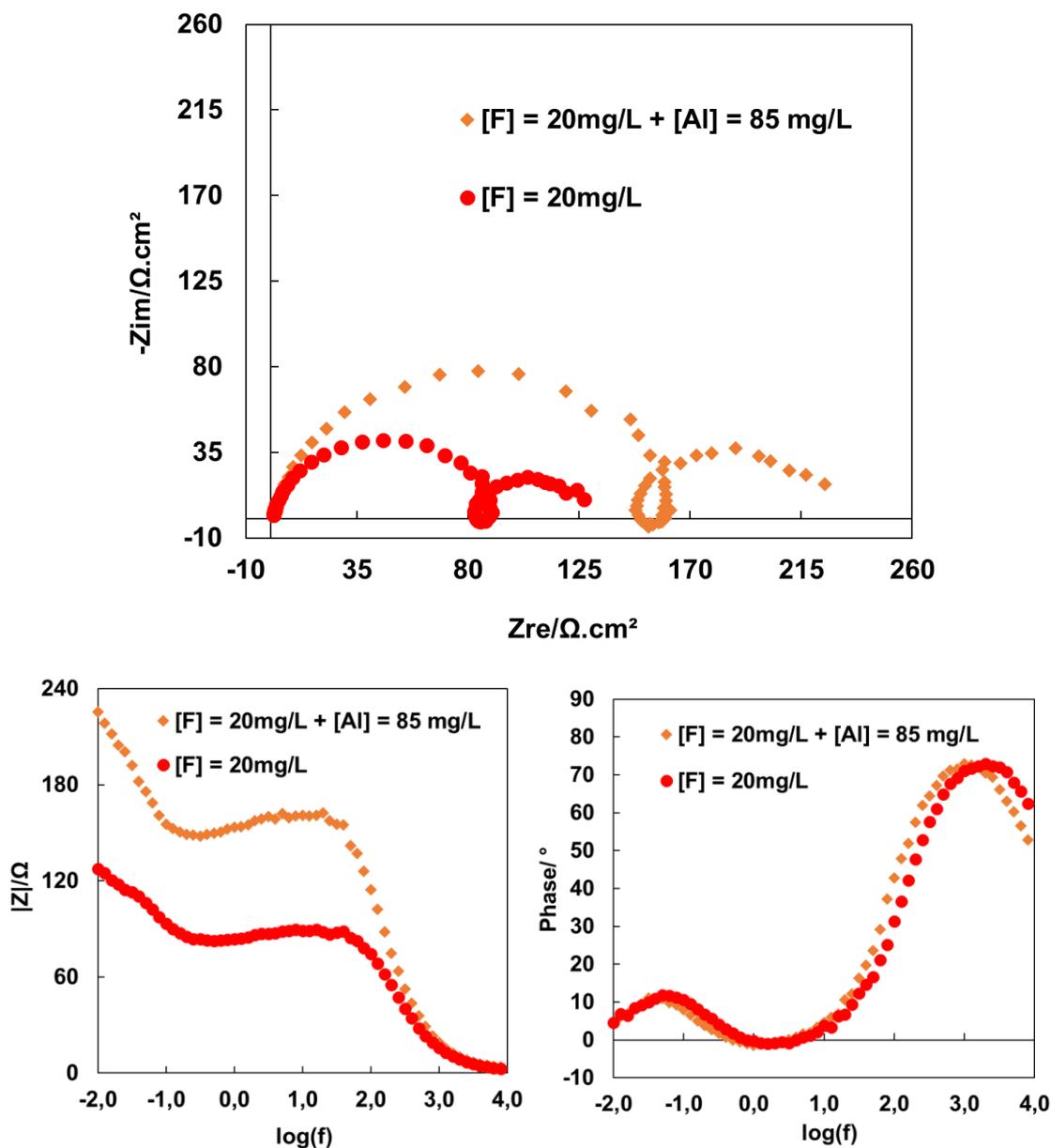


Figura 5.15: Diagramas de impedância: efeito da adição de agente complexante para liga Al-1070. Diagrama de Nyquist (a), Bode - Impedância (b) e Bode - Fase (c) em eletrólitos contendo 55g/L de  $\text{Zn}^{2+}$ , 8g/L  $\text{Mn}^{2+}$ , 160g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20mg/L de  $\text{F}^-$  e 0-85mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ , a 36°C.

Por meio de ensaios de imersão foram calculadas as taxas de corrosão de ambas as ligas em eletrólito com 20mg/L de fluoreto, a 36°C, para os sistemas com e sem agente complexante, Figura 5.16. A taxa de corrosão da liga Al-1050 em solução com adição de  $\text{Al}^{3+}$  foi de  $(1,89 \pm 0,09)\text{mm/ano}$ , o que representa uma redução de 20% em relação ao meio sem complexante. Para a liga Al-1070, redução de 28%, com taxa de corrosão de  $(2,01 \pm 0,04)\text{mm/ano}$ .

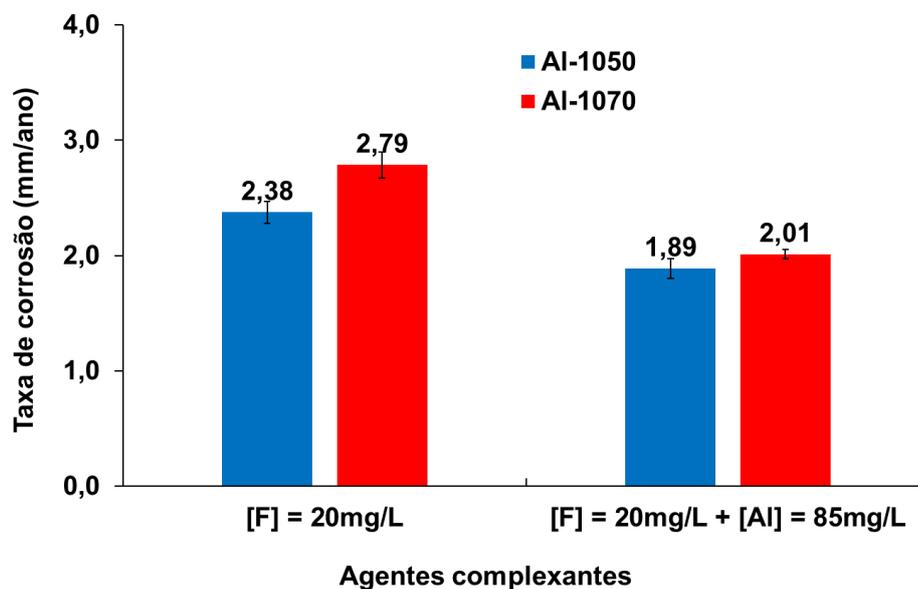


Figura 5.16: Taxa de corrosão das ligas Al-1050 (azul) e Al-1070 (vermelho) para eletrólito com e sem agente complexante, a 36°C.

