

JOSÉ ANTONIO AVELAR BAPTISTA



**AVALIAÇÃO DO PODER DE INIBIÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO FRENTE AO
AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES DE DIFERENTES pH's**

**Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre.
Curso de Pós-Graduação em Química.
Universidade Federal de Santa Catarina.
Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli.**



03972702

Florianópolis

1998

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO

Avaliação do Poder de Inibição do Ácido Oxálico Frente ao Aço-Carbono em Soluções de Diferentes pH's

José Antonio Avelar Baptista

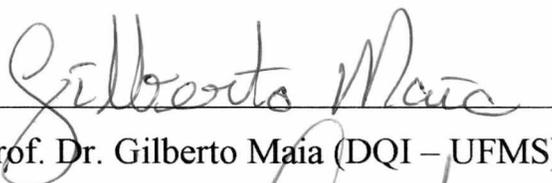
Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós – Graduação – Nível de Mestrado em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para à obtenção do grau de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

Aprovada por:

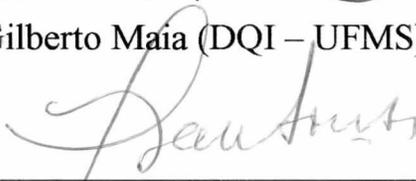


Prof. Dr. Almir Spinelli

Orientador e Presidente da Comissão Examinadora



Prof. Dr. Gilberto Maia (DQI – UFMS)



Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza (UFSC)



Prof. Dr. Antônio Carlos Youssef (UFSC)

Florianópolis, 09 de Julho de 1998.

SUMÁRIO

- Dedicatória	i
- Agradecimentos	ii
- Abreviaturas	iii
- Índice de Tabelas	iv
- Índice de Figuras	v
- Resumo	vii
- Abstract	viii
- 1 – Introdução	01
- 1.1- Conceituação de corrosão	01
- 1.2- Mecanismos de corrosão	01
- 1.3- Proteção contra a corrosão	02
- 1.3.1- Aumento da resistência do metal à corrosão	03
- 1.3.1- Revestimento Metálico	03
- 1.3.2- Proteção Catódica	03
- 1.3.3- Inibidores de corrosão	04
- 2 – Histórico sobre o Ácido Oxálico	07
- 2.1- Apresentação	07
- 2.2- Distribuição das espécies de Ácido Oxálico em relação ao pH das soluções	08
- 2.3- Propriedades do Ácido Oxálico	09
- 3 – Revisão Bibliográfica	10
- 3.1- Ácido Oxálico como inibidor de corrosão	10
- 3.2- Estudo do comportamento eletroquímico do aço e algumas ligas em diferentes meios ácidos orgânicos	11
- 4 – Materiais e Métodos	15
- 4.1- Ensaio Gravimétricos	15
- 4.1.1- Preparação dos corpos de prova utilizados nos ensaios gravimétricos	15

- 4.1.2-	Reagentes e soluções utilizadas nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos	16
- 4.1.3-	Instrumentos utilizados durante os ensaios gravimétricos	16
- 4.1.4-	Métodos utilizados nos ensaios gravimétricos	17
- 5	Ensaio Graviométricos	24
- 5.1-	Concentração de Ácido Oxálico constante, variação de pH do meio agressivo	24
- 5.2-	pH constante, variação da concentração de Ácido Oxálico nas soluções	31
- 5.3-	Grau de eficiência do inibidor	34
- 6	Ensaio Eletroquímicos	37
- 6.1-	Curvas de polarização potenciodinâmicas	37
- 6.1.1-	Estudos sobre taxa de corrosão vs. Concentração de Ácido Oxálico e taxa de corrosão vs. pH	41
- 6.2-	Ensaio E_{corr} vs. tempo	43
- 6.2.1-	Ensaio eletroquímicos (E_{corr} vs. tempo) para soluções de pH 6,0 constante em diferentes concentrações de inibidor	44
- 6.2.2-	Ensaio eletroquímicos (E_{corr} vs. tempo) para soluções de pH 3,0 constante em diferentes concentrações de inibidor	45
- 6.3-	Grau de recobrimento	46
- 7	Conclusão	50
- Anexo I		52
- Anexo II		54
- Anexo III		55
- Referências Bibliográficas		58

DEDICATÓRIA

Esta dissertação é dedicada a meus pais (in memoriam), Jovino e Solange; meus irmãos, Egle, Israel e Karla; meu sobrinho Mateus; à todos os meus tios, em especial, Rui e Cida; meus avós, meus primos, especialmente, Cristiane; à todos os meus amigos, principalmente, Reginaldo, Fernando e Íris, Luís Fernando, Sérgio e Edianis e Ana Tereza que foi muito especial para mim.

E, também, às pessoas que acreditaram em mim, as quais esqueci de citar, mas com certeza nunca esquecerei.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA), situado no laboratório 310 do Laboratório de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sob orientação do Prof. Dr. Almir Spinelli.

À meu orientador, Prof. Dr. Almir Spinelli, que apesar de pequenas desavenças, não deixou de acreditar em minha pessoa e de me dar total apoio durante o desenvolvimento da pesquisa.

À meus pais, que acreditaram em mim e me deram total apoio, mesmo nos momentos mais difíceis.

À Rafaelle Fogaça Mastromauro, que me ensinou muitas coisas e foi uma das poucas amigas que conquistei durante esta empreitada.

À meus “protetores” Sérgio e Edianis, que cuidaram para que meus dias fossem cheios de alegria e amizade.

Aos amigos Walter e Cecília, que me apoiaram e me acolheram e muitas vezes me aconselharam sobre os mais diversos assuntos. E, também, pelo enorme apoio depositado em minha pessoa durante o período final de elaboração desta dissertação.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Aos colegas de laboratório.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Meus Sinceros Agradecimentos.

José Antonio Avelar Baptista

ABREVIATURAS

AO: Ácido Oxálico

AA: Ácido Ascórbico

AF: Ácido Fórmico

AS: Ácido Sulfúrico

E_{corr}: Potencial de Corrosão

i_{corr}: Densidade de Corrente de Corrosão

CSTF: Corrosão sob Tensão Fraturante

SEM: Scan Eletronic Microscopy

ATR: Attenuated Total Reflectance

STM: Scan Tunnelament Micorscopy

TC: Taxa de Corrosão

ASTM: American Society of Testing Materials

R_p: Resistência à polarização

β_a: constante de Tafel anódica

β_c: constante de Tafel catódica

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

ÍNDICE DE TABELAS

<u>Tabela 1:</u> Propriedades físicas e químicas do AO _____	09
<u>Tabela 2:</u> Composição química média do aço-carbono utilizado _____	15
<u>Tabela 3:</u> Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, para o primeiro e sexto dias de imersão (pH 2,5 – 6,0, [AO] = zero) _____	24
<u>Tabela 4:</u> Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, para o primeiro e sexto dias de imersão (pH 2,5 – 6,0, [AO] = 10^{-3} M) _____	27
<u>Tabela 5:</u> Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, para o primeiro e sexto dias de imersão (pH 2,5 – 6,0, [AO] = 10^{-7} M) _____	30
<u>Tabela 6:</u> Grau de eficiência (Z) do inibidor, 1 dia de experimento _____	35
<u>Tabela 7:</u> Grau de eficiência (%) do inibidor, no período de 6 dias _____	35
<u>Tabela 8:</u> Valores de E_{corr} , i_{corr} e taxa de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para soluções que continham 10^{-3} M de Ácido Oxálico _____	39
<u>Tabela 9:</u> Valores de E_{corr} , i_{corr} e taxa de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para soluções que continham 10^{-3} M de Ácido Oxálico _____	40
<u>Tabela 10:</u> Taxas de corrosão, em mdd, referentes as soluções que continham, respectivamente, 10^{-4} M e 10^{-5} M de Ácido Oxálico _____	53
<u>Tabela 11:</u> Taxas de corrosão, em mdd, para soluções com concentração de 10^{-6} M de Ácido Oxálico _____	53
<u>Tabela 12:</u> Potenciais de corrosão, correntes de corrosão e taxa de corrosão para o aço-carbono em soluções de Ácido Oxálico (pH 6,0 e pH 5,0 constantes) _____	56
<u>Tabela 13:</u> Potenciais de corrosão, correntes de corrosão e taxa de corrosão para o aço-carbono em soluções de Ácido Oxálico (pH 4,0 constante) _____	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do AO	07
Figura 2: Distribuição das espécies de AO de acordo com o pH da solução	08
Figura 3: Célula Eletroquímica	18
Figura 4: Curva de polarização potenciodinâmica ilustrativa	21
Figura 5: Determinação de β_a e β_c , i_{corr} e E_{corr} pelo ajuste da equação de Sten-Geary com os dados da curva de polarização potenciodinâmica	23
Figura 6: Taxas de corrosão do aço-carbono em função do tempo de imersão (pH 2,5 – 6,0, [AO] = zero)	26
Figura 8: Taxas de corrosão do aço-carbono em função do tempo de imersão (pH 2,5 – 6,0, [AO] = zero)	27
Figura 9: Taxas de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do pH da solução {[AO] = 10^{-3} M}	28
Figura 10: Taxas de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do tempo de imersão {[AO] = 10^{-7} M}	29
Figura 11: Taxas de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do pH da solução {[AO] = 10^{-7} M}	30
Figura 12: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do tempo de imersão (pH 2,5, [AO] = 10^{-7} – 10^{-3} M)	32
Figura 13: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do tempo de imersão (pH 5,0, [AO] = 10^{-7} – 10^{-3} M)	33
Figura 14: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do tempo de imersão (pH 6,0, [AO] = 10^{-7} – 10^{-3} M)	33

<u>Figura 15:</u> E vs. log i (Ácido Oxálico concentração 10^{-3} M)	38
<u>Figura 16:</u> E vs. log i (Ácido Oxálico concentração 10^{-6} M)	40
<u>Figura 17:</u> Taxa de corrosão vs. concentração de Ácido Oxálico. Nos diferentes pH em que se desenvolveram os estudos	41
<u>Figura 18:</u> Taxa de corrosão (mm/ano) vs. pH	43
<u>Figura 19:</u> Potencial de corrosão vs. tempo (pH 6,0), para todas as concentrações estudadas	44
<u>Figura 20:</u> Potencial de corrosão vs. tempo (pH 3,0), para todas as concentrações estudadas	45
<u>Figura 21:</u> Grau de Recobrimento (θ) vs. pH (variando-se as concentrações de ácido oxálico em solução)	47
<u>Figura 22:</u> Grau de Recobrimento vs. concentração de ácido oxálico (variando-se os pH's das soluções)	48
<u>Figura 23:</u> Taxa de corrosão vs. tempo (Ácido Oxálico concentração 10^{-4} M)	52
<u>Figura 24:</u> Taxa de corrosão vs. tempo (Ácido Oxálico concentração 10^{-5} M)	52
<u>Figura 25:</u> Taxa de corrosão vs. tempo (Ácido Oxálico concentração 10^{-6} M)	53
<u>Figura 26:</u> Taxa de corrosão vs. tempo (pH 3,0 constante)	54
<u>Figura 27:</u> Taxa de corrosão vs. tempo (pH 4,0 constante)	54
<u>Figura 28:</u> E vs. log i (Ácido Oxálico 10^{-4} M)	55
<u>Figura 29:</u> E vs. log i (Ácido Oxálico 10^{-5} M)	55
<u>Figura 30:</u> E vs. log i (Ácido Oxálico 10^{-7} M)	56

RESUMO

Palavras-chave: Ácido Oxálico; aço-carbono; corrosão

Estudou-se o comportamento do Ácido Oxálico como inibidor de corrosão para o aço-carbono em soluções de diferentes pH's (2,5 – 6,0). Empregou-se como métodos de análise o método gravimétrico (perda de massa por unidade de área de tempo) e o eletroquímico, empregando-se as técnicas E_{corr} vs. tempo e curvas de polarização potenciodinâmicas. Os dois métodos mostraram-se concordantes e indicaram que as taxas de corrosão do aço-carbono diminuem com o passar do tempo, independente do pH e da concentração do inibidor empregada. Os ensaios E_{corr} vs. tempo indicaram que o Ácido Oxálico é um inibidor catódico, agindo sobre a reação de desprendimento de hidrogênio. Os estudos mostraram que o Ácido Oxálico atua como inibidor de corrosão eficiente quando o pH da solução é $\geq 4,0$ e quando a concentração de Ácido Oxálico é da ordem de $10^{-7} - 10^{-5}$ M. Nestas condições atinge-se uma eficiência de proteção da ordem de 50% de acordo com os ensaios gravimétricos e de 75% de acordo com os ensaios eletroquímicos. A atuação do inibidor foi interpretada levando-se em conta a distribuição das espécies de Ácido Oxálico em solução em função do pH, atribuindo-se a atividade inibidora preferencialmente devido à presença de oxalato.

ABSTRACT

Keywords: Oxalic Acid ; carbon steel; corrosion

Studied the behavior of the Oxalic Acid as inhibiting of corrosion for carbon steel in different solutions of pH's (2,5 - 6,0). It was used as analysis methods the gravimetical method (loss of mass for unit of time area) and the electrochemical one, using the techniques E_{corr} versus time and potentiodynamics polarization curves. The two methods had revealed concordant and had indicated that the taxes of corrosion of carbon steel diminish with passing of the time, independent of pH and of the concentration of employed inhibitor. The assays E_{corr} versus time had indicated that the Oxalic Acid is a cathodic inhibitor, acting on the reaction of hydrogen unfastening. The studies had shown that the Oxalic Acid acts as inhibiting of efficient corrosion when pH of the solution is $\geq 4,0$ and when the concentration of Oxalic Acid is of the order of $10^{-7} - 10^{-5}$ M. In these conditions in accordance with reaches an efficiency of protection of the 75% and 50% order the gravimetical assays in accordance with the electrochemical assays. The performance of inhibitor was interpreted taking in account the distribution of the species of Oxalic Acid in solution in function of pH, attributing inhibiting activity to it preferential due to oxalate presence.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1) Conceituação de Corrosão

Corrosão é a ação química que o meio ambiente exerce sobre o material, tornando o mesmo imprestável para vários usos como, por exemplo, na indústria civil, mecânica, nos meios de transporte e nos processos industriais (1).

O estudo da corrosão está dividido em duas partes principais: Ciência e Engenharia de Corrosão.

Ciência da Corrosão estuda os processos químicos e metalúrgicos que ocorrem durante o processo de corrosão. Engenharia de Corrosão está relacionada com o desenvolvimento e aplicação dos métodos de prevenção à corrosão.

Um dos casos mais importantes e estudados na corrosão é a corrosão metálica, onde o material corroído é, evidentemente, um metal ou uma liga. Este tipo de corrosão é muito estudado devido à grande utilização de metais e ligas atualmente, seja em construção civil, mecânica, utensílios domésticos e outros.

