

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

GRUPO DE ESTUDOS DE PROCESSOS
ELETROQUÍMICOS E ELETROANALÍTICOS

AVALIAÇÃO DO EFEITO INIBIDOR DO L-ÁCIDO ASCÓRBICO
SOBRE A CORROSÃO DO AÇO-CARBONO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM QUÍMICA

EDILSON DA SILVA FERREIRA

Florianópolis, julho de 1998

AVALIAÇÃO DO EFEITO INIBIDOR DO L-ÁCIDO ASCÓRBICO SOBRE A CORROSÃO DO AÇO-CARBONO

EDILSON DA SILVA FERREIRA

Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química. Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis

1998

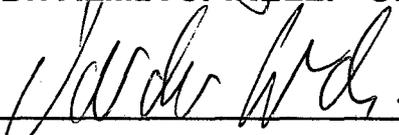
AVALIAÇÃO DO EFEITO INIBIDOR DO ÁCIDO ASCÓRBICO SOBRE A CORROSÃO DO AÇO-CARBONO

EDILSON DA SILVA FERREIRA

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de Mestre em Química Especialidade Química Analítica, área de concentração eletroquímica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

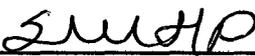


Prof. Dr. ALMIR SPINELLI - ORIENTADOR



Prof. Dr. VALDIR SOLDI - COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



Prof^ª. Dr^ª. SÔNIA M. H. PROBST.



Prof. Dr. ROLDÃO R. U. QUEIROZ



Prof. Dr. EDUARDO STADLER, (suplente)

À Raquel

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no GEPPEA – Grupo de Estudos e Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, situado no laboratório nº 310 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina sob a orientação do Prof. Dr. Almir Spinelli.

Aos professores: Sônia M. Hickel Probst, Roldão Roosevelt Urzedo de Queiroz e Eduardo Stadler pela participação como membros da banca.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro para que esta pesquisa pudesse ser realizada.

A Deus que me dirige e guia em todos os momentos.

À tia Neuza, ao tio Wanderley (in memoriam) e a minha mãe, por tudo que eles fizeram por mim.

Ao Sr. Demerval, à Sra. Terezinha e à Vânia, pelo apoio.

Ao Julio (UNICAMP) pela nossa amizade.

À Prof^a. Denise S. Azambuja (UFRGS), pelas observações pertinentes.

Aos irmãos e amigos da IECLB, pelas orações em especial o Pastor Sérgio Gessner.

À toda minha família do Rio de Janeiro.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC.

Aos professores e funcionários do IQ-UFRJ pela amizade e apoio, em especial: Prof. Edilson (FQ), Prof^a. Maria Lucia (BQ), Rose (BIQ), Lucia (BIQ) e Sonia (Secretaria).

Aos meus colegas de laboratório e amigos da UFSC.

SUMÁRIO

| | |
|---|----------|
| Índice de Figuras..... | viii |
| Índice de Tabelas..... | x |
| Lista de Abreviaturas..... | xi |
| Resumo..... | xiii |
| Abstracts..... | xiv |
| | |
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO..... | 1 |
| | |
| CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA | |
| 2.1. – Inibidores de corrosão..... | 6 |
| 2.1.1. – Inibidores anódicos..... | 8 |
| 2.1.2. – Inibidores catódicos..... | 9 |
| 2.1.3. – Inibidores mistos..... | 10 |
| 2.1.4. – Características do inibidores orgânicos de corrosão..... | 11 |
| 2.2. – Propriedades do l-ácido ascórbico..... | 13 |
| 2.3. – Distribuição das espécies do l-ácido ascórbico em função do pH da solução..... | 18 |
| 2.4. - Estudos com o l-ácido ascórbico como inibidor de corrosão..... | 19 |
| 2.4. – Estudos de outros ácidos orgânicos usados como inibidores de corrosão do ferro e aço-carbono..... | 22 |
| | |
| CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS | |
| 3.1. – Princípios eletroquímicos..... | 25 |
| 3.2. – Ensaio eletroquímicos..... | 34 |
| 3.2.1. – Preparação do eletrodo de trabalho..... | 35 |
| 3.2.2. – Célula eletrolítica..... | 36 |
| 3.2.3. – Programas de computador..... | 37 |

| | |
|---|----|
| 3.3. – Ensaio de imersão..... | 38 |
| 3.3.1. – Preparação dos corpos de prova..... | 39 |
| 3.4. – Preparação das soluções de trabalho..... | 40 |
| 3.4.1 – Soluções de trabalho..... | 40 |
| 3.4.2. – L-ácido ascórbico..... | 40 |
| 3.5. – Instrumental..... | 41 |

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

| | |
|--|----|
| 4.1. – Reprodutibilidade dos dados..... | 42 |
| 4.1.1. – Ensaio eletroquímico..... | 42 |
| 4.1.2. – Ensaio de imersão..... | 46 |
| 4.2. – Ensaio eletroquímico..... | 48 |
| 4.2.1. – Ensaio E_{corr} x tempo..... | 48 |
| 4.2.1.1 – Análise dos resultados em pH = 2,0 e 3,0..... | 48 |
| 4.2.1.2 – Análise dos resultados em pH = 4,0; 5,0 e 6,0..... | 51 |
| 4.2.2. – Curvas de polarização potenciodinâmicas..... | 53 |
| 4.2.2.1 – Análise dos resultados em pH = 2,0 e 3,0..... | 53 |
| 4.2.2.2 – Análise dos resultados em pH = 4,0; 5,0 e 6,0..... | 57 |
| 4.2.2.3 – Análise da influência da temperatura sobre a eficiência de proteção do l-ácido ascórbico..... | 62 |
| 4.3. – Ensaio de imersão..... | 67 |
| 4.3.1 – Análise dos resultados em função do pH da solução..... | 68 |

| | |
|-----------------------------|----|
| CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO..... | 73 |
|-----------------------------|----|

| | |
|------------|----|
| ANEXO..... | 76 |
|------------|----|

| | |
|-------------------|----|
| BIBLIOGRAFIA..... | 79 |
|-------------------|----|

Índice de Figuras

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 1: | Diagrama de polarização para um sistema metálico: (a) com inibidor anódico; (b) sem inibidor..... | 8 |
| Figura 2: | Diagrama de polarização para um sistema metálico: (a) com inibidor catódico e (b) sem inibidor..... | 10 |
| Figura 3: | Estrutura do l-ácido ascórbico..... | 14 |
| Figura 4: | Estrutura do ânion l-monoascorbato..... | 15 |
| Figura 5: | Estruturas: (a) l-ácido dehidroascórbico e (b) l-ácido 2,3 - dicetoglucônico..... | 16 |
| Figura 6: | Esquema de degradação l-ácido ascórbico..... | 17 |
| Figura 7: | Distribuição das espécies do l-ácido ascórbico em solução aquosa em função do pH..... | 19 |
| Figura 8: | Diagrama de uma curva de polarização potenciodinâmica ideal..... | 27 |
| Figura 9: | Curva E x log I para um sistema misto de eletrodo consistindo de duas reações..... | 30 |
| Figura 10: | Curva de Tafel ideal..... | 34 |
| Figura 11: | Diagrama da célula eletrolítica..... | 36 |
| Figura 12: | Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 4,0; AA 10^{-5} mol.dm ⁻³ | 43 |
| Figura 13: | Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 6,0; AA 10^{-4} mol.dm ⁻³ | 44 |
| Figura 14: | Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 4,0; AA 10^{-5} mol.dm ⁻³ | 45 |
| Figura 15: | Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 6,0; AA 10^{-4} mol.dm ⁻³ | 46 |
| Figura 16: | Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 2,0; AA 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 49 |
| Figura 17: | Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 3,0; AA 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 50 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 18: | Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 4,0; AA 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 52 |
| Figura 19: | Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 2,0; AA 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 54 |
| Figura 20: | Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 3,0; AA 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 56 |
| Figura 21: | Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 4,0; AA 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 58 |
| Figura 22: | Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 5,0; AA 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 62 |
| Figura 23: | Taxas de corrosão do aço-carbono em função da temperatura em pH = 4,0: (a) AA = 0 e (b) AA = 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 63 |
| Figura 24: | Gráfico de Arrhenius para o aço-carbono em pH = 4,0 nas soluções AA = zero e AA 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 66 |
| Figura 25: | Taxas de corrosão em função do pH da solução; AA 10^{-3} mol.dm ⁻³ | 69 |
| Figura 26: | Taxas de corrosão em função do pH da solução; AA 10^{-3} mol.dm ⁻³ ; comparação entre os ensaios gravimétricos e potenciodinâmicos..... | 70 |
| Figura 27: | Taxas de corrosão em função do pH da solução; AA 10^{-7} mol.dm ⁻³ ; comparação entre os ensaios gravimétricos e potenciodinâmicos..... | 71 |
| Figura 28: | Modelo de adsorção: (a) ADHA adsorvido na superfície do eletrodo; (b) complexo formado entre Fe ²⁺ e o ADHA..... | 72 |

Índice de Tabelas

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 1: | Composição química média do aço-carbono..... | 35 |
| Tabela 2: | Resultados referentes à reprodutibilidade dos ensaios de imersão.... | 47 |
| Tabela 3: | Potenciais de corrosão do aço-carbono medidos em soluções de pH = 2,0 e 3,0 contendo diferentes concentrações de AA..... | 51 |
| Tabela 4: | Potenciais de corrosão do aço-carbono medidos em soluções de pH = 4,0; 5,0 e 6,0 contendo diferentes concentrações de AA..... | 53 |
| Tabela 5: | Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 2,0..... | 54 |
| Tabela 6: | Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 3,0..... | 56 |
| Tabela 7: | Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 4,0..... | 59 |
| Tabela 8: | Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 5,0..... | 59 |
| Tabela 9: | Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 6,0..... | 60 |
| Tabela 10: | Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas em função da concentração de l-ácido ascórbico nas soluções..... | 61 |
| Tabela 11: | Eficiência de proteção alcançada no pH = 4,0; pH = 5,0 e pH = 6,0 em função da concentração de AA..... | 61 |
| Tabela 12: | Efeito da temperatura sobre o poder inibidor do l-ácido ascórbico em pH = 4,0..... | 64 |
| Tabela 13: | Efeito da temperatura sobre o potencial de corrosão das soluções contendo do l-ácido ascórbico em pH = 4,0..... | 64 |
| Tabela 14: | Calores de adsorção determinados, em diferentes regiões de temperaturas, para as soluções em pH = 4,0..... | 67 |

Lista de Abreviaturas

- AA = l-ácido ascórbico
AAC = ácido etanóico (acético)
AAG = l-ácido glutâmico
ACI = ácido cítrico
ADCA = ácido dicloroetanóico (dicloroacético)
ADHA = l-ácido dehidroascórbico
AGL = ácido glicólico
AF = ácido fólico
AFU = ácido fumárico
AFV = acriflavina
ALT = ácido 1-hidroxi propanóico (lático)
AMA = ácido málico
AMO = ácido propanodióico (malônico)
AOX = ácido etanodióico (oxálico)
ASU = ácido butanodióico (succínico)
ATIO = ácido tioglicólico
ATR = ácido 2,3 dihidroxi butanodióico (tartárico)
BZT = benzotriazol
 β_a = constante anódica de Tafel
 β_c = constante catódica de Tafel
Cpp = curva de polarização potenciodinâmica
EIE = espectroscopia de impedância eletroquímica
FT-IR = sigla inglesa para espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier
I – corrente (A)
i – densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$)
mdd = $mg \cdot dm^{-2} \cdot dia^{-1}$ (unidade de taxa de corrosão)
mmpy = $mm \cdot ano^{-1}$ (unidade de taxa de corrosão)
 $mV \cdot dec^{-1}$ = milivolts por década (unidade das constantes de Tafel)

R_p = resistência à polarização ($K\Omega$)

TC = taxa de corrosão (mdd)

vvp = velocidade de variação de potencial

UV-vis – espectroscopia do ultra-violeta na região entre 400 a 760 nm

VMT = varredura em microscópio de tunelamento

RESUMO

A pesquisa de substâncias orgânicas como inibidores de corrosão que apresentam baixo ou nenhum efeito tóxico ao homem tem crescido de forma gradativa neste final de século. Em países como a França e o Japão, a maioria das indústrias que produzem recipientes metálicos para alimentos, trocadores de calor e outros materiais com finalidades semelhantes, já aderiram ao uso destes compostos orgânicos encontrados na natureza. O uso do l-ácido ascórbico como inibidor de corrosão ou removedor de oxigênio (O_2), pode ser encontrado em vários alimentos como pão, refrigerantes, doces, sopas, sucos de frutas e bebidas alcóolicas. Além de ser uma substância de fácil degradação, o l-ácido ascórbico não agride o ecossistema, aumenta o poder nutritivo dos alimentos e possui um baixo preço nos mercados nacional e internacional. Nesta dissertação foram realizados os ensaios eletroquímicos e de imersão, que permitiram avaliar o comportamento do l-ácido ascórbico nas soluções de trabalho, verificar o seu uso como inibidor da corrosão no aço-carbono e determinar os parâmetros de corrosão. Todos estes ensaios foram realizados na presença de oxigênio, nas soluções contendo ou não o inibidor. Empregou-se como variáveis, o pH, a temperatura, a concentração do l-ácido ascórbico, e o tempo de exposição do aço-carbono nas soluções de trabalho, nos ensaios de perda de massa. A análise dos resultados mostra a viabilidade de usar o l-ácido ascórbico como inibidor de corrosão para o aço-carbono. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostram que o l-ácido ascórbico atua como um inibidor misto. O l-ácido ascórbico apresenta uma eficiência de proteção no aço-carbono da ordem de 70%, em $pH = 4,0$, quando sua concentração na solução é de $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$. Esta eficiência é atribuída a adsorção do l-ácido dehidroascórbico, na superfície do aço-carbono, para a qual foi proposto um modelo. Para os valores inferiores a este pH, ocorre a degradação do l-ácido ascórbico em outras substâncias que formam quelatos ou íons complexos com o Fe^{2+} e Cr^{3+} . O aumento da temperatura reduz a eficiência de proteção do l-ácido ascórbico, aumenta a taxa de corrosão no aço-carbono nas soluções contendo ou não o inibidor e desloca o potencial de corrosão para valores mais ativos. Não foi observada nenhuma relação linear entre a concentração do l-ácido ascórbico e as taxas de corrosão, tanto nos ensaios de imersão quanto nos ensaios eletroquímicos. A discrepância dos valores das taxas de corrosão dos ensaios de imersão e eletroquímicos é atribuída à polarização do eletrodo neste último.

ABSTRACTS

The research about organic substances as corrosion inhibitors that present low or no effects for human beings have increased in a gradual way in the end of this century. In countries like Japan and France, most of industries that produce metallic recipients for food, exchangers of heat and other materials that have the same purpose, already adhered to the use of these organic compounds which are found in nature. The use of L-ascorbic acid as a corrosion inhibitor or substances that remove oxygen (O_2), can be found in many kinds of food, bread, sodas, candies, alcoholic drinks, soup and fruit juices. Besides being a substance of easy degradation the L-ascorbic acid does not aggress the environment, increases the nutritious power of food and has a very low price on the national and international market. In this dissertation, electrochemical tests and immersion tests were made up which permitted to evaluate the behavior of L-ascorbic acid in the solutions; to check its use as a corrosion inhibitor of the carbon steel and to settle the levels of corrosion. All of these tests were made up in the presence of oxygen in the solutions with or without the inhibitor. Temperature, pH, L-ascorbic acid concentration and the time of exposure of the carbon steel in the solutions in the tests of weight loss were utilized as the variables. The analysis of the results of the tests show us the viability of using the L-ascorbic acid as a corrosion inhibitor for the carbon steel. The results of electrochemical and weight loss tests show up L-ascorbic acid act as mixed inhibitor. The L-ascorbic acid presents an efficiency of protection for the carbon-steel of 70% for $pH = 4,0$, when its concentration in the solution is $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$. With inferior values of this pH occurs the degradation of L-ascorbic acid to other substances that form chelates or complex ions with Fe^{2+} and Cr^{3+} . The increase of temperature reduces the efficiency of protection of L-ascorbic acid, raises the rate of corrosion in carbon-steel in solutions which contain or not the inhibitor, and displaces the potential of corrosion to more active values. No linear relation between the concentration of L-ascorbic acid and the rates of corrosion were noticed, neither in immersion assays nor in electrochemical assays. The discrepancy from the rates of corrosion values in immersion and electrochemical assays is attributed to the electrode polarization in the latter.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

“...a corrosão é a deterioração de um material, em geral metálico, por uma ação química ou eletroquímica do meio, aliado ou não a esforços mecânicos...”¹

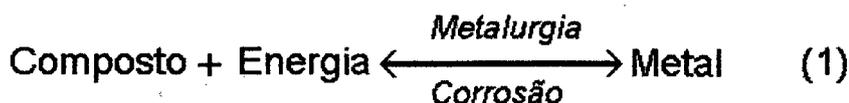
“...corrosão é o resultado destrutivo de uma reação química entre um metal ou liga metálica e o meio onde ele está inserido...”²

“...corrosão é a deterioração de um corpo sólido, por meio de uma reação química ou eletroquímica e provocado pelo meio ambiente...”³

Como pode-se perceber, dentre as definições sobre o termo corrosão, algumas são mais amplas que outras. Todavia, a verdade, é que todas as definições apontam para um fato muito simples: uma peça metálica, ao entrar em um processo de corrosão, volta ao seu estado de origem, isto é, transforma-se novamente em óxido.

O desgaste de materiais não-metálicos como a borracha, a madeira e os polímeros, ao serem expostos ao meio ambiente, também é considerado um fenômeno de corrosão por alguns autores⁴.

Termodinamicamente, podemos explicar a relativa facilidade com que ocorre o processo de deterioração dos metais não-nobres. A equação 1 mostra que a obtenção de um metal se faz às custas de uma certa quantidade de energia:



Uma vez obtido o metal, se este entrar em contato com o meio ambiente, irá formar um sistema termodinamicamente instável. Para alcançar a sua estabilidade, este metal tenderá a voltar ao seu estado de origem, reagindo com água, oxigênio e outros elementos com os quais os metais não-nobres têm grande afinidade⁵.

Mesmo que a termodinâmica faça uma previsão sobre a possibilidade de uma determinada reação química ocorrer, de forma espontânea ou não, ela nada informa sobre a velocidade com que tal reação ocorre. Este fator, a velocidade das reações, ou, no caso específico de metais não-nobres, a velocidade do processo corrosivo, é que permite a utilização dos metais em nosso cotidiano.

Do ponto de vista termodinâmico seria impossível utilizar metais na atmosfera terrestre, mas do ponto de vista cinético, todos os metais podem ser usados sempre que sua velocidade de deterioração seja baixa.

A importância dos estudos relacionados aos fenômenos de corrosão se dá porque os problemas causados por ela são freqüentes e ocorrem nas mais diversas atividades, como por exemplo: nas indústrias química, petrolífera, naval, construção civil, automobilística, de alimentos, de aviação e, também, em sistemas de telecomunicação, na odontologia (restaurações metálicas, próteses e implantes), na medicina (ortopedia) e em obras de arte (monumentos e esculturas)^{1,2}.

A corrosão, muitas vezes, é vista somente pelos seus aspectos negativos. Contudo, ela apresenta muitos aspectos positivos. Desta forma, pode-se citar alguns processos corrosivos de grande importância tais como:

- oxidação de aços inoxidáveis (Cr_2O_3);
- oxidação de peças de Al ou suas ligas (anodização), formando o Al_2O_3 , óxido que confere um aspecto protetor e decorativo à peça;

- fosfatização de superfícies metálicas a fim de permitir melhor aderência de tintas e revestimentos;
- proteção catódica com ânodos de sacrifício para o aço-carbono;
- formação de pátinas em monumentos e/ou esculturas que contêm cobre (Cu), que produzem escurecimento (óxidos ou sulfetos) e cor esverdeada (sais básicos).

Outros fatores de grande importância, que justificam os estudos relativos à corrosão, são os econômicos e o da conservação dos recursos naturais. Os fatores econômicos se referem às perdas, em geral, ocasionadas pelo desgaste progressivo do metal ou liga usado e/ou da brusca ruptura de tubulações, cascos de navios e componentes de maquinaria.

Estas perdas podem ser classificadas de duas maneiras: diretas – custos relacionados à substituição de peças ou manutenção de processos de proteção (proteção catódica, pintura e revestimentos) e indiretas – paralisações acidentais, perdas de produto, perda de eficiência, contaminação do meio ambiente e superdimensionamento de projetos.

No primeiro tipo de perda é possível prever o custo e o tempo necessários para realizar a devida manutenção. Para as perdas indiretas, devido ao seu caráter acidental, a previsão dos custos envolvidos não é possível. Normalmente, este tipo de perda é o que apresenta os maiores prejuízos.

Países como os Estados Unidos, o Reino Unido e o Brasil têm gastos com a corrosão da ordem de 3,5% do Produto Nacional Bruto (PNB). Na Austrália e no Japão estes gastos são da ordem de 1,5 e 1,8% do Produto Nacional Bruto, respectivamente¹. Contudo, estes gastos vêm aumentando a cada ano no mundo inteiro e para minimizá-los têm sido empregados, cada vez mais e com maior frequência, métodos de controle e prevenção da corrosão. Dentre estes métodos, os mais comuns são:

- a) substituição do material empregado por metais e ligas mais resistentes à corrosão;

- b) mudança no projeto, especificação e processo construtivo;
- c) mudança do meio corrosivo;
- d) uso de inibidores e/ou revestimentos.

Para a maioria dos casos, é mais viável, economicamente, modificar o meio agressivo do que substituir o metal ou a liga, ainda mais quando se trabalha com um pequeno volume de solução. Em particular, a adição de inibidores de corrosão permite associar a eficiência de proteção à redução do custo do método utilizado.

Neste trabalho, dá-se ênfase ao uso de inibidores de corrosão, mais precisamente ao emprego do l-ácido ascórbico (AA) como inibidor potencial para o processo de corrosão de embalagens empregadas na indústria alimentícia.

Fez-se uma revisão bibliográfica, desde 1950 até os dias atuais, sobre o uso do l-ácido ascórbico como inibidor de corrosão. O resultado desta pesquisa bibliográfica demonstra que ainda existe muito a ser estudado sobre esta substância química como inibidora de corrosão.

O ácido ascórbico ou vitamina C, bem como outras vitaminas, apresentam certas propriedades inibidoras e já foram utilizadas como inibidores de corrosão para o aço-carbono em soluções de NaCl 0,3 e 0,03%⁶. Apesar de serem conhecidos vários trabalhos utilizando-se a vitamina C como inibidor de corrosão, encontrou-se na literatura somente um (1) trabalho que menciona o comportamento eletroquímico, mecanismos de inibição e as isotermas de adsorção. Partindo-se deste ponto, procurou-se relacionar as condições dos ensaios (pH, temperatura e concentração do inibidor) com a eficiência de proteção oferecida por esta vitamina hidrossolúvel.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento do ácido ascórbico (AA) como inibidor da corrosão do aço-carbono em soluções de diferentes valores de pH (pH = 2,0 a pH = 6,0), variando-se a temperatura e a concentração do inibidor. Para efetuar este estudo foram realizados ensaios eletroquímicos (curvas E_{corr} x tempo e curvas de polarização potenciodinâmicas) e ensaios de perda de massa.