## 2.6. Ensaio eletroquímico e de corrosão por imersão: efeito do condicionamento químico

O condicionamento químico proposto visa favorecer a formação de camada passiva densa e de espessura regular a fim de aumentar a resistência à corrosão das ligas de alumínio, uma vez que porosidade e defeitos da camada passiva favorecem a dissolução do filme óxido. O efeito do condicionamento químico foi avaliado por ensaio de impedância eletroquímica e de imersão.

No ensaio de impedância eletroquímica não foi observada alteração do mecanismo de reação quando comparado aos resultados para o sistema sem condicionamento. Os diagramas de Nyquist (não mostrados) mantiveram o loop capacitivo de alta frequência, elemento indutivo em média frequência e loop capacitivo de baixa frequência. O mesmo efeito da concentração dos íons fluoreto e da adição de complexante na reatividade do sistema foram observados. Os valores de impedância permaneceram estatisticamente semelhantes, exceto para a liga Al-1050 nos sistemas com 60mg/L de fluoreto e com adição de agente complexante, conforme diagramas de Bode apresentados na Figura 5.17 e Figura 5.18.

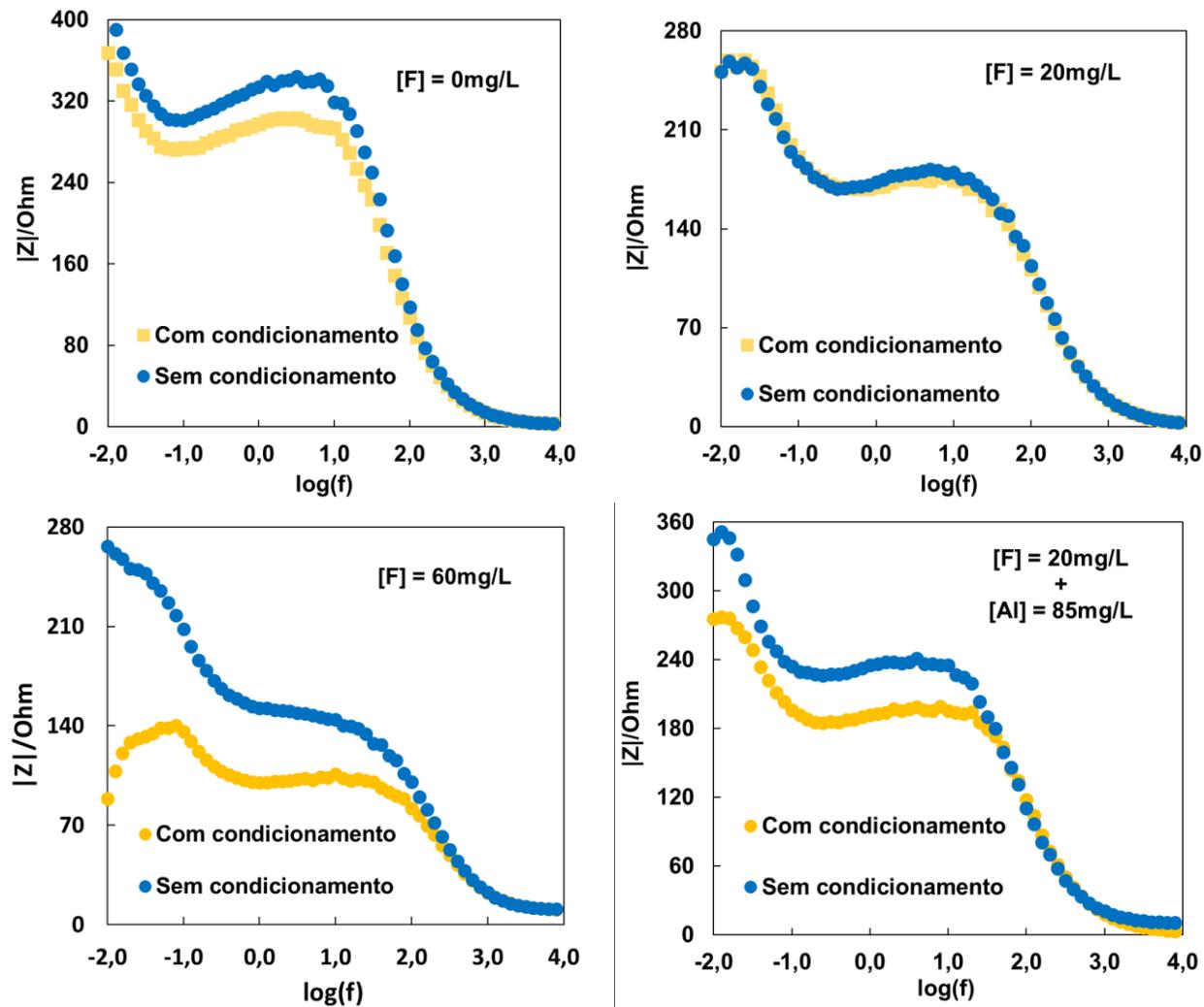


Figura 5.17: Diagramas de Bode – Impedância do efeito do condicionamento químico na liga Al-1050 em eletrólitos contendo 55g/L de  $Zn^{2+}$ , 8g/L  $Mn^{2+}$ , 160g/L  $H_2SO_4$ , 0, 20 e 60mg/L de  $F^-$  e com 20mg/L de  $F^-$  e 85mg/L de  $Al^{3+}$ , a 36°C.