As perdas provocadas pela corrosão induzem a uma série de prejuízos, seja do ponto de vista econômico, visto que as peças corroídas devem ser repostas, provocando gastos com matéria-prima (minério), com energia e com mão-de-obra especializada. Mas também, podem ocasionar prejuízos, tão ou mais graves, que não podem ser expostos como econômicos. São os casos onde a corrosão pode provocar ferimentos e até a morte de pessoas, através do desabamento de edifícios, pontes e túneis, explosão de caldeiras, afundamento de navios, etc. Estas são, portanto, perdas irreparáveis que podem ser causadas pelo processo de corrosão (2).

A corrosão, em relação aos meios naturais, pode ocorrer de maneiras diferentes, através da atuação da atmosfera, das águas e dos solos.

1.2) Mecanismos da Corrosão

Os mecanismos da corrosão podem ser vistos de duas maneiras distintas: não-eletroquímicos (naturais) e eletroquímicos.

De acordo com os princípios termodinâmicos, os compostos (óxidos, sulfetos e outros) constituem o estado mais estável dos metais. Portanto, na natureza, a corrosão metálica ocorre espontaneamente, ou seja, há transformação natural dos metais em seus compostos. A corrosão dos metais inicia-se quando o mesmo é produzido, pois o metal reage com o oxigênio atmosférico dando origem a um óxido (mecanismo não-eletroquímico):



Em alguns casos, esta corrosão é denominada de corrosão protetora, pois o óxido é formado na superfície do metal. Devido a este fato, o metal fica protegido contra a corrosão, já que o óxido adere ao metal dificultando o prosseguimento da reação de dissolução (3).

A fim de simplificar o mecanismo de corrosão eletroquímica, pode-se compará-lo a uma pilha comum, onde se tem: um cátodo, um ânodo e um condutor iônico (pode ser uma solução salina). Seu funcionamento, porém, é diferenciado da pilha comum, já que cátodo e ânodo estão ligados entre si, e os dois podem ser regiões diferentes da mesma superfície metálica. Portanto, pode-se dizer que a corrosão eletroquímica é uma pilha em curto-circuito funcionando sem parar (1).

1.3) Proteção contra a Corrosão

Como se sabe, a corrosão pode acontecer de várias formas, seja localizada ou uniforme. Para cada tipo de corrosão existem métodos adequados para proteção. Por exemplo, os métodos utilizados para proteção de um processo de corrosão uniforme podem não surtir efeitos contra processos de corrosão localizada (pites, crevice, etc.). Ao invés de proteger, a utilização de métodos errôneos de proteção podem acarretar uma aceleração do processo (2).

A seguir, enunciar-se-à os principais métodos para proteção dos metais contra a corrosão.

1.3.1) Aumento da resistência do metal à Corrosão

O aumento da resistência do metal à corrosão pode ser obtido através da utilização de diferentes métodos, como revestimento metálico, proteção catódica e inibidores de corrosão. Nesta seção faremos uma breve abordagem sobre os métodos citados acima.

1.3.1.1) Revestimento Metálico

Neste processo a superfície do metal é recoberta com um outro metal que apresenta uma resistência à corrosão maior nas condições em que o metal será utilizado. Este revestimento pode ser aplicado utilizando-se diferentes métodos, entre eles pode-se citar: imersão em metal fundido, metalização, eletrodeposição e deslocamento (1).

Como já foi citado anteriormente, este tipo de proteção ocorre quando existe a formação de um óxido na superfície do metal dificultando o processo de degradação do metal pela corrosão. Geralmente, este tipo de proteção ocorre quando o metal entra em contato com o oxigênio da atmosfera.

1.3.1.2) Proteção Catódica

A proteção catódica pode ocorrer de duas formas distintas: proteção catódica galvânica e proteção catódica por corrente impressa.

A proteção catódica galvânica fundamenta-se em pares galvânicos, ou seja, para que ocorra este tipo de proteção é necessário que se utilize um outro metal, que entre outras características deve ser menos nobre que o metal a ser protegido. Portanto, para que este tipo de proteção funcione, deve-se utilizar os chamados ânodos de sacrifício. Estes devem ser vistoriados e substituídos periodicamente.

A proteção catódica por corrente impressa fundamenta-se na aplicação e manutenção de uma corrente elétrica menor que a corrente de corrosão do metal para o meio em que se encontra, procurando, desta maneira, impedir que ocorra a corrosão. A proteção catódica por corrente impressa é pouco utilizada em escala industrial, já que

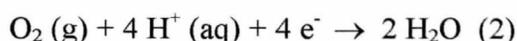
trata-se de um processo caríssimo e, dependendo das dimensões do material a ser protegido, o processo torna-se impraticável (2).

1.3.1.3) Inibidores de Corrosão

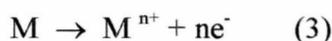
Inibidores de corrosão são elementos ou substâncias que atuam na solução ou diretamente no metal, provocando uma diminuição na taxa de corrosão do metal e, conseqüentemente, uma diminuição do processo de corrosão ao qual o metal está sujeito. Em sua grande maioria, os inibidores de corrosão são compostos orgânicos, mas existem, também, alguns elementos e íons metálicos que atuam como inibidores. Os inibidores agem diferentemente uns dos outros, sempre relacionados com as condições em que são empregados, tendo como mesmo intuito apenas a proteção à corrosão.

Os inibidores podem ser classificados em alguns grupos distintos, entre eles os inibidores podem ser catódicos, anódicos ou ambos, e passivantes (2).

Os inibidores catódicos apresentam-se sob a forma de compostos inorgânicos (carbonatos, silicatos, fosfatos ou cromatos), atuam diretamente na reação catódica diminuindo sua velocidade. As reações catódicas relacionadas com meio ácido encontram-se abaixo:



Os inibidores anódicos, em sua maioria compostos orgânicos, atuam diretamente na reação anódica, diminuindo, também, sua velocidade:



Os inibidores passivantes atuam sobre o metal através da formação de um filme protetor que, na maioria das vezes, adsorve-se à superfície do metal dificultando o processo de dissolução do mesmo. Inibidores passivantes são, em sua totalidade, inibidores anódicos.

Todos os inibidores têm como função principal a proteção à corrosão, porém como já foi citado anteriormente, deve-se fazer um breve estudo sobre as aplicações e condições de utilização dos inibidores, a fim de determinar qual o inibidor apropriado a ser utilizado para se obter os melhores resultados possíveis (4).

A utilização de inibidores de corrosão deve ser cuidadosamente estudada antes de sua aplicação, visto que existem alguns inibidores que são extremamente eficientes para determinadas situações, porém são muito tóxicos. Um bom exemplo disto são os sais de As, que são eficientes em meio extremamente ácido e também são muito tóxicos aos humanos (5). Desta forma sua utilização fica muito restrita.

Neste trabalho procurar-se-à determinar o efeito inibidor da presença de AO em diferentes concentrações (10^{-7} M - 10^{-3} M) em soluções com diferentes pH's (2,5 - 6,0), através de métodos não-eletriquímicos (ensaios de imersão) e métodos eletriquímicos (curvas E_{corr} vs tempo e curvas de polarização potenciodinâmicas). Durante as pesquisas bibliográficas, notou-se que a quantidade de trabalhos que fazem uma abordagem semelhante a esta é mínima. Em sua maioria, os trabalhos realizados por outros pesquisadores não visam um estudo dos ácidos orgânicos como inibidores de corrosão, mas sim procuram fazer um estudo do comportamento eletriquímico dos diferentes tipos de aços nos ácidos orgânicos.

A seleção de um inibidor é feita de acordo com algumas variáveis, pois um sistema de corrosão depende do meio corrosivo, da natureza do metal, da variação de carga existente na interface metal-solução e da reação catódica. Em geral, os ácidos orgânicos podem atuar tanto sobre as reações (catódica ou anódica) quanto diretamente sobre a superfície do metal, através do fenômeno de adsorção.

A opção pelo estudo do AO como inibidor de corrosão está relacionada aos estudos que estão em andamento no GEPEEA. Um projeto mais amplo, denominado "Ácidos dicarboxílicos como inibidores de corrosão de aços de baixo teor de carbono" está sendo executado, objetivando estudar a natureza do processo de adsorção e os efeitos estruturais dos ácidos dicarboxílicos sobre o processo de inibição da corrosão metálica. Nesse sentido, o projeto prevê o estudo de uma série de ácidos dicarboxílicos contendo um número crescente de átomos de C e ácidos dicarboxílicos contendo hidroxilas e anéis benzênicos. Além do AO, está sendo estudado o ácido succínico e, estudos futuros, prevêem o estudo dos ácidos adípico, maleico, tartárico e ftálico.

Por outro lado, o desenvolvimento de novos inibidores de corrosão que não contenham metais pesados e organofosfatos tem sido indicado como uma possível solução para o problema de toxidez e poluição ambiental apresentado pelos inibidores inorgânicos de uso tradicional (fosfatos, cromatos, nitritos, sais de Zn e As, etc.). Dentre estes inibidores de corrosão alternativos, produtos orgânicos que contêm um ou mais grupos polares têm se mostrado bastante eficientes no combate à corrosão. A ação inibidora dos compostos orgânicos sobre a dissolução do metal é normalmente atribuída às interações por adsorção do inibidor com a superfície metálica. Em geral, a função polar é vista como um centro de reação para o estabelecimento do processo de adsorção, sendo a energia de adsorção determinada pela densidade de elétrons do átomo que age como centro reacional e pela polaridade da função orgânica. Assim, compostos orgânicos que contêm átomos de nitrogênio, oxigênio e ligações insaturadas podem agir como inibidores de corrosão. É neste contexto, portanto, que situa-se este estudo.

Para fins de apresentação, esta dissertação foi elaborada contendo os seguintes capítulos, além deste introdutório: no capítulo 2 são apresentadas as propriedades físicas e químicas mais importantes do AO. Segue-se a este o capítulo 3, onde são abordados os estudos relativos ao AO como inibidor de corrosão e o estudo do comportamento eletroquímico de metais e ligas em diferentes meios contendo ácidos orgânicos. O capítulo 4 contém os materiais e métodos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho. Nos capítulos 5 e 6 são apresentados os resultados e discussões relativos aos ensaios gravimétricos e eletroquímicos, respectivamente. O capítulo 7 relata as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros. Nos Anexos são agrupados os resultados que não foram mostrados nos capítulos precedentes e, finalmente, a dissertação é encerrada com as referências bibliográficas usadas como suporte.

CAPÍTULO 2 - HISTÓRICO SOBRE O ÁCIDO OXÁLICO

2.1) Apresentação

O AO é o mais simples dos ácidos dicarboxílicos existentes. Apresenta como fórmula molecular ($H_2C_2O_4$) e como fórmula estrutural a representada na figura abaixo.

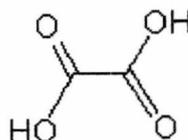


Figura 1: Fórmula estrutural do AO

Em geral, o AO sólido e puro apresenta-se dihidratado com a seguinte fórmula molecular ($H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$).

Na natureza, o AO se faz presente tanto nos vegetais quanto nos minerais. Na forma mineral, apresenta maior incidência sob forma de oxalatos de metais alcalinos; whewellite (oxalato de cálcio) e conistonite (oxalato de cálcio, magnésio e sódio) e, também, aparece sob a forma de oxalato ferroso (oxalite). Porém, é nos vegetais que este se apresenta em maior abundância.

A tempos atrás o AO era obtido industrialmente aquecendo-se serragem de madeira, entre 200 e 225^o C, em presença de KOH. Este processo tornou-se obsoleto, pois não é prático extrair AO existente em vegetais. Atualmente, a indústria moderna fabrica AO a partir do formiato de sódio (1).

Sendo um ácido dicarboxílico, o AO apresenta sais neutros e monoácidos, solúveis em água. O AO e seus sais, particularmente os alcalinos, são **tóxicos** quando ingeridos. A morte se produz quando há ingestão de 0,16 g por quilo do animal. Quantidades muito menores, como as que se encontram em certos vegetais (carambolas, azedinha, acelga) são bem suportadas por organismos mais resistentes. Por vezes, entretanto, já bastam para produzir perturbações urinárias (cálculos), além de depósitos de oxalato de cálcio nos tecidos. Doses maiores produzem descalcificação do organismo e perturbações respiratórias. Além do emprego em laboratórios, o AO também é aplicado

em indústrias, tanto em virtude de suas propriedades ácidas quanto de suas propriedades redutoras.

O AO tem uma peculiaridade interessante: a oxidação de um grande número de substâncias orgânicas conduz à obtenção deste ácido. O AO decompõe-se a altas temperaturas em anidrido carbônico, óxido de carbono e água. Esta decomposição, em sua fase intermediária, apresenta o AF. Este fato pode explicar a razão pela qual o AO é um redutor muito energético.



2.2) Distribuição das espécies de Ácido Oxálico de acordo com o pH das soluções

Através da figura 2, pode-se observar que a medida que o pH da solução aumenta, ocorre uma diminuição da fração molar de AO ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) em solução. A partir de pH 3,0, percebemos que a fração molar do AO é praticamente 0,0.

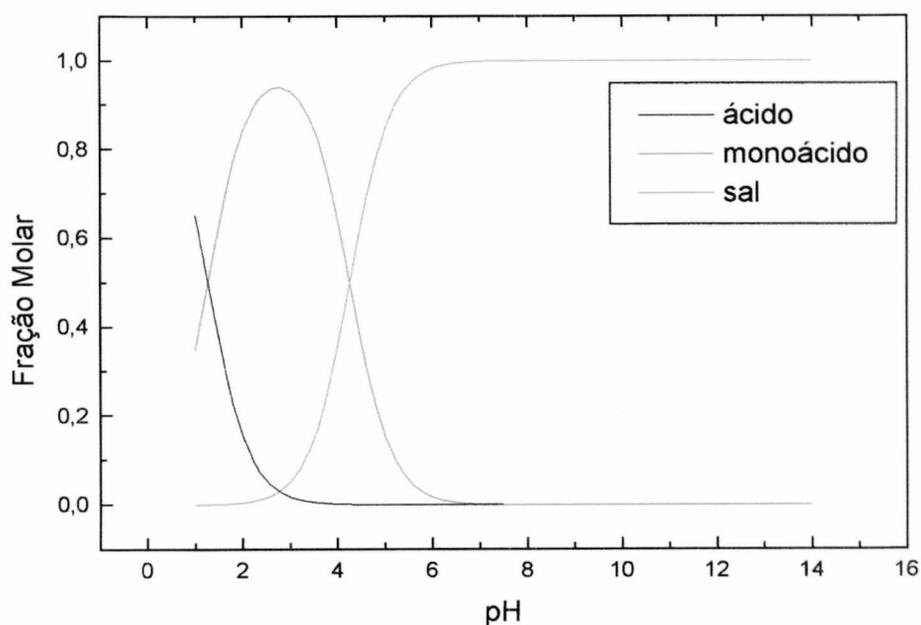


Figura 2 : Distribuição das espécies de ácido oxálico de acordo com o pH da solução

Para o sal hidrogeno-oxalato (HC_2O_4^-), o aumento do pH da solução provoca um aumento da fração molar desta espécie até pH 3,0, onde a mesma atinge seu valor

máximo ($\approx 0,93$). Depois deste pH, ocorre o decaimento exponencial da fração molar do hidrogeno-oxalato até pH 6,0, onde sua fração molar atinge valores mínimos.