Para fins de apresentação do trabalho realizado, dividiu-se esta dissertação em seis (6) capítulos e um anexo. Além deste capítulo introdutório, a dissertação contém, no capítulo 2, uma revisão bibliográfica sobre a teoria dos inibidores de corrosão, as propriedades físicas e químicas do ácido ascórbico (AA), o seu uso e o de outros ácidos orgânicos como inibidores de corrosão para vários metais. A descrição dos métodos e materiais utilizados, bem como as condições experimentais estão relatadas no capítulo 3. No capítulo 4, apresenta-se os principais resultados e comenta-se a atuação do AA com inibidor de corrosão. O capítulo 5 contém as conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros. No capítulo 6 encontra-se a bibliografia utilizada como fonte de pesquisa e, finalmente, no anexo, apresenta-se as estruturas das substâncias citadas nesta dissertação.

Capítulo 2

REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo apresenta-se um relato sobre os inibidores de corrosão, contendo definição, classificação e tipos de inibidores; propriedades físicas e químicas do ácido ascórbico e o uso deste e de outros ácidos orgânicos como inibidores de corrosão para o ferro (Fe) e outros metais.

2.1 Inibidores de corrosão

Define-se como inibidor de corrosão a substância que, ao ser adicionada em pequena quantidade a um determinado meio, diminui ou reduz, de forma eficiente, a taxa de corrosão de um metal ou liga metálica. Para alguns autores esta concentração deve ser inferior a $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ ^{1,7,8}.

Uma outra definição de inibidor de corrosão é dada por Gianetti et alii⁴. Segundo o autor, uma substância química também pode ser denominada de inibidor de corrosão se a sua relação custo/benefício apresentar um bom valor, mas salienta que este não deve ser o único e muito menos o principal critério na escolha de um inibidor de corrosão.

Atualmente existe uma tendência comum entre os cientistas e engenheiros de corrosão de buscar substâncias que tenham características de inibidores de corrosão, mas que apresentem pouco ou nenhum efeito tóxico ao homem e, também, não agrida o meio ambiente.

Em relação ao seu uso, os inibidores de corrosão podem ser encontrados em:

- decapagem ácida;
- dutos;

- embalagens de alimentos;
- geradores de vapor;
- navios;
- sistemas de limpeza;
- sistemas de refrigeração;
- tanques de operações unitárias;
- tanques de lastro;
- unidades de produção de óleo e gás;
- unidades de refinaria e
- outros produtos comerciais.

Até o presente momento, vários autores buscaram (e ainda buscam com o desenvolvimento de pesquisas afins) a elaboração de uma classificação definitiva para os inibidores de corrosão. Um consenso, todavia, ainda não existe.

Schweitzer⁹ propõe e discute diferentes caminhos para a classificação. Segundo ele, os inibidores de corrosão podem ser classificados conforme:

- sua natureza química (orgânico ou inorgânico);
- suas características (compostos oxidantes ou não);
- seu campo de atuação - limpeza ácida, aquecedores, sistemas de resfriamento e etc.

Dean et alii¹⁰ classificam os inibidores de corrosão de acordo com a classe a que eles pertencem: passivadores, precipitantes, voláteis, catódicos, anódicos, mistos, neutralizantes, removedores, de crescimento biológico e de adsorção. Este tipo de classificação é muito utilizada para os inibidores inorgânicos. Segundo o autor, os inibidores de corrosão possuem duas formas de atuação: (i) na superfície do metal, aumentando a resistência deste à corrosão e (ii) na solução, removendo pequenas concentrações de substâncias ou espécies corrosivas.

Neste trabalho, a discussão estará direcionada para os inibidores orgânicos, devido a sua importância e grande aceitação atual.

Em relação às propriedades eletroquímicas dos inibidores de corrosão na superfície de um eletrodo, pode-se ter três tipos de inibidores: anódicos, catódicos e mistos^{1,2}.

2.1.1. Inibidores anódicos

Substâncias que retardam as reações anódicas (ou de oxidação). Seu mecanismo de atuação é baseado na reação do inibidor com o produto da corrosão do metal ou liga, formado inicialmente nas áreas anódicas, produzindo um filme protetor invisível e extremamente insolúvel na superfície do metal. Sua eficiência de proteção é elevada, podendo ocasionar, no entanto, corrosão localizada (pites). São exemplos de inibidores anódicos: hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, cromatos e fosfatos terciários de metais alcalinos.

A Figura 1 apresenta o diagrama de polarização de um sistema sem inibidor (curva b) e de um sistema contendo inibidor anódico (curva a).

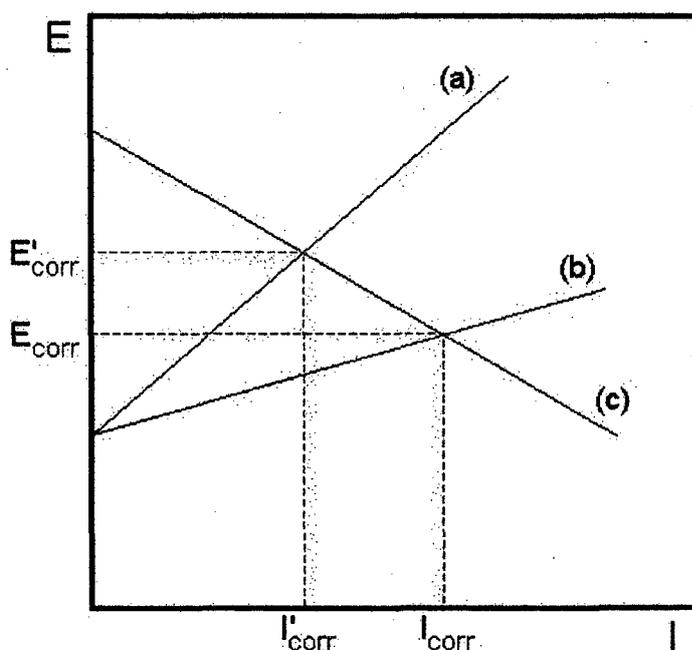


Figura 1 - Diagrama de polarização de um sistema metálico: (a) com inibidor anódico; (b) sem inibidor

Quando se submerge um metal em uma determinada solução, o potencial do eletrodo varia até alcançar um valor estacionário. Este potencial é designado como potencial de corrosão (E_{corr}) – significando que o metal dissolve-se com uma velocidade constante, designada pela corrente de corrosão (I_{corr}). Em termos teóricos, a localização do E_{corr} e do I_{corr} se dá na interseção da curva que representa as reações catódicas (curva c – para soluções aquosas, normalmente corresponde à redução do próton) com a curva que representa as reações anódicas (curvas a ou b – que correspondem à oxidação do metal). A presença de um inibidor anódico, como pode ser visto na Figura 1, produz um deslocamento do potencial de corrosão E_{corr} para valores mais positivos (nobres) – E'_{corr} e conseqüente redução de I_{corr} para I'_{corr} .

2.1.2. Inibidores catódicos

São substâncias que reduzem a velocidade das reações catódicas (ou de redução), são capazes de reagir com a alcalinidade catódica e apresentam pouca eficiência de proteção em relação aos inibidores anódicos. Também são formadores de filmes (visíveis em toda região catódica) não causando, entretanto, corrosão localizada. O mecanismo da atuação deste tipo de inibidor é baseado no seu envolvimento com as áreas catódicas do metal, impedindo a difusão de O_2 e a condução dos elétrons para a solução. Este tipo de inibidor é bastante usado em sistemas de refrigeração.

Os sulfatos de Zn, Mg e Ni são bons exemplos de inibidores catódicos, pois os íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Ni^{2+} formam com os íons hidroxilas $[OH^-]$ os respectivos hidróxidos insolúveis, causando a paralisação do processo corrosivo.

A Figura 2 apresenta o diagrama de polarização de um sistema sem inibidor (curva b) e de um sistema com inibidor catódico (curva a).

geralmente representados pelas substâncias orgânicas como ácidos dicarboxílicos, vitaminas, aminas e álcoois insaturados.

2.1.4. Características dos inibidores orgânicos de corrosão

Existem vários fatores que contribuem para a eficiência dos inibidores, fatores estes que se baseiam nas características das moléculas orgânicas, como por exemplo:

- aromaticidade e/ou ligações conjugadas;
- força de ligação em relação ao substrato (metal);
- habilidade de formar uma camada compacta ou um recobrimento extra de moléculas por blindagem;
- habilidade de formar complexos com o metal;
- tamanho da molécula;
- tamanho da cadeia carbônica;
- tipo e número de ligação entre átomos ou grupos na molécula (ligação π ou σ).

Ainda que todas as propriedades acima sejam de vital importância, existe um pré-requisito para que um inibidor de corrosão seja considerado eficiente: ele deve apresentar uma boa solubilidade no meio em que se encontra. Sendo esta condição satisfeita, o inibidor será eficiente em pequenas concentrações e estará de acordo com a sua própria definição¹¹.

Os inibidores de corrosão não são universalmente aplicáveis a todos os sistemas corrosivos, isto é, um inibidor eficiente em um sistema corrosivo X, provavelmente não será tão eficiente em um sistema corrosivo Y. Levando-se em conta tal complexidade, os inibidores podem ser subdivididos em:

- inibidores de corrosão que formam camadas de espessura considerável;
- inibidores de corrosão que formam filmes, através da reação com o substrato (metal) protegido;

- inibidores de corrosão que adsorvem na superfície do substrato (metal) sem reagir.

Os dois primeiros apresentam reações químicas conhecidas. Invariavelmente há formação de óxidos nos casos do Fe, Al e Cr, reações típicas de inibidores inorgânicos. Para estes tipos de inibidores, a camada protetora formada envolve a troca de energia entre o substrato e o eletrólito.

Atualmente, é aceito por quase todos os cientistas, que uma molécula orgânica inibe a corrosão de um metal através da sua adsorção na superfície do mesmo. Define-se, portanto, como inibidor de corrosão por adsorção, a substância química que forma um filme protetor por adsorção sobre as áreas anódicas ou catódicas. Incluem-se neste grupo os compostos orgânicos derivados de nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) e grupos funcionais polares como: -NH; -C=O; -NH-NH-; -SO₃H; -S-S- e outros. Cita-se ainda, como exemplo de inibidores orgânicos: aldeídos, ácidos orgânicos, aminas, hidrazinas, vitaminas, aminoácidos, etc.

Vários parâmetros definem a maneira pela qual ocorre a adsorção dos inibidores sobre o metal¹¹. São eles:

- estrutura química da molécula;
- composição química da solução;
- concentração do inibidor;
- natureza da superfície do metal;
- potencial eletroquímico na interface metal-solução;
- temperatura;
- tempo de contato entre a superfície metálica e o inibidor;
- velocidade do fluido.

Para um inibidor orgânico, a adsorção ocorrida na superfície metálica pode se manifestar de três maneiras:

- por adsorção química;
- por atração eletrostática;
- por orbital π .

Lorenz¹² define que os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão podem ocorrer de duas formas: a inibição por interface e por interfase. A primeira é causada por uma adsorção específica em camadas 2-D (bidimensionais), enquanto que a segunda requer uma camada protetora 3-D (tridimensional) na superfície do eletrodo a ser protegido.

Para o autor, a inibição por interface deve ocorrer através de uma forte interação entre o metal que está sendo corroído (substrato) e o inibidor (orgânico), formando uma camada bidimensional (2-D). A formação deste tipo de camada de adsorção depende da eficiência de proteção do inibidor e de sua concentração no meio; do eletrodo e do tempo de exposição (t) do substrato com o inibidor. Este tipo de inibição ocorre normalmente em meio ácido.

A inibição por interfase, como presume Lorenz¹², ocorre pela formação de uma camada tridimensional (3-D) entre o substrato e o eletrólito em meio neutro, na ausência ou presença de oxigênio (O₂). Esta camada, que consiste de compostos fracamente solúveis, é considerada porosa, na maioria dos casos. As camadas não-porosas são observadas em metais no estado passivo ou em revestimentos ideais. Sua eficiência, depende especialmente, da porosidade e estabilidade da camada.

2.2. Propriedades do l-ácido ascórbico

O l-ácido ascórbico (AA), denominado de vitamina C, é o produto da decomposição de monossacarídeos e é muito abundante em plantas. Foi idolatrado por Linus Pauling, em suas pesquisas, que o empregou em grandes doses diárias a fim de combater os radicais livres e reduzir diversos tipos de câncer, dando início a chamada Medicina Ortomolecular. Atualmente, sugere-se que estes radicais livres provocam câncer e doenças do coração¹³. Esta vitamina hidrossolúvel, bastante usada no combate às gripes, aos resfriados e ao escorbuto, está sendo utilizada, atualmente, na indústria de alimentos, em pesquisas de combate ao câncer e

principalmente na cosmetologia. No organismo humano, sua função principal é atuar em várias reações de óxido-redução, transportando íons hidrônios $[H_3O^+]$.

O l-ácido ascórbico se apresenta sob a forma de cristais incolores. É uma α -ceto-lactona, cuja fórmula molecular é $C_6H_8O_6$, seu peso molecular é de $176,13 \text{ g.mol}^{-1}$, contém uma dupla ligação entre os átomos de carbono C-2 (denominado α) e C-3 (denominado β), que lhe confere certas propriedades especiais, além de possuir dois hidrogênios ionizáveis ($pK_1 = 4,18$ e $pK_2 = 11,6$ a 37°C)¹⁴. Sua acidez está associada ao próton (H^+) ligado ao átomo de oxigênio no C-3 devido ao sistema conjugado $O1 = C1 - C2 = C3 - O3$ no anel¹⁵. Apresenta-se a estrutura do ácido ascórbico na Figura 3:

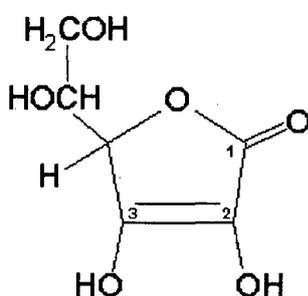


Figura 3 - Estrutura do l-ácido ascórbico

A estrutura do AA foi deduzida a partir de considerações físico-químicas, sendo estas confirmadas por medidas de RMN e de orbitais moleculares. A mistura de l-ácido ascórbico/l-dehidroascórbico exibe um potencial redox de $+58 \text{ mV}$ ¹⁶. A determinação dos potenciais de redução formais do sistema l-ácido dehidroascórbico/l-ácido ascórbico foi especificada por Tur'yan et alii¹⁷.

O ânion monoascorbato possui absorção máxima na região do UV em torno de 265 nm ¹⁸. Em condições anaeróbicas, ocorre uma queda contínua de sua absorbância devido à baixa força iônica (μ) da solução, que pode ser atribuída: a) à auto-oxidação do ácido ascórbico catalisada por traços de cátions multivalentes como Cu^{2+} e Fe^{2+} na concentração de 1:300.000; b) ao efeito da luz durante o

preparo das soluções; c) à presença de agentes oxidantes. O l-ácido ascórbico tem absorvância máxima em 244 nm em pH = 1,5. Já o l-ácido dehidroascórbico (ADHA) é transparente na região de 230-280 nm e apresenta um pico fraco na faixa de 300 a 720 nm^{13,19}.

Na formação do sal, a ionização do l-ácido ascórbico está associada com o comportamento do grupo eno-diol e o sistema conjugado. Todos os sais conhecidos de ascorbato, em solução, são formados pela dissociação do próton ligado ao O3, portanto, monovalentes. Os ânions bivalentes previstos, nos estudos em solução, ainda não foram devidamente isolados e caracterizados.

Soluções do ânion l-monoascorbato (Figura 4) favorecem a redução da tensão superficial água/ar, devido à estrutura planar do composto. Esta característica é dependente da temperatura e da concentração da solução.

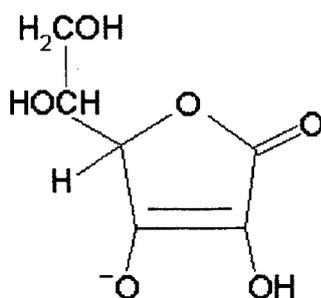


Figura 4 - Estrutura do ânion l-monoascorbato

A estrutura planar do l-ácido ascórbico e também das outras espécies da família dos ascorbato é sugerida pelo grupo carbonila e pela insaturação entre os carbonos α e β , todos orientados no mesmo plano. Estas estruturas bidimensionais favorecem muito mais as associações com as moléculas de H₂O do que as tridimensionais.

O uso de substâncias oxidantes como brometos, iodetos, N-bromosuccinimida, 2,6-diclorofenolindofenol e cloreto de mercúrio (II) podem oxidar o ânion l-monoascorbato à l-ácido dehidroascórbico.

O l-ácido dehidroascórbico (ADHA) (Figura 5a), primeiro produto da oxidação do l-ácido ascórbico, apresenta uma estrutura com três carbonilas livres.

O ADHA contém, em equilíbrio, várias espécies cujas formas variam entre substâncias de cadeias abertas ou espécies desidratadas. A principal espécie é um biciclo hidratado (BDHA), um dímero, que se dissocia em água. Este biciclo é uma outra forma interessante da vitamina C, pois apresenta baixa solubilidade em água (H₂O) e uma boa resistência à oxidação ao ar livre. O l-ácido dehidroascórbico (ADHA) é muito importante do ponto de vista nutricional por apresentar de 80 a 100% da atividade do l-ácido ascórbico^{14,20}. O ADHA é altamente instável em soluções aquosas, pois a sua estrutura é facilmente rompida por hidrólise, em pH = 7,0, produzindo o ácido 2,3-dicetoglucônico (Figura 5b)¹⁴, contudo, apresenta uma boa estabilidade na faixa de pH = 4,0 a pH = 6,0.

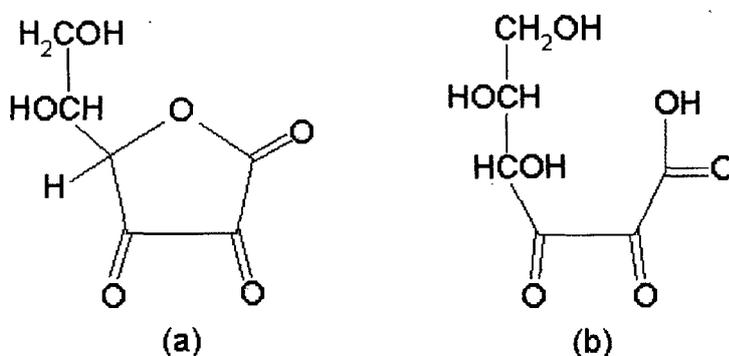


Figura 5 - Estruturas do l-ácido dehidroascórbico (a) e l-ácido 2,3 dicetoglucônico (b)

A velocidade da reação é dependente do pH e está sujeita a catálise alcalina. A cinética é de 1^a ordem em relação à [H⁺], $K_{vel} = 7,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em pH = 7,2. O l-ácido 2,3 dicetoglucônico apresenta um efeito redutor superior ao do l-ácido ascórbico.²¹ O dímero, uma interessante forma desta vitamina, possui propriedades de baixa solubilidade em água e boa resistência ao ar. Segundo Seib¹⁵, isto indica uma forma de proteção da espécie.

A Figura 6 mostra um diagrama contendo as reações de degradação do ácido ascórbico até o ácido oxálico:

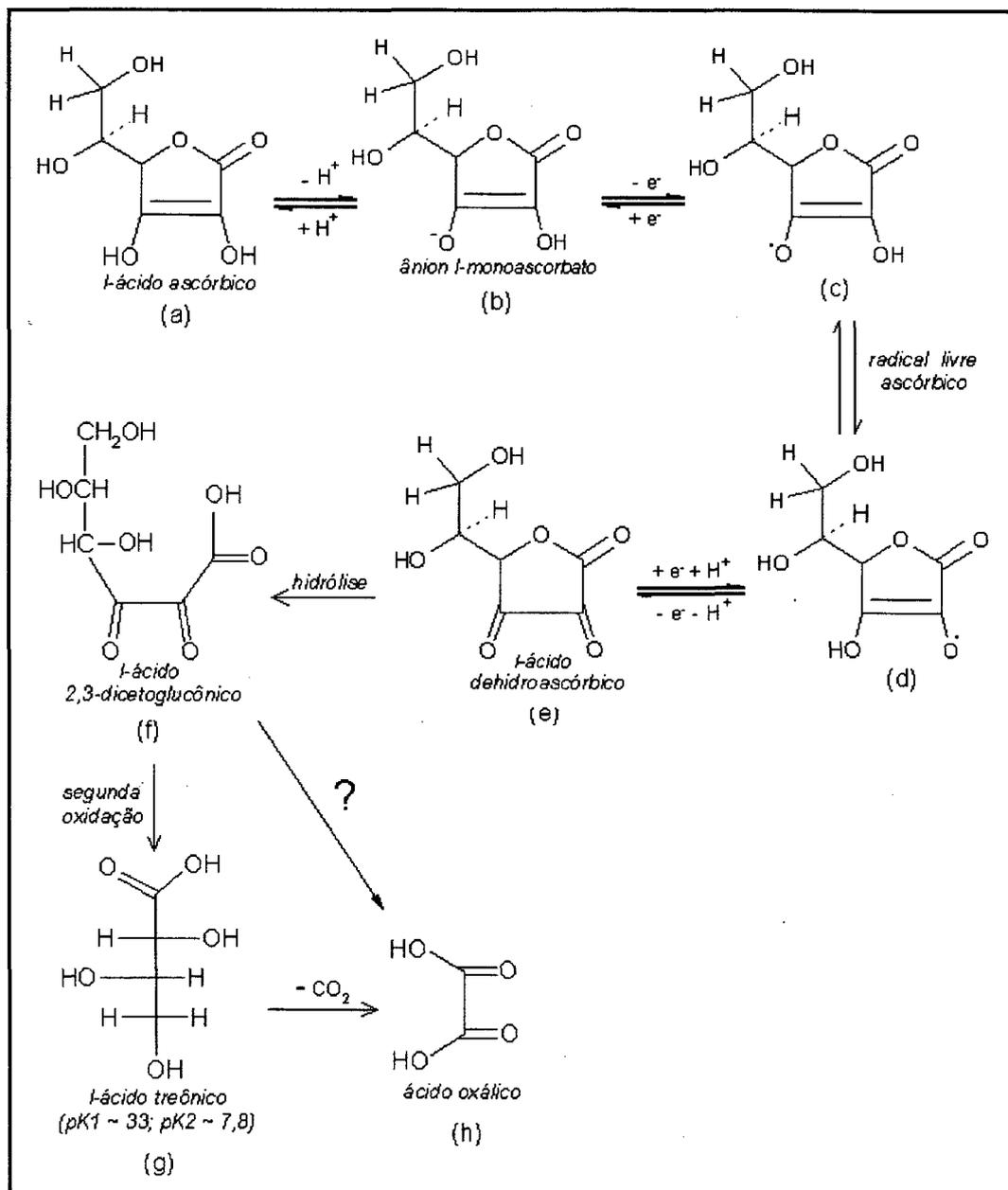


Figura 6 - Esquema de degradação do *l*-ácido ascórbico

A estrutura do *l*-ácido ascórbico (Figura 6a), em meio ácido ($pH \approx 4$), se transforma no ânion *l*-ascorbato (Figura 6b). Este ânion pode ser convertido em

radical livre ascórbico ao perder um elétron em soluções com pH mais básico (Figura 6c). Em pH mais ácido, é mais aceitável a presença da estrutura representada na Figura. 6d. Uma nova perda de próton seguida também da perda de mais um elétron, irá gerar o l-ácido dehidroascórbico (Figura 6e), que sofre hidrólise irreversível em, aproximadamente, pH = 7,0, gerando o l-ácido 2,3 dicetogluconico (Figura 6f). Este, ao sofrer uma segunda oxidação, produz o l-ácido treônico (Figura 6g). O produto da descarboxilação do l-ácido treônico é o ácido oxálico (Figura 6h). O mecanismo de reação que envolve a transformação do l-ácido 2,3 dicetogluconico em ácido oxálico ainda não é completamente compreendido.