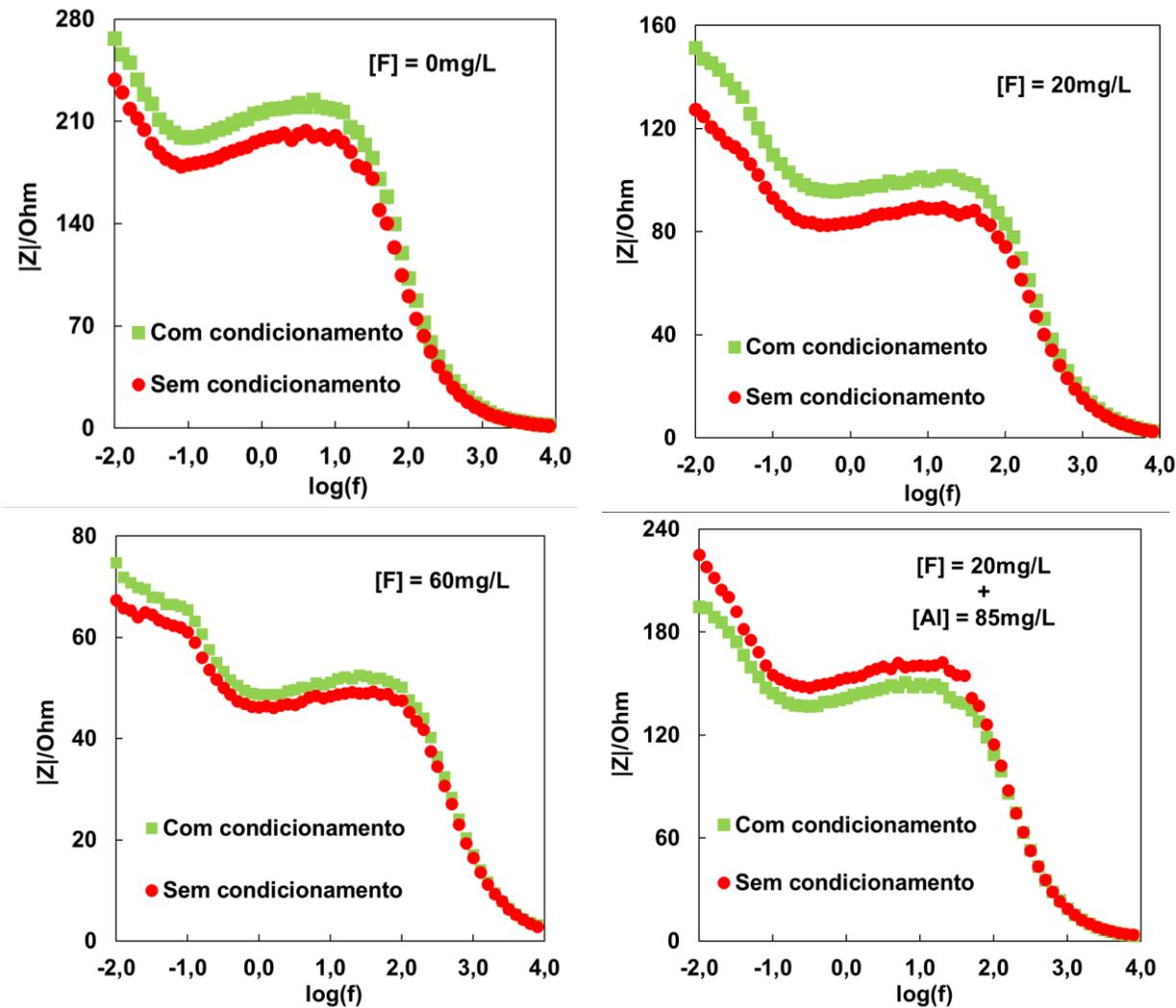


Figura 5.18: Diagramas de Bode – Impedância do efeito do condicionamento químico na liga Al-1070 em eletrólitos contendo 55g/L de  $\text{Zn}^{2+}$ , 8g/L  $\text{Mn}^{2+}$ , 160g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0, 20 e 60mg/L de  $\text{F}^-$  e com 20mg/L de  $\text{F}^-$  e 85mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ , a 36°C.

Nos ensaios de imersão os resultados obtidos, Figura 5.19 e Figura 5.20, não indicaram redução significativa e consistente para todas as condições estudadas. As eventuais reduções da taxa de corrosão quando aplicado o condicionamento podem estar associadas à diferença de rugosidade da superfície das amostras, uma vez que parte do tratamento proposto incluiu polimento adicional, enquanto no ensaio de impedância, no qual não foi observado efeito do condicionamento, o polimento foi o mesmo em ambas as condições. A maior rugosidade do material não condicionado pode representar maior quantidade de sítios ativos de corrosão.

A camada interna do filme óxido, que é compacta e amorfa e sua espessura depende apenas da temperatura, é considerada responsável pelo comportamento passivo do metal, devido à formação de cadeias polimerizadas de  $\text{AlOOH}$  (Davis, 1999; Bockris e Minevski, 1993). O processo de crescimento do filme óxido em meio aquoso é de natureza eletroquímica e complexa: dissolução anódica do alumínio com oxidação simultânea da água e formação de óxido amorfo. Esse óxido amorfo não é inerte, o qual cresce por adsorção e incorpora os íons presentes no meio (Vargel, 2020). Dessa forma, os íons do eletrólito diluído usado para condicionamento podem ter sido incorporados no filme formado e a temperatura ambiente não foi suficiente para alterar sua espessura.

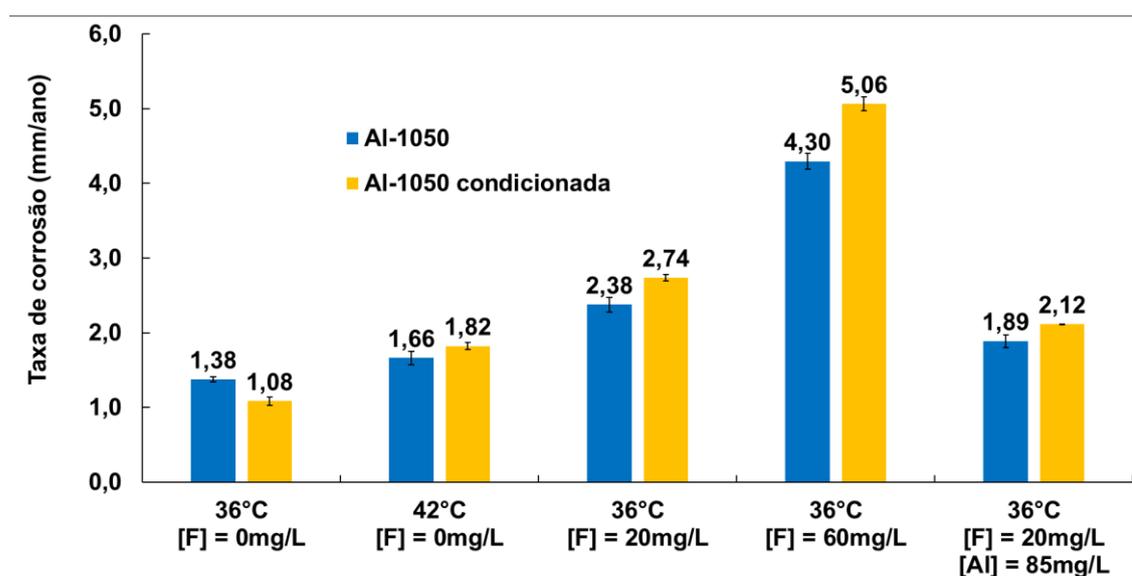


Figura 5.19: Taxa de corrosão para amostras da liga Al-1050 sem condicionamento (azul) e com condicionamento químico (amarelo).