Com relação ao íon oxalato ($C_2O_4^{-2}$), o comportamento resultante é inverso ao do AO, ou seja, o aumento do pH acarreta um aumento da fração molar desta espécie em solução. O oxalato começa a ser formado em pH 2,5 e, acima de pH 5,5 existe, praticamente, só esta espécie em solução.

2.3) Propriedades do Ácido Oxálico

Nesta seção encontram-se listadas algumas das principais propriedades do AO.

<u>Peso</u> <u>Molecular</u> <u>r</u> <u>(g/mol)</u>	<u>Ponto de</u> <u> fusão</u> <u>(°C)</u>	<u>D₄²⁵</u>	<u>solubili-</u> <u>dade em</u> <u>água</u> <u>(g/100</u> <u>ml)</u>	<u>muito</u> <u>solúvel</u>	<u>pouco</u> <u>solúvel</u>	<u>pK₁</u>	<u>pK₂</u>
90,04	189,5	1,991	9,5 (20°C)	água, éter, álcool e glicerol	éter de petróleo, benzeno, clorofór- mio	1,27	4,28

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas do AO

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão abordadas as publicações referentes ao estudo em questão, iniciando-se com as publicações sobre AO como inibidor de corrosão para o chumbo e, depois, publicações referentes ao estudo do comportamento eletroquímico do aço e outras ligas em algumas soluções de ácidos orgânicos.

3.1) Ácido Oxálico como inibidor de corrosão

Sankarapavinasam e colaboradores (6) estudaram a influência de alguns ácidos dicarboxílicos (oxálico, malônico succínico, tartárico e ftálico) como inibidores de corrosão para o chumbo em solução de ácido perclórico, utilizando estudos de polarização e ensaios de imersão (perda de massa). As medidas de polarização foram feitas em soluções aeradas à temperatura ambiente ($25 \pm 1^{\circ}\text{C}$), em concentrações diferentes tanto de inibidores quanto do meio agressivo (HClO_4). Durante os estudos, os pesquisadores constataram que o AO diminui em até 78 % a corrosão do chumbo em HClO_4 . Através do estudo relacionado ao potencial de corrosão dos sistemas, concluíram que o aumento da concentração dos ácidos orgânicos estudados desloca o potencial de corrosão para regiões mais nobres, fato que indica que os inibidores estudados têm uma predominante influência sobre a parte anódica do processo de corrosão. Isto também foi confirmado através dos dados obtidos através das curvas de polarização potenciodinâmicas. Fizeram, ainda, um estudo sobre a natureza da adsorção e observaram que todos os ácidos obedecem à isoterma de Langmuir. Estes resultados sugerem que existe uma forte interação entre o inibidor e a superfície metálica.

Os fatos que podem explicar esta interação, segundo os pesquisadores, são, respectivamente, a carga positiva existente na superfície do metal (chumbo) e a carga negativa proveniente da dissociação dos ácidos orgânicos. A diferença entre as cargas permite que ocorra uma adsorção mais facilmente. Ao final dos seus estudos, Sankarapavinasam e colaboradores concluíram que a ordem decrescente de eficiência dos inibidores é : oxálico > malônico > succínico \cong tartárico > ftálico. Observaram, ainda, que dentre os ácidos estudados, somente o ácido oxálico pode ser considerado como um

bom inibidor, devido a seu alto grau de dissociação e, também, devido à coordenação dos ânions oxalato resultantes das dissociações, os mesmos podem formar adsorções relativamente fortes.

3.2) Estudo do comportamento eletroquímico do aço e algumas ligas em diferentes meios ácidos orgânicos

Christman e Cragolino (7) pesquisaram o efeito dos ácidos acético, fórmico e oxálico sobre a CSTF no aço-carbono a altas temperaturas (275°C) e a altas pressões produzidas em autoclave. Os testes desenvolveram-se tanto em água destilada pura quanto em soluções contendo 20 ppm de ácido fórmico, 26 ppm de ácido acético e 39 ppm de ácido oxálico, correspondendo à concentração de $4,35 \times 10^{-4}$ M. Foram também utilizadas diferentes concentrações de oxigênio em solução [$< 0,005$ ppm (solução desaerada com nitrogênio); 0,2 ppm; 0,6 ppm e 8,0 ppm]. As fraturas foram examinadas por microscopia eletrônica. Depois de analisadas todas as soluções, os autores constataram que, em água contendo 0,2 ppm de O_2 , a adição de ácido acético aumentou a tendência de ocorrer este tipo de fratura, enquanto que a adição de ácido fórmico e de ácido oxálico teve um efeito supressor, ou seja, diminuiu essa tendência. Em paralelo, os autores observaram que o potencial de corrosão do aço nos meios contendo os ácidos fórmico e oxálico decaiu 400 mV em relação ao meio contendo apenas água. Tanto o ácido fórmico quanto o ácido oxálico são, portanto, protetores catódicos. Foi sugerido, ainda, que essa diminuição do potencial é causada pela redução catalítica do oxigênio na superfície dos metais promovida pela adsorção preferencial dos ácidos carboxílicos e alguns de seus intermediários formados durante a decomposição, como o CO.

Sekine e colaboradores (8) estudaram o aparecimento da corrosão em aços inoxidáveis ferríticos (430, 444, SS 41, Fe-5Cr, Fe-10Cr, Fe-17Cr) em soluções de ácido oxálico, utilizando soluções desaeradas à temperatura ambiente ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$) e, também, no ponto de ebulição das soluções. As soluções foram analisadas com o emprego de técnicas espectroscópicas: absorção atômica e ultravioleta. Como medidas eletroquímicas, foram utilizadas curvas de polarização e medidas de E_{corr} . Utilizaram, ainda, testes de perda de massa. Todos os testes foram direcionados à determinação da influência da formação dos

complexos de Fe e Cr com oxalato, que são complexos muito estáveis. Ambos têm, portanto, uma certa facilidade de se formar e isto, de acordo com os autores, provoca um aumento na taxa de corrosão dos diferentes tipos de aços que foram estudados.

Gouda et alli (9) desenvolveram um estudo sobre o aparecimento da corrosão em soluções de ácidos orgânicos (oxálico, cítrico e tartárico) utilizando como eletrodo de trabalho um eletrodo de estanho, em diferentes pH's (2,0 - 6,0) e soluções de diferentes concentrações (10^{-5} - 10^{-1} M) preparadas a partir de reagentes de grau analítico. Utilizaram como métodos de estudo medidas de potencial vs tempo e curvas de polarização. Depois de feitas todas as medidas, nas diferentes concentrações dos ácidos, chegaram à conclusão que o efeito agressivo do meio varia da seguinte maneira: oxálico > cítrico > tartárico. Ainda, de acordo com os autores, estas observações são devidas ao fato de o ácido oxálico formar um complexo do tipo Sn(L)_2 {L = oxalato} muito mais estável que os outros ácidos, por isso que, em presença de ácido oxálico, a taxa de corrosão do estanho é muito maior que em presença dos outros ácidos.

Sekine et alli (10) estudaram o desenvolvimento da corrosão do aço doce em soluções de ácidos carboxílicos (málico, láctico, tartárico, glicólico e cítrico), utilizando alguns métodos de análise de superfície e medidas eletroquímicas. Como medidas eletroquímicas, foram utilizadas as curvas de polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica e potencial de circuito aberto (E_{corr}). Para análise da solução, empregaram UV-visível, espectroscopia de plasma induzido e, para análise da superfície, foram utilizadas diferentes microscopias (SEM, ATR, STM, espectroscopia de infravermelho). Utilizaram, também, medidas de perda de massa, sendo que os reagentes tinham todos grau analítico à temperatura ambiente (25°C) em meio desaerado. Depois de feitas todas as análises, os autores concluíram que a ordem decrescente de inibição é : málico > tartárico > láctico > cítrico > glicólico. Notaram, ainda, que a taxa de corrosão não depende da concentração do ácido glicólico, mas que depende da concentração dos demais ácidos estudados devido à solubilidade do ferro em sais destes ácidos carboxílicos.

Gouda et alli (11) também desenvolveram um estudo, utilizando um eletrodo de ferro como eletrodo de trabalho, em soluções de ácidos orgânicos (oxálico e cítrico),

utilizando as mesmas técnicas e condições citadas anteriormente (9). Observaram, ao final dos testes, que o eletrodo de ferro, tanto para o ácido oxálico quanto para o ácido cítrico, forneceu respostas similares, não se podendo, portanto, fazer uma comparação entre eles. Observaram, também, que o aumento na taxa de corrosão está diretamente relacionado ao pH da solução.

Sekine e Senoo (12) pesquisaram o desenvolvimento da corrosão do aço SS 41 em soluções de ácido fórmico e ácido acético, utilizando medidas de perda de massa, curvas de polarização e medidas de impedância. As medidas de perda de massa foram realizadas em um período de 7 dias à temperatura ambiente e no ponto de ebulição das soluções. Depois de todas as medidas realizadas, observaram que as taxas de corrosão do aço SS 41 para soluções de ácido fórmico e ácido acético são dependentes da temperatura e da concentração dos ácidos. O aço apresentou uma taxa de corrosão menor em soluções de ácido acético. Em adição, os autores propuseram que a taxa de corrosão está relacionada com a condutividade dos ácidos orgânicos.

Sekine et alli (13) utilizaram o ácido ascórbico (AA) e o ácido fórmico (AF) como inibidores de corrosão para o aço, a fim de determinar as condições necessárias para que houvesse uma boa proteção do aço contra a corrosão. Para estas determinações usaram como métodos de análise as espectroscopias de infravermelho e de ultravioleta, além de ensaios de imersão (perda de massa) e curvas de polarização potenciodinâmicas. Os ensaios de imersão tiveram duração de três dias, com uma variação de temperatura entre 30 e 80° C, período em que a concentração dos ácidos variou entre 0-500 ppm. Em ambos ácidos estudados, o metal apresentou uma corrosão generalizada, sendo que a taxa de corrosão aumentou com o aumento da temperatura. O melhor efeito inibidor foi observado em concentração de 200 ppm para o AA em todas as temperaturas medidas; 500 ppm para o AF à 30 °C e 100 ppm para o mesmo AF à 80 °C. Nas curvas de polarização potenciodinâmicas observaram que a densidade de corrente em 100 e 200 ppm de AA diminui em relação a um branco que foi utilizado para comparação. O mesmo comportamento foi observado para o AF em todas as concentrações, exceto em 50 ppm. A inibição é anódica e a corrosão é inibida por uma adsorção que pode ter natureza física

ou química, visto que ocorre formação de filme passivante. O tipo de adsorção não foi especificado.

Singh e Singh (14) fizeram um estudo sobre a corrosão do cobre e sua inibição em soluções aquosas de diferentes composições de ácidos orgânicos (fórmico e acético) através de estudos eletroquímicos em soluções desaeradas com N_2 . As curvas de potencial de circuito aberto indicaram que o aumento da concentração de ácido acético provocava uma diminuição à tendência do cobre sofrer corrosão, através do deslocamento do potencial para regiões mais nobres. Para o ácido fórmico, também, foi observado o mesmo comportamento, exceto para soluções de concentração igual a 40 moles/l (unidade utilizada pelos autores). Utilizando as curvas de polarização potenciodinâmicas, os autores constataram que o aumento da concentração de ácido fórmico acarreta um aumento da i_{corr} do sistema, provocando um aumento da TC do cobre. Para o ácido acético, foi observado um comportamento inverso. Os pesquisadores fizeram um estudo utilizando as mesmas soluções, mas adicionando $HCOONa$ e CH_3COONa (0,5 M). A adição dos sais às soluções aumentou consideravelmente os valores das TC do cobre. Ao final dos experimentos, os autores concluíram que o cobre sofre um processo de corrosão mais acentuado no ácido fórmico que no ácido acético. Sugerem, ainda, que esta diferença entre as TC está diretamente relacionada com as respectivas forças dos mesmos.

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentadas as condições em que se desenvolveram as experiências, bem como o modo de preparação das soluções, do eletrodo de trabalho e a instrumentação utilizada.

4.1) Ensaios Gravimétricos

4.1.1) Preparação dos corpos de prova utilizados nos ensaios gravimétricos

Os corpos de prova tinham o tamanho aproximado de 20 x 20 x 1 mm com um orifício de 1,02 mm de diâmetro, retirados de uma mesma chapa matriz de aço-carbono com baixo teor de carbono. A tabela abaixo mostra a composição química média do aço empregado.

Cr (%)	Mn (%)	C (%)	S (%)
2,34	0,227	0,049	0,0005

Tabela 2: Composição química média do aço-carbono utilizado

Antes dos ensaios, os espécimes foram submetidos ao seguinte tratamento: primeiramente, foi feito um polimento do material utilizando-se lixas d'água de diferentes granulações (80 a 1200), começando com um polimento mais abrasivo utilizando-se lixa 80, e finalizando com lixa de granulação menor (1200). Após este polimento, passaram por um processo de lavagem e secagem utilizando água destilada em um aparelho de ultra-som, acetona e jatos de ar quente. Depois do processo de lavagem e secagem, conectou-se um fio de nylon de aproximadamente 6,5 cm, que funciona como alça a fim de manter o espécime suspenso e submerso nas diferentes soluções estudadas. Os corpos de prova foram guardados em um dessecador após esta preparação, para se evitar a oxidação dos mesmos.

Antes do início dos ensaios, as peças foram cuidadosamente pesadas utilizando-se balança analítica e, logo após a pesagem, foram imersas nas soluções de diferentes pH's (2,5 - 6,0) contendo diferentes concentrações de AO (10^{-3} - 10^{-7} M). O recipiente

utilizado para estes ensaios era constituído de polietileno. Foi utilizado um volume aproximado de 30 cm³ de cada solução e o intervalo de tempo de imersão variou entre 1 e 6 dias.

Ao final do tempo de imersão, os espécimes foram submetidos a um banho de ultra-som, desengordurados em acetona e foram pesados novamente, a fim de determinar a perda de massa em cada solução.

4.1.2) Reagentes e soluções usados nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos

As soluções de trabalho foram obtidas através da preparação de uma solução estoque de AS 10⁻³ M (P.A. Merck). O ajuste dos pH's (2,5 - 6,0) foi realizado com a utilização de soluções de NaOH (10⁻⁴ - 10⁻¹ M), preparadas a partir de uma solução estoque de NaOH 10⁻¹ M (P.A. Vetec).

Foi preparada uma solução estoque de AO 10⁻³ M (P.A. Nuclear), a fim de se utilizar o mesmo como inibidor de corrosão em diferentes concentrações (10⁻⁷ - 10⁻³ M) obtidas através da diluição da solução estoque de AO com água destilada.

4.1.3) Instrumentos utilizados durante os ensaios gravimétricos

Para obtenção da água destilada, utilizou-se um Destilador Büchi Fontavapor 210.