2.3. Distribuição das espécies do l-ácido ascórbico em função do pH da solução

A curva de distribuição das espécies foi construída de acordo com a teoria que se encontra descrita em diversos livros de química analítica^{22,23}.

Através da Figura 7, pode-se observar que a fração molar da espécie l-ácido ascórbico (H_2A) mantém o seu valor máximo ($\cong 0,99$) até o pH = 2,0. A partir deste pH começa a ocorrer a redução de sua fração molar até o pH = 7,0, onde a fração molar de (H_2A) chega a praticamente zero.

A fração molar da espécie l-monoascorbato começa a surgir a partir do pH = 2,0. Em pH = 4,2 ela atinge a proporção de 1:1 com a espécie H_2A em solução, chegando a, aproximadamente, 0,99 em pH = 6,2. Este valor é mantido até o pH = 10,0. Em pH = 13,2 a fração molar atinge valores mínimos.

A presença da espécie ascorbato (A^{2-}) começa a ser notada a partir de pH = 10,0. Em pH = 11,6 a sua proporção na solução é 1:1 com a espécie HA^- ; a partir de pH = 13,0 somente esta espécie encontra-se na solução.

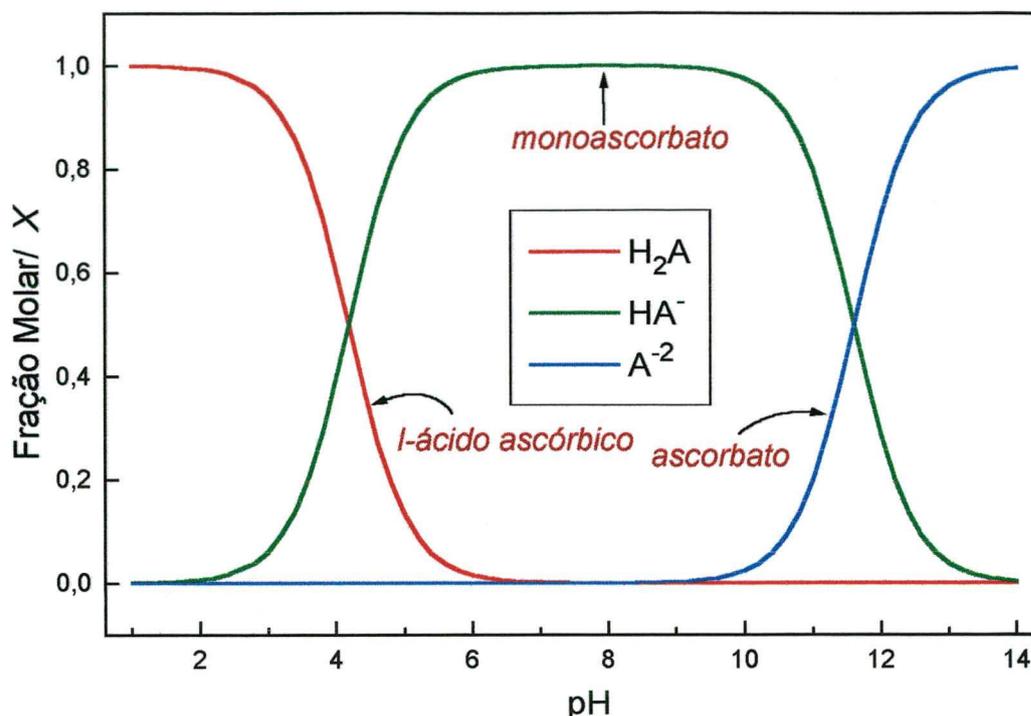


Figura 7 – Distribuição das espécies do l-ácido ascórbico em solução aquosa em função do pH

2.4. Estudos com o l-ácido ascórbico como inibidor de corrosão

Para os estudos sobre o l-ácido ascórbico (AA) como inibidor de corrosão foi realizada uma busca de quase cinco (5) décadas (1950 a 1997) sobre o assunto. Os resultados encontrados foram os resumos de algumas patentes japonesas, francesas, russas, americanas e somente um (1) artigo sobre o uso do AA como inibidor de corrosão, fato que confere um caráter inédito a este trabalho.

O efeito inibidor de algumas vitaminas hidrossolúveis (B₁, B₂, B₆, C, M e D-Pantotenato de Cálcio) sobre a corrosão do aço doce SS41 foi estudado por Sekine et alii⁶ em soluções de NaCl 0,3 e 0,03% no intervalo de temperatura entre 30 e 80°C. Segundo os autores, as vitaminas C (l-ácido ascórbico, AA) e M (ácido fólico,

AF) apresentaram maior poder de inibição. O mecanismo de inibição foi investigado através de medidas de FT-IR e UV. Os autores consideraram que o processo de inibição se encontra relacionado com a adsorção química do AA e do AF na superfície do aço-carbono, de acordo com a isoterma de Langmuir.

Em soluções de NaCl 0,3%, o AA apresentou inibição máxima em concentração de 200 ppm ($\sim 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$), nas temperaturas entre 30 e 80°C. Com o AF, a inibição máxima da corrosão ocorreu quando a concentração do inibidor foi de 500 ppm nas temperaturas entre 30 e 40°C e 100 ppm para temperaturas entre 60 e 80°C. As duas vitaminas apresentaram excelente inibição em soluções de NaCl 0,03% nas temperaturas entre 30 e 80°C.

As análises de FT-IR e UV foram realizadas, respectivamente, após 1 e 3 dias de imersão do metal no meio contendo AA. Para as análises de AA por FT-IR foram detectados picos na região de 1700 cm^{-1} (C=O), 1300 cm^{-1} (O-H) e 1100 cm^{-1} (C-O). A altura e a área destes picos indicam a percentagem de adsorção do l-ácido ascórbico na superfície do aço-carbono. Os picos observados em 200 ppm de AA foram superiores aos picos observados em 1000 ppm.

Em relação às análises de UV, os autores chegaram à conclusão que a presença de um pico abaixo de 220 nm indica uma transição eletrônica entre os orbitais π e σ do ligante (AA ou AF). Esta transição eletrônica reforça a idéia, ainda de acordo com os autores, de que as moléculas de AA e de AF formam compostos quelatos com o íon Fe^{2+} . Para as duas vitaminas foi observado que o aumento do pico é proporcional à concentração do inibidor.

Com os resultados de FT-IR e UV, Sekine et alli chegaram à conclusão de que as vitaminas AA e o AF adsorvem-se na superfície do aço-carbono, inibindo a corrosão do aço sempre que as suas concentrações estiverem abaixo de 200 ppm. Acima desta concentração, AA e AF formam compostos quelatos solúveis com o íon Fe^{2+} , aumentando assim a taxa de corrosão.

A estabilidade química do AA e AF, segundo os autores, é dependente do pH e da temperatura. O ácido ascórbico se decompõe acima de 20°C mas é somente acima de 40°C que ocorre a redução do poder inibidor devido a sua decomposição em ácido dehidroascórbico (ADHA). A decomposição do AF também ocorre nesta temperatura, mas segundo os autores, o poder inibidor dos produtos da decomposição não é diferente, pois a estrutura dos produtos formados é semelhante à do AF.

Sabe-se que em pH superior a 4,0 ocorre a decomposição do AA em l-ácido dehidroascórbico, devido a ausência de um pico de absorção entre 245-265 nm, no espectro de UV. Em pH inferior a 5,0, ocorre a decomposição do AF em soluções aquosas. Acima de pH = 6,0 as soluções de AF são estáveis por até 1 ano em temperatura ambiente.

Utilizando o mesmo tipo de aço (SS41), Matsuhita e Fukuokia²⁴ estudaram a inibição da corrosão do aço empregado em aquecedores utilizando uma mistura de ascorbato e monossacarídeos como inibidores. Uma peça de aço (35 x 50 x 1,2 mm) foi imersa por 2 dias em um sistema de jato de água contendo 600 ppm de ascorbato de sódio e solução 90% de glucose à $180 \pm 5^\circ\text{C}$. Em seguida, a peça foi limpa em HCl e lavada com água. A perda de massa da peça tratada com a mistura de inibidores foi de $2,8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$, contra $20,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ para a peça tratada somente com ascorbato de sódio.

Kelly²⁵, em seus estudos, desenvolveu um método para inibir a corrosão e o aparecimento de ferrugem em sistemas de aquecimento, usando Na_2SO_3 (5-40 ppm) e os l-ácidos ascórbico e isoascórbico (no mínimo 2 moles por mol de O_2 dissolvido) em pH = 7,0; pH = 8,0 e pH = 9,0. A habilidade destes removedores de O_2 foi investigada por um período de 48 h sob pressão de 4,137 MPa. A água de alimentação contendo traços de Ca (4 ppm), Mg (2 ppm), Si (1 ppm) e vários tipos de aminas foi desaerada antes de chegar ao aquecedor, ficando com um nível de O_2 abaixo de 50 ppb.

Cerfon²⁶ pesquisou a inibição da corrosão do Zn, um ânodo de uma pilha de Leclanché, usando o l-ácido ascórbico como inibidor. A composição da célula seca era: 175 g de amido de batata; 0,5 g de l-ácido ascórbico; 100 cm³ de solução 50% de ZnCl₂ e 400 cm³ de solução saturada de NH₄NO₃. O tempo de vida útil da pilha foi de 4 anos a 25°C e 3 meses a 45°C com o uso do inibidor. Sem inibidor, o tempo de vida caiu para 9 meses (25°C) e 2 meses (45°C).

A fim de prevenir a corrosão em recipientes de Al contendo sopas congeladas, Uchida²⁷ utilizou l-ácido ascórbico como inibidor. Após a adição de 0,5 g de l-ascorbato de sódio em 150 cm³ de sopa, em um recipiente de Al (80µm de espessura), não foi detectado nenhum tipo de corrosão em um período de 4 meses de estocagem.

2.5. Estudos de outros ácidos orgânicos usados como inibidores de corrosão do ferro e aços-carbono

Gouda et alii²⁸ investigaram o comportamento do aço [0,19% C; 0,046% S; 0,53% Mn e 0,025% P] em soluções desaeradas dos ácidos cítrico (ACI) e oxálico (AOX) cujas concentrações estavam entre 10⁻¹ e 10⁻⁵ M na região de pH = 2,0 à pH = 6,0. A corrosão deste aço, em soluções dos dois ácidos, foi a mesma. Contudo, os resultados dependem da concentração dos ácidos orgânicos e dos valores de pH.

Na região entre pH = 2,0 e pH = 5,0, o processo de corrosão foi controlado catodicamente para soluções concentradas (10⁻¹ e 10⁻² mol.dm⁻³) de ACI e AOX e anodicamente em soluções diluídas (10⁻³ - 10⁻⁵ mol.dm⁻³). As taxas de corrosão em ACI foram de 75 e 25 mdd, respectivamente para 10⁻¹ e 10⁻² mol.dm⁻³ em pH = 6,0. Em soluções 10⁻³ e 10⁻⁴ mol.dm⁻³, as taxas de corrosão foram 7,5 e 3,0 mdd, respectivamente, em pH = 6,0.

Os autores comprovaram ainda que o processo de corrosão no Fe, em soluções desaeradas dos ácidos orgânicos, foi essencialmente controlado pelo processo de desprendimento de H₂ em meio ácido. Em soluções diluídas, na região

entre pH = 2,0 e pH = 5,0, a corrosão do Fe foi similar à obtida em soluções neutras. Em concentrações mais altas dos inibidores e baixos valores de pH, ocorreu uma queda rápida do potencial de corrosão, seguida de um aumento progressivo deste em direção a valores mais positivos, indicando que o processo, nestas condições, permaneceu controlado anodicamente.

A ação anticorrosiva dos sais dos ácidos succínico (ASU) e fumárico (AFU) em metais ferrosos foi estudada por Zagaruikko et alii²⁹. A adição de pequenas concentrações de succinato de sódio (0,05-0,25 g.dm⁻³) e fumarato de sódio (0,05-0,1 g.dm⁻³) diminuiu a taxa de corrosão. O máximo efeito anticorrosivo aparece quando 2,5 g.dm⁻³ de ASU e 0,5 g.dm⁻³ de AFU foram empregados como inibidores. A presença de íons Cl⁻ reduziu os efeitos inibidores.

O emprego de benzotriazol (BZT) e de ácido cítrico (ACI) foi estudado por Donaldson³⁰ para inibir a corrosão nas paredes internas de máquinas de lavar roupas e louças. De acordo com o autor, a adição de citrato de sódio aos detergentes remove a camada de óxidos na superfície metálica, permitindo assim uma melhor adsorção do benzotriazol. Desta forma, evitou-se um processo acelerado de corrosão. O detergente deve conter 0,1-0,5% de benzotriazol e 1-4% de ácido cítrico.

O ação do ácido cítrico (ACI) como inibidor de corrosão do aço-carbono também foi estudada por Sekine et alii³¹ através de ensaios eletroquímicos, ensaios espectroscópicos de impedância eletroquímica (EIE) e também por varredura em microscópio de tunelamento (VMT) para o aço SS41. O estudo foi realizado em conjunto com outros ácidos orgânicos como: glicólico (AGL), láctico (ALT), málico (AMA) e tartárico (ATR). A concentração destes ácidos orgânicos variou de 0-45 (peso/volume). A taxa de corrosão, medida em mg.dm⁻².dia⁻¹ (mdd), diminui na ordem AMA (30% peso/volume) > ATR > ALT > ACI > AGL. O grau de formação de compostos quelatos entre o Fe e o AMA foi superior ao encontrado entre o Fe e o AGL, determinado por UV-vis. A taxa de corrosão em soluções de AGL se manteve constante em um valor baixo, independentemente da concentração utilizada.

Sagoe-Crentsil et alii³² usaram, em suas investigações, soluções de vários ácidos carboxílicos em concreto para inibir a corrosão do aço. Peças de concreto permaneceram nestas soluções por até 90 dias. As medidas das correntes de corrosão mostraram que o ácido malônico foi um eficiente inibidor de corrosão na concentração de 2,5% p/p na presença de íons cloreto (Cl^-), contudo o inibidor alterou as propriedades físico-químicas do cimento do tipo Portland.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os métodos empregados para determinar os parâmetros de corrosão, a preparação das soluções e dos corpos de prova; o instrumental e os programas de computador utilizados e as condições em que foram realizados todos os ensaios.

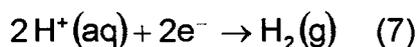
3.1. Princípios eletroquímicos

Muitos fenômenos de corrosão podem ser explicados através de reações eletroquímicas. Sendo assim, utilizam-se técnicas eletroquímicas para estudar e explicar os mesmos através de medidas controladas de corrente x potencial.

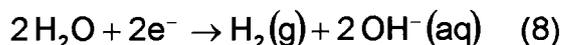
Quando um metal ou liga é exposto a um meio corrosivo, ocorrem simultaneamente os processos de oxidação e redução na superfície do eletrodo. Em geral, espécies metálicas são oxidadas e o meio corrosivo (solvente) é reduzido.

Dos vários métodos baseados na teoria desenvolvida por Wagner & Traud, citada por Spinelli⁵, o de maior importância e aplicabilidade é o método desenvolvido por Stern-Geary³³, que determina a corrente de corrosão e, por consequência, a taxa de corrosão, a partir da porção linear das curvas de polarização.

Se o meio corrosivo apresentar características ácidas, os íons hidrogênio [H⁺] sofrerão redução segundo a reação:



Se o meio for neutro ou básico, a H_2O sofrerá redução produzindo íons hidroxila $[\text{OH}^-]$ conforme a reação:



Uma espécie metálica apresenta em sua superfície sítios anódicos (onde ocorrem reações de oxidação) e catódicos (onde ocorrem reações de redução) e correntes anódicas e catódicas estão associadas aos respectivos processos reacionais.

Caso a espécie metálica esteja em contato com o meio corrosivo e não esteja conectada a nenhuma fonte geradora externa, a espécie assume um potencial (em relação a um eletrodo de referência) denominado potencial de corrosão, E_{corr} . Neste potencial, ambas as correntes (anódicas (I_a) e catódicas (I_c)) estão presentes, elas têm a mesma magnitude e sinais contrários. A espécie metálica está em equilíbrio com o meio corrosivo, embora a espécie esteja em processo visível de corrosão. O E_{corr} é definido como o potencial onde a velocidade da reação de oxidação é igual à velocidade da reação de redução.

É importante enfatizar que, quando a espécie se encontra no E_{corr} , ambas as polaridades de corrente estão presentes. Caso haja um predomínio da corrente anódica, significa que a espécie está polarizada mais positivamente. Caso contrário, irá predominar uma corrente catódica e a espécie estará polarizada negativamente.

Uma forma de se caracterizar os processos de corrosão é realizando medidas de polarização potenciodinâmicas, ou seja, traçando uma curva $E \times I$. Como a corrente (I) se apresenta sob várias magnitudes, aplica-se o $\log I$ e constrói-se um gráfico contra o potencial (E), denominado de curva de polarização potenciodinâmica (C_{pp}). O uso da escala semi-log ($E \times \log I$) prevê a indicação de polaridade das curvas. Valores de corrente negativos e positivos considerados a partir do E_{corr} geram correntes catódicas e anódicas, respectivamente³⁴.

A Figura 8 apresenta uma curva de polarização potenciodinâmica ideal, mostrando as suas diversas regiões.

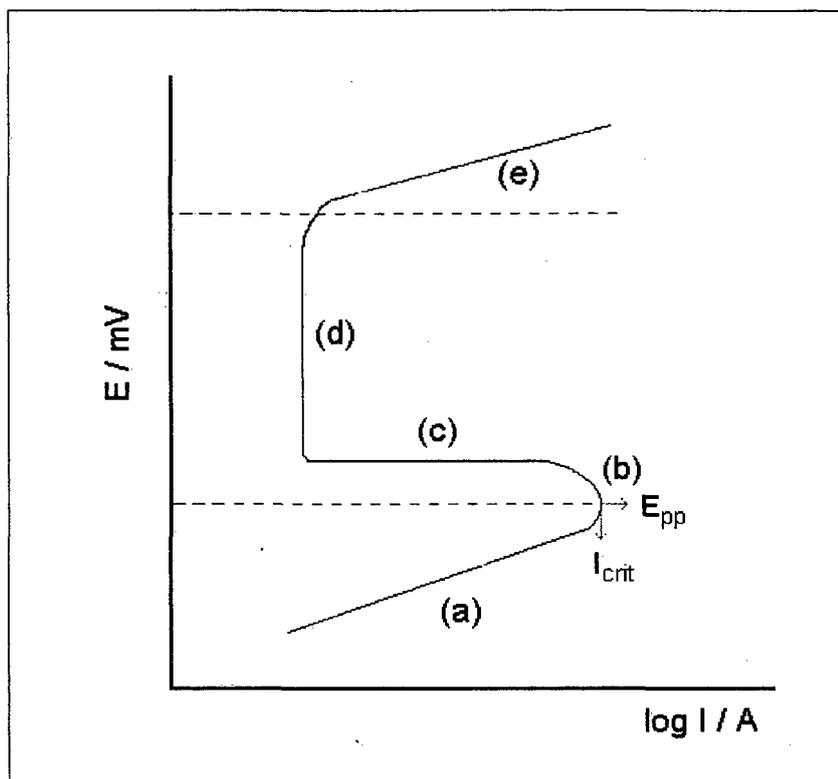


Figura 8 - Diagrama de uma curva de polarização potenciodinâmica ideal

Onde:

- a) região de dissolução ativa
- b-c) região de transição ativa-passiva
- d) região de passivação
- e) região de transpassivação
- E_{pp}) potencial de passivação primário
- I_{crit}) corrente crítica

A taxa de corrosão (TC) de um metal ou liga, pode ser determinada através da equação 9:

$$TC = 3,268 \times 10^{-3} \times \frac{EW}{d} \times \frac{I_{corr}}{A} \quad (9)$$

Onde:

TC \Rightarrow taxa de corrosão \Rightarrow mm/ano

EW \Rightarrow peso equivalente da espécie metálica \Rightarrow g

d \Rightarrow densidade \Rightarrow g.cm⁻³

I_{corr} \Rightarrow corrente de corrosão \Rightarrow μ A

A \Rightarrow área geométrica do eletrodo de trabalho exposta ao eletrólito \Rightarrow cm²

O peso do equivalente (EW) de uma liga metálica submetida a um processo de corrosão é determinado através da equação 10:

$$EW = \frac{1}{N_{EQ}} = \left(\sum \frac{f_i n_i}{a_i} \right)^{-1} \quad (10)$$

Onde:

N_{EQ} \Rightarrow número total de equivalentes de uma liga

f_i \Rightarrow fração molar do elemento i

n_i \Rightarrow número de oxidação do elemento i

a_i \Rightarrow massa atômica do elemento i \Rightarrow g.mol⁻¹

Os parâmetros EW, d e A são pré-definidos, restando calcular I_{corr} para determinar a TC. A corrente de corrosão - I_{corr} é determinada pela equação 11:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 \cdot R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (11)$$

R_p \Rightarrow resistência à polarização \Rightarrow K Ω

β_a \Rightarrow constante de Tafel anódica \Rightarrow mV.dec⁻¹.

$\beta_c \Rightarrow$ constante de Tafel catódica \Rightarrow mV.dec⁻¹.

$i_{corr} \Rightarrow$ corrente de corrosão \Rightarrow A

A medida da resistência à polarização R_p é um procedimento eletroquímico de varredura para se determinar as taxas de corrosão de um metal ou liga. Observou-se que a aplicação de valores de potencial próximos ao E_{corr} não afetam a superfície de um metal ou liga, sendo assim esta espécie metálica poderia ser utilizada novamente em outros experimentos eletroquímicos. A rapidez desta técnica é útil para se avaliar, de forma qualitativa, inibidores de corrosão^{34,35}. A resistência à polarização é o coeficiente angular de uma curva $E \times I$, onde se aplica um potencial de ± 20 mV em torno do E_{corr} , conforme mostra a equação (12):

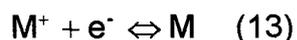
$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (12)$$

$\Delta E \Rightarrow$ potencial \Rightarrow mV

$\Delta I \Rightarrow$ corrente \Rightarrow A

O cálculo de i_{corr} é baseado no método desenvolvido por Stern-Geary, o qual será explicado resumidamente a seguir.

Para um sistema em processo de corrosão, duas reações co-existem simultaneamente na superfície do eletrodo:



onde M é o metal que está sendo corroído e Z é a espécie em solução. A curva $E \times \log I$ para este sistema misto é mostrada na Figura 14.