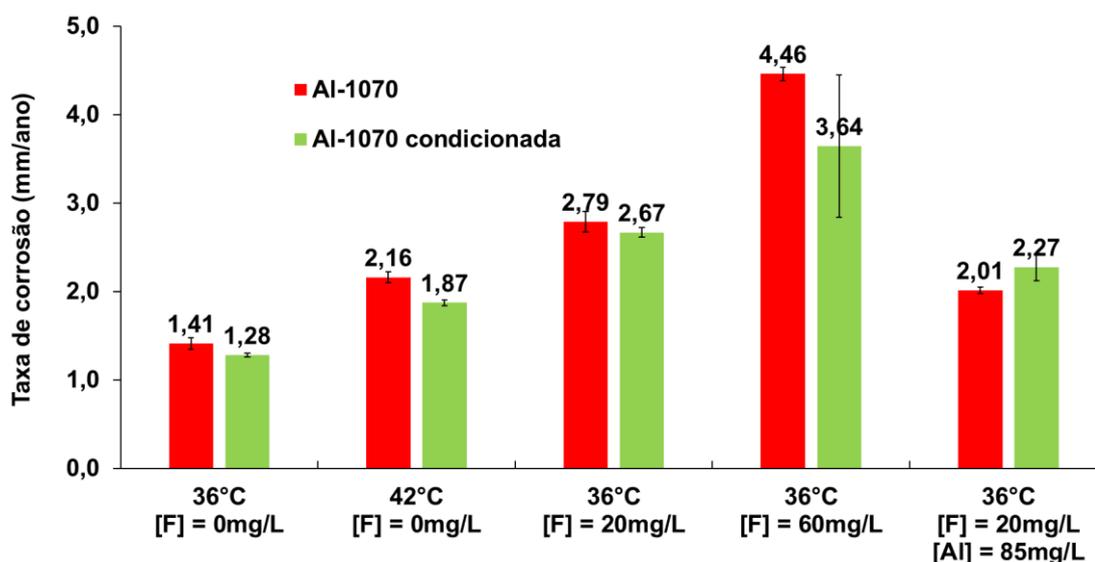


Figura 5.20: Taxa de corrosão para amostras da liga Al-1070 sem condicionamento (vermelho) e com condicionamento químico (verde).

## 2.7. Caracterização da superfície pós corrosão

As imagens obtidas por MEV (Figura 5.21 e Figura 5.22) de ambas as ligas após os ensaios de imersão confirmam corrosão uniforme da superfície do alumínio, conforme proposto por [Xue et al., \(1991a\)](#), e o aumento do grau de corrosão com o aumento da concentração de íons fluoreto na solução, para ambas as ligas. As cavidades hemisféricas com diferentes profundidades sobre a superfície observadas (Figura 5.21) são características da corrosão uniforme, como observado por [Nusen et al., \(2012\)](#). Na Figura 5.23 observa-se a redução da degradação da superfície do alumínio na presença do agente complexante no meio reacional.

Na corrosão uniforme, observa-se a formação de picos e vales sobre toda a área exposta do metal ([Tait, 2018](#)) levando ao afinamento geral e liberação de produtos de corrosão. A resistência à corrosão do alumínio depende da reatividade do óxido (camada passiva), que é estável em meio aquoso na faixa de pH de cerca de 4,0 a 8,5. Assim, as condições que promovem a corrosão deste material devem ser aquelas que localmente degradam a camada de óxido e também minimizam a disponibilidade de oxigênio para reconstruí-la. Segundo [Roberge, \(1999\)](#), em meio ácido, o óxido degrada mais rapidamente que o metal, resultando em corrosão uniforme. Enquanto no meio alcalino, espera-se a corrosão

localizada, uma vez que o filme óxido é atacado localmente e degrada mais lentamente que o metal exposto.

[Bockris e Minevski, \(1993\)](#) estudaram o mecanismo de passivação e quebra da camada protetora do alumínio em diferentes valores de pH. Os autores mostraram que esta camada envolve uma pré-camada porosa de cristal misto de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A camada exposta consiste em grande parte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{AlO}(\text{OH})$ , em forma de fibrilas. A dissolução dessa camada passiva envolve a dissolução dessas fibrilas por espécies solúveis disponíveis no meio aquoso, como íons cloreto. Esta espécie adsorve e se difunde através das fibrilas para formar complexos solúveis de cloreto de alumínio ([Bockris e Kang, 1997](#)). Esse mecanismo também poderia explicar o efeito dos íons fluoreto na taxa de corrosão das ligas de Al, apesar do menor raio iônico e maior eletronegatividade do fluoreto, o que favoreceria uma corrosão uniforme.

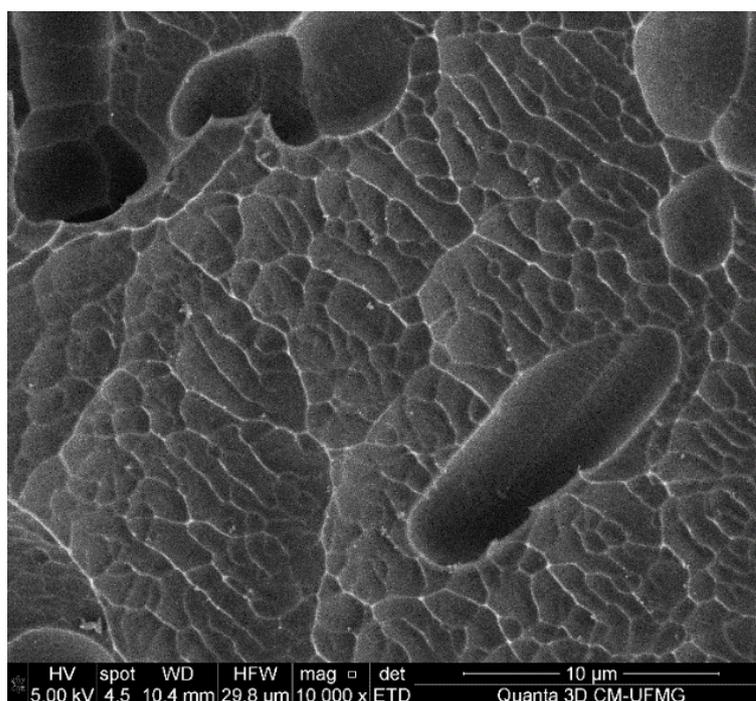


Figura 5.21: Corrosão da superfície da liga Al-1050 em eletrólito contendo 55g/L de  $\text{Zn}^{2+}$ , 8g/L  $\text{Mn}^{2+}$ , 160g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 60mg/L de  $\text{F}^-$ .