O polimento dos corpos de prova foi feito utilizando uma Politriz Struers modelo DP 10, lixas d'água Norton 3 M de granulação variada (80 a 1200) e um feltro. A limpeza dos corpos de prova, após o intervalo de imersão nas soluções de trabalho, foi feita utilizando-se um Banho de Ultra-som Thorton modelo C/T Metasom-14. Para os ajustes de pH foi utilizado um pH / ISE meter Orion modelo 720 A.

A pesagem dos corpos de prova antes e após os diferentes tempos de imersão foi feita em uma Balança Analítica Shimadzu modelo Libror AEX-200G com capacidade de 200,0000g.

4.1.4) Método utilizado nos ensaios gravimétricos

Os ensaios de imersão têm como principal objetivo a determinação direta da taxa de corrosão de um certo material em um determinado meio através da perda de massa de um corpo de prova deste material.

Após o conveniente tratamento e pesagem dos espécimens, deu-se início aos ensaios propriamente ditos, onde colocaram-se as amostras submersas em soluções (de diferentes pH's) que continham ou não as diferentes concentrações de AO (inibidor) por certos períodos de tempo que variaram entre 1 e 6 dias. Depois de cada um dos tempos em estudo, os espécimens foram novamente tratados e pesados. A diferença entre as duas pesagens fornece a perda de massa de cada espécime em cada período de imersão.

Todos os ensaios de imersão foram feitos em triplicata, em soluções não desaeradas e à temperatura ambiente. As taxas de corrosão foram determinadas nas diferentes soluções, em diferentes pH's e, posteriormente, comparadas entre si. Esta comparação foi feita de duas maneiras: primeiro, fixou-se o pH da solução e variou-se a concentração do inibidor e, segundo, fixou-se a concentração do inibidor e variou-se o pH da solução.

4.2) Ensaios eletroquímicos

Nesta seção serão apresentados os métodos empregados para a determinação dos parâmetros de corrosão, bem como as condições em que foram conduzidos os ensaios eletroquímicos.

4.2.1) Instrumental

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica de vidro de 3 eletrodos, ligada a um aparelho Potenciostato / Galvanostato modelo 263 A, de fabricação da empresa EG&G Princeton Applied Research, acoplado a um computador comercial. Com o auxílio do programa EG&G-PARC "SoftCorr Corrosion Measurement Software Model 252/352" (15), monitorou-se a aquisição e fez-se o tratamento dos dados obtidos.

4.2.2) Célula Eletroquímica

A figura 3 mostra a célula utilizada para as medidas eletroquímicas. Seu volume interno é da ordem de 60 cm³ e uma parede dupla permite, em caso de necessidade, a circulação de água com aquecimento controlado.

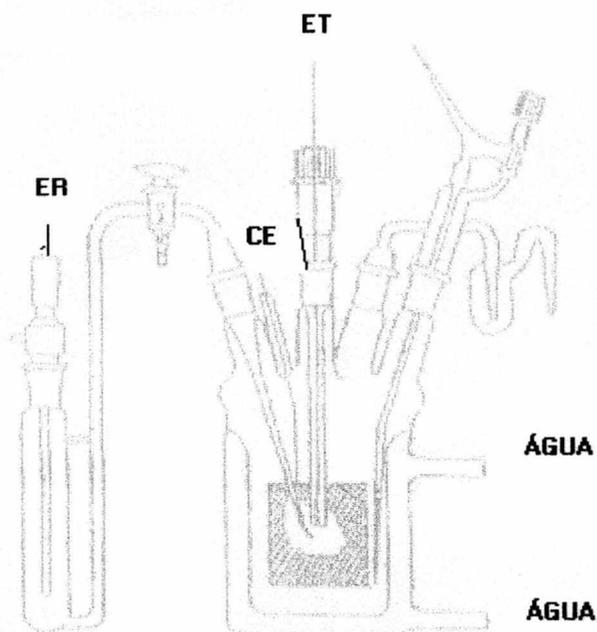


Figura 3: Célula eletroquímica (16)

onde:

ER = eletrodo de referência

ET = eletrodo de trabalho

CE = contra - eletrodo

A parte superior deste tipo de célula contém 5 entradas:

- a) no centro, coloca-se o eletrodo de trabalho (ET), geralmente um disco de aço-carbono de aproximadamente 8 mm de diâmetro. Nestes estudos, empregaram-se, como ET, discos de aço-carbono retirados de uma mesma chapa matriz de onde foram retirados os corpos de prova para os ensaios de imersão. Os discos, com área geométrica de aproximadamente $0,681 \text{ cm}^2$, são colados com ARALDITE® na extremidade de um tubo de vidro de 8mm de diâmetro e 135 mm de comprimento. Antes de cada experiência, o eletrodo passa por um processo de lixamento e polimento até obter-se uma superfície especular. A seguir, faz-se a limpeza cuidadosa em banho de ultra-som e a secagem com acetona e jatos de ar quente. Dessa maneira, o ET está pronto para os ensaios eletroquímicos;
- b) a passagem de um tubo de vidro que apresenta o capilar de Luggin-Haber em sua extremidade. Este capilar assegura a ligação com o eletrodo de referência (ER) e deve ser colocado o mais próximo possível do ET, para minimizar os efeitos de queda ôhmica na solução. O eletrodo de referência empregado foi um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Seu potencial, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é + 242 mV. Neste trabalho todos os potenciais referem-se ao ECS;
- c) o orifício de conexão do contra-eletrodo (CE). Empregou-se como CE um bastão de grafite, que serviu como fonte ou escoradouro de elétrons, auxiliando nas medições de corrente;
- d) a entrada de gás (N_2), que permite, com o auxílio de uma válvula, borbulhar gás na solução para desoxigená-la ou criar uma atmosfera inerte sobre o eletrodo;
- e) um contador de bolhas contendo água destilada, o qual permite a saída do gás.

4.2.3) Metodologia utilizada nos ensaios eletroquímicos

A aplicação das técnicas eletroquímicas E_{corr} vs tempo e curvas de polarização potenciodinâmicas obedeceram à norma ASTM G5-78 (17). 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 do hidrogênio ($-400 \text{ mV vs } E_{\text{corr}}$), visando reduzir 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 mV vs E_{corr} até 1,0 V. A velocidade de varredura do potencial foi sempre de 0,8 mV . s⁻¹.

Os parâmetros de corrosão R_p , E_{corr} , E ($I=0$), i_{corr} , constantes de Tafel e taxa de corrosão foram obtidos através das curvas de polarização potenciodinâmicas. Não foram feitos ensaios específicos para se obter R_p , β_a e β_c separadamente.

A análise dos resultados advindos dos ensaios eletroquímicos foi feita com o auxílio do programa de computador fornecido pela EG&G-PARC “SoftCorr Corrosion Measurement Software Model 252 / 352” (15), que oferece três métodos para a determinação dos parâmetros de corrosão. Estes métodos permitem caracterizar o sistema eletroquímico no que diz respeito à sua tendência à dissolução ativa ou à formação de filme passivante em regime de circuito aberto, além de permitir a localização, através das curvas de polarização potenciodinâmicas, região de potenciais onde ocorre a dissolução ativa, região de transição ativa-passiva, a de passivação e a de transpassivação do metal estudado, como pode ser observado através da curva de polarização potenciodinâmica ilustrativa da figura 4. Em cada método, o programa faz um tratamento matemático diferente dos dados adquiridos durante os ensaios.

O objetivo de cada método é determinar a taxa de corrosão (TC), que é calculada através da seguinte expressão:

$$TC = 3,268 \times 10^{-3} \cdot (EW/d) \cdot (I_{\text{corr}} / A) \quad (1)$$

TC \Rightarrow taxa de corrosão \Rightarrow mm/ano

EW \Rightarrow peso equivalente \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 EW (peso equivalente de uma liga sofrendo corrosão) é determinado através da expressão 2 :

$$EW = N_{\text{EQ}}^{-1} = [\sum (f_i \cdot n_i / a_i)]^{-1} \quad (2)$$

f_i \Rightarrow fração molar do elemento i

n_i \Rightarrow número de oxidação do elemento i

a_i \Rightarrow peso atômico do elemento i \Rightarrow g

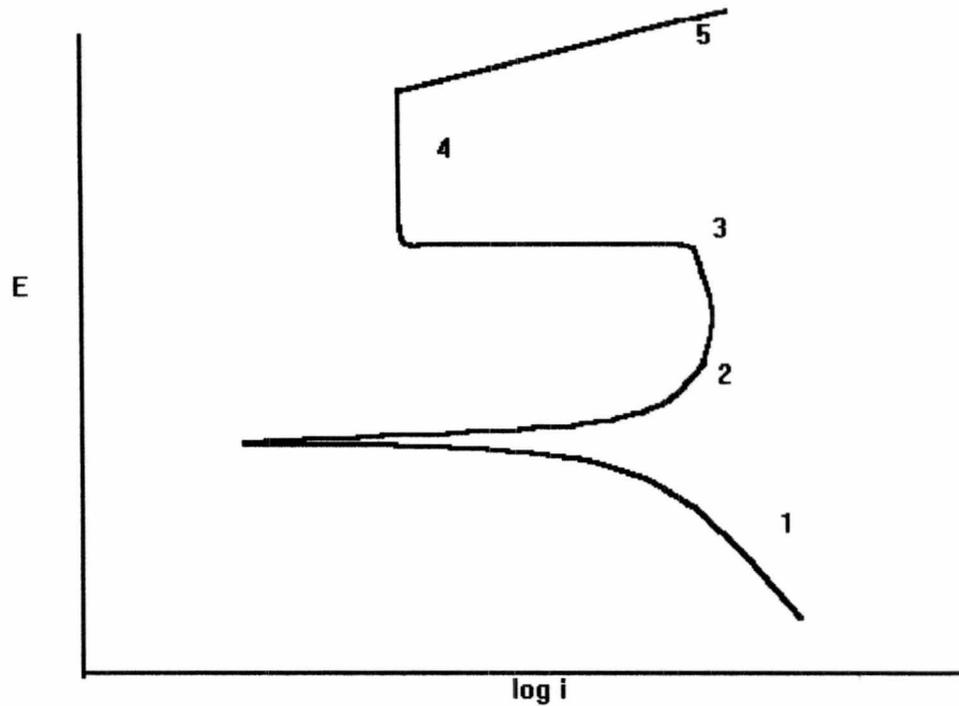


Figura 4: Curva de polarização potenciodinâmica ilustrativa

Nesta figura estão representadas as principais áreas dentro de uma curva potenciodinâmica. Sendo: **1** - região catódica; **2** - região de dissolução ativa; **3** - região de transição ativa-passiva; **4** - região de passivação; **5** - região de transpassivação.

Os parâmetros EW, d e A da expressão (1) são pré-definidos, restando calcular I_{corr} para determinar a TC. I_{corr} é calculado através da seguinte expressão:

$$R_p = (\beta_a \cdot \beta_c) / [(2,303 \cdot I_{corr}) \cdot (\beta_a + \beta_c)] \quad (3)$$

Reescrevendo:

$$I_{corr} = (\beta_a \cdot \beta_c) / (2,303 \cdot R_p) \cdot (\beta_a + \beta_c) \quad (4)$$

$R_p \Rightarrow$ resistência à polarização \Rightarrow kohm

$\beta_a \Rightarrow$ constante de Tafel anódica \Rightarrow mV / década

$\beta_c \Rightarrow$ constante de Tafel catódica \Rightarrow mV / década

Rp é determinado através da curva de polarização potenciodinâmica como:

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (5)$$

$\Delta E \Rightarrow$ potencial \Rightarrow V

$\Delta I \Rightarrow$ corrente \Rightarrow A

A diferença em cada método está em como determinar β_a e β_c , para poder determinar I_{corr} e, conseqüentemente, a TC.

O primeiro método é o RpCalc, que usa o método dos mínimos quadrados lineares para calcular Rp e que fixa valores para β_a e β_c em $100 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. Com esses valores encontra-se I_{corr} (equação 4) e determina-se TC (equação 1).

O segundo método é o QuickCalc, que também utiliza o método dos mínimos quadrados lineares. Mas diferentemente do RpCalc, ele não fixa valores para β_a e β_c . Eles são determinados através do ajuste da equação de Stern - Geary (2) (equação 6) com os dados aquisitados pelo programa:

$$I(E) = I_{corr} \cdot [10^x - 10^y] \quad (6)$$

onde: $x = (E - E_{corr}) / \beta_a$ e $y = (E - E_{corr}) / \beta_c$.

Uma vez que a equação 6 é ajustada, conforme mostra a figura 5, os valores de β_a e β_c são encontrados, E_{corr} e I_{corr} são determinados e, conseqüentemente, determina-se a TC (equação 1). Convém esclarecer que o método define como potencial de corrosão (E_{corr}), na realidade é o potencial quando a corrente é zero, $E(I=0)$. O E_{corr} é, na verdade, o potencial medido em regime de circuito aberto, no ensaio E_{corr} vs tempo. Na teoria, $E(I=0)$ e E_{corr} devem ter o mesmo valor, mas na prática existe uma pequena diferença.

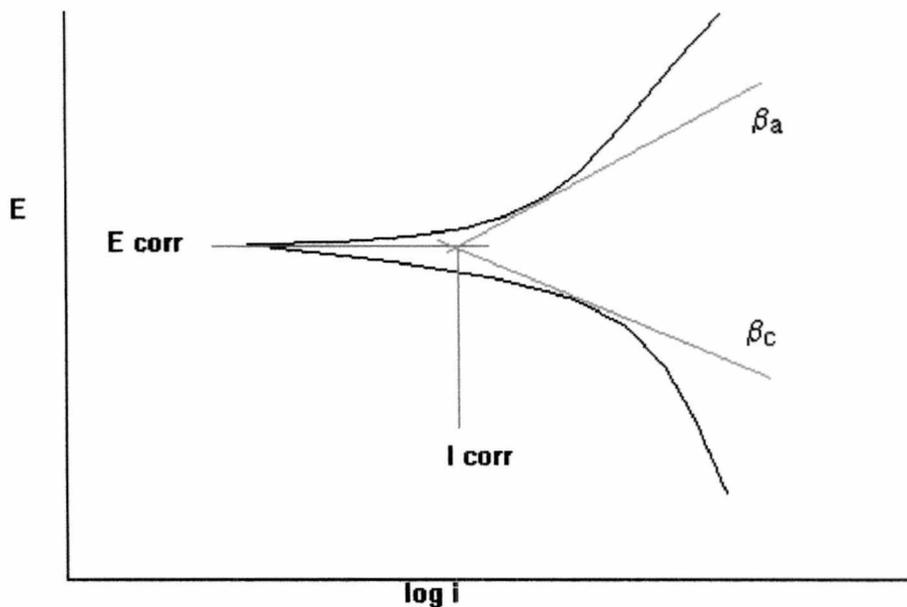


Figura 5: Determinação de β_a e β_c , I_{corr} e E_{corr} pelo ajuste da equação de Stern - Geary com os dados da curva de polarização potenciodinâmica

O terceiro método é o PARCalc, que utiliza o método dos mínimos quadrados não lineares para ajustar a equação de Stern-Geary com os dados da curva potenciodinâmica.