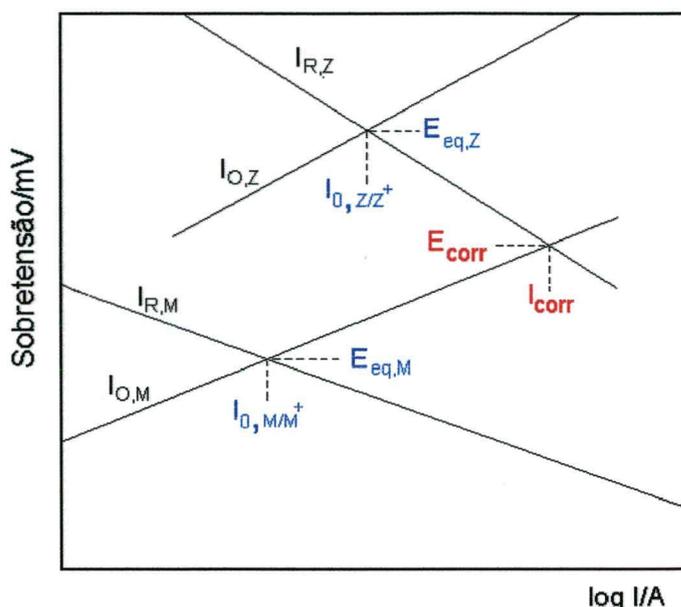


Figura 9 – Curva $E \times \log I$ para um sistema misto de eletrodo consistindo de duas reações eletroquímicas.

Os potenciais de equilíbrio associados a cada semi-reação são denominados $E_{EQ,M}$ (reação 13) e $E_{EQ,Z}$ (reação 14). Quando o potencial de corrosão - E_{corr} - é alcançado e está relativamente afastado de $E_{EQ,M}$ e de $E_{EQ,Z}$ a velocidade de redução de M^+ ($I_{R,M}$) torna-se insignificante se comparada com a velocidade da reação de oxidação de M ($I_{O,M}$). Ao mesmo tempo, a velocidade de oxidação de Z ($I_{O,Z}$) também é insignificante se comparada com a velocidade de redução de Z^+ ($I_{R,Z}$). Logo, pode-se definir o potencial de corrosão E_{corr} como sendo o potencial onde a velocidade da reação de oxidação de M (definida pela corrente $I_{O,M}$) é igual a velocidade de redução de Z^+ (definida pela corrente $I_{R,Z}$). Os termos “velocidade de reação” e “corrente de corrosão” podem ser usados de maneira indistinta neste caso. Uma vez que a corrente líquida - I_L é a soma de todas as correntes que passam pelo sistema, e lembrando que as correntes catódicas e anódicas possuem sinais algébricos contrários, um amperímetro acusará $I_L = 0$ se a corrente for medida no potencial de corrosão:

$$I_L = I_{O,M} - I_{R,Z} = 0 \text{ no } E_{corr} \quad (15) \text{ ou}$$

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{OM}} = I_{\text{R,Z}} \quad (16)$$

Onde:

$I_L \Rightarrow$ corrente líquida (A)

$I_{\text{corr}} \Rightarrow$ corrente de corrosão (A)

Quando se impõe um potencial sobre um metal ou liga através de uma fonte externa de voltagem (potenciostato), a corrente lida estará de acordo com a equação:

$$I_L = I_{\text{OM}} - I_{\text{R,Z}} \quad (17)$$

Desta forma, as correntes anódicas e catódicas resultantes da aplicação do potencial externo obedecerão à equação de Tafel, que assume as seguintes formas:

$$\eta = \beta_a \log \left(\frac{I_{\text{OM}}}{I_{\text{corr}}} \right) \quad (18)$$

$$\eta = -\beta_c \log \left(\frac{I_{\text{R,Z}}}{I_{\text{corr}}} \right) \quad (19)$$

Onde:

$\eta \Rightarrow$ sobretensão, diferença entre o potencial imposto sobre o metal por uma fonte externa e o potencial de corrosão (mV)

$\beta_a \Rightarrow$ constante de Tafel anódica (mV.dec⁻¹.)

$\beta_c \Rightarrow$ constante de Tafel catódica (mV.dec⁻¹.)

Rearranjando as equações 18 e 19 tem-se:

$$\log \left(\frac{I_{OM}}{I_{corr}} \right) = \frac{\eta}{\beta_a} \quad (20)$$

$$\log \left(\frac{I_{RZ}}{I_{corr}} \right) = -\frac{\eta}{\beta_c} \quad (21)$$

Como $\log x = y$ pode ser escrito da forma $10^y = x$, pode-se também reescrever as equações (20) e (21) e substituí-las na equação (15), resultando:

$$I_L = I_{corr} \left(10^{\frac{\eta}{\beta_a}} - 10^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \right) \quad (22)$$

Expandindo em séries de potência os termos 10^x da equação (22), obtém-se:

$$10^x = 1 + 2,3x + \frac{(2,3x)^2}{2!} + \dots + \frac{(2,3x)^n}{n!} \quad (23)$$

Se o valor de x for pequeno, podemos utilizar somente os dois primeiros termos da série, desprezando os termos posteriores sem que o erro encontrado seja significativo. A partir daí os termos 10^x passam a ser:

$$10^{\frac{\eta}{\beta_a}} = 1 + 2,3 \frac{\eta}{\beta_a} \quad (24)$$

$$10^{-\frac{\eta}{\beta_c}} = 1 - 2,3 \frac{\eta}{\beta_c} \quad (25)$$

Substituindo as equações (24) e (25) na equação (22) e fazendo as simplificações necessárias teremos:

$$I_L = 2,3I_{\text{corr}} \eta \left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \right) \quad (26)$$

Rearranjando para resolver em termos de resistência à polarização tem-se:

$$\frac{\eta}{I_L} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3I_{\text{corr}}(\beta_a + \beta_c)} \quad (27) \quad \text{ou}$$

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3I_{\text{corr}}(\beta_a + \beta_c)} \quad (28)$$

A equação (28) é exatamente igual à equação (11).

É importante salientar que a equação (28) torna-se válida somente se as hipóteses levantadas para a equação (23) forem satisfeitas, isto é, se η/β for pequeno. Isso significa dizer que a sobretensão externa aplicada (η), deve ser pequena em relação ao valor da constante β . Para valores de β que se situam na faixa de 100 mV/década o valor da sobretensão, neste caso, deve ser inferior a 10 mV.

A Figura 10 mostra uma curva de Tafel ideal. A confluência das porções lineares, anódica (acima do E_{corr}) e catódica (abaixo de E_{corr}) da curva, determina os valores do potencial de corrosão - E_{corr} e do logaritmo da corrente de corrosão - $\log I_{\text{corr}}$.

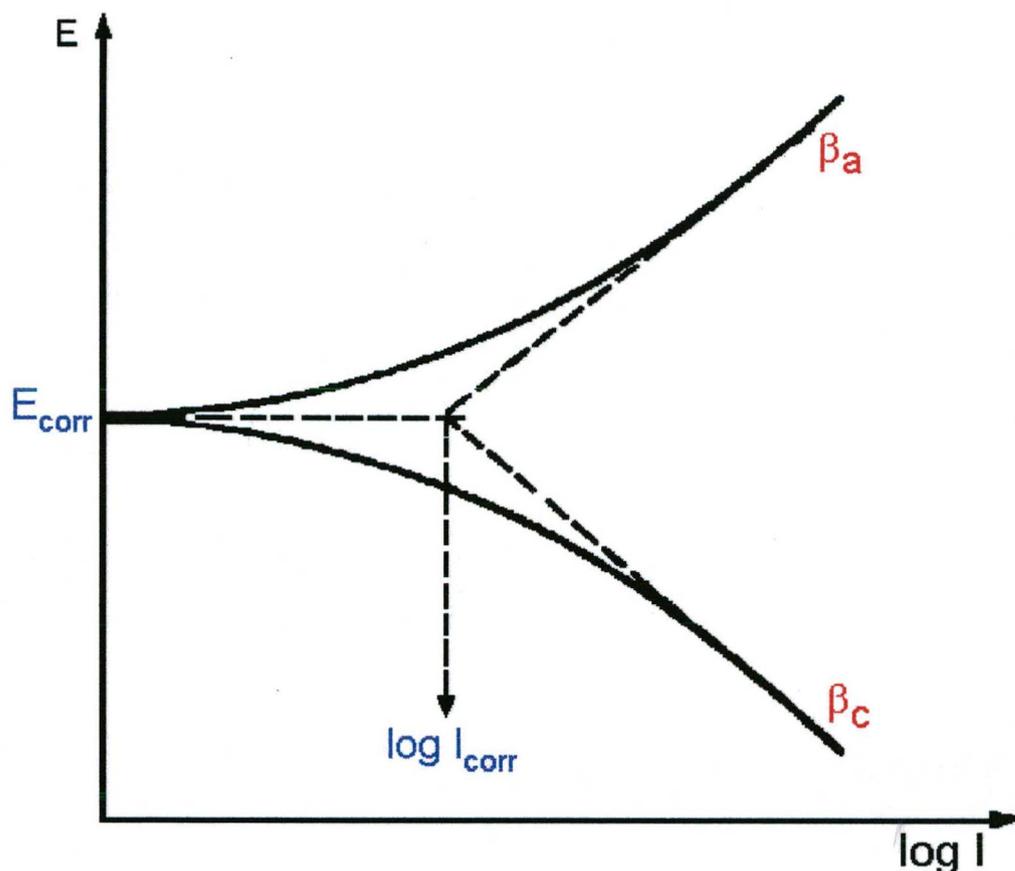


Figura 10 - Curva de Tafel ideal

3.2. Ensaio eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos têm sido utilizados com bastante frequência para caracterizar processos de corrosão, com a principal vantagem de não serem destrutivos e também por necessitarem de um tempo de análise bem menor que os ensaios de imersão. Neste estudo, empregou-se como técnicas eletroquímicas os ensaios E_{corr} x tempo e as curvas de polarização potenciodinâmicas (C_{pp}). A aplicação das técnicas de E_{corr} x tempo e C_{pp} obedeceu à norma ASTM G5-78³⁶.

A medida do potencial de corrosão teve a duração de 60 minutos. Em seguida aplicou-se no eletrodo de trabalho, durante 2 minutos, um potencial situado dentro da região de potenciais onde ocorre o desprendimento de hidrogênio ($-400 \text{ mV} \times E_{corr}$), a fim de reduzir os eventuais óxidos formados durante a medida do E_{corr} . A etapa

seguinte consistiu em obter as curvas de polarização potenciodinâmicas, a partir do potencial $-250 \text{ mV} \times E_{\text{corr}}$ até 600 mV . A velocidade de varredura do potencial (vvp) utilizada foi de $0,667 \text{ mV.s}^{-1}$. Os parâmetros de corrosão i_{corr} , R_p e a taxa de corrosão foram obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas. Não foram feitos ensaios específicos para obter β_a e β_c separadamente. Para efeitos deste estudo os valores de β_a e β_c foram considerados como sendo iguais a 100 mV.dec^{-1} , conforme citado por Jones².

As condições experimentais utilizadas nestes trabalho, seguem as normas da American Standart of Testing Materials – ASTM.

3.2.1. Preparação do eletrodo de trabalho

A partir de amostras de aço-carbono de tamanho aproximado de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$, confeccionou-se os eletrodos de trabalho. Os mesmos foram retirados de uma mesma chapa matriz e fixados a um suporte de vidro com Araldite[®]. Em seguida as bordas foram arredondadas até obter-se uma área próxima a do suporte. Partiu-se, então, para o polimento da superfície do eletrodo até obter-se uma face com brilho especular utilizando lixa d'água com granulação 1200. O polimento final da superfície foi feito com alumina (Al_2O_3) e água destilada, em um feltro fixado na politriz, até a face do eletrodo tornar-se especular. A Tabela 1 apresenta a composição do aço-carbono comercial, usado nos ensaios eletroquímicos, fornecida pelo fabricante.

Tabela 1 – Composição química média do aço-carbono

| Elemento | C | Mn | Cr | S |
|----------|-------|-------|------|--------|
| % | 0,049 | 0,227 | 2,34 | 0,0005 |

3.2.2. Célula Eletrolítica

A seguir apresenta-se um diagrama da célula eletrolítica de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos.

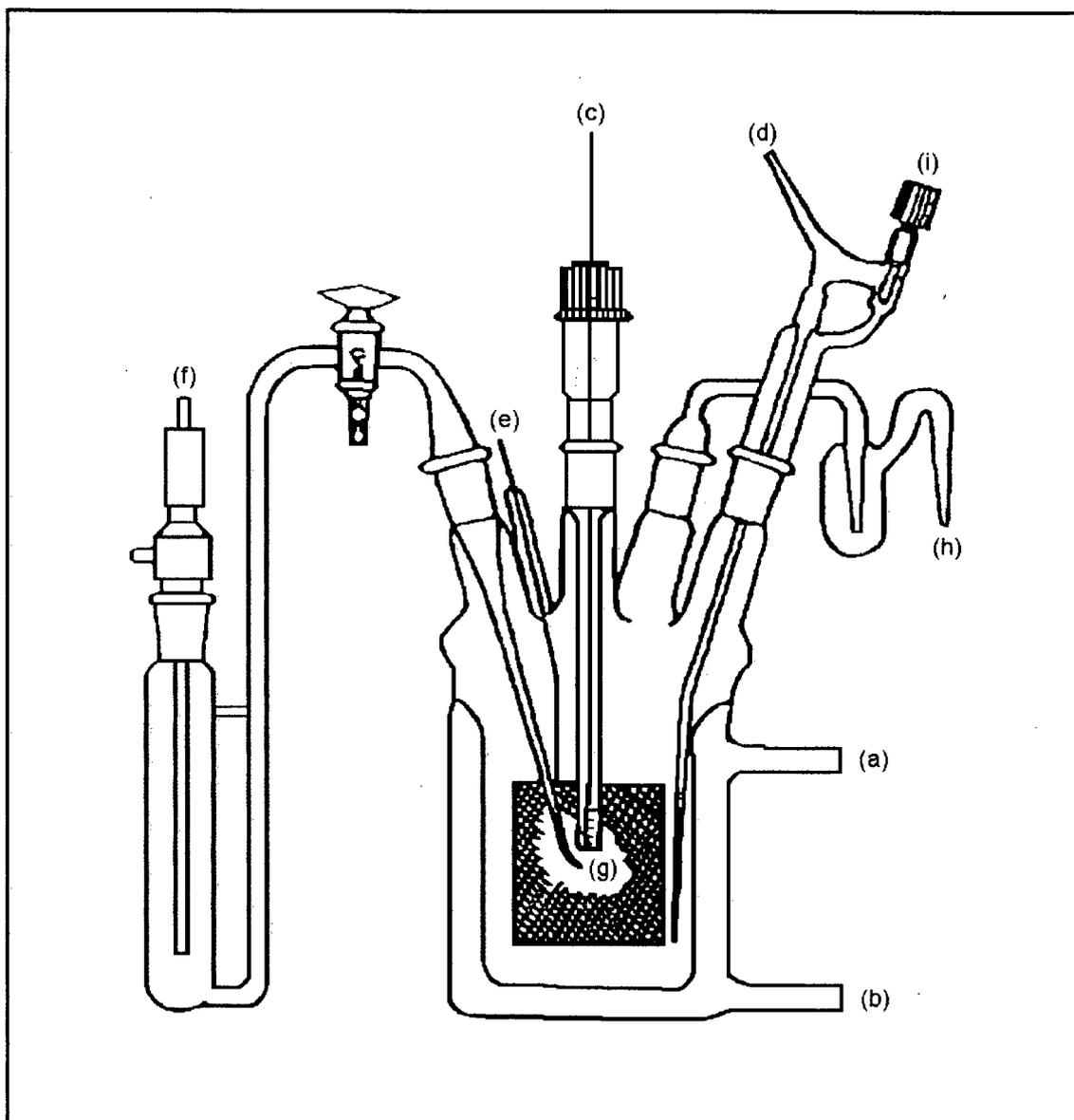


Figura 11 – Diagrama da célula eletrolítica

Onde:

- a. saída de água para refrigeração
- b. entrada de água para refrigeração
- c. eletrodo de trabalho (aço-carbono)
- d. entrada de N_2
- e. eletrodo auxiliar (grafite)
- f. eletrodo de referência (calomelano saturado)
- g. capilar de Luggin-Haber
- h. saída de gás
- i. válvula de controle de entrada de N_2

A célula de três eletrodos é toda confeccionada em vidro. É uma célula composta por um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), com um potencial de +242 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Entre o eletrodo de referência (f) e o de trabalho (c), é utilizado um capilar de Luggin-Haber (g) com a função de reduzir a resistência entre os dois eletrodos. O eletrodo de trabalho (c) é a amostra de metal ou liga a ser analisada eletroquimicamente. A amostra é fixada no suporte de vidro através de Araldite[®], sendo a área exposta de 0,679 cm². A face exposta à solução de trabalho representa a área geométrica da amostra e não a área real, que é muito maior que a geométrica, em função dos poros encontrados em sua superfície. O terceiro eletrodo (e) é um eletrodo de grafite, que serve como fonte ou escoadouro de elétrons, auxiliando nas medições de corrente. Neste trabalho todos os potenciais referem-se ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). A célula possui ainda uma entrada (b) e uma saída (a) de água, para realização de ensaios eletroquímicos com a temperatura controlada e também uma válvula (i), para controle de um gás inerte (N_2) e uma saída de gás (h).

3.2.3. Programas de computador

Os ensaios eletroquímicos foram monitorados pelo sistema EG&G-PARC[™] modelo 263A acoplado a um computador comercial com auxílio do programa de

computador EG&G-PARC "SoftCorr™ II Model 252/352"³⁷. Este sistema oferece três métodos para se determinar vários parâmetros de corrosão (i_{corr} , E_{corr} , $E(i=0)$, β_a , β_c , R_p e TC). Estes métodos permitem caracterizar um sistema eletroquímico no que diz respeito a sua tendência à dissolução ativa ou à formação de um filme passivante em regime de circuito aberto, além de localizar através das curvas de polarização potenciodinâmicas, as regiões de potenciais de dissolução ativa, de transição ativo-passiva, de passivação e a de quebra de filme (transpassivação) de metais ou ligas estudados.

Para edição e finalização das curvas de polarização, E_{corr} x tempo e as curvas dos ensaios de imersão foi utilizado o programa de computador ORIGIN™ da empresa Microcal. A montagem das estruturas das moléculas orgânicas foi realizada com a ajuda do programa de computador ISISDraw™, da empresa MDL Information Systems.

3.3. Ensaios de Imersão

Os ensaios de imersão, denominados por Gentil¹ como ensaios de corrosão, servem para caracterizar a agressividade de um meio corrosivo e tem como objetivo a determinação direta, através da pesagem dos corpos de prova antes e depois do respectivo ensaio, da taxa de corrosão e, também, a obtenção de dados como: o mecanismo de controle da corrosão, a resistência de um material metálico em determinado meio corrosivo e a influência do inibidor no controle da corrosão. Estes ensaios, ao contrário dos ensaios eletroquímicos, são destrutivos, isto é, o corpo de prova só pode ser utilizado uma única vez.

Dependendo dos objetivos dos estudos, os ensaios de imersão podem ser realizados no campo ou em laboratório, todavia, são mais demorados que os ensaios eletroquímicos.

Os ensaios de imersão foram realizados em laboratório em temperatura ambiente. Todos os procedimentos tais como: preparação das espécies,

aparelhagem; condições de testes; métodos de limpeza; cálculos; avaliações dos resultados e relatórios dos dados foram realizados de acordo com as normas ASTM G1-81³⁸, G16-71³⁹ e G31-72⁴⁰.

3.3.1. Preparação dos corpos de prova

No preparo dos corpos de prova para os ensaios de imersão utilizou-se a mesma chapa matriz de onde retirou-se os eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos.

Antes da realização dos ensaios de imersão, os corpos de prova, com tamanho aproximado de 20x20x1 mm, foram submetidos a dois tratamentos, um químico e o outro mecânico. O primeiro consistiu na imersão dos corpos de prova por até 30s em um banho de H₂SO₄ 10%, depois estes corpos foram lavados em água destilada e secos com jatos de ar. O segundo tratamento foi o polimento das peças com lixa d'água, com granulação 80-280, a fim de retirar as camadas de óxidos mais difíceis. Após este polimento, conectou-se um fio de nylon, que funcionou como uma alça a fim de manter o corpo de prova suspenso e, ao mesmo tempo, imerso nas soluções.

Arredondou-se as bordas dos corpos em uma politriz e tomou-se o cuidado para que as todas bordas e faces estivessem bem polidas. Posteriormente, os corpos de prova foram novamente lavados com água destilada, éter de petróleo e posteriormente secos com jatos de ar. Evitou-se que esta secagem fosse feita em temperaturas superiores a 40°C, a fim de não acelerar a reação de corrosão nos corpos de prova.

Após este tratamento, os corpos de prova foram armazenados em frascos de polietileno devidamente etiquetados e guardados em um dessecador de onde só foram retirados para os ensaios de imersão. As dimensões dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um paquímetro, num total de três medidas. A média obtida foi usada para se determinar a área geométrica média da peça.

Após o tempo de imersão, os corpos de prova foram retirados do meio agressivo, tratados de forma adequada, ou seja, foram removidos os óxidos oriundos do processo de corrosão e foram novamente pesados.

3.4. Preparação das soluções de trabalho

O preparo das soluções utilizadas tanto nos ensaios eletroquímicos quanto nos ensaios de imersão foram os mesmos, conforme a apresentação nos itens descritos abaixo.

3.4.1. Soluções de trabalho

Preparou-se uma solução estoque de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, por diluição com água destilada a partir de H_2SO_4 96-98% (PA - Reagen). A partir desta solução estoque de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, preparou-se as soluções de trabalho, também por diluição com água destilada, com pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0. Os valores de pH foram ajustados com soluções diluídas de NaOH (Reagen).

3.4.2. L-ácido ascórbico

As soluções de L-ácido ascórbico foram preparadas momentos antes da realização dos ensaios. Este procedimento foi tomado levando-se em conta que o L-ácido ascórbico é uma substância que se degrada facilmente em solução aquosa, impedindo assim, que seja mantido em estoque. A solução foi preparada a partir do sólido que se encontrava guardado no dessecador, em frasco escuro de polietileno, com água destilada. Após a sua preparação estas foram adicionadas às soluções de trabalho até obter-se a concentração final de AA de 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} e $10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$. Em seguida, foi feito um ajuste com soluções diluídas de NaOH até o pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0.

3.5. Instrumental

O polimento das bordas dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos e de imersão foi realizado em uma politriz STRUERS® modelo DP 10. As faces dos corpos de prova foram polidas com lixas d'água Norton 3M de granulação 80 a 1200. O polimento final foi realizado em um pedaço de feltro macio, no qual colocou-se com uma pequena porção de alumina (Al_2O_3) e de água destilada. As dimensões dos corpos de prova e do eletrodo de trabalho foram determinadas com o auxílio de um paquímetro MITUTOYO™. A limpeza dos corpos de prova, após o polimento mecânico e o período de imersão no meio agressivo, foi realizada em um aparelho de ultra-som THORTON® modelo C/T Metasom - 14. Ajustou-se o pH da solução de trabalho em um pHmetro ORION™ modelo 720A. A pesagem dos corpos de prova, bem como do l-ácido ascórbico e outros reagentes foi realizada em balança analítica SHIMADZU™ modelo Libror AEX-200G com capacidade de 200,0000 g e precisão de 0,1 mg.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato modelo 263 A da marca EG&G PARC™.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões sobre os ensaios eletroquímicos (curvas E_{corr} x tempo e curvas de polarização potenciodinâmicas) e os ensaios de imersão, bem como alguns aspectos da reprodutibilidade dos dados.