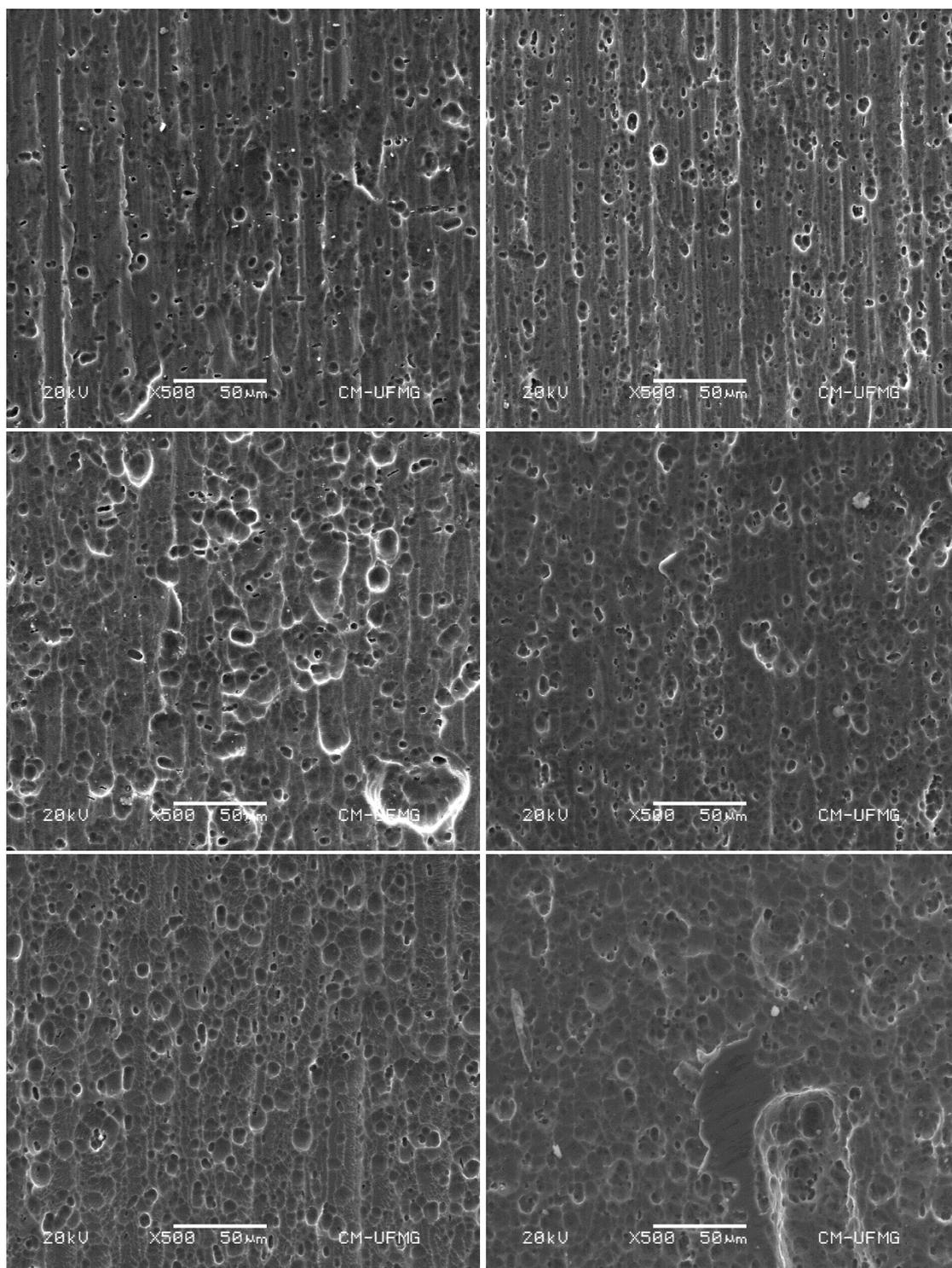


Figura 5.22: Efeito da concentração de fluoreto na corrosão da liga Al-1050, à esquerda, e Al-1070 à direita. De cima para baixo variação de  $[F^-] = 0\text{mg/L}$ ,  $20\text{mg/L}$  e  $60\text{mg/L}$ .