Os três métodos apresentam um parâmetro que mostra o quão preciso são os resultados obtidos. Em função destes parâmetros de “precisão” nos cálculos das constantes de Tafel, optamos por utilizar o método QuickCalc, pois o mesmo apresentou o melhor parâmetro de “precisão”.

CAPÍTULO 5 - ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e as discussões referentes aos ensaios gravimétricos desenvolvidos durante este trabalho. Os resultados serão apresentados analisando-se a taxa de corrosão das amostras (expressa em $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$, mdd) em função do tempo de duração dos ensaios e a eficiência de proteção oferecida pela presença de AO em solução.

Por uma questão de clareza, os resultados serão mostrados da seguinte maneira: primeiramente, mantém-se a concentração de AO constante e varia-se o pH das soluções.

Evidentemente, este estudo permitirá determinar o pH ideal para se trabalhar nas diferentes concentrações de AO utilizadas. Em segundo lugar, o pH das soluções será mantido constante e a concentração de AO será variada entre 10^{-3} e 10^{-7} M. Este estudo permitirá escolher a melhor concentração de AO como inibidor de corrosão. Nestes estudos, será avaliada a TC destes sistemas em função do tempo de imersão.

5.1) Concentração de Ácido Oxálico constante, Variação de pH do meio agressivo

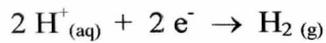
A) Ensaio sem a presença de Ácido Oxálico

A figura 6 mostra a TC do aço-carbono em soluções de diferentes pH's na ausência de AO. Percebe-se que o desenvolvimento da corrosão tem o mesmo comportamento para todos os pH estudados, isto é, todas as curvas obedecem à mesma tendência: diminuição da taxa de corrosão da liga com o passar do tempo. Observa-se, ainda, que a amplitude da TC varia de acordo com o pH, ou seja, quanto maior o pH, menor a diferença entre a taxa de corrosão inicial e final. Os dados apresentados na tabela 3 evidenciam este comportamento.

	pH 2,5	pH 3,0	PH 4,0	pH 5,0	pH 6,0
1 dia	38,050	36,565	26,461	19,141	18,282
6 dias	17,006	15,253	12,531	12,950	14,093

Tabela 3: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, para o primeiro e o sexto dia de imersão (pH 2,5 - 6,0 , [AO] = zero)

Essa diferença entre as taxas de corrosão inicial e final pode estar relacionada com a formação de um filme de óxido na superfície do aço-carbono, visto que as condições do meio o permitem. Segundo Vogel (14), o pH inicial para a formação de hidróxido ferroso é 2,19, portanto, uma pequena variação no pH da solução pode iniciar a formação de um filme de hidróxido ferroso. O aumento da alcalinidade do meio é bastante plausível, tendo em vista que a reação catódica predominante nestes casos é a redução do próton (22)



e como reação anódica, a oxidação do ferro:

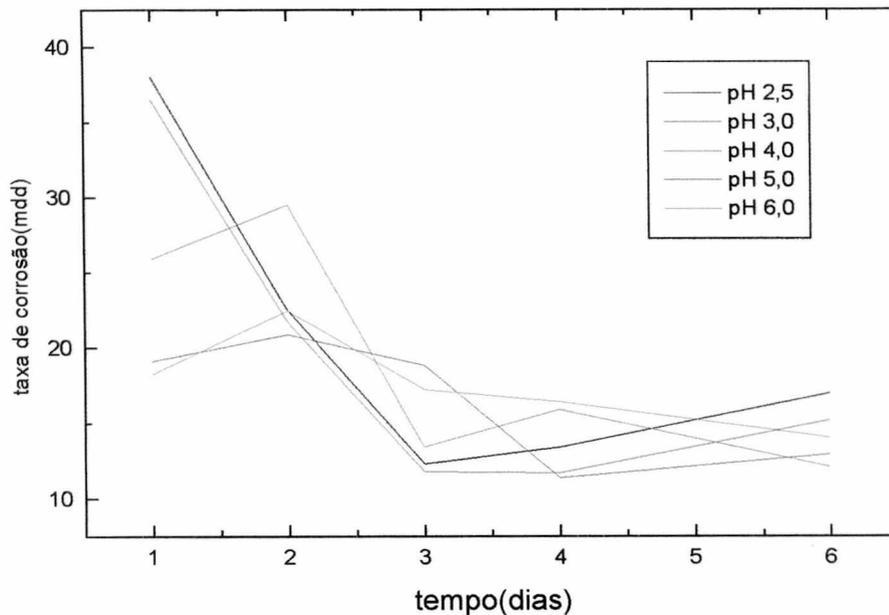
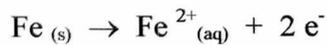
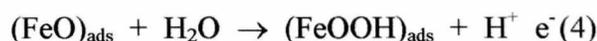
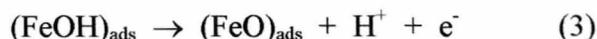
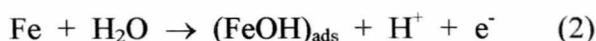


Figura 6: Taxa de corrosão do aço-carbono em função do tempo de imersão (pH = 2,5 - 6,0, [AO] = zero).

De acordo com alguns autores (1, 4, 13, 22, 25), ligas ferrosas, quando em solução aquosa, formam filme de óxido muito fina de magnetita, Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), recoberta por um outro filme de FeOOH . A formação destes filmes ocorre a partir das seguintes reações:



Embora não tenham sido realizadas experiências para o estudo mecanístico da formação de filmes, a tendência das curvas TC vs tempo permite-nos supor que o mecanismo proposto acima pode estar ocorrendo no sistema por nós estudado. A análise visual das soluções onde foram realizados os ensaios de imersão também apontam nesta direção, uma vez que, no final dos ensaios, as soluções apresentavam uma coloração amarela, às vezes tendendo para o amarelo-avermelhado, indicando a possível presença de hidróxidos de ferro II e III. Nas soluções com pH's mais altos (notadamente 5,0 e 6,0) foram observados depósitos no final das experiências, os quais indicam a precipitação de hidróxidos de ferro.

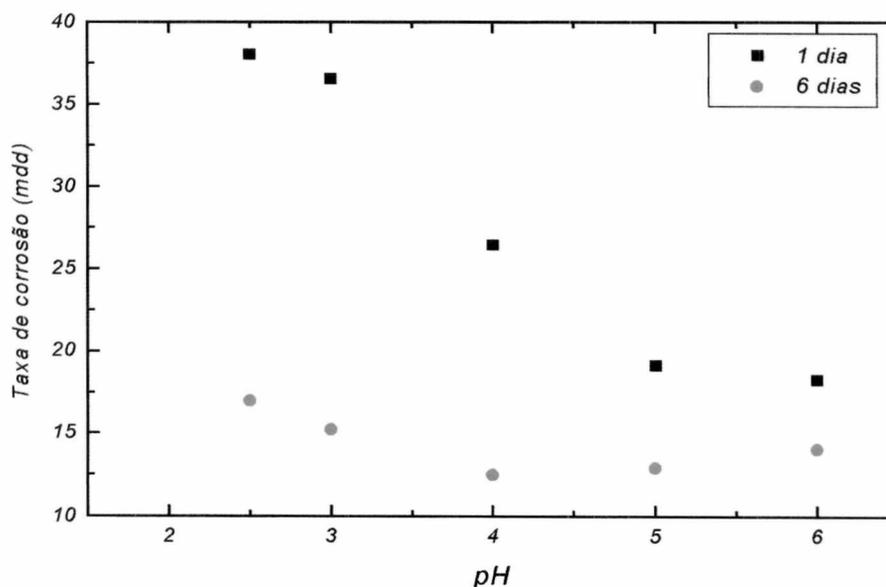


Figura 7: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do pH da solução {[AO] = zero}

A figura 7 mostra a variação da TC em função do pH das soluções que não contém AO. Observa-se que tanto para o primeiro dia quanto para o sexto dia a tendência é a mesma: diminuição da TC do aço-carbono. Porém, percebe-se que em soluções cujos pH's são mais elevados (5,0 e 6,0), a diferença entre as TC do primeiro e do sexto dia são menores, indicando

que o meio não age tão intensamente sobre o eletrodo de trabalho quanto em pH's mais baixos (2,5 e 3,0).

B) Ensaios com a presença de Ácido Oxálico 10^{-3} M

A figura 8 mostra a TC do aço-carbono em soluções de diferentes pH's contendo AO na concentração de 10^{-3} M. Observa-se que nas soluções cujo pH é 2,5 , 3,0 e 4,0 a variação da TC obedece à mesma tendência, isto é, há diminuição da TC com o passar do tempo de experimento. Em soluções cujos pH's eram 5,0 e 6,0, a TC manteve-se praticamente constante durante todo o tempo de ensaio. Estes resultados podem ser melhor compreendidos observando-se a tabela 2.

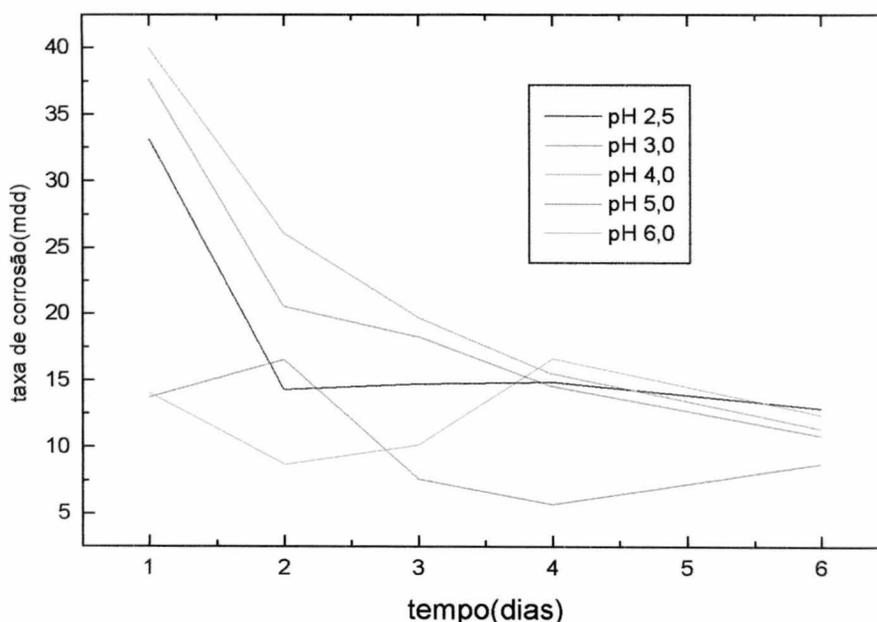


Figura 8: Taxas de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do tempo de imersão (pH = 2,5 - 6,0 , [AO] = 10^{-3} M)

	pH 2,5	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0
1 dia	40,136	37,707	32,992	13,712	14,024
6 dias	13,892	11,855	12,369	8,760	12,636

Tabela 4: Taxas de corrosão do aço-carbono, em mdd, para o primeiro e o sexto dias de imersão (pH = 2,5 - 6,0 , [AO] = 10^{-3} M)

A influência da concentração de AO sobre a TC do aço-carbono será discutida na próxima seção

Resultados semelhantes a estes foram encontrados, também, quando se utilizou AO nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-5} M em soluções onde o pH variava de 2,5 a 6,0. Para se evitar a exposição repetitiva de resultados semelhantes, optou-se por mostrá-los no final da dissertação. Desta maneira as figuras 23, 24 e 25 e as tabelas 10 e 11, situados no anexo I, resumem o comportamento do aço-carbono estudado em soluções de diferentes pH's contendo AO na concentração de 10^{-4} M, 10^{-5} M e 10^{-6} M.

A figura 9 mostra a relação entre as TC inicial e final para as soluções de diferentes pH's (2,5 - 6,0) contendo AO na concentração de 10^{-3} M. Comparando a figura 9 com a figura 6 pode-se perceber que a presença do AO em solução fez com que a diferença entre as TC inicial e final em pH mais altos (5,0 e 6,0) é menor que a observada para as soluções onde não havia a presença do AO. Mas também, percebe-se que em pH's mais baixos (2,5 , 3,0 e 4,0) a diferença entre as TC inicial e final é maior que a observada na figura 6.

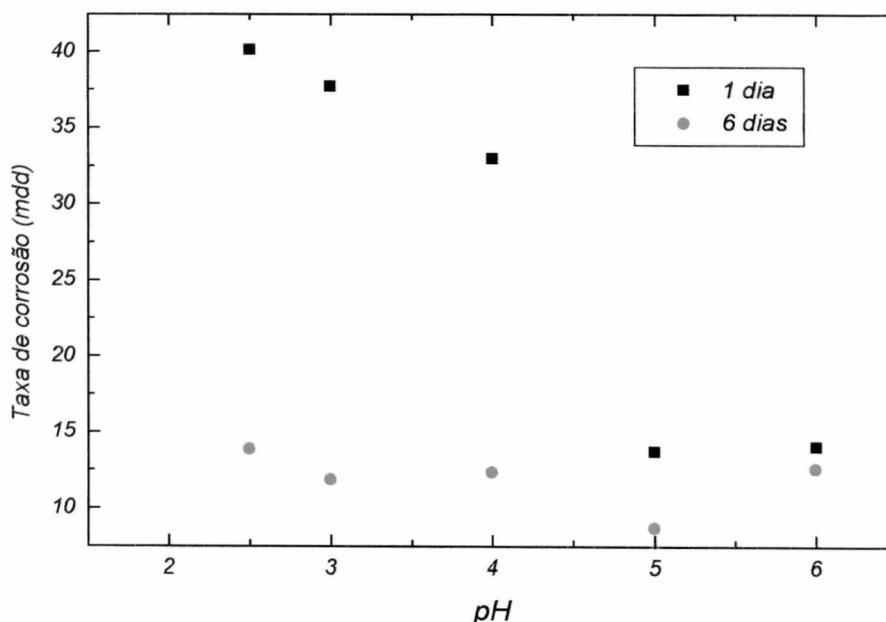


Figura 9: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do pH da solução {[AO] = 10^{-3} M}

C) Ensaios com a presença de Ácido Oxálico 10^{-7} M

A figura 10 mostra a TC do aço-carbono em soluções de diferentes pH's (2,5 - 6,0) contendo AO na concentração de 10^{-7} M. Percebe-se que as curvas apresentam, novamente, comportamentos iguais, diminuição da taxa de corrosão em função do tempo de imersão. E ainda, observa-se que apesar de apresentarem o mesmo comportamento, a diferença entre as taxas de corrosão inicial e final mostra-nos que ocorreu diminuição da taxa de corrosão, nos pH 2,5 e pH 3,0, da ordem de seis vezes. Em pH 4,0, pH 5,0 e em pH 6,0, esta diminuição da taxa de corrosão é da ordem de duas vezes, ou seja, caiu pela metade.