4.1. Reprodutibilidade dos dados

4.1.1. Ensaio eletroquímico

Dentre os vários problemas a serem resolvidos no início deste trabalho, um deles foi encontrar condições de operação a fim de conseguir uma boa reprodutibilidade dos dados que garantissem a credibilidade dos mesmos.

É importante ressaltar que todas as etapas e passos para obtenção dos resultados foram repetidos com o devido cuidado, sem qualquer alteração, desde a confecção das amostras, passando pelos tratamentos de superfície até os ensaios propriamente ditos. Todos estes cuidados tiveram uma influência muito grande na reprodutibilidade dos resultados.

A seguir analisa-se as figuras que mostram a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos.

Nas Figuras 12 e 13, são apresentados os ensaios de E_{corr} x tempo, anteriores aos ensaios de polarização potenciodinâmica, no eletrodo de aço-carbono.

Condições bastante diferentes de operação como pH e concentração do AA foram escolhidas para mostrar a boa reprodutibilidade em qualquer situação.

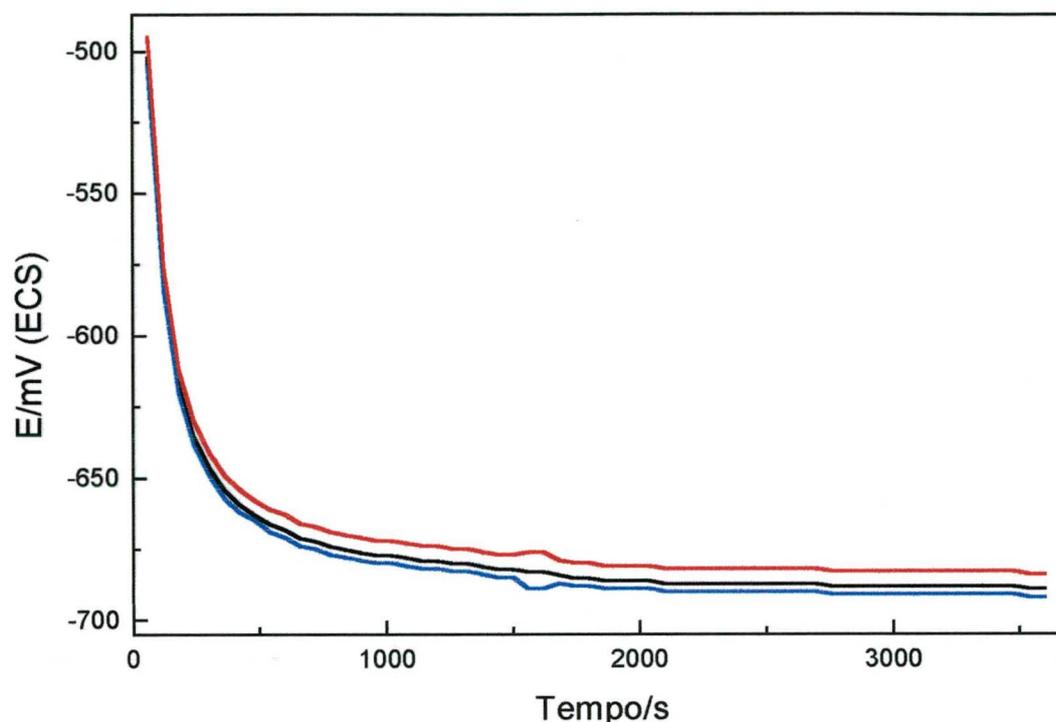


Figura 12 - Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 4,0; AA $10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Para cada condição de pH inicial da solução e concentração do inibidor, realizou-se três (3) ensaios utilizando o mesmo corpo de prova, sendo que este, após o término dos ensaios de E_{corr} x tempo e de polarização potenciodinâmica, sofreu todo o tratamento de polimento descrito no capítulo 3, a fim de que o eletrodo de trabalho pudesse estar em condições de ser novamente utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Pode-se observar que tanto em pH = 4,0 e AA $10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ (Figura 12) quanto em pH = 6,0 e AA $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ (Figura 13), a resposta do eletrodo de aço-carbono é a mesma, indicando que é possível a sua reutilização após um ensaio.

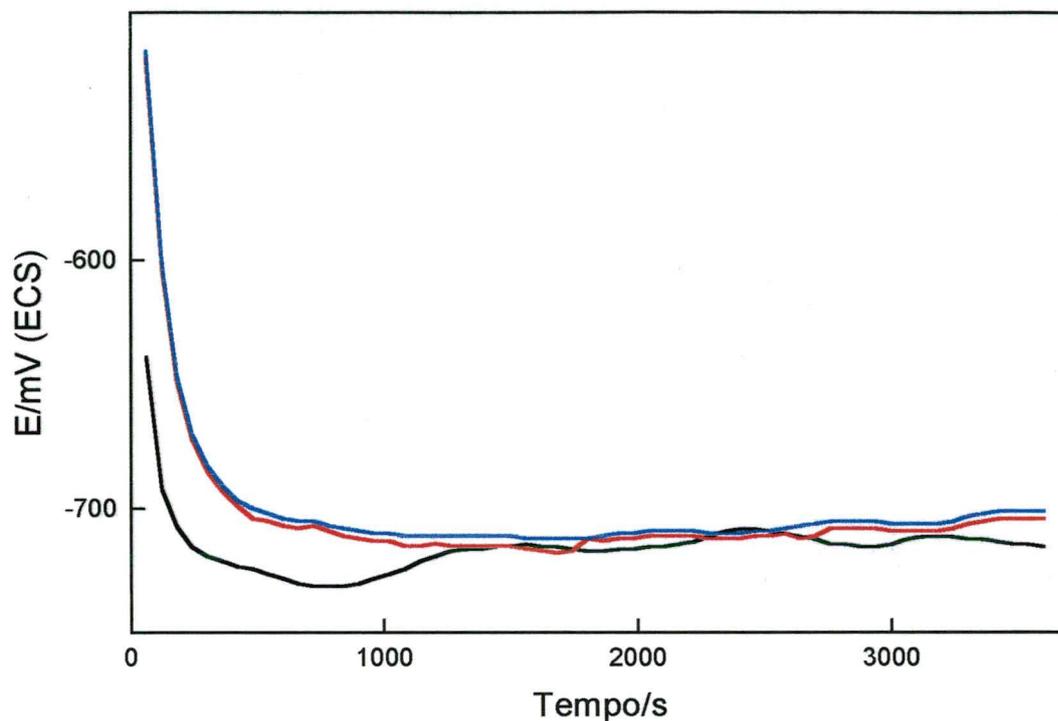


Figura 13 - Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 6,0; AA $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Nas Figuras 14 e 15 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas logo após a realização das curvas E_{corr} x tempo mostradas anteriormente. Também nestes casos foram realizados três ensaios com o mesmo eletrodo de aço-carbono. Para os ensaios potenciodinâmicos, de onde foram tirados os parâmetros de corrosão, a reprodutibilidade também é muito boa. Observa-se um início de passivação em pH = 6,0.

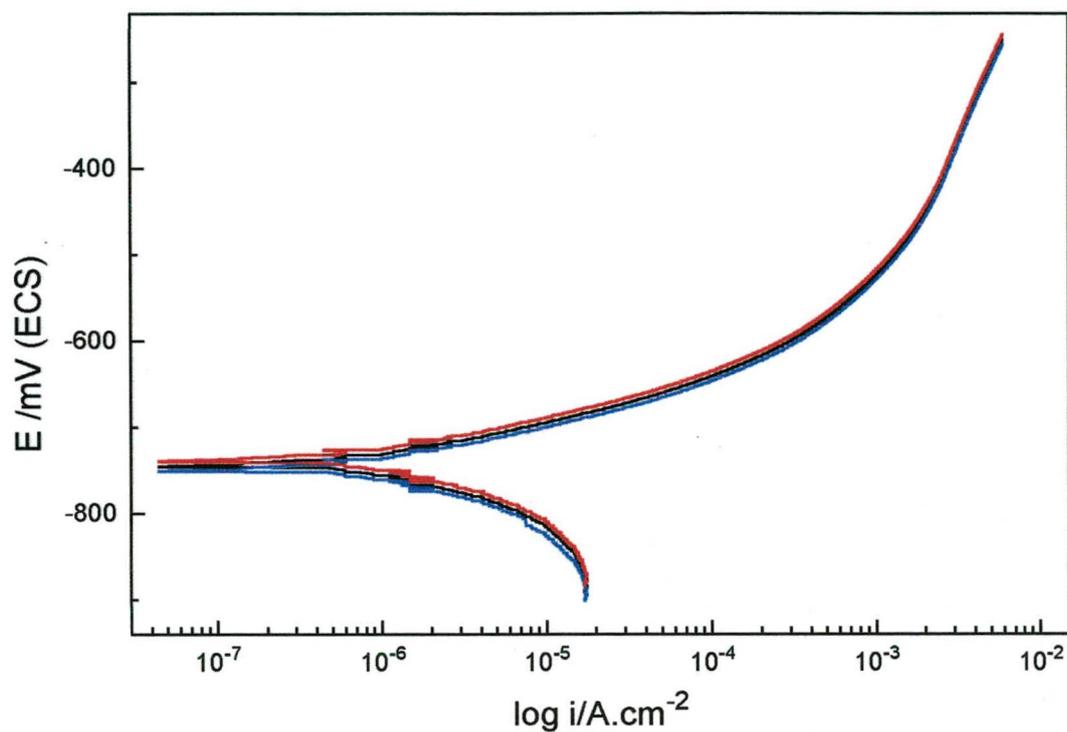


Figura 14 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 4,0; AA 10^{-5} mol.dm $^{-3}$

Através da repetição destas experiências pode-se concluir que quando todas as etapas de preparação do eletrodo são repetidas com cuidado, torna-se possível obter dados reproduzíveis para os ensaios eletroquímicos efetuados em amostras de aço-carbono nas soluções de trabalho contendo l-ácido ascórbico.

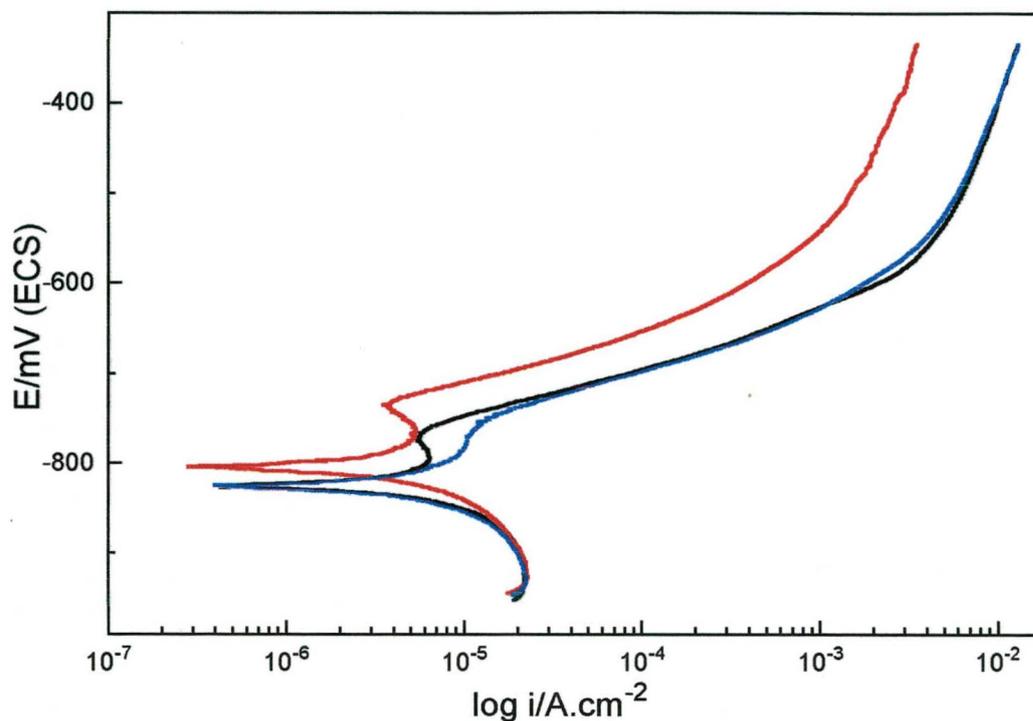


Figura 15 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 6,0; AA 10^{-4} mol.dm⁻³

4.1.2. Ensaio de imersão

Para os ensaios de imersão, cada corpo de prova foi usado somente uma vez, mas os ensaios foram realizados em triplicata. Este procedimento é usual tendo em vista o tempo de demanda destes ensaios. Para os três resultados de perda de massa obtidos dos três corpos de prova, encontrou-se uma média aritmética (M_A) e, a partir dela, calculou-se o erro relativo percentual (E_{Ri}) para cada resultado. Conforme mostra a Tabela 2, o erro relativo percentual máximo encontrado foi de 5%, indicando que o procedimento é bastante satisfatório.

Tabela 2 – Resultados referentes à reprodutibilidade dos ensaios de imersão

| Caso | M ₁ /g | M ₂ /g | M ₃ /g | M _A | E _{R1} | E _{R2} | E _{R3} |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0,0217 | 0,0214 | 0,0216 | 0,0216 | 0,5 | 0,9 | 0,0 |
| 2 | 0,0073 | 0,0075 | 0,0074 | 0,0074 | 1,3 | 1,3 | 0,0 |
| 3 | 0,0045 | 0,0044 | 0,0042 | 0,0044 | 2,2 | 0,0 | 4,5 |
| 4 | 0,0073 | 0,0070 | 0,0071 | 0,0071 | 2,8 | 1,4 | 0,0 |
| 5 | 0,0039 | 0,0035 | 0,0038 | 0,0037 | 5,4 | 5,4 | 2,7 |

A média aritmética (M_A) foi determinada segundo a equação 29:

$$M_A = \frac{M_1 + M_2 + M_3}{3} \quad (29)$$

Onde:

M₁, M₂ e M₃ - são as perdas de massa para cada corpo de prova após o ensaio de imersão.

O erro relativo percentual (E_{Ri}) foi determinada pela equação 30

$$E_{Ri} = \frac{|M_A - M_i|}{M_A} \times 100 \quad (30)$$

Onde:

E_{Ri} – erro percentual relativo ao iésimo corpo de prova

M_i – perda de massa relativa ao iésimo corpo de prova

Caso 1 - pH = 2,0; AA 10⁻⁵ mol.dm⁻³; 168 h;

Caso 2 - pH = 2,0; AA 10⁻⁶ mol.dm⁻³; 72 h;

Caso 3 - pH = 5,0; AA 10⁻³ mol.dm⁻³; 72 h;

Caso 4 - pH = 3,0; AA 10⁻³ mol.dm⁻³; 168 h;

Caso 5 - pH = 3,0; AA 10⁻⁵ mol.dm⁻³; 72 h.

4.2. Ensaio Eletroquímicos

Nesta seção serão mostrados os resultados eletroquímicos e será avaliada a influência da concentração do l-ácido ascórbico sobre a inibição da corrosão do aço-carbono imerso nas soluções de trabalho com o pH entre 2,0 e 6,0.

4.2.1. Ensaio E_{corr} x tempo

4.2.1.1. Análise dos resultados obtidos em pH = 2,0 e 3,0

As Figuras 16 e 17 apresentam as curvas E_{corr} x tempo obtidas para o aço-carbono em soluções de trabalho contendo diferentes concentrações de AA (10^{-7} - 10^{-3} mol.dm⁻³) em pH = 2,0 e pH = 3,0. A Tabela 3 mostra os valores de E_{corr} que foram medidos nestas soluções no final dos ensaios e a diferença entre os valores de E_{corr} medidos nas soluções de trabalho com e sem AA.

Em soluções de pH = 2,0, observa-se que o E_{corr} permanece aproximadamente constante durante todo o ensaio, tanto nas soluções contendo AA quanto na solução onde a concentração do inibidor é nula (branco), a exceção ocorre nas soluções onde a concentração de AA é 10^{-5} e 10^{-7} mol.dm⁻³, todavia este deslocamento não é muito significativo (20 mV). Pequenos deslocamentos do E_{corr} (em torno de 50 mV) são observados em alguns casos e podem estar relacionados com a desorção de partículas remanescentes do processo de polimento. A influência da concentração de AA sobre o E_{corr} não está muito clara, tendo em vista a grande dispersão dos dados. Observa-se, de forma clara, que o valor do E_{corr} medido em todas as soluções de trabalho contendo AA, situa-se abaixo do valor do E_{corr} medido na solução do branco. Todavia, uma diminuição ou um aumento do E_{corr} em função da concentração do AA não pode ser estabelecida.

Sekine et alii⁶ concluiu, empregando métodos eletroquímicos e gravimétricos, que o AA é um inibidor anódico da corrosão do aço-carbono, todavia não realizou ensaios E_{corr} x tempo. Seus estudos foram realizados em soluções de NaCl (0,3 e 0,03%) em pH = 6,0. Com base em suas experiências, deveríamos esperar um

deslocamento do E_{corr} para valores mais positivos em função do aumento da concentração do AA, mesmo que estes valores estivessem (como realmente estão) situados abaixo do E_{corr} medido na solução do branco. Além disso o aço-carbono utilizado por Sekine et alii não apresentava cromo (Cr) em sua composição química.

As características encontradas, nos nossos estudos, foram diferentes das obtidas por Sekine et al. A presença do inibidor deslocou os potenciais de corrosão para valores abaixo do branco, ou seja, menores que E_{corr} obtido nesta solução. Porém, estes deslocamentos são pouco significativos.

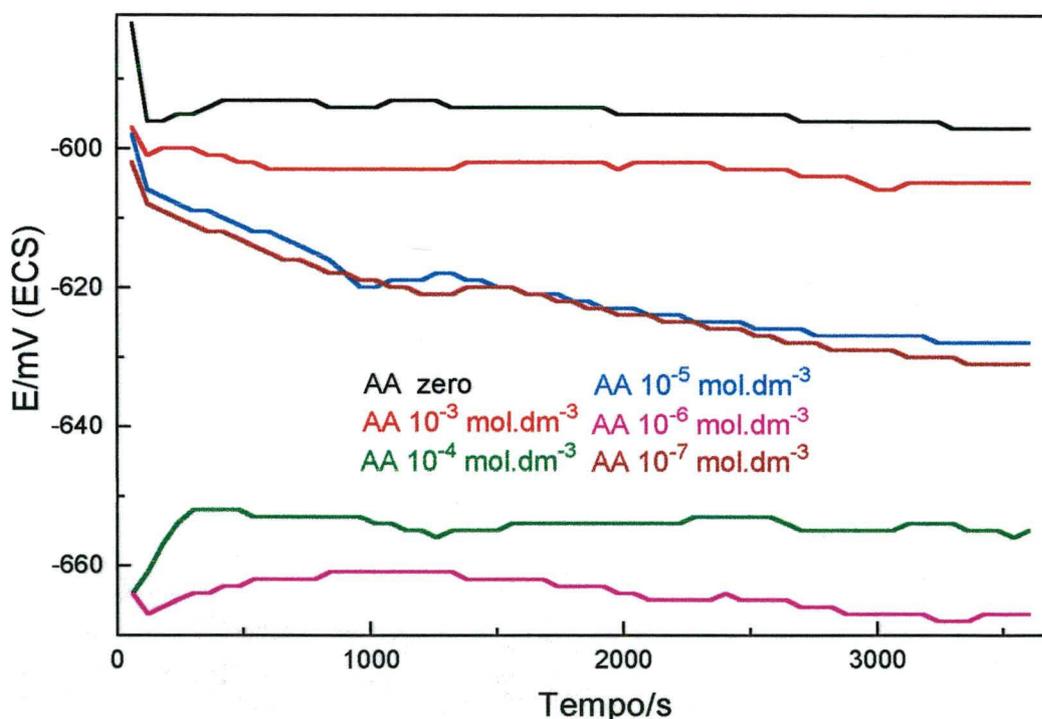


Figura 16 – Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 2,0; AA 10^{-7} – 10^{-3} mol.dm $^{-3}$

Por outro lado, sabe-se através da literatura⁶⁻¹¹, que inibidores orgânicos que agem por adsorção podem ser catódicos ou anódicos sendo mais pertinente classificá-los como inibidores mistos, ou seja, inibidores que agem tanto sobre uma

reação anódica quanto sobre uma reação catódica. Nestes casos, não há dependência entre a concentração do inibidor e o deslocamento do E_{corr} , podendo este estar situado acima ou abaixo do E_{corr} medido na solução do branco. Logo, pode-se supor também que o AA esteja agindo como inibidor misto, tendo em vista que não há dependência clara entre o E_{corr} e a concentração de AA.

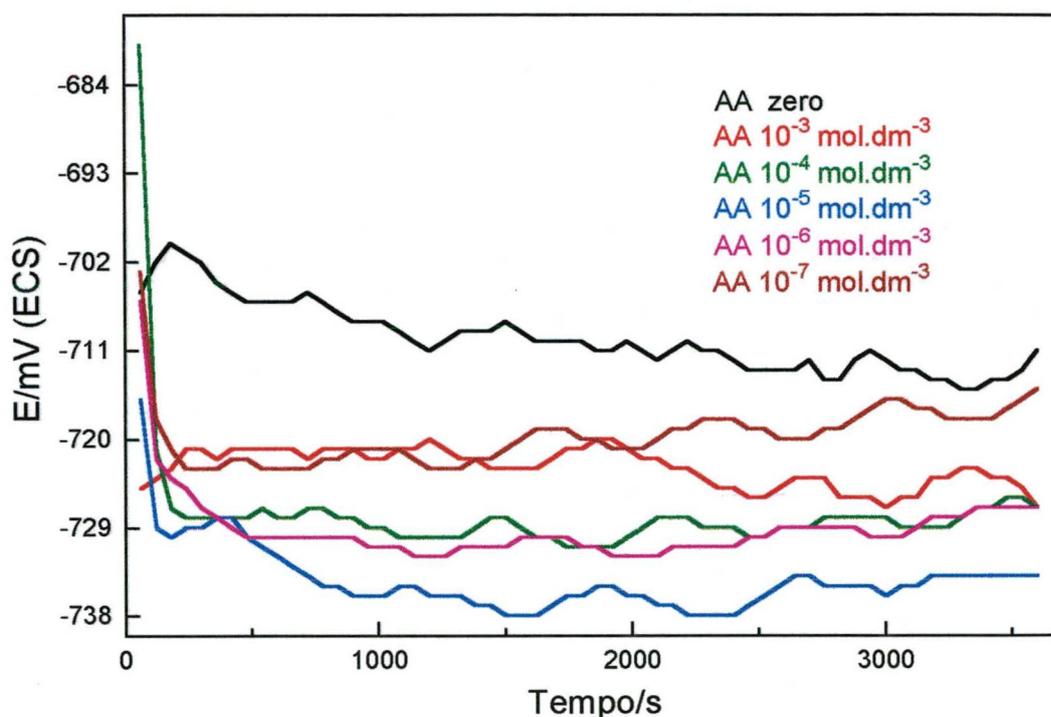


Figura 17 – Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 3,0; AA 10^{-7} – 10^{-3} mol.dm $^{-3}$

Finalmente, com os dados de E_{corr} x tempo, pode-se pensar também que o l-ácido ascórbico não age como inibidor em pH = 2,0, pois as diferenças de E_{corr} observadas são relativas ao estado da superfície do eletrodo de aço-carbono e não à concentração do inibidor na solução de trabalho.