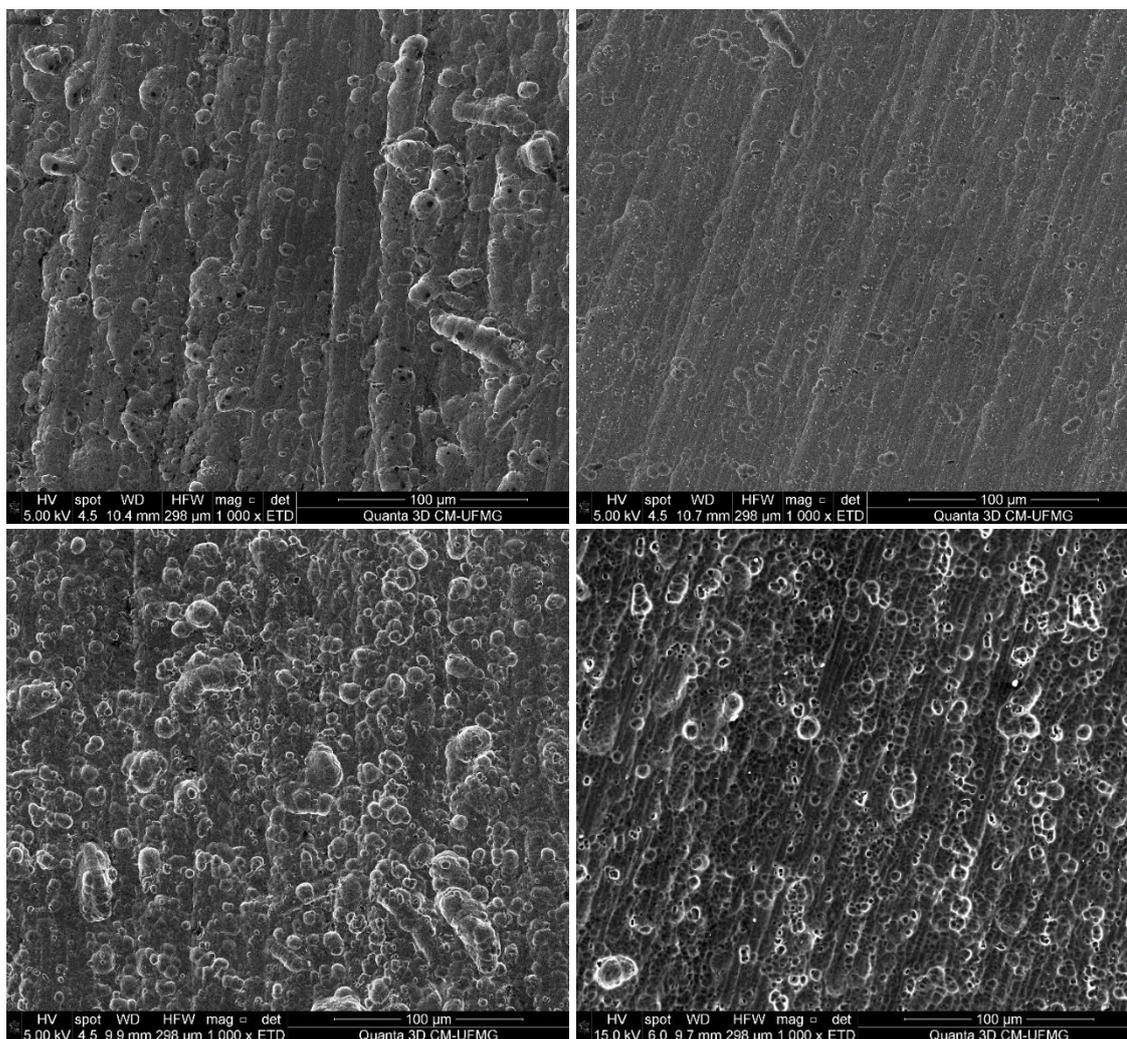


Figura 5.23: Efeito da presença de íons  $\text{Al}^{3+}$  no eletrólito na corrosão da superfície das ligas Al-1050 (acima) e Al-1070 (abaixo) em eletrólito com 20mg/L de  $\text{F}^-$ , à esquerda e 20mg/L de  $\text{F}^-$  e 85mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ , à direita.

Análise química por EDS, Figura 5.24, confirmou a presença de partículas intermetálicas sobre toda a superfície, e sugere a ocorrência de corrosão galvânica. Devido à interação física e elétrica entre a matriz de alumínio e partícula intermetálica rica em ferro, quando expostos ao eletrólito ácido, ocorre favorecimento da corrosão do alumínio. Como o sobrepotencial de evolução do hidrogênio no Fe é menor do que em Al, as partículas intermetálicas atuam como sítios catódicos e a oxidação anódica do alumínio é acentuada.

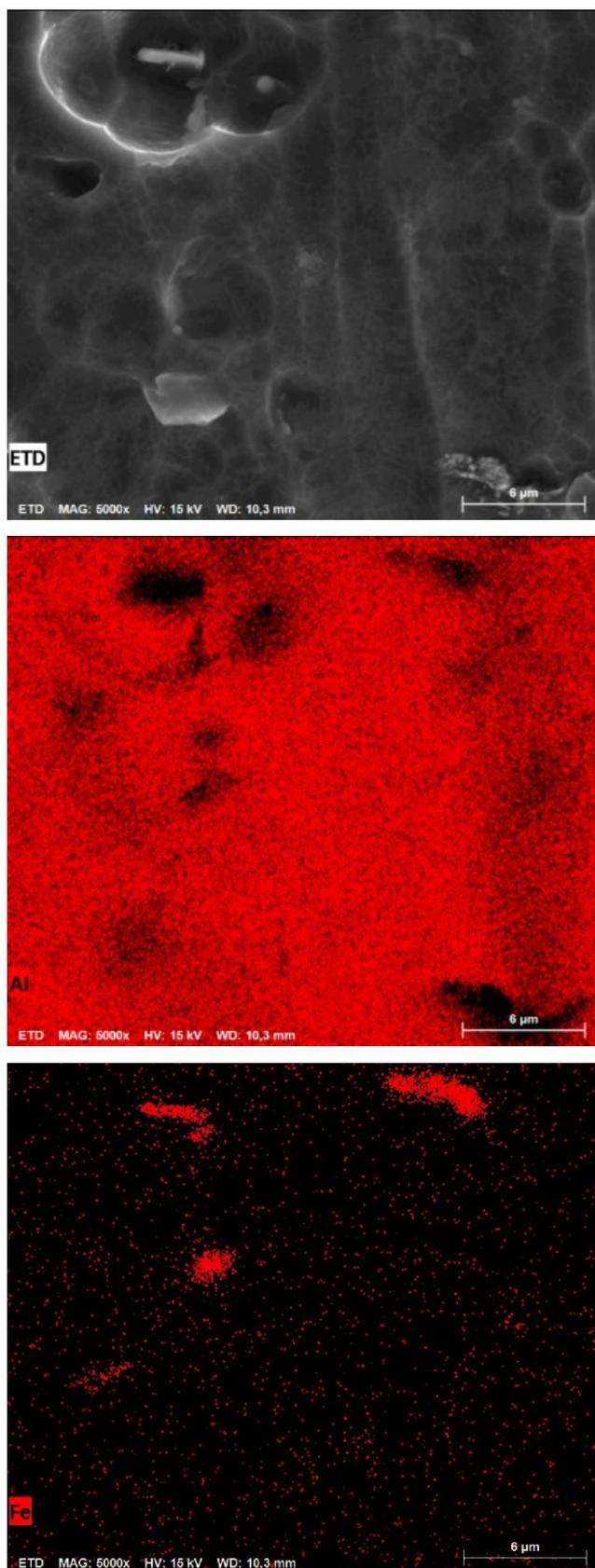


Figura 5.24: Mapa químico por EDS (Al e Fe) da amostra Al-1050 após imersão em eletrólito contendo 55g/L Zn, 8g/L Mn, 160g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20mg/L F, a 36°C.

## CAPÍTULO 3 - CONCLUSÕES

O presente trabalho investigou o efeito de características do eletrólito ácido utilizado no processo industrial de eletrorrecuperação de zinco sobre o comportamento eletroquímico e taxa de corrosão de ligas de alumínio adotadas como catodos na prática industrial. Os resultados indicaram um pequeno aumento do processo corrosivo devido ao aumento de temperatura do eletrólito, na faixa avaliada. O efeito negativo do fluoreto na corrosão de ligas de alumínio pode ser inibido pela adição de agente complexante no eletrólito, íons  $\text{Al}^{3+}$ , prolongando assim a vida útil das ligas na prática industrial. Esse comportamento foi explicado por reações de complexação favorecidas entre fluoreto e íons de alumínio. Embora seja esperado que espécies solúveis estáveis de  $\text{AlF}_2^+$  predominem em eletrólitos altamente ácidos, a fração calculada para as espécies protonadas, HF, mostrou-se ainda significativa, explicando assim a continuidade do processo de corrosão, embora em uma menor taxa. O método de condicionamento químico das ligas de alumínio em eletrólito diluído em temperatura ambiente não foi capaz de alterar a estrutura da camada passiva de forma a aumentar a resistência à corrosão do material. As eventuais reduções na taxa de corrosão observadas na aplicação do condicionamento foram atribuídas à redução da rugosidade superficial do alumínio, assim diminuindo os sítios ativos preferenciais para corrosão.