Observamos, também, que os resultados por nós obtidos são contrários aos resultados obtidos por Sekine et alli (4) , provavelmente devido a diferença na composição dos aços utilizados pelos pesquisadores anteriores e do aço utilizado por nós, a variação de pH do meio estudado, e também a diferença referentes a solução inicial, visto que, os pesquisadores utilizaram AO como meio agressivo, e nós utilizamos uma solução de AS 10^{-3} M e utilizamos o AO como inibidor.

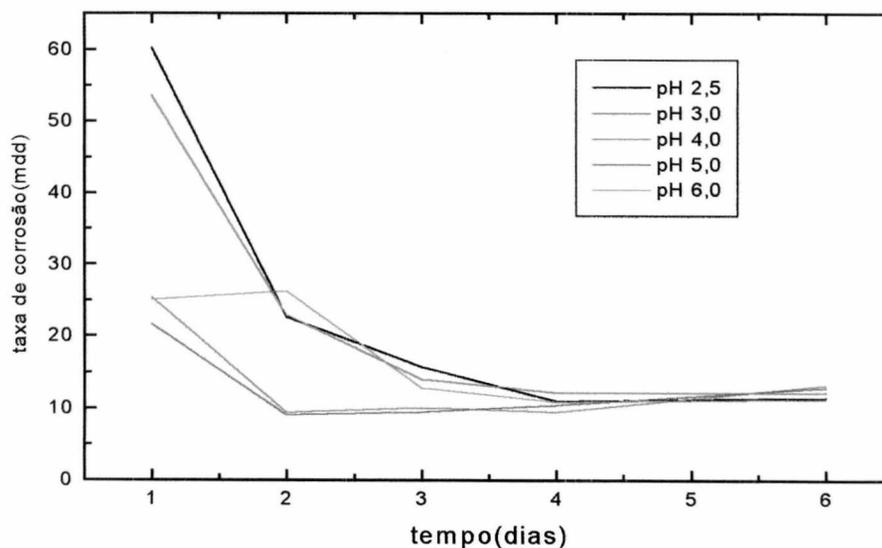


Figura 10: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do tempo de imersão (pH = 2,5 - 6,0 , [AO] = 10^{-7} M)

Apesar de serem estudos diferentes, obteve-se, aqui, resultados semelhantes aos obtidos por Sankarapavinasam e colaboradores (2) que utilizaram chumbo em meio ácido perclórico e ácidos dicarboxílicos como inibidores de corrosão.

	pH 2,5	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0
1 dia	60,217	53,704	25,481	21,710	25,138
6 dias	11,560	12,379	13,273	12,950	11,426

Tabela 5: Taxas de corrosão do aço-carbono, em mdd, para o primeiro e o sexto dias de imersão (pH = 2,5 - 6,0 , [AO] = 10^{-7} M)

Estes valores citados na tabela acima, confirmam as conclusões obtidas, de que a taxa de corrosão do metal diminui com o tempo.

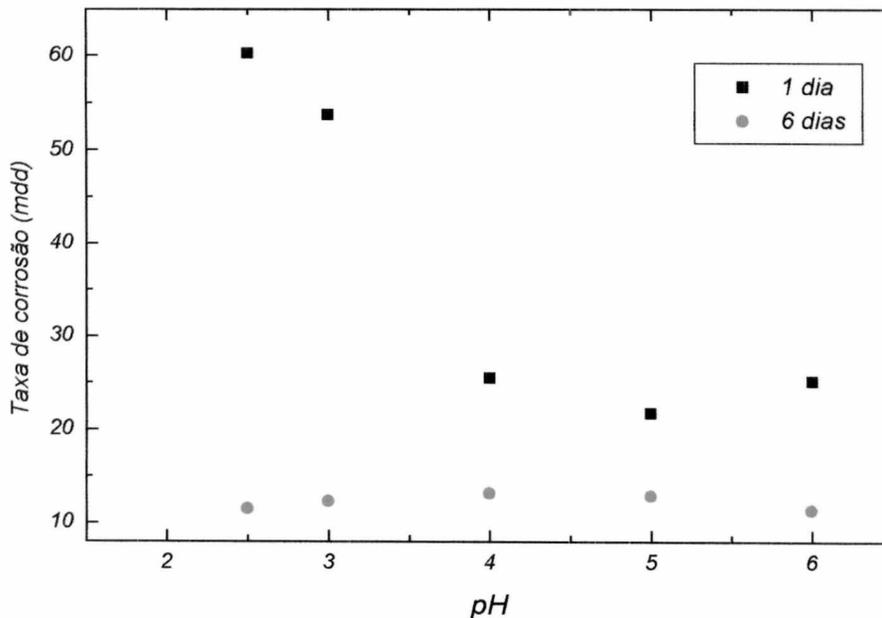


Figura 11: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do pH da solução {[AO] = 10^{-7} M}

Porém, fazendo-se uma rápida comparação entre os valores das taxas de corrosão do branco (figura 6) e da solução (figura 10) que contém 10^{-7} M de AO, percebe-se que, na presença do ácido, a diminuição na taxa de corrosão foi maior que no branco, indicando que o AO age de alguma maneira conseguindo uma eficiência um pouco maior na proteção do aço-carbono. O mesmo acontece quando observa-se as curvas referentes as diferentes

concentrações de AO em solução (anexo I). Quanto menor a concentração de AO presente, menor será a diferença entre as TC ao final do experimento, independente do pH estudado.

Comparando as figuras (8, 10, 22, 23 e 24) observa-se que a diminuição da concentração de AO em solução faz com que a diferença entre as TC inicial e final sejam menores acima de pH 4,0. Este fator será estudado na seção seguinte.

5.2) pH constante, Variação de concentração de Ácido Oxálico nas soluções

A) Ensaio em soluções de pH = 2,5

A figura 12 mostra a TC do aço-carbono em soluções de pH = 2,5 contendo diferentes concentrações de AO. Na ausência e na presença de AO, observa-se que a TC do aço-carbono diminui com o passar do tempo, fato este também observado na seção anterior em soluções de diferentes pH's. Observa-se, também, que os valores para a TC do aço-carbono imerso nas soluções contendo AO são bastante diferentes se comparados com aqueles resultados obtidos nas soluções sem a presença de AO (branco). Dois comportamentos distintos são observados no início e no final dos experimentos. No primeiro dia do do ensaios de imersão, a TC do aço-carbono nas soluções contendo AO 10^{-5} M, 10^{-6} M e 10^{-7} M é maior que no branco, enquanto que a TC nas soluções contendo AO 10^{-3} M e 10^{-4} M é menor. No sexto dia dos ensaios de imersão, a TC do aço-carbono imerso em qualquer das soluções contendo AO é menor que a TC obtida no branco. Constata-se, também, que as TC são praticamente iguais para qualquer concentração de AO. A tabela 6 ilustra estes comentários. Foram encontrados resultados semelhantes em soluções cujos pH's eram 3,0 e 4,0. Detalhes destes resultados encontram-se no anexo I, figura 32.

Também podemos perceber que ao final do experimento, independente da concentração de AO utilizada, a TC do aço-carbono nas soluções estudadas é praticamente a mesma.

A tendência é sempre uma diminuição da taxa de corrosão independente da concentração utilizada. Em pH 2,5, o aumento da TC do aço-carbono, no início dos ensaios, é relacionado com a diminuição da concentração de AO, ou seja, percebe-se que quanto maior for a concentração de AO utilizada, maior será a TC do aço-carbono, seja no início ou no final do experimento. Este comportamento é similar ao observado por Gouda e colaboradores (5, 7) em seus trabalhos anteriores. Embora sejam estudos completamente diferenciados.

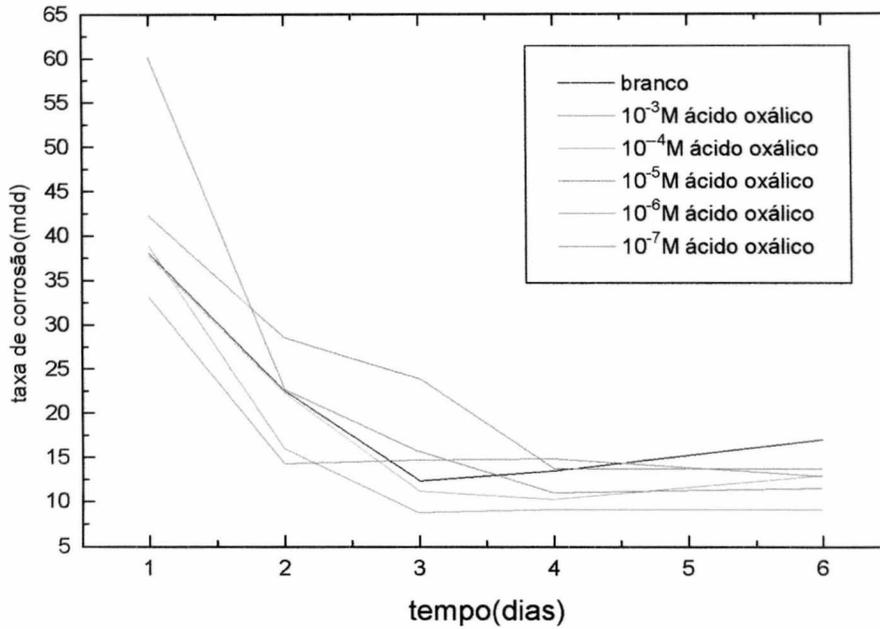


Figura 12: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do tempo de imersão (pH 2,5 , [AO] = 10⁻⁷ - 10⁻³ M)

A figura 13, mostra a TC do aço-carbono em função do tempo de imersão em soluções de pH 5,0. Fazendo-se uma comparação entre as figuras 10 e 12, percebe-se que, apesar de apresentarem a mesma tendência, ou seja, diminuição da TC do aço-carbono com o passar do tempo, o principal fato observado é que no primeiro caso alguns valores das TC iniciais das diferentes soluções são maiores que a TC obtida no branco (sem a presença de AO). Para o segundo caso, constata-se que a TC inicial ou final não se torna maior que o branco em nenhum momento.

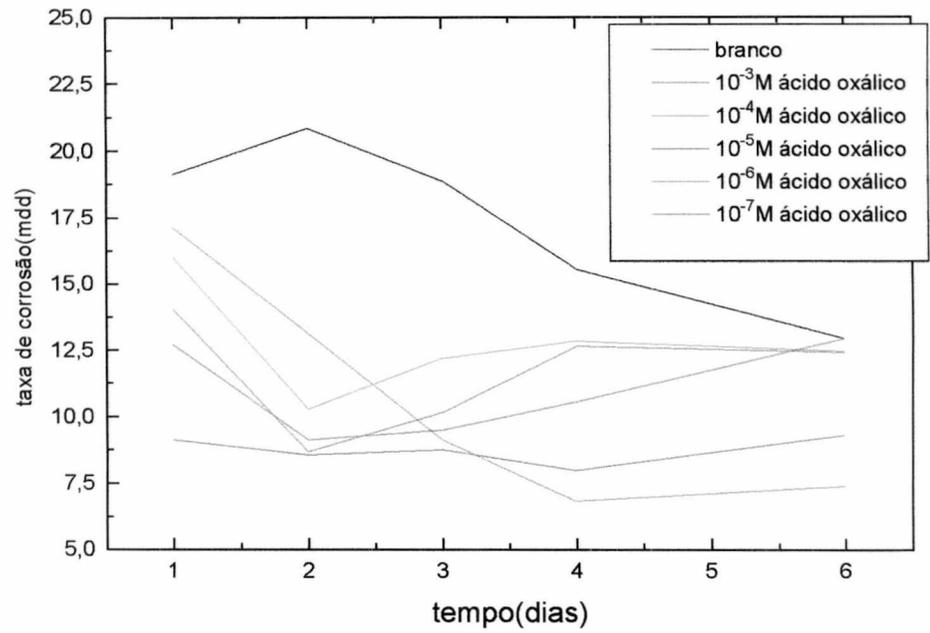


Figura 13: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do tempo de imersão (pH = 5,0 , [AO] = 10^{-7} - 10^{-3} M)

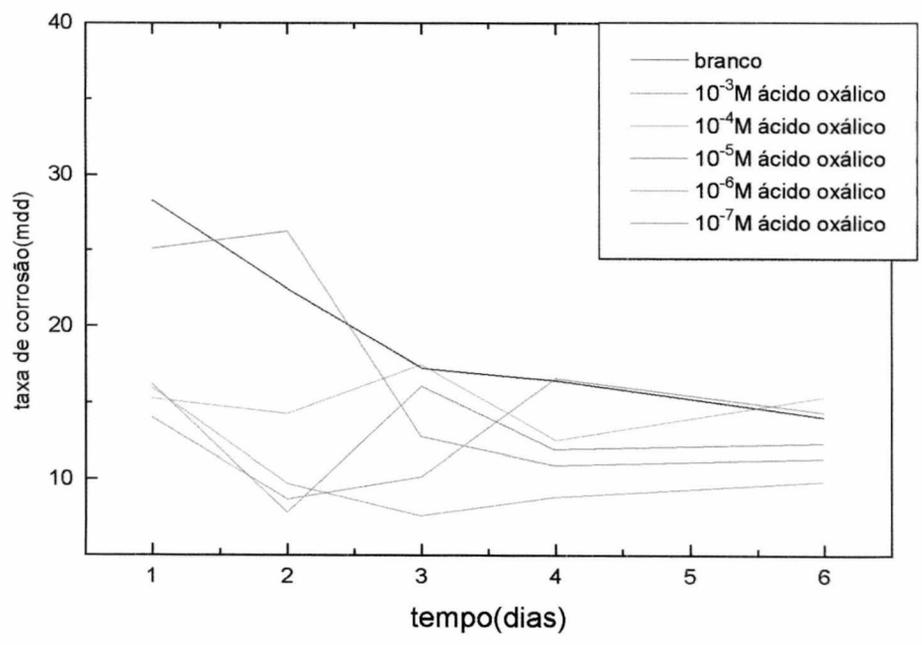


Figura 14: Taxa de corrosão do aço-carbono, em mdd, em função do tempo de imersão (pH = 6,0 , [AO] = 10^{-7} - 10^{-3} M)

A figura 14 mostra a TC do aço-carbono em função do tempo de imersão em soluções de pH 6,0. Todas as curvas apresentam o mesmo comportamento durante o experimento, diminuição da TC do aço-carbono com o tempo. Comparando a figura 14 com as figuras 10 e 12, observa-se que na figura 14, a curva referente a solução sem a presença de AO (branco) encontra-se próxima as curvas referentes as soluções contendo AO (10^{-7} - 10^{-3} M), diferentemente do observado nas figuras 10 e 12.

Através destes dados pode-se afirmar que a simples presença do AO em solução independente da concentração utilizada, atua como inibidor, pois em sua presença ocorre uma diminuição na taxa de corrosão do metal, sempre relacionada com o meio agressivo. Estes resultados são semelhantes aos obtidos tanto por Sekine e colaboradores (4) quanto aos obtidos por Gouda e colaboradores (5, 7), ou seja, o aumento da concentração de AO, acarreta um aumento da taxa de corrosão do metal.