Em linhas gerais, este comportamento também é observado nas soluções cujo pH é 3,0, conforme mostram a Figura 17 e a Tabela 3.

Tabela 3 – Potenciais de corrosão do aço-carbono medidos em soluções de pH = 2,0 e 3,0 contendo diferentes concentrações de AA

| AA/mol.dm ⁻³ | pH = 2,0 | | pH = 3,0 | |
|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | E _{corr} /mV | ΔE _c /mV* | E _{corr} /mV | ΔE _c /mV* |
| Zero | -597,0 | - | -711,0 | - |
| 10 ⁻³ | -605,0 | -8 | -727,0 | -16 |
| 10 ⁻⁴ | -655,0 | -58 | -727,0 | -16 |
| 10 ⁻⁵ | -628,0 | -31 | -734,0 | -23 |
| 10 ⁻⁶ | -667,0 | -70 | -727,0 | -16 |
| 10 ⁻⁷ | -631,0 | -34 | -715,0 | -4 |

(*) ΔE_c = E_{corr} (inibidor) – E_{corr} (branco)

4.2.1.2. Análise dos resultados obtidos em pH = 4,0; 5,0 e 6,0

A Figura 18 e a Tabela 4 contêm dados semelhantes aos mostrados na seção anterior, diferindo apenas no valor do pH das soluções de trabalho de onde eles foram obtidos. Aqui serão analisados os dados obtidos nas soluções de trabalho em pH = 4,0; 5,0 e 6,0.

A análise da Figura 18 mostra que ocorre um deslocamento acentuado (para valores mais negativos) do potencial de corrosão E_{corr} nos primeiros instantes do ensaio nas soluções de trabalho contendo ou não o inibidor (AA). Após aproximadamente, 20 minutos (1200 s), o valor do E_{corr} do aço-carbono medido em todas as soluções permanece constante até o final do experimento, exceto quando a concentração de AA na solução é de 10⁻³ mol.dm⁻³.

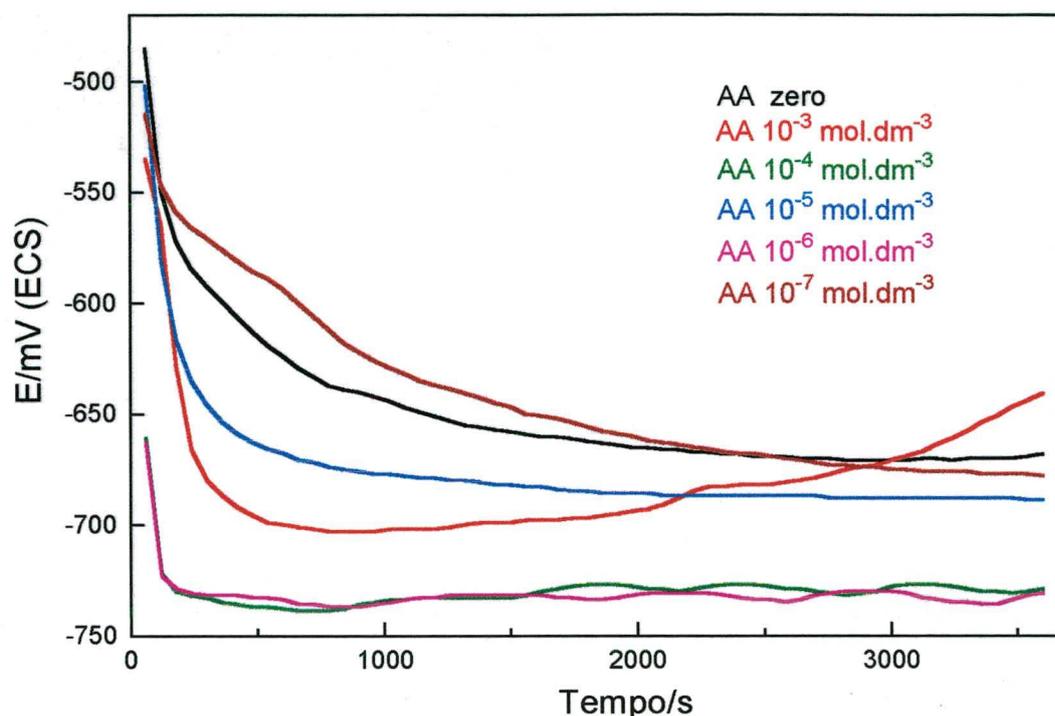


Figura 18 – Curvas E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH = 4,0; AA = 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm $^{-3}$

Neste caso, observa-se uma gradual elevação do E_{corr} , indicando uma possível formação de filme sobre o eletrodo de trabalho.

Como no caso anterior (pH = 2,0), no final dos ensaios o E_{corr} medido nas soluções de trabalho contendo AA, em pH = 4,0, situa-se abaixo do E_{corr} medido na solução branco, exceto para a solução onde a concentração de AA = 10^{-3} mol.dm $^{-3}$.

Observando a Tabela 4, constata-se que somente em pH = 5,0 todos os potenciais de corrosão medidos em soluções de trabalho que contêm AA situam-se acima do E_{corr} medido na solução do branco. Assim mesmo, estes deslocamentos não são significativos, situando-se na faixa de 25 mV. Em pH = 6,0, quando a concentração do AA é 10^{-3} e 10^{-7} mol.dm $^{-3}$, o E_{corr} medido deslocou-se significativamente em relação ao branco, indicando, nestes casos, uma possível influência da concentração sobre o posicionamento do E_{corr} .

Tabela 4 – Potenciais de corrosão do aço-carbono medidos em soluções de pH = 4,0; 5,0 e 6,0 contendo diferentes concentrações de AA

| AA/mol.dm ⁻³ | pH = 4,0 | | pH = 5,0 | | pH = 6,0 | |
|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | E _{corr} /mV | ΔE _c /mV* | E _{corr} /mV | ΔE _c /mV* | E _{corr} /mV | ΔE _c /mV* |
| Zero | -668,0 | - | -736,0 | - | -668,0 | - |
| 10 ⁻³ | -641,0 | +27 | -732,0 | +4 | -484,0 | +184 |
| 10 ⁻⁴ | -729,0 | -61 | -712,0 | +24 | -711,0 | -43 |
| 10 ⁻⁵ | -689,0 | -21 | -726,0 | +10 | -675,0 | -7 |
| 10 ⁻⁶ | -731,0 | -63 | -716,0 | +20 | -676,0 | -8 |
| 10 ⁻⁷ | -678,0 | -10 | -727,0 | +9 | -583,0 | +85 |

(*) ΔE_c = E_{corr} (inibidor) – E_{corr} (branco)

Estes resultados eletroquímicos sugerem que o AA é um inibidor misto, pois, em praticamente todas as soluções contendo AA e em todos os valores de pH estudados, não houve um deslocamento do E_{corr} dependente da concentração. Os resultados mostrados acima não permitem afirmar em que condições o l-ácido ascórbico atua como inibidor. Esta questão poderá ser melhor avaliada a seguir, quando forem apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas.

4.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

4.2.2.1. Análises dos resultados em pH = 2,0 e 3,0

A Figura 19 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono nas soluções de trabalho contendo diferentes concentrações de AA (10⁻⁷–10⁻³ mol.dm⁻³) em pH = 2,0. A Tabela 5 contém os parâmetros de corrosão TC, i_{corr} e R_p obtidos destas curvas de polarização potenciodinâmicas.

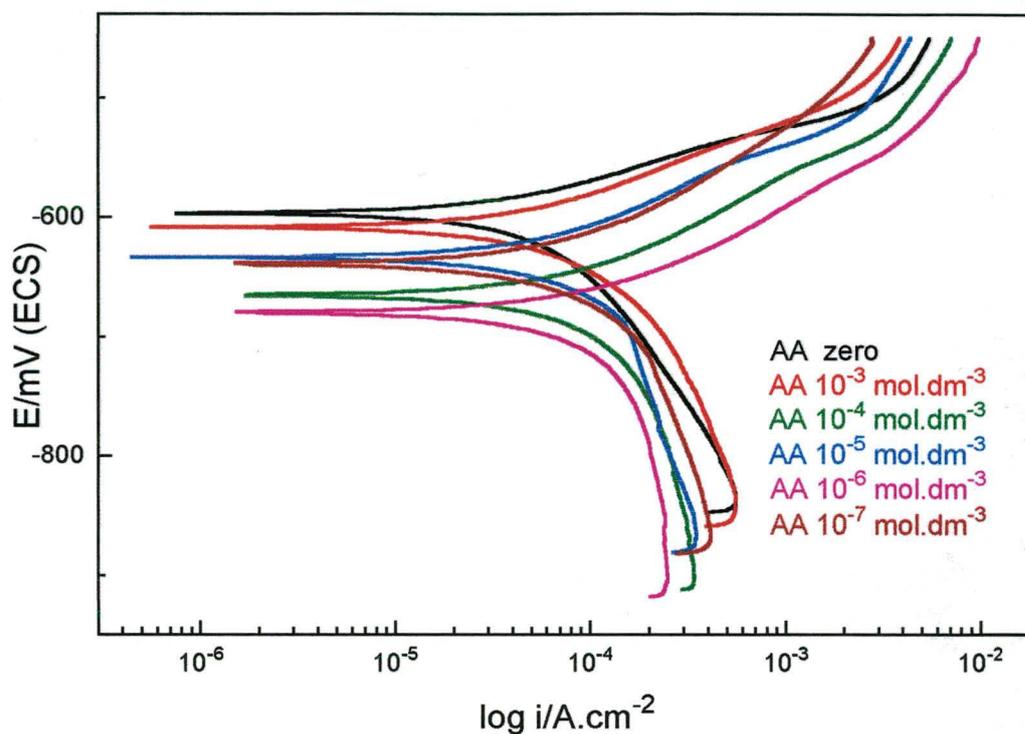


Figura 19 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 2,0; AA = 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm $^{-3}$

Tabela 5 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 2,0

| AA/mol.dm $^{-3}$ | $i_{\text{corr}}/A.cm^{-2}$ ($\times 10^{-6}$) | TC/mdd ($\times 10^3$) | $R_p/k\Omega.cm^2$ |
|-------------------|--|--------------------------|--------------------|
| Zero | 58,68 | 469,3 | 0,37 |
| 10^{-3} | 65,96 | 527,4 | 0,33 |
| 10^{-4} | 78,80 | 630,2 | 0,27 |
| 10^{-5} | 71,26 | 569,9 | 0,30 |
| 10^{-6} | 89,15 | 713,0 | 0,24 |
| 10^{-7} | 71,06 | 547,5 | 0,31 |

Analisando os dados contidos na Tabela 5 percebe-se que em $\text{pH} = 2,0$ o l-ácido ascórbico não oferece nenhuma proteção ao eletrodo de aço-carbono, qualquer que seja a sua concentração na solução. De acordo com o diagrama de distribuição das espécies (Figura 7), nota-se que em $\text{pH} = 2,0$ tem-se praticamente só a espécie l-ácido ascórbico não dissociada em solução. Logo, a inibição ou não do processo de corrosão, neste pH , deve estar associada a presença desta espécie. Como houve um aumento da TC em relação ao branco, algumas hipóteses podem ser levantadas na tentativa de explicar este comportamento:

a) pode ter ocorrido a decomposição rápida de l-ácido ascórbico, devido à ação da luz e de O_2 e devido a traços de Fe^{2+} e Cr^{3+} oriundos da placa metálica. Alguns autores^{14,15} afirmam que nestas condições o AA é completamente instável;

b) a degradação do AA possibilita a formação de inúmeras substâncias derivadas do AA (ver Figura 6). Embora não se tenha a comprovação, é possível que alguns compostos formem quelatos ou íons complexos com Fe^{2+} e Cr^{3+} oriundos da oxidação do aço-carbono. Dependendo da estabilidade dos íons complexos formados, o processo de corrosão pode ser acelerado e isto explicaria o aumento da TC na presença de AA. A influência da complexação de íons metálicos (oriundos da corrosão) com substâncias orgânicas sobre o processo de corrosão tem sido estudada por Souchet et alii⁴¹ e Taqui Khan et alii⁴². Os pesquisadores observaram que o comportamento eletroquímico do Sn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} é modificado de acordo com a estabilidade o íon complexo formado. Íons complexos contendo AA têm constantes de estabilidade relativamente baixas, mas os produtos de sua degradação formam íons complexos bem mais estáveis.

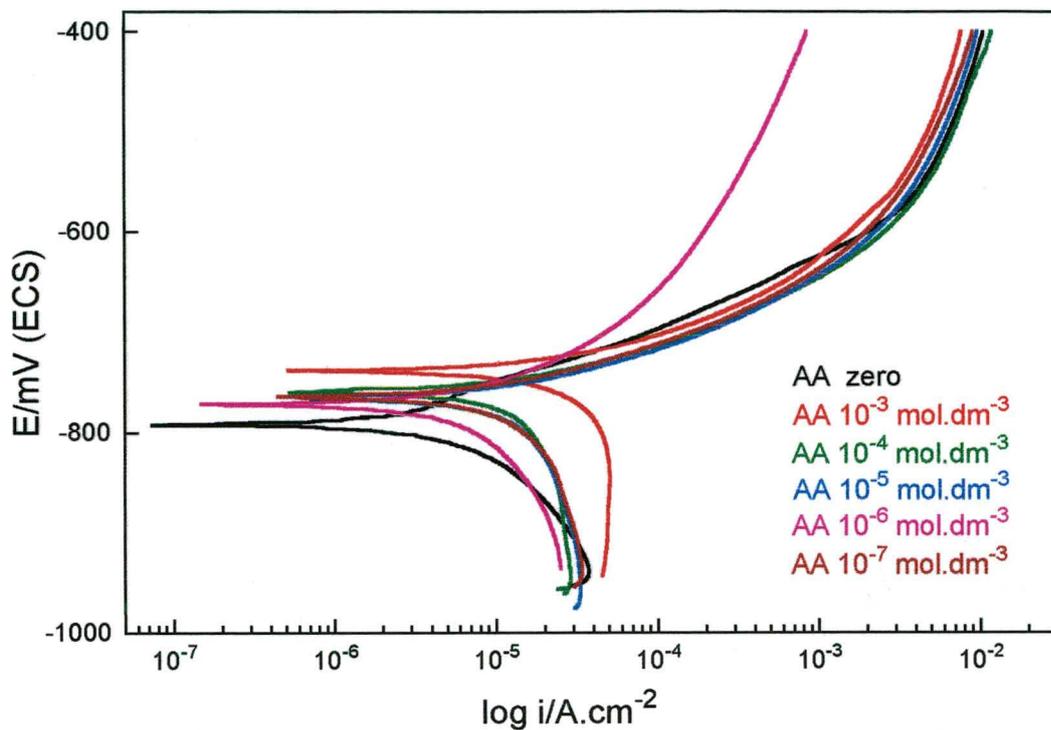


Figura 20 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 3,0; AA = 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm⁻³

Tabela 6 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 3,0

| AA/mol.dm ⁻³ | $i_{corr}/A.cm^{-2}$ ($\times 10^{-6}$) | TC/mdd ($\times 10^3$) | $R_p/k\Omega.cm^2$ |
|-------------------------|---|--------------------------|--------------------|
| Zero | 5,41 | 43,3 | 4,02 |
| 10^{-3} | 33,7 | 269,1 | 0,64 |
| 10^{-4} | 17,3 | 138,7 | 1,26 |
| 10^{-5} | 16,8 | 134,0 | 1,29 |
| 10^{-6} | 7,60 | 60,8 | 2,86 |
| 10^{-7} | 13,0 | 107,6 | 1,67 |

Resultados semelhantes a estes foram encontrados quando o pH da solução era 3,0, conforme mostram a Figura 20 e a Tabela 6. Todavia, observa-se que os valores da resistência à polarização – R_p , encontrados em pH = 3,0, são superiores aos valores observados em pH = 2,0. Conclui-se, que em pH = 2,0 e 3,0 o AA não oferece proteção ao aço-carbono, qualquer que seja a sua concentração, mas nota-se que o aumento do pH da solução provoca uma redução nos valores das taxas de corrosão.

4.2.2.2. Análise dos resultados em pH = 4,0; 5,0 e 6,0

As Figuras 21 e 22 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono semelhantes às apresentadas na seção anterior, tendo como diferença o pH da solução de trabalho onde foram realizados os ensaios. As Tabelas 7, 8 e 9 mostram os parâmetros de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas. As curvas referem-se ao pH = 4,0 e ao pH = 5,0, mas as tabelas contêm dados referentes ao pH = 4,0; pH = 5,0 e pH = 6,0.

Nas soluções de pH = 4,0, observa-se que somente nas soluções contendo AA nas concentrações 10^{-3} ; 10^{-5} e 10^{-7} mol.dm⁻³ houve diminuição da TC em relação ao branco. Todavia, não é possível estabelecer-se uma relação entre a TC e a concentração do AA. Sekine et alii⁶, em seus estudos com aço-carbono e AA como inibidor, também obtiveram resultados semelhantes, embora seu trabalho tenha sido realizado em meio NaCl 0,3 e 0,03%.

A inibição do processo de corrosão, nos casos onde ela ocorre, pode estar associada a presença do l-ácido dehidroascórbico (ADHA). Em pH = 4,0, de acordo com o diagrama de distribuição das espécies (ver Figura 7), tem-se um equilíbrio entre as duas espécies $[H_2A]$ e $[HA^-]$ na proporção 1:1, em solução. O ânion l-monoascorbato - $[HA^-]$ é facilmente oxidado até ADHA na presença de cátions divalentes, conforme relatam alguns autores^{14,15}. Este ácido pode se adsorver na superfície do eletrodo do aço-carbono, diminuindo, assim, a taxa de corrosão. A presença do ADHA em solução foi constatada por Sekine et alii⁶ após a realização de

ensaios de imersão. Nos casos onde não houve inibição (AA 10^{-4} e 10^{-6} mol.dm $^{-3}$) pode não ter ocorrido a formação ou a adsorção do filme de ADHA, contudo não encontrou-se uma explicação plausível para este resultado.

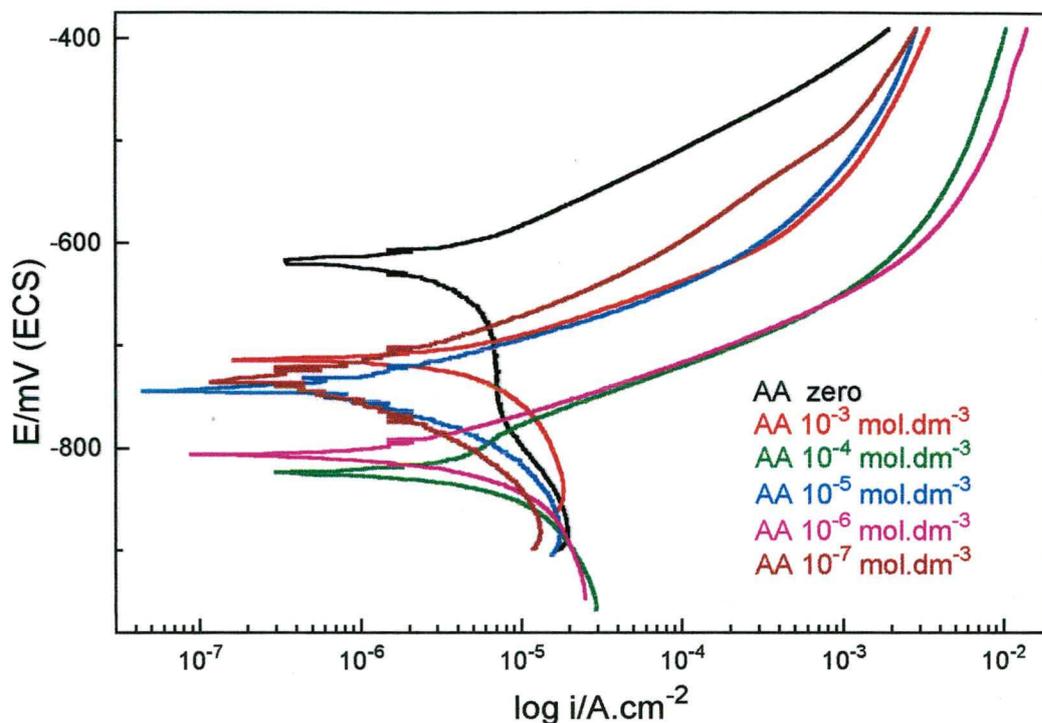


Figura 21 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 4,0; AA = 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm $^{-3}$

Nas soluções de pH = 5,0 (Tabela 8), observa-se que há inibição da corrosão somente quando a concentração de AA é relativamente elevada (10^{-5} - 10^{-3} mol.dm $^{-3}$), enquanto que em pH = 6,0 (Tabela 9), a inibição ocorre nas soluções de AA mais diluídas (10^{-6} e 10^{-7} mol.dm $^{-3}$).

Tabela 7 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 4,0

| AA/mol.dm ⁻³ | $i_{\text{corr}}/\text{A.cm}^{-2}$ ($\times 10^{-6}$) | TC/mdd ($\times 10^3$) | $R_p/\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ |
|-------------------------|---|--------------------------|----------------------------------|
| Zero | 3,14 | 25,1 | 6,92 |
| 10 ⁻³ | 0,95 | 7,6 | 22,88 |
| 10 ⁻⁴ | 6,73 | 53,8 | 3,23 |
| 10 ⁻⁵ | 2,21 | 17,6 | 9,84 |
| 10 ⁻⁶ | 4,70 | 37,6 | 4,62 |
| 10 ⁻⁷ | 2,69 | 21,5 | 8,08 |

Tabela 8 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 5,0

| AA/mol.dm ⁻³ | $i_{\text{corr}}/\text{A.cm}^{-2}$ ($\times 10^{-6}$) | TC/mdd ($\times 10^3$) | $R_p/\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ |
|-------------------------|---|--------------------------|----------------------------------|
| Zero | 7,82 | 62,6 | 2,78 |
| 10 ⁻³ | 7,10 | 56,7 | 3,06 |
| 10 ⁻⁴ | 6,65 | 53,1 | 3,27 |
| 10 ⁻⁵ | 6,55 | 52,4 | 3,32 |
| 10 ⁻⁶ | 8,65 | 69,1 | 2,51 |
| 10 ⁻⁷ | 9,54 | 76,3 | 2,28 |

Estes dados demonstram, mais uma vez, que não há uma dependência entre o processo de inibição e a concentração do inibidor. Os dados sugerem que a atuação do AA deve estar mais relacionada com o estado da superfície do eletrodo do que propriamente com a concentração do inibidor.

Tabela 9 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em pH = 6,0

| AA/mol.dm ⁻³ | $i_{\text{corr}}/\text{A.cm}^{-2}$ ($\times 10^{-6}$) | TC/mdd ($\times 10^3$) | $R_p/\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ |
|-------------------------|---|--------------------------|----------------------------------|
| Zero | 4,09 | 32,7 | 5,31 |
| 10 ⁻³ | 4,32 | 34,6 | 5,03 |
| 10 ⁻⁴ | 7,65 | 61,1 | 2,84 |
| 10 ⁻⁵ | 8,58 | 68,6 | 2,53 |
| 10 ⁻⁶ | 3,79 | 30,3 | 5,73 |
| 10 ⁻⁷ | 2,76 | 22,1 | 7,88 |

A Tabela 11 mostra a eficiência de proteção alcançada no pH = 4,0; pH = 5,0 e no pH = 6,0, em função da concentração de AA. De acordo com esta tabela, constata-se que apenas em pH = 4,0 e quando a concentração de AA é 10⁻³ mol.dm⁻³ tem-se uma eficiência de proteção razoável (69%). Sankarapapavinasan et alii⁴³ consideraram baixa a eficiência de proteção de 78% oferecida pelo ácido oxálico ao chumbo (Pb) em ácido perclórico (HClO₄).