Análise microscópica de ambas as ligas após os ensaios de imersão mostraram a (i) formação de cavidades hemisféricas com diferentes profundidades sobre toda a superfície dos materiais avaliados, característica da corrosão uniforme; (ii) aumento do grau de corrosão com o aumento da concentração de íons fluoreto na solução; e (iii) redução da degradação da superfície do alumínio na presença do agente complexante no meio reacional.

As medições eletroquímicas e ensaios de corrosão por imersão revelaram que a liga Al-1050 é possivelmente mais resistente à corrosão do que a liga Al-1070 nas condições experimentais selecionadas. Essa diferença de comportamento pode estar relacionada à microestrutura de grãos grosseiros e meio aquoso utilizado, não passivante. Os resultados desta pesquisa são valiosos para os produtores de zinco, uma vez que a mitigação da

corrosão dos catodos de alumínio por íons fluoreto devido ao uso de liga mais resistente e adição de íons alumínio ao eletrólito pode permitir o aumento do co-processamento da fonte secundária de zinco na prática industrial, uma redução de custos operacionais relacionados à substituição de catodos e possível minimização de perdas de produção causadas pelo intertravamento do metal no catodo, tendo em vista a diminuição da quantidade e profundidade de sítios de ancoragem no substrato.

## **CAPÍTULO 4 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Considerando a presença de cloreto no eletrólito industrial e possível efeito sinérgico desses haletos na corrosão do alumínio, uma avaliação do efeito combinado dessas impurezas pode elucidar outros aspectos da corrosão dos catodos de alumínio;
- Ensaios com maior concentração de alumínio na solução para avaliar impacto na taxa de corrosão do metal, bem como, um estudo sobre os impactos dessa adição em parâmetros do processo de eletrorrecuperação de zinco, como tensão da célula e consumo de energia, e sobre a qualidade do depósito metálico;
- Definição da etapa de complexação do fluoreto com o alumínio no circuito industrial;
- Avaliar o efeito do fluoreto para outras composições de ligas de alumínio com alta resistência à corrosão e condutividade elétrica satisfatória.

## CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, Y. M. Electrochemical studies of phenyl sulphonyl ethanone derivatives compounds on corrosion of aluminum in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 709–719, 2016.

ABDEL-GABER, A. M. et al. Kinetics and thermodynamics of aluminium dissolution in 1.0 M sulphuric acid containing chloride ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, n. 2–3, p. 291–297, 2006.

AMBAT, R. et al. Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium. **Corrosion Science**, v. 48, n. 11, p. 3455–3471, 2006.

ANDRIANNE, P.; SCOYER, J.; WINAND, R. Zinc electrowinning — a comparison of adherence-reducing pretreatments for aluminium cathode blanks. **Hydrometallurgy**, v. 6, n. 1–2, p. 159–169, set. 1980.

ANTUÑANO, N.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L. Hydrometallurgical processes for Waelz oxide valorisation – An overview. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 129, p. 308–320, 2019.

BIRBILIS, N.; MUSTER, T. H.; BUCHHEIT, R. G. Corrosion of Aluminum Alloys. In: MARCUS, P. (Ed.). **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**. 3rd ed ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. p. 705–736.

BOCKRIS, J. O. M.; KANG, Y. The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, n. 1, p. 17–35, 1997.

BOCKRIS, J. O. M.; MINEVSKI, L. V. On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 349, n. 1–2, p. 375–414, 1993.

BOUKERCHE, I. et al. Degradability of aluminum in acidic and alkaline solutions. **Corrosion Science**, v. 78, p. 343–352, 2014.

BRANZOI, V.; GOLGOVICI, F.; BRANZOI, F. Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 122–131, 2003.

BRETT, C. M. A. The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acidic chloride solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1000–1003, 1990.

BRETT, C. M. A. On the electrochemical behaviour of aluminium in acidic chloride solution. **Corrosion Science**, v. 33, n. 2, p. 203–210, 1992.

CARROLL, W. M.; MURPHY, M.; BRESLIN, C. B. The corrosion/dissolution behaviour of aluminium in solutions containing both chloride and fluoride ions.

**Corrosion Science**, v. 34, n. 9, p. 1495–1507, 1993.

CHU, D.; SAVINELL, R. F. Experimental data on aluminum dissolution in KOH electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 10, p. 1631–1638, 1991.

DAVIS, J. R. (ED.). **Corrosion of aluminum and aluminum alloys**. Materials Park, Ohio: ASM International, 1999.

DAVOODI, A. et al. The Role of Intermetallic Particles in Localized Corrosion of an Aluminum Alloy Studied by SKPFM and Integrated AFM/SECM. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 5, p. C211, 2008.

EBENSO, E. E. Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using 2-acetylphenothiazine. **Materials Chemistry and Physics**, v. 79, n. 1, p. 58–70, 2003.

FOLEY, R. T. Localized Corrosion of Aluminum Alloys - a Review. **Corrosion**, v. 42, n. 5, p. 277–288, 1986.

FOLEY, R. T.; NGUYEN, T. H. Chemical Nature of Aluminum Corrosion - 5. Energy Transfer in Aluminum Dissolution. **Proceedings - The Electrochemical Society**, v. 81–8, p. 27–36, 1981.

FREE, M. L. et al. Electrometallurgy - Now and in the Future. In: **Electrometallurgy 2012**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. p. 1–27.

GAO, N.; LIU, D.; MALONE, M. Characterization of Aluminum Cathode Sheets Used for Zinc Electrowinning. In: **T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley e Sons, Inc., 2012. p. 239–250.

GHALI, E. **Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys**. Nova Jersey, EUA: John Wiley e Sons, Inc., 2010.

HAN, J. S.; O'KEEFE, T. J. Electrochemical evaluation of the adherence of zinc to aluminum cathodes. **Surface and Coatings Technology**, v. 53, n. 3, p. 231–238, 1992a.

HAN, J. S.; O'KEEFE, TH. J. The degradation of aluminium cathodes by fluoride ion during zinc electrowinning. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, n. 7, p. 606–612, 1992b.

HANLEY, H. R.; CLAYTON, C. Y. Adherence of Electrodeposited Zinc to Aluminum Cathodes. In: **Transactions Of The American Institute Of Mining And Metallurgical Engineers 1944 Vol 159**. New York: TUDOR PUBLISHING CO, 1938. p. 210–217.