Considerando os resultados obtidos através dos ensaios de imersão, pode-se afirmar que, de alguma forma o AO atua como inibidor. Porém, não foi feito nenhum estudo afim de determinar o mecanismo de inibição, já que o inibidor pode atuar de diferentes maneiras tanto na solução quanto na superfície do metal, protegendo-o da corrosão. Como não foi feito nenhum estudo ficaria impossível determinar precisamente o que está ocorrendo, para isto seria necessária a aplicação de técnicas de estudo de superfície e análise de solução.

5.3) Grau de eficiência do inibidor

Afim de se determinar a eficiência do inibidor nas soluções de diferentes pH, utilizou-se a fórmula: $Z = (R - R^0 / R) \cdot 100$, onde R e R^0 são as taxas de corrosão sem e com a presença do inibidor, respectivamente. Este estudo foi elaborado de duas maneiras diferentes. Sendo que primeiramente, fez-se o estudo da eficiência do inibidor no primeiro dia de experimento depois, fez-se uma análise do grau de eficiência no último dia do experimento (6 dias).

A) Grau de eficiência do inibidor no primeiro dia

A tabela 6 traz os valores do grau de eficiência para o primeiro dia de experimento, calculados a partir dos valores da taxa de corrosão, em mdd, obtidos nos ensaios de imersão.

	pH 2,5	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0
10⁻³ M AO	-13,36	24,22	23,87	28,36	23,12
10⁻⁴ M AO	-25,38	8,6	15,90	16,47	43,75
10⁻⁵ M AO	-11,10	12,50	46,92	52,25	11,27
10⁻⁶ M AO	-2,10	6,25	15,90	10,45	12,49
10⁻⁷ M AO	-58,25	-46,87	35,32	41,64	17,20

Tabela 6: Grau de eficiência (Z) do inibidor, 1 dia de experimento

Através dos valores referentes ao grau de eficiência do inibidor percebe-se que em condições extremamente ácidas, pH 2,5 e 3,0, a presença do inibidor aumentou a dissolução do metal independente da concentração de AO utilizada, implicando em um aumento da taxa de corrosão do metal. Portanto nestas condições de pH não se deve utilizar o AO, pois ao invés de proteger o metal da corrosão, sua presença provoca uma destruição maior do mesmo.

Já entre os pH 4,0 e 6,0, apesar de apresentar irregularidades, a presença de AO provocou uma diminuição na taxa de corrosão, indicando que houve algum tipo de proteção à corrosão.

B) Grau de eficiência do inibidor no último (6^o) dia

Mostrar-se-á, agora, na tabela 7, os valores do grau de eficiência para o último dia do experimento e, logo depois se fará uma rápida comparação dos resultados obtidos nas seções (5.1.4.1) e (5.1.4.2).

	pH 2,5	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0
10⁻³ M AO	24,20	28,83	6,29	32,35	11,76
10⁻⁴ M AO	23,85	28,83	44,43	11,40	-9,45
10⁻⁵ M AO	19,03	30,08	15,07	27,94	11,90
10⁻⁶ M AO	46,25	41,32	8,94	42,65	29,73
10⁻⁷ M AO	32,02	18,84	-9,41	0,0	18,92

Tabela 7: Grau de eficiência (%) do inibidor, no período de 6 dias

Através destes dados, percebe-se que a adição de AO ao meio agressivo, provoca um aumento na eficiência do inibidor com o passar do tempo. Observa-se, também, que a melhor concentração de AO para se trabalhar, independente do pH é a concentração de 10^{-6} M de AO, pois seus valores são os melhores apresentados na tabela referente as taxas de corrosão do sexto dia de experimento.

Estes resultados servem para confirmar o que já foi observado nas figuras referentes as medidas de perda de massa, vistas na seção (5.1). Que mostram a diminuição da taxa de corrosão com o tempo. A melhora de alguns dos resultados listados acima, nos fazem crer que a hipótese formulada estava correta. Ou seja, a presença do AO em solução de alguma forma inibe o processo de corrosão. Com o estudo eletroquímico, através das curvas potenciodinâmicas (capítulo 6), poderá se ter uma idéia da ação do inibidor, ou seja, através desta análise e comparação entre as curvas referentes a presença ou ausência do inibidor, pode-se determinar qual o grupo de inibidores no qual o AO se encaixa, se o AO é um inibidor anódico, catódico, ou passivante.

CAPÍTULO 6 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Neste capítulo, estão relacionados os resultados e discussões de todos os ensaios eletroquímicos realizados durante o desenvolvimento do estudo da ação do AO como inibidor de corrosão. Primeiramente, serão apresentados os resultados das curvas de polarização potenciodinâmicas mantendo-se as concentrações de AO constantes e variando-se o pH das soluções. Nesta seção, procurar-se-á identificar qual o melhor pH para se trabalhar quando se tem determinadas concentrações de AO presentes no meio.

Na segunda seção, serão apresentados os resultados do estudo da variação da taxa de corrosão em relação ao pH e em relação as concentrações de AO utilizadas.

Serão apresentados, também os estudos relacionados com os ensaios E_{corr} vs tempo e grau de recobrimento do metal, afim de se obter comprovações sobre as afirmativas feitas anteriormente.

6.1) Curvas de polarização potenciodinâmicas

Lembramos que os valores das constantes de Tafel anódica(β_a) e catódica(β_c) para as soluções é de 100 mV / dec.

Observando a curva onde a solução tem concentração igual a 10^{-3} M AO, percebemos que as curvas referentes aos pH 2,5 e pH 3,0 encontram-se deslocados para regiões de potencial mais ativo (catódico), com relação as demais. Sendo que o pH 3,0 encontra-se mais deslocado, dentre os dois citados. Podemos ver, também, que a curva referente ao pH 6,0 encontra-se deslocada a regiões de potencial mais nobre (anódico).

Ainda, notamos que as curvas referentes aos outros dois pH estudados mantêm-se praticamente iguais com relação a curva de pH 2,5, porém um pouco mais nobre que este. A diferença entre os potenciais dos pH 2,5; pH 4,0 e pH 5,0 é mínima (9 mV vs ECS), mas a diferença apresentada nas taxas de corrosão é muito grande: pH 2,5 (655,2 mm/ano); pH 4,0 (53,02 mm/ano) e pH 5,0 (86,27 mm/ano). A diferença entre os potenciais mais nobre e mais ativo é de aproximadamente 221 mV vs ECS.

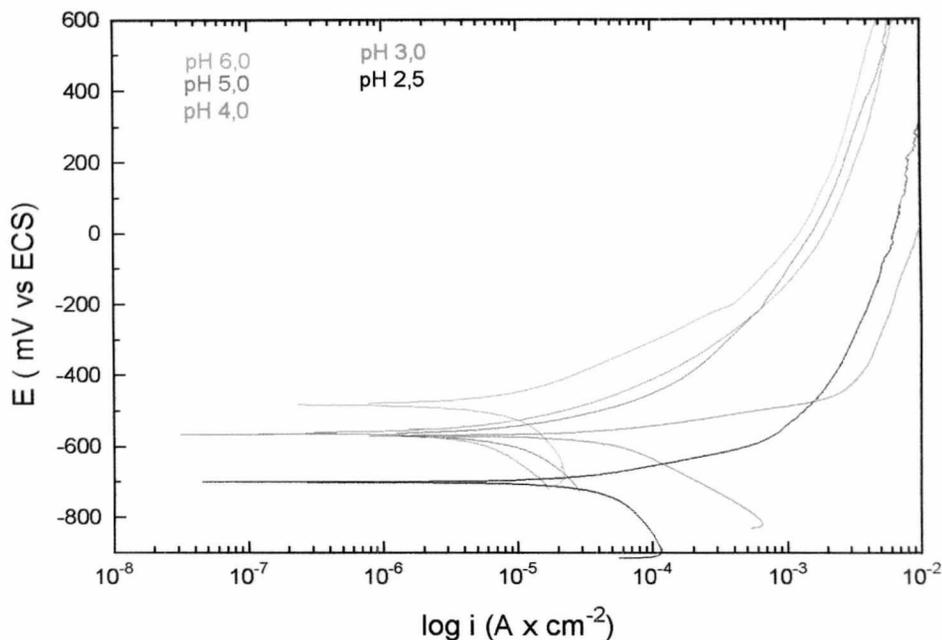


Figura 15: E vs log i (Ácido Oxálico concentração 10^{-3} M)

Nota-se que, a diminuição da taxa de corrosão ocorre em pH maiores ou iguais a 4,0. Voltando a figura 2, percebe-se que a partir deste pH a presença do íon oxalato em solução começa a ser maior que as demais espécies resultantes da dissociação do AO. Somente com estes dados não é possível se determinar qual dos diferentes pH é o melhor para se trabalhar. Para isto deve-se determinar as i_{corr} para as diferentes soluções e, a partir daí, determinar qual o melhor pH para se trabalhar. Uma observação que pode comprovar isto, é o fato de três pH distintos apresentarem valores de E_{corr} aproximados, porém as i_{corr} de cada uma destas curvas são totalmente diferentes entre si. Como pode ser visto na tabela 8, a seguir.

Além dos valores de i_{corr} , a tabela abaixo apresenta os valores da taxa de corrosão (TC) e do E_{corr} . Lembrando que os valores das constantes de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c) são iguais a 100 mV / dec.

	E_{corr} (mV / ECS)	i_{corr} (A . cm ⁻²)	TC (mm / ano)
pH 2,5	-562	$5,705 \cdot 10^{-5}$	655,8
pH 3,0	-701	$3,677 \cdot 10^{-5}$	422,7
pH 4,0	-561	$4,612 \cdot 10^{-6}$	53,02
pH 5,0	-566	$7,504 \cdot 10^{-6}$	86,27
pH 6,0	-480	$5,994 \cdot 10^{-6}$	68,91

Tabela 8: Valores de E_{corr} , i_{corr} e taxa de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para soluções que continham 10^{-3} M de Ácido Oxálico

As curvas referentes as concentrações de AO iguais a 10^{-4} M e 10^{-5} M (anexo 2), apresentaram resultados semelhantes aos resultados citados acima.

Na figura 16, observamos que o deslocamento dos potenciais é diferente das anteriores. Outra vez temos o pH 3,0 apresentando o potencial mais ativo (-692 mV vs ECS), seguindo o pH 5,0 (-641 mV vs ECS), pH 2,0 (-587 mV vs ECS), pH 6,0 (-551 mV vs ECS) e com potencial mais nobre temos o pH 4,0 (-511 mV vs ECS).

A diferença entre o potencial mais ativo e o potencial mais nobre é de aproximadamente 181 mV vs ECS. Nesta figura, também temos duas curvas que aparecem juntas em um mesmo potencial. Apesar de aparecerem praticamente em mesmo potencial suas taxas de corrosão são muito diferentes [pH 6,0 ($31,43 \cdot 10^{-3}$ mm/ano) e pH 4,0 ($85,49 \cdot 10^{-3}$ mm/ano)].

As curvas referentes as concentrações 10^{-6} M e 10^{-7} M de AO obtiveram resultados gerais muito semelhantes aos das concentrações anteriores. Porém apresentando como principais diferenças o espaçamento entre as curvas e os valores de i_{corr} bem inferiores aos anteriores. Indicando que quanto menores as concentrações de AO, menores seriam as taxas de corrosão do metal, e também que quanto menor a concentração de AO, menor é sua influência no deslocamento do E_{corr} do metal.

A tabela abaixo apresenta os valores de taxa de corrosão (TC), E_{corr} e i_{corr} referentes a solução que continha 10^{-6} M de AO.

Através dos valores apresentados pela tabela 9 observa-se que a taxa de corrosão do metal diminui com o aumento do pH da solução. Resultados semelhantes foram obtidos por Sankapapavinasam e colaboradores (2) nos estudos realizados sobre o chumbo em meio perclórico.

	E_{corr} (mV / ECS)	i_{corr} (A . cm ⁻²)	TC (mm / ano)
pH 2,5	-587	$9,229 \cdot 10^{-5}$	1061
pH 3,0	-718	$2,997 \cdot 10^{-5}$	344,5
pH 4,0	-411	$7,436 \cdot 10^{-6}$	85,49
pH 5,0	-748	$2,915 \cdot 10^{-6}$	33,51
pH 6,0	-551	$2,734 \cdot 10^{-6}$	31,43

Tabela 9: Valores de E_{corr} , i_{corr} e taxa de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas para soluções que continham 10^{-6} M de Ácido Oxálico

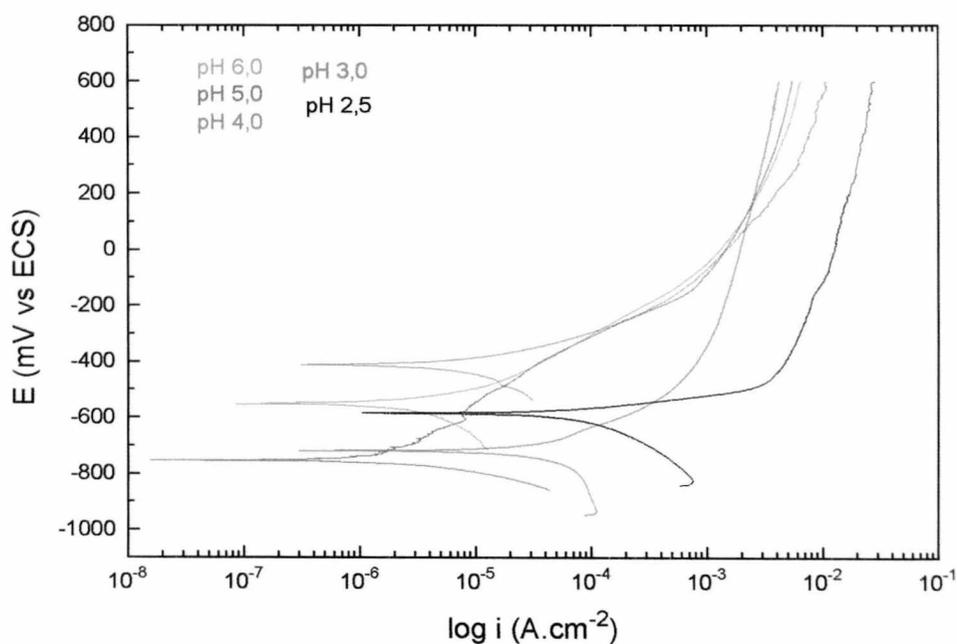


Figura 16: E vs log i (Ácido Oxálico concentração 10^{-6} M)

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmicas referentes a concentração de AO igual a 10^{-7} M encontram-se listados no anexo 3 desta dissertação.

6.1.1) Estudos sobre taxa de corrosão vs concentração de Ácido Oxálico e taxa de corrosão vs pH.

Nesta seção, procurar-se-á determinar e confirmar as informações obtidas na seção anterior, ou seja, dependência da taxa de corrosão com relação ao pH e a concentração de AO utilizada nos estudos.

A figura a seguir demonstra a relação entre a concentração de AO e a taxa de corrosão do metal.