A Tabela 10 apresenta os resultados das taxas de corrosão para o aço-carbono variando a concentração de AA nas soluções de trabalho. Nota-se que somente a partir do pH = 4,0, ocorre a inibição da corrosão do aço-carbono na presença do l-ácido ascórbico. Os menores valores das taxas de corrosão, ou seja, a proteção do aço-carbono são encontrados nas concentrações em pH = 4,0 (10⁻³; 10⁻⁵ e 10⁻⁷ mol.dm⁻³) e pH = 5,0 (10⁻³; 10⁻⁴ e 10⁻⁵ mol.dm⁻³). Em pH = 6,0 nas concentrações 10⁻⁶ e 10⁻⁷ mol.dm⁻³.

Onde ocorre a redução do valor da TC (inibição) em relação ao branco, para o aço-carbono, supõe-se a presença do l-ácido dehidroascórbico, adsorvido na superfície do eletrodo adsorção e onde ocorre o aumento do valor da TC (corrosão), também em relação ao branco, presume-se a formação de íons complexos solúveis e estáveis com os cátions Fe²⁺ e Cr³⁺ em solução⁶.

Tabela 10 – Parâmetros de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas em função da concentração de l-ácido ascórbico nas soluções

| pH | Concentração de l-ácido ascórbico/mol.dm ⁻³ | | | | | |
|----|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Branco | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁷ |
| 2 | 469,3 | 527,4 | 630,2 | 569,9 | 713,0 | 547,5 |
| 3 | 43,3 | 269,1 | 138,7 | 134,0 | 60,8 | 107,6 |
| 4 | 25,1 | 7,6 | 53,8 | 17,6 | 37,6 | 21,5 |
| 5 | 62,6 | 56,7 | 53,1 | 52,4 | 69,1 | 76,3 |
| 6 | 32,7 | 34,6 | 61,1 | 68,6 | 30,3 | 22,1 |

Tabela 11 – Eficiência de proteção alcançada no pH = 4,0; pH = 5,0 e pH 6,0 em função da concentração de AA

| AA/mol.dm ⁻³ | pH = 4,0 | pH = 5,0 | pH = 6,0 |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| 10 ⁻³ | 69,0% | 9,4% | - |
| 10 ⁻⁴ | - | 15,1% | - |
| 10 ⁻⁵ | 29,8% | 16,3% | - |
| 10 ⁻⁶ | - | - | 7,3% |
| 10 ⁻⁷ | 14,3% | - | 32,4% |

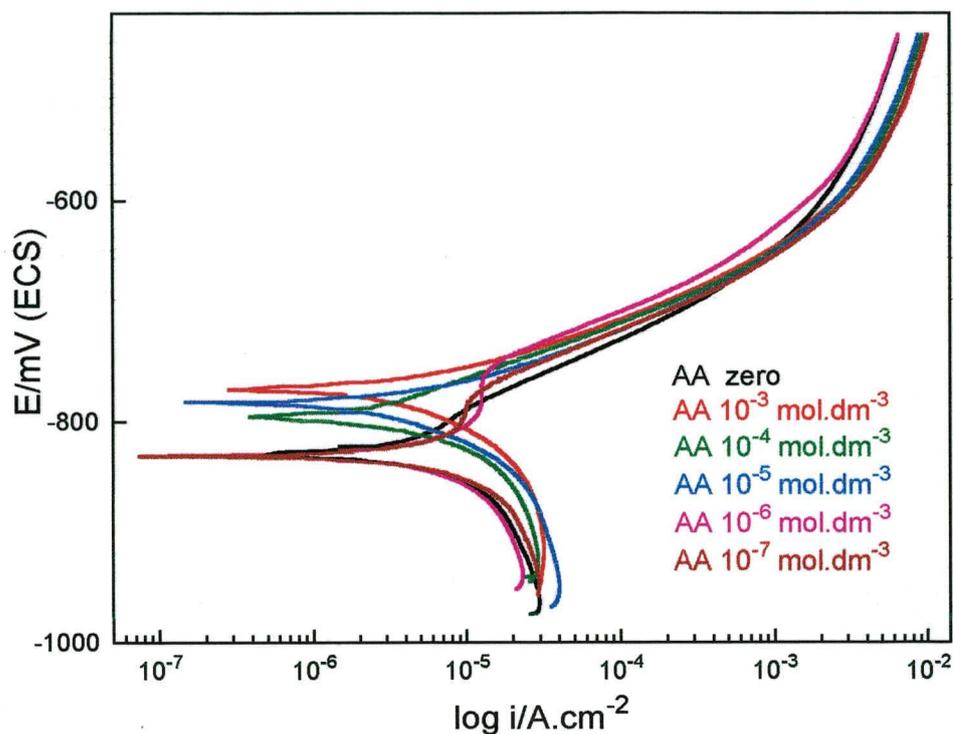


Figura 22 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono em pH = 5,0; AA = 10^{-7} - 10^{-3} mol.dm $^{-3}$

4.2.2.3. Análise da influência da temperatura sobre a eficiência de proteção do l-ácido ascórbico

Nesta etapa do trabalho avalia-se o efeito da temperatura do sistema sobre a eficiência de proteção do l-ácido ascórbico na corrosão do aço-carbono. Para isto foram realizados ensaios, em soluções termostalizadas, nas temperaturas entre 20 e 60°C, nas soluções sem e com AA na concentração 10^{-3} mol.dm $^{-3}$ em pH = 4,0.

A Figura 23 mostra como varia a TC do aço-carbono nestas condições. Nota-se que, tanto na presença quanto na ausência do AA, a TC aumenta linearmente com a temperatura. A Tabela 11 mostra como varia a eficiência de proteção em função da temperatura.

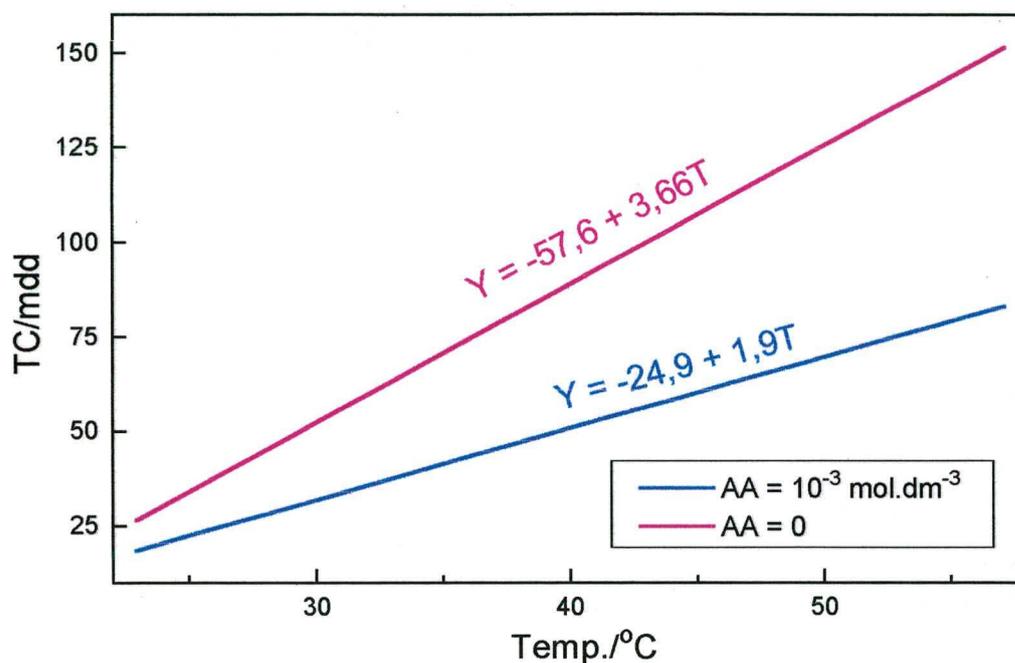


Figura 23 – Taxas de corrosão do aço-carbono em função da temperatura em pH = 4,0 (a) AA = zero; (b) AA = 10⁻³ mol.dm⁻³

Observa-se que um aumento de temperatura provoca um aumento no valor da taxa de corrosão (TC) nas soluções contendo ou não o inibidor (AA), contudo este aumento no valor da TC nas soluções contendo inibidor é menor que o observado nas soluções onde a concentração deste é nula. Além disso, nota-se que à medida que ocorre a elevação da temperatura do sistema, diminui a eficiência de proteção. A partir de 50°C, a eficiência de proteção é inferior a 50%. Este fato pode estar relacionado com a baixa estabilidade de compostos orgânicos em temperaturas elevadas, conforme sugere Riggs¹¹.

A Tabela 12 mostra como a elevação da temperatura do sistema, aumenta a taxa de corrosão do aço-carbono e reduz a eficiência de proteção do inibidor, nas soluções contendo ou não AA.

Tabela 12 – Efeito da temperatura sobre o poder inibidor do l-ácido ascórbico em pH = 4,0

| AA/mol.dm ⁻³ | T/°C | TC/mdd (x10 ³) | E _{prot} /% |
|-------------------------|------|----------------------------|----------------------|
| Zero | 20 | 17,9 | - |
| 10 ⁻³ | 20 | 5,1 | 71,5 |
| Zero | 25 | 24,5 | - |
| 10 ⁻³ | 25 | 7,6 | 69,0 |
| Zero | 30 | 25,2 | - |
| 10 ⁻³ | 30 | 8,1 | 67,8 |
| Zero | 40 | 127,9 | - |
| 10 ⁻³ | 40 | 42,2 | 67,0 |
| Zero | 50 | 130,5 | - |
| 10 ⁻³ | 50 | 76,0 | 41,8 |
| Zero | 60 | 152,6 | - |
| 10 ⁻³ | 60 | 92,5 | 39,4 |

O aumento da temperatura do sistema também provoca o deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}), para as regiões mais ativas, tanto no branco quanto nas soluções contendo o inibidor, conforme mostra a tabela abaixo.

Tabela 13 – Efeito da temperatura sobre o potencial de corrosão das soluções contendo l-ácido ascórbico em pH = 4,0

| | 20°C | 25°C | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| AA = zero | -694,0 | -668,0 | -702,0 | -709,0 | -711,0 | -715,0 |
| AA = 10 ⁻³ | -681,0 | -729,0 | -732,0 | -738,0 | -748,0 | -752,0 |

Sekine et alii⁶, em seus estudos, concluíram que acima de 40°C o l-ácido ascórbico não apresenta eficiência de proteção em pH = 6,0, devido a sua reação de degradação ser acelerada.

Um aumento na temperatura do sistema acelera a velocidade de corrosão de um metal ou liga e também diminui a eficiência de proteção dos inibidores de corrosão, principalmente os orgânicos que são mais suscetíveis ao aumento de temperatura¹¹. Hackermann⁴⁴, conclui que, em pH ácido, o aumento de temperatura provoca mudanças como: (a) aumento na velocidade de corrosão de um sistema, seja na presença ou na ausência do inibidor; (b) redução da fração do metal ou liga recoberta pelo inibidor adsorvido; (c) mudança na área efetiva da superfície metálica e (d) decomposição ou rearranjo das moléculas do inibidor.

A Figura 24 mostra o gráfico de Arrhenius para o sistema em estudo sem inibidor e em solução de pH = 4,0 contendo AA na concentração 10^{-3} mol.dm⁻³. Observa-se duas (2) regiões distintas no diagrama. Uma abaixo de 35°C e outra acima, para os dois testes, ou seja, na ausência e na presença de l-ácido ascórbico. A partir deste diagrama, determinou-se os calores de adsorção ΔH_{ads}° (calor de adsorção).

Nitidamente, observa-se uma mudança de comportamento do sistema em função da temperatura, a taxa de corrosão (TC) na presença ou na ausência de AA, aumenta com a elevação da temperatura. O que é esperado para um gráfico uma reação que segue o comportamento do Arrhenius.

Por outro lado, percebe-se que tanto para o primeiro quanto para o segundo intervalo de temperatura, o l-ácido ascórbico diminui, sensivelmente, a taxa de corrosão (TC), sendo porém mais eficaz, a medida que a temperatura em que ele atua é menor; este fato vem a corroborar a constatação feita na Figura 23.

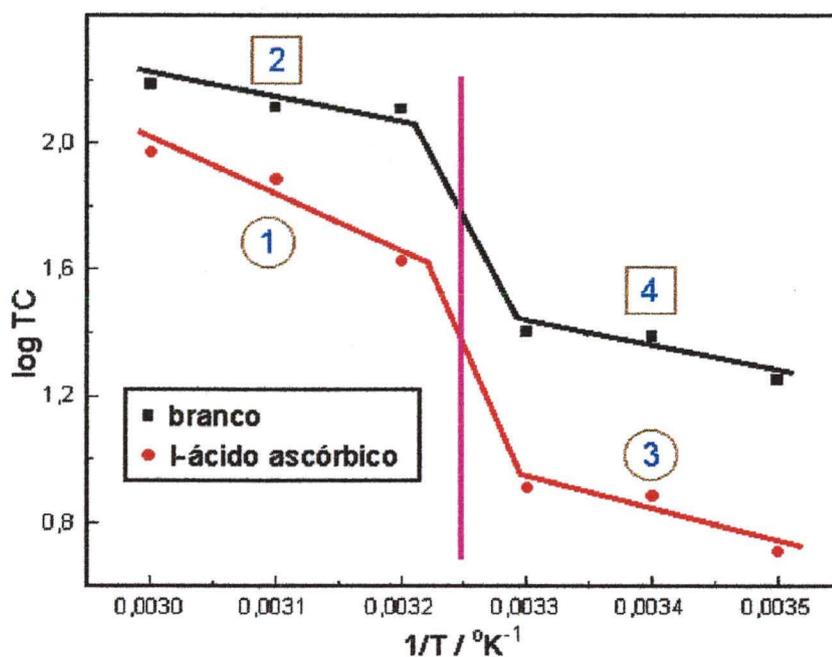


Figura 24 – Gráfico de Arrhenius para o aço-carbono em pH = 4,0 nas soluções AA = zero e AA = 10^{-3} mol.dm⁻³

Para as curvas onde as taxas de corrosão foram medidas na presença do l-ácido ascórbico (curvas 1 e 3), poderia se supor uma alteração do inibidor, em função da elevação da temperatura. Contudo, as taxas de corrosão medidas para o branco (curvas 2 e 4) demonstram o mesmo tipo de comportamento, isto é, a presença de duas regiões distintas conforme observado na Figura 24, levando-nos a acreditar que as variações das interações H₂SO₄-aço-carbono, já se fazem presentes mesmo sem a presença do AA na solução.

Finalmente, a partir dos quatro valores de ΔH°_{ads} encontrados na Tabela 14, conclui-se que todas as interações são do tipo física e não interações químicas⁴⁵.

Para afirmar, com segurança, que tipo de espécies químicas estariam atuando acima e abaixo de 35°C, seria necessário uma análise qualitativa detalhada da solução, trabalho que poderia ser desenvolvido num futuro trabalho de mestrado ou doutorado.

Tabela 14 – Calores de adsorção determinados, em diferentes regiões de temperaturas, para as soluções em pH = 4,0

| Caso | Temp/°C | $\Delta H_{ads}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Sistema |
|------|-------------|--|--|
| 1 | 20, 25 e 30 | -14,2 | AA $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ |
| 2 | 20, 25 e 30 | -3,2 | Branco |
| 3 | 40, 50 e 60 | -8,3 | AA $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ |
| 4 | 40, 50 e 60 | -6,2 | Branco |

Em relação aos valores dos calores de adsorção encontrados, outros autores⁴¹ obtiveram, para a adsorção dos ácidos oxálico, malônico, succínico, tartárico e ftálico sobre o chumbo (Pb) em meio HClO_4 , calores de adsorção (ΔH_{ads}°) variando entre 29,4 e 33,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Os estudos eletroquímicos permitem inferir que o AA é um inibidor misto, atuando, portanto, sobre as reações anódica e catódica. Sua eficiência de proteção, da ordem de 70%, limita-se à concentração de $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em soluções de pH = 4,0. Também, em temperaturas acima de 50°C, sua atuação não é satisfatória, embora haja uma interação entre o AA e a superfície do aço-carbono ($\Delta H_{ads}^{\circ} = -8,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Finalmente, os dados sugerem que a espécie que age como inibidor não é efetivamente o AA, mas sim o l-ácido dehidroascórbico (ADHA), produto da 1ª oxidação do l-monoascorbato, que é a espécie mais ativa na solução.

4.3. Ensaio de imersão

Nesta seção apresenta-se os resultados e discussões pertinentes aos ensaios de imersão realizados em temperatura ambiente para o aço-carbono, nas soluções de trabalho utilizando o l-ácido ascórbico como inibidor. No decorrer deste trabalho,

os resultados dos valores da TC serão apresentados levando-se em conta o pH da solução.

A inspeção visual após os ensaios de imersão revelou que, os corpos de prova apresentavam um filme de coloração preta sobre a superfície. Para tempos de imersão superiores a 24 h, ocorreu a formação também de um outro filme, de coloração alaranjada, depositado sobre este filme de cor preta. Abaixo do primeiro filme foram observadas duas áreas de dimensões distintas, em todos os ensaios realizados.

Este fato também foi observado por Raupp⁴⁶, que realizou ensaios de imersão, em condições aeradas, para o aço-carbono ABNT 1006 em soluções aquosas de acetato de sódio. Segundo o autor, a menor área é a região catódica, protegida, e a outra, por conseguinte, anódica, maior e corroída. Raupp também observou sinais de corrosão no orifício por onde o corpo de prova ficou suspenso na solução de trabalho, indicando uma provável influência da aeração diferencial. Fato semelhante foi observado em nossos estudos após a limpeza dos corpos de prova. Para as condições utilizadas nos ensaios de imersão, não foi observada nenhum tipo de corrosão localizada.

4.3.1. Análise dos resultados em função do pH da solução

A Figura 25 mostra o gráfico TC x pH para o aço-carbono quando a concentração de AA na solução é de 10^{-3} mol.dm⁻³. Observa-se que o aumento do pH da solução provoca a redução dos valores da TC. Este fato foi observado em todas as soluções contendo ou não o l-ácido ascórbico e está de acordo com o observado nos ensaios eletroquímicos.

Nota-se que em todos os períodos de imersão (2 a 168 h), que as todas curvas indicam o mesmo tipo de comportamento. No entanto quanto maior o período de exposição melhor o processo de adsorção na superfície metálica e, com isso, uma boa eficiência de proteção.

Percebe-se, porém, que para os períodos de imersão superiores a 12 h, os valores das taxas de corrosão praticamente não se alteram, a partir de pH = 3,0. Isto indica que, provavelmente, o efeito inibidor do l-ácido ascórbico decorrente do processo de adsorção, é observável somente após uma exposição do aço-carbono por no mínimo 12h de imersão na solução contendo AA e em valores superiores a pH = 3,0. Estes dados, no que se refere ao pH, também estão de acordo com os obtidos a partir dos ensaios eletroquímicos.

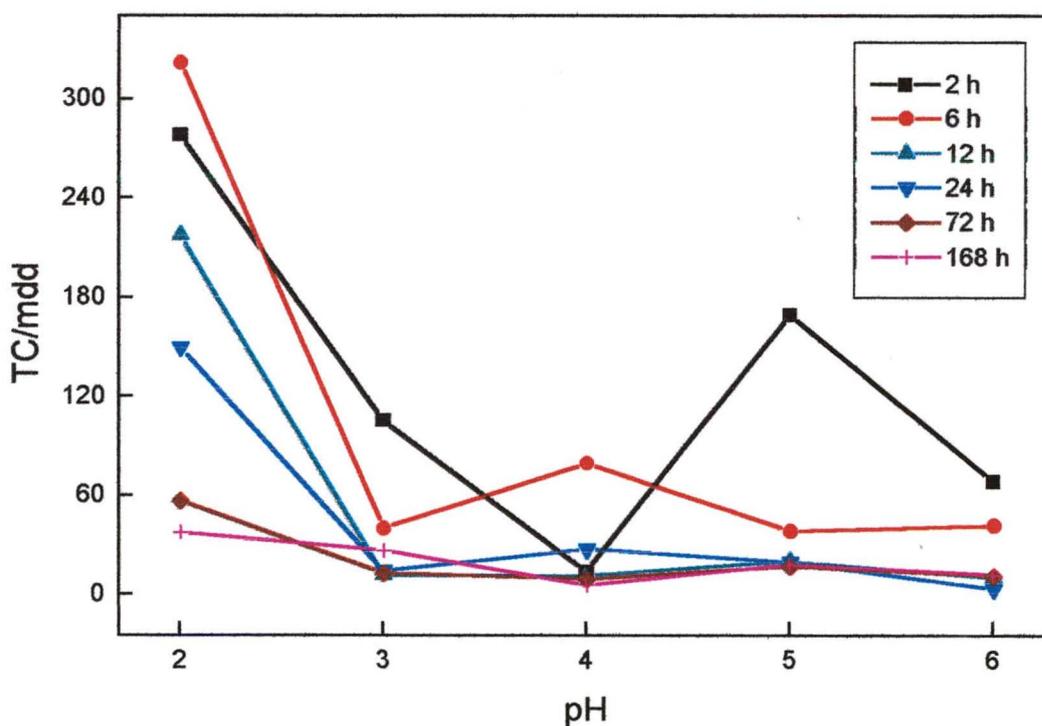


Figura 25 – Taxas de corrosão em função do pH da solução; AA = 10^{-3} mol.dm⁻³

Isto fica ainda mais claro quando se compara os valores das TC obtidas através dos ensaios gravimétricos e eletroquímicos, como mostram as Figuras 26 e 27 quando as concentrações de AA são 10^{-3} e 10^{-7} mol.dm⁻³, respectivamente. Embora se observe uma relativa discrepância nos dados, a tendência apresentada pelas curvas é a mesma. A discrepância dos dados é um fato conhecido, sendo

atribuída, principalmente a polarização do eletrodo durante os ensaios eletroquímicos⁴⁷.

Na Figura 26 observa-se, que a menor TC é obtida em pH 4,0, para os dois ensaios. Após este valor de pH as TC aumentam. Todavia, de modo contrário ao observado para valores inferiores a pH = 4,0, as taxas de corrosão obtidas a partir dos ensaios gravimétricos são maiores.