HURLEN, T. et al. Corrosion and passive behaviour of aluminium in weakly acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 5, p. 579–585, 1984.

ILZSG. **Review of Trends in 2020 - Zinc**. [s.l: s.n.].

KAMMEL, R.; GÖKTEPE, M.; OELMANN, H. Zinc electrowinning from flue dusts at a secondary copper smelter and connected adhesion problems of the metal deposits. **Hydrometallurgy**, v. 19, n. 1, p. 11–24, out. 1987.

KATTNER, U. R. Al-Fe (Aluminium-Iron). In: TB MASSALSKI (Ed.). **Binary Alloy Phase Diagrams**. 2° ed. [s.l: s.n.]. v. 1p. 147–149.

KELLY, F. H. C. Adherence of Electrodeposited Zinc to Aluminum Cathodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 101, n. 5, p. 239, 1954.

KHEDR, M. G. A.; LASHIEN, A. M. S. The role of metal cations in the corrosion and corrosion inhibition of aluminium in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 33, n. 1, p. 137–151, jan. 1992.

LACROIX, L. et al. Combination of AFM, SKPFM, and SIMS to Study the Corrosion Behavior of S-phase particles in AA2024-T351. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 4, p. C131, 2008.

LENDERINK, H. J. W.; LINDEN, M. V.D.; DE WIT, J. H. W. Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 14, p. 1989–1992, 1993.

LI, Q.; JENSEN, J. O.; BJERRUM, N. J. Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications | Aluminum. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, p. 695–708, 2009.

MACKINNON, D. J.; BRANNEN, J. M. Aluminium cathode effects in zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 16, n. 1, p. 127–133, 1986.

MAJUSTE, D. et al. Stripping behavior of zinc cathodes with focus on their adherence to aluminum blanks. **Hydrometallurgy**, v. 204, p. 105701, set. 2021.

MCCAFFERTY, E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 7, p. 1421–1438, 2003.

METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; BABIĆ, R.; GRUBAČ, Z. The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 1, p. 35–41, 2002.

MOATS, M.; GUERRA, E.; GONZALEZ, J. A. Zinc Electrowinning – Operating Data. In: **Zinc and Lead Metallurgy**. Montreal, Canada: Metallurgy and Materials Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, 2008. p. 307–314.

MOATS, M. S.; FREE, M. L. Electrowinning. In: KAWATRA, S. K.; YOUNG, C. A. (Eds.). **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook**. Englewood, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2019. p. 1369–1390.

MOSHIER, W. C.; DAVIS, G. D.; AHEARN, J. S. The corrosion and passivity of aluminum exposed to dilute sodium sulfate solutions. **Corrosion Science**, v. 27, n. 8, p. 785–801, 1987.

NUSEN, S. et al. The role of surface grinding, intermetallic precipitates and halide ions on zinc deposition and adhesion on aluminium cathode in zinc electrowinning. **Hydrometallurgy**, v. 113–114, p. 143–154, 2012.

ÖRNEK, C.; LEYGRAF, C.; PAN, J. On the Volta potential measured by SKPFM—fundamental and practical aspects with relevance to corrosion science. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 54, n. 3, p. 185–198, 2019.

RALSTON, K. D.; BIRBILIS, N.; DAVIES, C. H. J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 12, p. 1201–1204, dez. 2010.

REHIM, S. S. A.; HASSAN, H. H.; AMIN, M. A. Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys in sulphate solutions containing halide ions investigated by an impedance technique. **Applied Surface Science**, v. 187, n. 3–4, p. 279–290, 2002.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. [s.l.: s.n.].

ROOY, E. L. Introduction to aluminum and aluminum alloys. In: **Properties and Selection: Nonferrous Alloy, ASM Handbook, Vol. 2**. Ohio: ASM International, 2001. v. 2p. 3470.

SINCLAIR, R. J. **Extractive Metallurgy of Zinc: Preface**. [s.l.] AusIMM, 2005.

SPACHT, R. B. The corrosion resistance of aluminum and its alloys. **Journal of Chemical Education**, v. 23, n. 5, p. 253–257, 1946.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, n. 9, p. 1743–1767, ago. 1999.

TAIT, W. S. Controlling Corrosion of Chemical Processing Equipment. In: **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. Third Edit ed. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 583–600.

TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. (EDS.). **Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes**. 1st. ed. [s.l.] CRC Press, 2003.

UMOREN, S. A.; LI, Y.; WANG, F. H. Effect of aluminium microstructure on corrosion and inhibiting effect of polyacrylic acid in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 3, p. 307–315, 2011.

VARGEL, C. **Corrosion of Aluminium**. 2<sup>a</sup> ed. [s.l.] Elsevier Ltd, 2020.

VUJIČIĆ, V.; LOVREČEK, B. A Study of the influence of pH on the corrosion rate of aluminium. **Surface Technology**, v. 25, n. 1, p. 49–57, maio 1985.

WANG, H. et al. On the modelling of the point defects in the ordered B2 phase of the Ti–Al system: Combining CALPHAD with first-principles calculations. **Calphad**, v. 39, p. 21–26, dez. 2012.

WANG, Z. B.; HU, H. X.; ZHENG, Y. G. Synergistic effects of fluoride and chloride on general corrosion behavior of AISI 316 stainless steel and pure titanium in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. **Corrosion Science**, v. 130, n. October 2017, p. 203–217, 2018.

XUE, T. et al. Effect of fluoride ions on the corrosion of aluminium in sulphuric acid and zinc electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 3, p. 238–246, 1991a.

XUE, T. et al. Effect of surface conditioning on zinc nucleation using aluminium cathodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 3, p. 231–237, 1991b.

YASAKAU, K. Application of AFM-Based Techniques in Studies of Corrosion and Corrosion Inhibition of Metallic Alloys. **Corrosion and Materials Degradation**, v. 1, n. 3, p. 345–372, 2020.

## ANEXO 01

Dados termodinâmicos: Espécies selecionadas e suas energias livre de Gibbs padrão de formação,  $\Delta G^\circ_f$ , em kcal/mol (HSC CHEMISTRY, v.9. 2017).

<b>Espécies aquosas</b>	<b><math>\Delta G^\circ_f</math>, em kcal/mol</b>
Zn <sup>2+</sup>	-35,194
ZnF <sup>+</sup>	-104,092
ZnF <sub>2</sub>	-168,428
ZnSO <sub>4</sub>	-216,273
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-177,907
AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-299,454
Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-479,718
Al <sup>3+</sup>	-117,561
AlF <sup>2+</sup>	-194,022
AlF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-268,623
AlF <sub>3</sub>	-341,064
AlF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-411,835
AlF <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	-479,980
AlF <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	-547,556
HF	-71,624
F <sup>-</sup>	-67,329