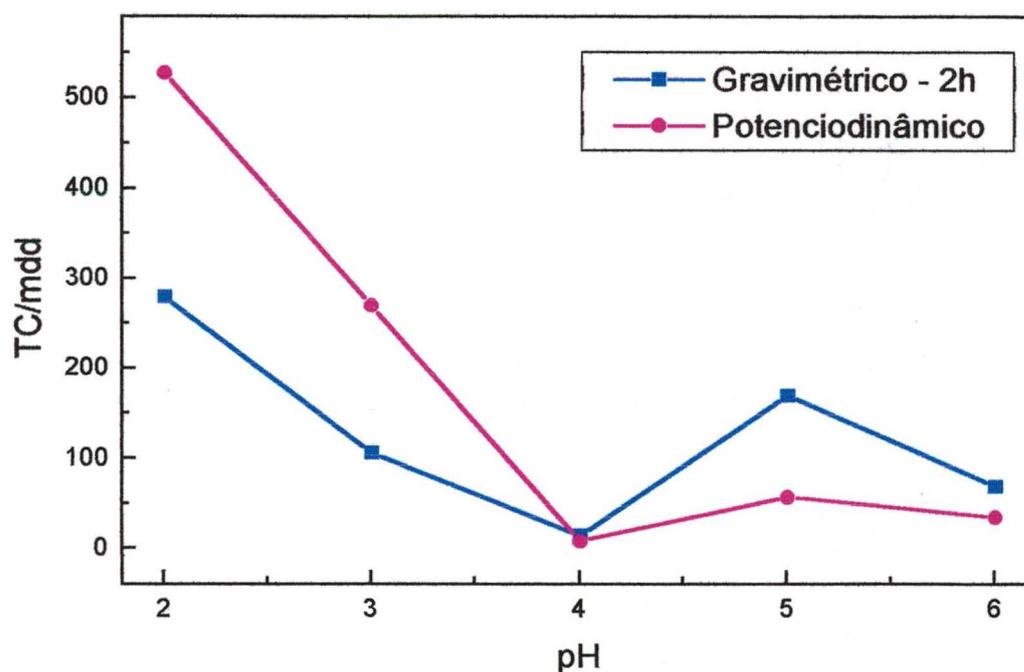


Figura 26 – Taxas de corrosão em função do pH da solução; AA 10^{-3} mol.dm⁻³; comparação entre os ensaios gravimétricos e potenciodinâmicos

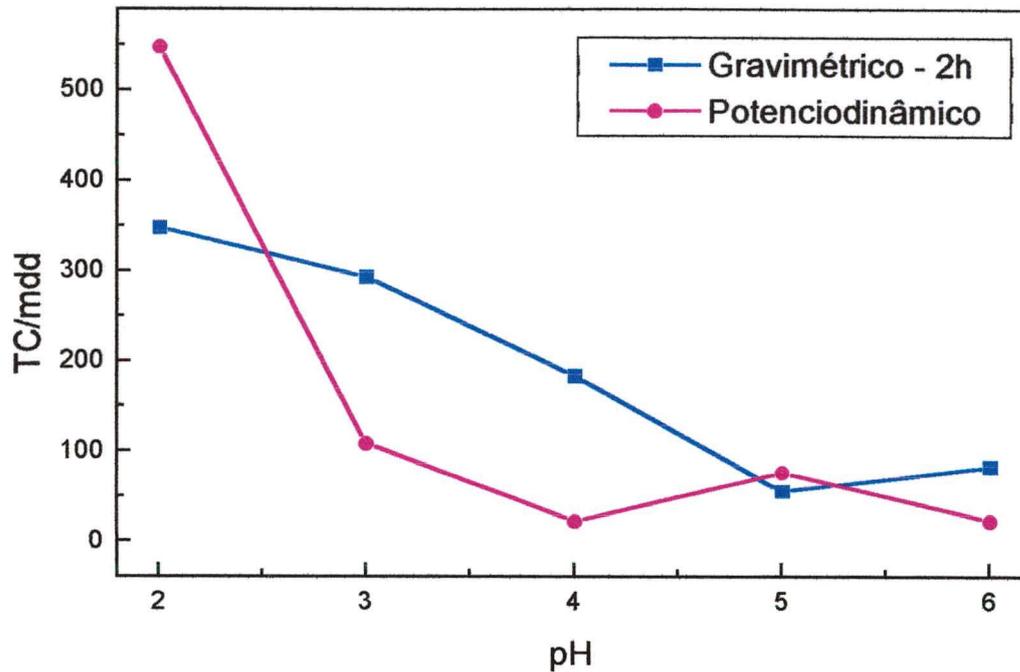
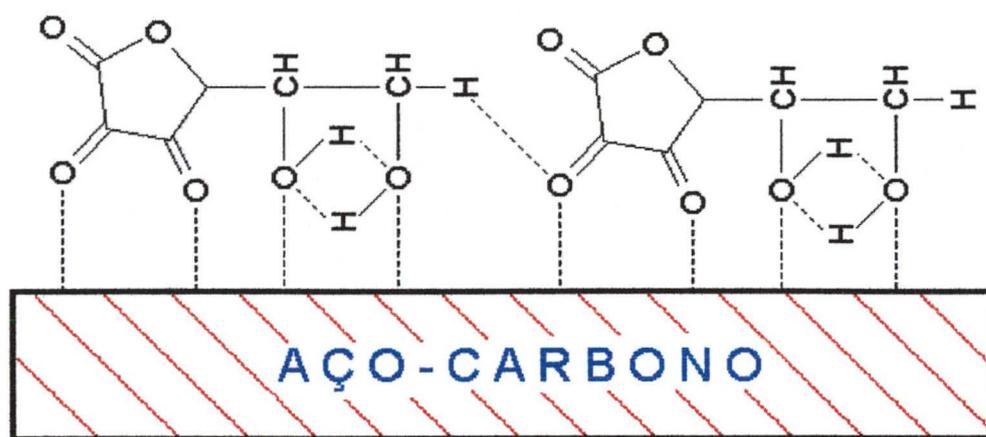


Figura 27 – Taxas de corrosão em função do pH da solução; AA 10^{-7} mol.dm⁻³; comparação entre os ensaios gravimétricos e potenciodinâmicos

Com base os resultados das taxas de corrosão apresentados nos ensaios eletroquímicos (item 4.2) e gravimétricos (item 4.3), propõe-se um modelo a fim de tentar elucidar, como ocorre a adsorção do l-ácido dehidroascórbico (ADHA) sobre a superfície do aço-carbono, conforme observado na Figura 28.



(a)

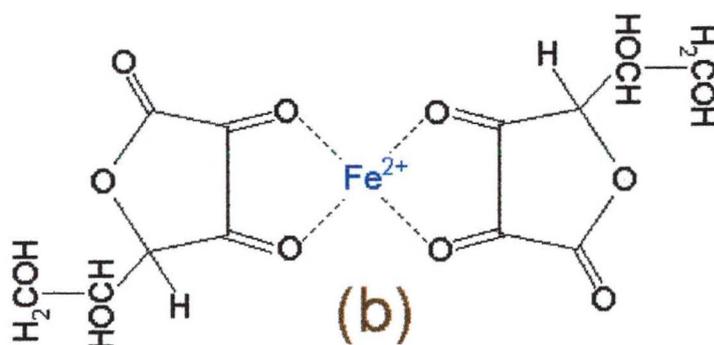


Figura 28 – Modelos: a) ADHA adsorvido na superfície do eletrodo e b) complexo formado entre Fe^{2+} e o ADHA;

Este modelo foi proposto baseado na hipótese de que a superfície do eletrodo se encontra com uma densidade de carga positiva (δ^+) e o átomo de oxigênio com uma densidade de carga negativa (δ^-), esta diferença de carga irá provocar, segundo Hackerman⁴⁴, uma interação eletrônica que pode estar relacionada a uma transferência de carga (adsorção química) ou atração eletrostática ou forças de Van der Waals (adsorção física), que é o nosso caso (item 4.2.2.3). A intensidade desta interação dependerá da natureza do adsorvente, mas sabe-se que substâncias orgânicas que apresentam calor de adsorção ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$) acima de -40 kJ.mol^{-1} , tem como característica uma adsorção química sobre um metal ou liga.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

Tanto os ensaios eletroquímicos quanto os ensaios de imersão mostraram-se reproduzíveis no eletrodo de aço-carbono, quando todas as etapas de preparação do eletrodo de trabalho ou do corpo de prova são obedecidas.

Os resultados dos ensaios de E_{corr} x tempo, mostraram que em pH = 2,0 e 3,0, o l-ácido ascórbico não deve estar atuando como inibidor e que o deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) independe da sua concentração na solução. As diferenças dos valores do E_{corr} , devem estar relacionadas com a superfície do eletrodo e não com a concentração do inibidor na solução.

Os resultados dos ensaios de E_{corr} x tempo sugerem que, em pH = 4,0; 5,0 e 6,0, o l-ácido ascórbico atue como inibidor misto, pois em quase todas as soluções contendo AA e em todos os valores de pH não ocorreu deslocamento significativo do E_{corr} em função da concentração de l-ácido ascórbico na solução.

Com os resultados das curvas potenciodinâmicas, fica demonstrado que, em pH = 2,0 e 3,0 o l-ácido ascórbico não apresentou nenhuma proteção contra a corrosão no aço-carbono, independente de sua concentração na solução. O aumento da taxa de corrosão nestes casos é explicado pela presença quase que total do l-ácido ascórbico não dissociado, baseados nas seguintes hipóteses: a) decomposição rápida do AA devido a ação da luz, O_2 e traços dos cátions Fe^{2+} e Cr^{3+} ; b) a formação de inúmeras substâncias oriundas da sua decomposição, que geram quelatos ou íons complexos solúveis com Fe^{2+} e Cr^{3+} com boa estabilidade.

Para as curvas potenciodinâmicas em pH = 4,0, observa-se que ocorreu uma redução no valor da taxa de corrosão, ou seja, o AA apresentou efeito inibidor contra a corrosão no aço-carbono. Foi alcançada uma eficiência de proteção da ordem de

70% em $\text{pH} = 4,0$; AA $10^{-3}\text{mol.dm}^{-3}$, contudo não foi possível estabelecer uma relação entre o valor da taxa de corrosão e a concentração do inibidor. Em resumo, os resultados dos estudos eletroquímicos, inferem que o l-ácido ascórbico, atua como inibidor misto, ou seja, inibe tanto as reações anódicas como as catódicas na superfície do aço-carbono, dependendo do pH.

O processo de inibição pode estar associado a presença de l-ácido dehidroascórbico (ADHA), que é derivado da fácil oxidação do ânion l-monoascorbato, na presença de cátions divalentes. Pode-se supor que o l-ácido dehidroascórbico adsorve na superfície do aço-carbono, reduzindo assim, o valor da taxa de corrosão.

O aumento da temperatura do sistema acelera a velocidade de corrosão do aço-carbono, diminui a eficiência de proteção contra a corrosão do l-ácido ascórbico e provoca o deslocamento do E_{corr} para valores mais ativos, isto é, mais negativos. Nota-se que, a partir de 50°C , a eficiência de proteção do l-ácido ascórbico é inferior a 50%. Atribui-se a isto, a baixa estabilidade dos compostos orgânicos em temperaturas elevadas¹¹.

O calor de adsorção determinados, tanto para as soluções contendo AA quanto para o branco, através do gráfico de Arrhenius, inferem a existência de dois efeitos termodinâmicos antes e depois de 35°C e uma provável existência de espécies distintas interagindo com a superfície do aço-carbono. Os valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ encontrados para duas regiões, sugerem que a interação com o aço-carbono, nas soluções contendo ou não o inibidor é do tipo física⁴⁵. Os resultados obtidos também estão de acordo com os observados por outros autores⁴¹.

Para os ensaios de imersão, observou-se a formação de duas áreas distintas na superfície do aço-carbono, a menor catódica, protegida e a maior, anódica, corroída⁴⁶. Notou-se também, sinais de corrosão por influência da aeração diferencial, no orifício por onde o corpo de prova ficou suspenso. O aumento do pH da solução, assim como nos ensaios eletroquímicos, provoca a redução dos valores da taxa de corrosão, em todas as soluções contendo ou não o inibidor.

Nota-se, através dos ensaios de imersão, que a partir de 2 h já começa a ser observado o processo de adsorção na superfície do aço-carbono.

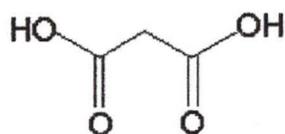
A discrepância entre os valores das taxas de corrosão obtidos nos ensaios eletroquímicos e de imersão é um fato conhecido, sendo atribuído a polarização da superfície do eletrodo durante os ensaios eletroquímico⁴⁴.

Sugestões para trabalhos futuros

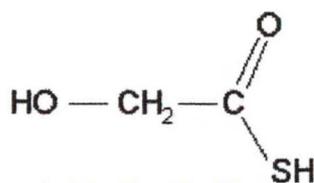
Para um estudo mais detalhado da superfície do aço-carbono e a análise das espécies presentes nas soluções de trabalho antes e depois os ensaios (gravimétricos e eletroquímicos), sugere-se o uso de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), UV-vis, FT-IR e do polarímetro. Para a otimização da concentração do inibidor e do pH da solução de trabalho, sugere-se o uso da quimiometria.

Anexo

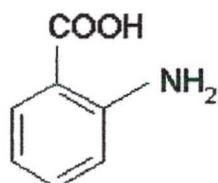
ESTRUTURAS DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS



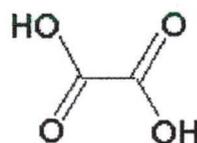
ácido malônico



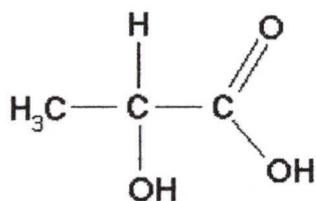
ácido tioglicólico



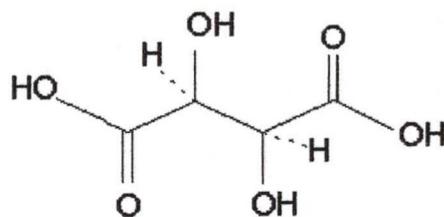
ácido antranílico



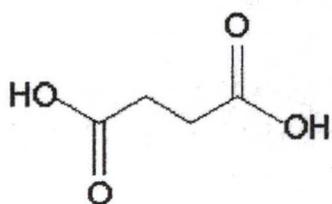
ácido oxálico



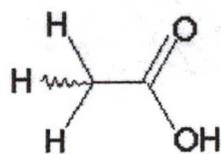
ácido láctico



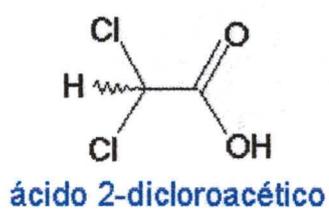
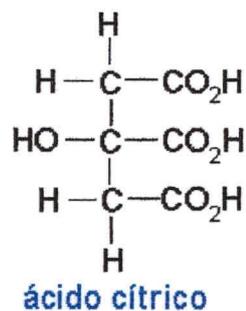
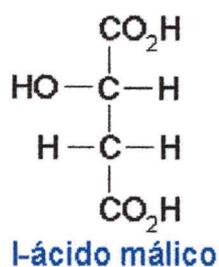
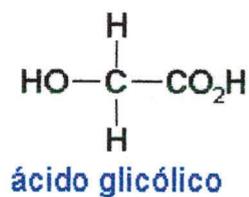
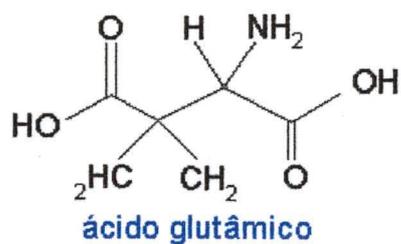
ácido tartárico

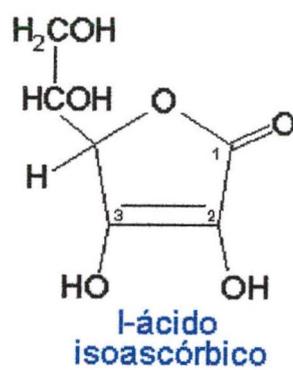
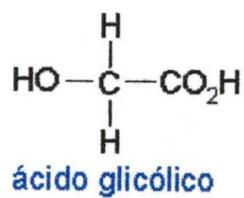
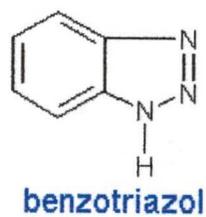


ácido succínico



ácido acético





Capítulo 6

BIBLIOGRAFIA

1. GENTIL, Vicente. *Corrosão*. Livros Técnicos e Científicos, RJ, 1996.
2. JONES, D. A. *Principles and prevention of corrosion*. Macmillan Co, NY., 1992.
3. FURTADO, P. *Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas*. Belo Horizonte, Imprensa Universitária da UFMG, 1981.
4. GIANETTI, B. et al. Avaliação da atividade dos inibidores de corrosão; variáveis experimentais e condições de trabalho. *Eclética Química*. UNESP. SP. 17:79-92, 1992.
5. SPINELLI, A. Comportamento eletroquímico do álcool propargílico sobre o eletrodo de aço ABNT 1006 em meio ácido sulfúrico diluído. Dissertação. UFSM, 1988.
6. SEKINE, I., NAKAHATA, Y and TANABE, H. The Corrosion inhibitors of mild steel by ascorbic and folic acids. *Corrosion Science*, 28(10), 987-1001, 1988.
7. HARROP, D. Chemical inhibitors for corrosion control. In: *Chemical Inhibitors for Corrosion Control*. Edited by Clubleby, B. G. Special Publication No. 1971, Royal Society of Chemistry, UK, p. 1-20, 1990.
8. TURGOOSE, S. Mechanism of corrosion inhibition in neutral environments. In: *Chemical Inhibitors for Corrosion Control*. Edited by Clubleby, B. G. Special Publication No. 1971, Royal Society of Chemistry, UK, p. 73-87, 1990.

9. SCHWEITZER, P.A., Corrosion inhibitors. *Corrosion Engineering Handbook*. v. 11, p. 555-61, 1996.
10. DEAN, S. W. et al. Inhibitor types. *Material Performance*, 20(12), 47-51, 1981.
11. RIGGS Jr., O. L. Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition. In: *Corrosion Inhibitors*. 2 ed., Houston, Edited by C. C. Nathan, 1974.
12. LORENZ, W. J. and MANSFELD, F. Interface and interphase corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, vol. 31, No. 4, pp. 467-76, 1986.
13. SHUKLA, M. K. et al. Electronic structures and spectra of two antioxidants: uric acid and ascorbic acid. *Journal of Molecular Structure*, 377, p. 247-59, 1996.
14. LEWIN, Sherry. *Vitamin C: Its molecular biology and medical potential*. Academic Press, London, 1976.
15. SEIB, P. A. and TOLBERT, B. M. *Ascorbic acid; chemistry, metabolism and uses*. Advanced in Chemistry Series n. 200. Ed. American Chem. Soc., 1982.
16. BALL, E. G. Studies on oxidation-reduction. XXIII. Ascorbic Acid. *J. Biol. Chem.* 118, 219-39, 1937.
17. TUR'YAN, Y. I. and KOHNEN, RON. Formal redox potentials of the dehydro-L-ascorbic acid/l-ascorbic acid system. (Short communication). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 380, p. 273-77, 1995.
18. LAWEDEL, J. S. Ultra-Violet absorption spectra of l-ascorbic acid in aqueous solutions. *Nature*, vol. 180, No. 4583, p. 434-5, 1957.
19. LEVANDOVSKI, N. G. et al. A monodehydro form of ascorbic acid in the autoxidation of ascorbic acid to dehydroascorbic acid. *Biochemistry*, vol. 3, No. 10, 1465-69, 1964.
20. SZENT-GYORGI, A. *Biochem. J.* 22, 1387, 1928.

21. ZILVA, S. S. *Biochem. J.* 21, 689, 1928.
22. CHRISTIAN, G. D. *Analytical Chemistry*. 5 ed. John Wiley & Sons, Inc. NY, 1994
23. SKOOG, D. A and WEST, D. M. *Analytical Chemistry. As Introduction*. 2 ed. Holt, Rinehart and Wiston, Inc. NY, 1974.
24. MATSHUSITA, T. and FUKIOKIA, S. Corrosion inhibitors for soft-water boilers. *Japan Kokai Tokkyo Koho*. JP 63 89,686 (Cl. C23F11/12).
25. KELLY, John Arthur. Corrosion and scale inhibitor containing for boilers. GB 2,117,369, 1983.
26. CERFON, P. Corrosion inhibition in zinc-manganese dioxide batteries by ascorbic acid. *Ger. Offen* 2,482,164 (Cl. H01m). Compaigne Industrial de Piles Électriques CIPEL.
27. UCHIDA, H. Ascorbate and erythrostate preventing corrosion of aluminium containers for food. *Japan Kokai Tokkyo Koho*. JP 61,117289 (Cl. C23F11/12).
28. GOUDA, V. K. et al. The corrosion behavior in organic acid solutions II. A steel electrode. *Corrosion Science*, 20, 1091-9, 1980.
29. ZAGARUIKKO, N. K. et al. Effect of double bounds on the anticorrosion action of carboxylic acid salts. *Zh. Prikl. Khim.* 44(1), 76-80, (Leningrad), 1971.
30. DONALDSON, R. Composition for inhibiting the corrosion of articles of copper-based alloys. GB 1,235,468 (Cl. C23fg).
31. SEKINE, I. et al. Analysis for corrosion behavior of mild steels in various hydroxy acid solutions by new methods of surface analyses and electrochemical measurements. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, No. 10, p. 3029-33, 1990.
32. SAGOE-CRENTSIL, K.K. et al. Corrosion inhibitors in concrete steel corrosion in reaction to. *Cement Concrete Research*, 23(6), 1380-8, 1993.

33. STERN, M. and GEARY, L. Electrochemical polarization. *J. Electrochem. Society*, vol 104, No. 1, p.57-63, 1957.
34. APPLICATION NOTE CORR-1. *Basic of corrosion measurements*. EG&G - Princeton Applied Research, Princeton, 1987.
35. APPLICATION NOTE CORR-4. *Electrochemistry and corrosion overview and Techniques*, EG&G - Princeton Applied Research. Princeton, 1987.
36. American Standard of Testing Materials. *Standard Recommended Practice for standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements*. G5-78, 864-74, 1978.
37. EG&G Instruments - *Model 352/252 SoftCorr™ II Corrosion Measurements & Analysis Software*, User's Guide, Copyright, EG&G Instruments, 1991-93.
38. American Standard of Testing Materials. *Standard of preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*. G1-81, 829-34, 1978.
39. American Standard of Testing Materials. *Standard Recommended Practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*. G31-72, 917—28, 1978.
40. American Standard of Testing Materials. *Standard Recommended Practice for applying statistics to analysis of corrosion data*. G16-71, 880-901, 1978.
41. SOUCHET, R. et al. *Organic acid complexation influence on stannous ions electrochemical behavior*. *Anti Corrosion Methods and Materials*, vol. 42, no. 5, 1995.
42. TAQUI KHAN, M. M. and MARTELL, A. E. *Metal ion and metal chelate catalyzed oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen I. Cupric and ferric ion*

Catalyzed Oxidation. Journal of The American Chemical Society, 89, 16, p. 4176-85, 1967.

43. SANKARAPAPAVINASAN, B et al. Dicarboxylic acid as corrosion inhibitors for lead in HClO_4 . *B. Electrochemical*. Vol. 5, May, p. 319-23, 1989.
44. HACKERMAN, N. Recent advances in understanding of organic inhibitors. *Corrosion-NACE*. vol 18, p. 332t-337t, 1962.
45. ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. 4th ed. Oxford University Press, UK, 1990.
46. RAUPP, R. M. S. Estudo do comportamento do aço-carbono ABNT 1006 em solução aquosa de acetado de sódio à temperatura ambiente. Dissertação. UFRGS – PPGEMM, Porto Alegre, 1989.
47. UHLIG, H. H. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. 3^a ed., ed. Wiley – Interscience, New York, 1985.