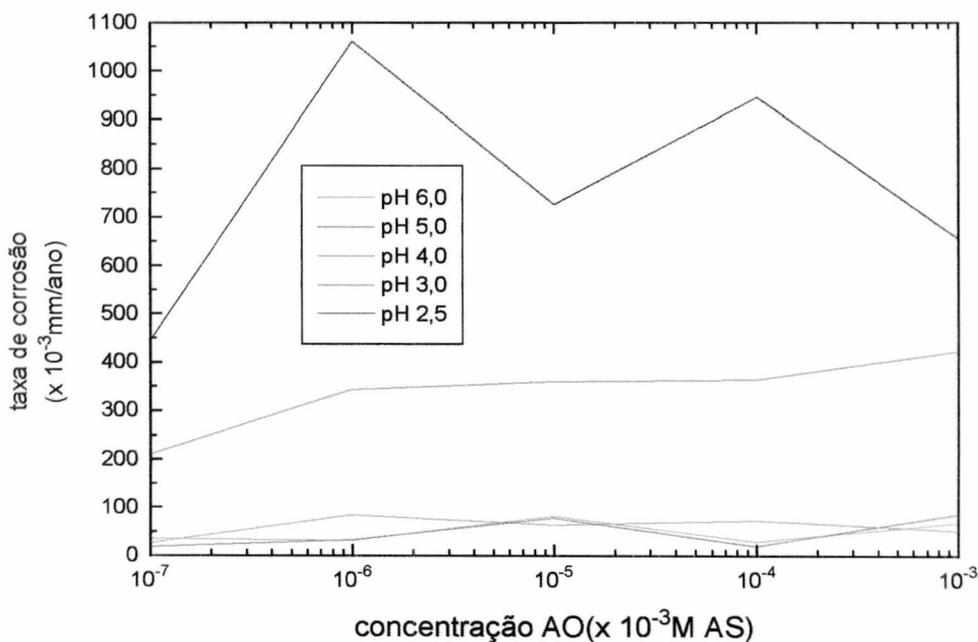


Figura 17: Taxa de corrosão vs concentração de Ácido Oxálico. Nos diferentes pH em que se desenvolveram os estudos

Através da análise desta figura, percebe-se que as afirmações citadas na seção anterior são verdadeiras, ou seja, as soluções que apresentam o pH igual ou superior a 4,0 apresentam valores de taxa de corrosão bem menores que as soluções de pH mais ácidos.

Também observa-se que, independente do pH, conforme aumenta-se a concentração de ácido oxálico em solução aumenta-se a taxa de corrosão do sistema.

Observamos que as curvas referentes aos pH 6,0 e pH 5,0 apresentam o mesmo comportamento independente da concentração, ou seja, têm a mesma variação em toda sua extensão.

A curva referente ao pH 2,5 apresenta um comportamento peculiar, conforme a concentração utilizada, a taxa de corrosão aumenta ou diminui demonstrando uma grande variação entre as taxas de corrosão entre cada uma das concentrações. Mesmo assim podemos perceber que, na faixa total de variação das concentrações de inibidor ocorre um aumento da taxa de corrosão com o aumento da concentração de inibidor.

A figura 18 refere-se a variação da taxa de corrosão com relação ao pH das soluções. Nesta figura observa-se que existe um decaimento exponencial da taxa de corrosão entre o pH 2,0 e o pH 4,0, e que após o pH 4,0 as soluções atingem um patamar até o pH 6,0, mantendo desta forma a taxa de corrosão dos sistemas praticamente inalterada, ou seja, podemos concluir que com o aumento do pH da solução ocorrerá uma diminuição na taxa de corrosão do mesmo.

Todas as curvas apresentam a mesma tendência, ou seja, um decaimento exponencial da taxa de corrosão com o aumento do pH da solução (quanto menor a concentração de Hidrogênio no meio, menor será a taxa de corrosão). Isto faz sentido, pois diminuindo-se a concentração hidrogeniônica do meio, limita-se a reação catódica fazendo com que diminua-se, também, a reação anódica, que implica na diminuição da dissolução do metal, no caso aço-carbono, diminuindo a taxa de corrosão. E isto, realmente, foi constatado, tanto nos ensaios potenciodinâmicos quanto nos ensaios de imersão (perda de massa).

Através do diagrama de distribuição das espécies do AO (figura 2) em relação ao pH, podemos observar que a medida que o pH da solução aumenta, ocorre um aumento da fração molar do sal oxalato ($C_2O_4^{-2}$) em solução.

Voltando as curvas de polarização potenciodinâmicas percebe-se que com o aumento do pH ocorre uma diminuição da taxa de corrosão. Portanto, isto está relacionado com a presença do íon oxalato em solução, pois o íon oxalato forma complexos tanto com cromo, quanto com ferro, que são os elementos de maior percentagem em nosso aço-carbono.

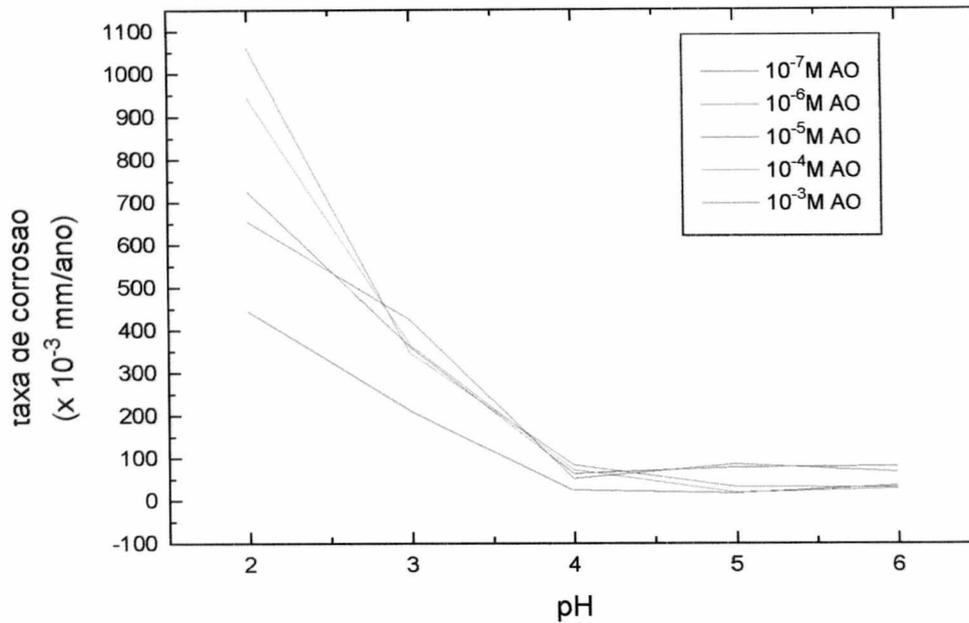


Figura 18: taxa de corrosão(mm/ano) vs pH

Um indicativo que o íon oxalato é um inibidor razoável é que, quando as soluções encontram-se com valores de pH maiores que 4,0, as soluções apresentavam uma coloração amarelado-avermelhada, indicando a presença de hidróxido ferroso em solução.

Devido a esta coloração, formulou-se a hipótese de que a presença de AO em solução, dependendo do pH, age como inibidor permitindo uma diminuição visível e comprovada da taxa de corrosão do metal. Apesar de ser só uma hipótese, ela é bem razoável. Para que se confirmasse estas hipóteses seriam necessários alguns estudos da superfície do metal, mas como isso não foi possível, devido a falta de aparelhos especializados e falta de tempo, não se tem a certeza de que este tipo de “proteção” está realmente ocorrendo.

6.2) Ensaio E_{corr} vs tempo

Nesta seção serão apresentados alguns resultados dos ensaios eletroquímicos E_{corr} vs tempo. Através destes ensaios é possível ter-se uma idéia do comportamento do inibidor frente a corrosão do metal.

6.2.1) Ensaios eletroquímicos (E_{corr} vs tempo) para soluções de pH 6,0 constante em diferentes concentrações de inibidor

Na figura 19, pode-se observar que a presença do inibidor AO desloca o E_{corr} das soluções para regiões mais nobres, indicando que o inibidor atua sobre a reação anódica da reação de corrosão, ou seja, atua na reação $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. Impedindo que a mesma ocorra com rapidez.

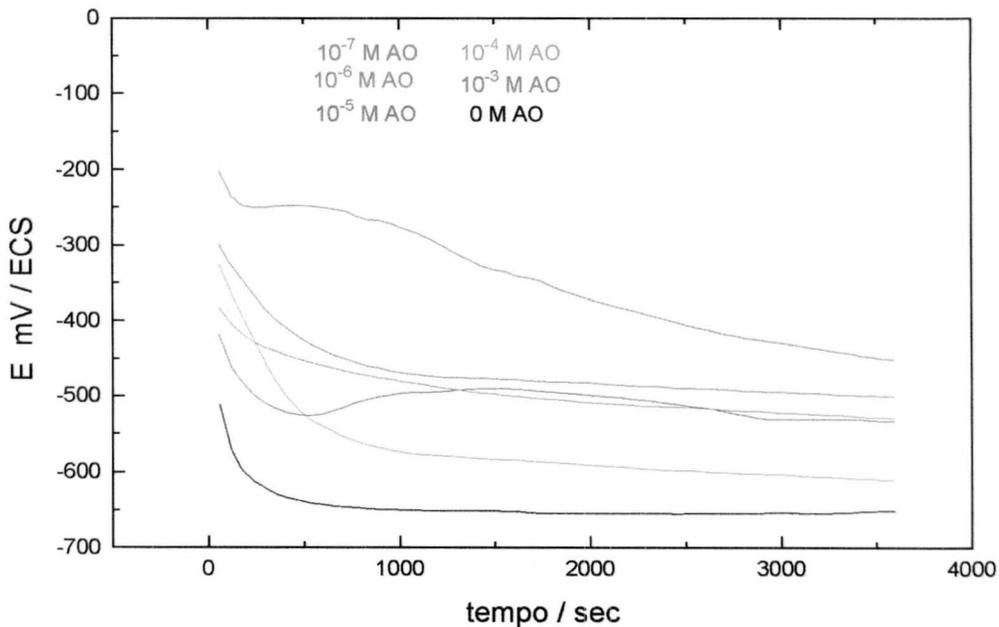


Figura 19: Potencial de corrosão vs tempo (pH 6,0), para todas as concentrações estudadas

Estes resultados podem ser comparados aos resultados da seção anterior, onde têm-se que o aumento do pH da solução diminui a taxa de corrosão, e também com a figura 2, distribuição de espécies do AO em solução.

Vimos que acima de pH 4,0 o íon oxalato está presente em maior número com relação as outras espécies iônicas provenientes do AO, e segundo estudos realizados por Sankapavinasam e colaboradores (2) a diminuição da taxa de corrosão em presença de AO está relacionado com pH da solução.

Respostas semelhantes foram obtidas para as soluções que apresentavam pH 4,0 e 5,0 (anexo 3). Estes resultados reforçam a hipótese de que o íon oxalato deve ser o agente inibidor

da corrosão para os sistemas estudados. Pois, as condições de pH onde ocorre esta diminuição da taxa de corrosão é a mesma onde este íon aparece em abundância na solução.

6.2.2) Ensaios eletroquímicos (E_{corr} vs tempo) para soluções de pH 3,0 constante em diferentes concentrações de inibidor

A figura 20 mostra a influência da presença de AO em solução com relação ao E_{corr} das soluções estudados.

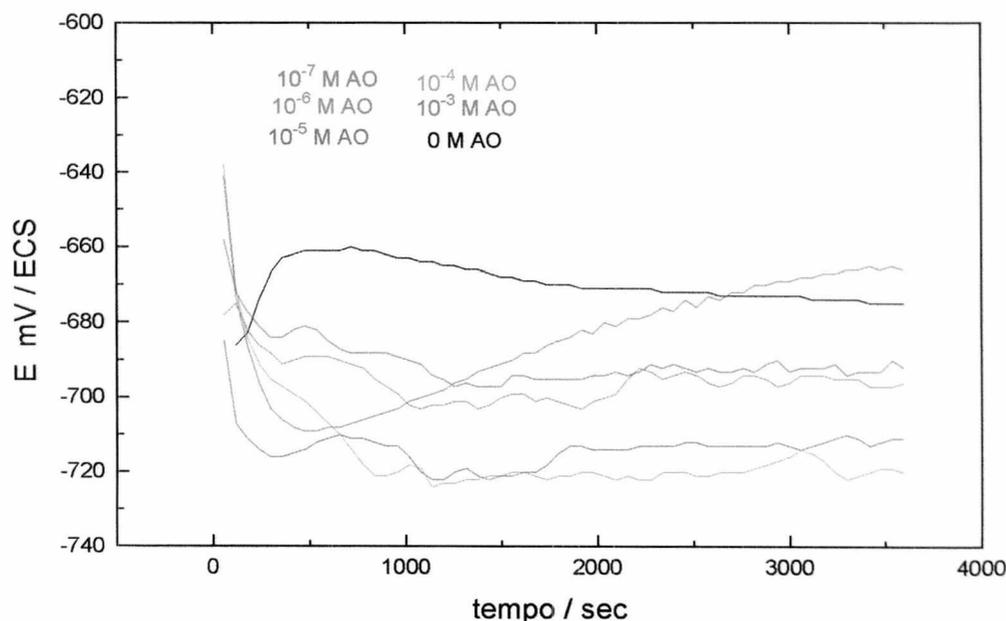


Figura 20: Potencial de corrosão vs tempo (pH 3,0), para todas as concentrações estudadas

Os resultados obtidos indicam que a taxa de corrosão do aço-carbono aumenta com a diminuição do pH das soluções independente das concentrações de AO utilizadas.

Estes resultados são semelhantes aos apresentados, em seus trabalhos, por outros pesquisadores (4, 5, 7), lembrando, porém que foram estudos direcionados de maneira diferenciada ao desenvolvido neste trabalho. Mas mesmo assim os resultados são equivalentes.

Resultados semelhantes foram encontrados para as soluções de pH 2,5. Estes resultados encontram-se no anexo 3 desta dissertação.

6.3-) Grau de Recobrimento

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes ao grau de recobrimento do eletrodo de trabalho obtidos através dos ensaios eletroquímicos.

O grau de recobrimento para os ensaios eletroquímicos foi determinado através de fórmula: $\theta = (1 - i_{\text{corr}}^*) / i_{\text{corr}}$, onde θ é o grau de recobrimento, i_{corr}^* é a densidade corrente de corrosão do metal com a presença do inibidor e i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão do metal sem inibidor.

Lembramos que para os ensaios gravimétricos foi calculada a eficiência do inibidor através da fórmula $\{Z = [(TC - TC^0) / TC] \cdot 100\}$, porém o princípio básico é o mesmo utilizado em ambos os casos. Visto que o inibidor que atinge uma boa eficiência provavelmente deve ter um bom grau de recobrimento.

Na figura 21, onde têm-se a relação entre grau de recobrimento e pH, percebe-se que a diminuição do pH acarreta a diminuição do grau de recobrimento, ou seja, quanto mais ácida a solução estudada, menor será a atuação do ácido oxálico como inibidor sobre o aço-carbono.

Esta diminuição no grau de recobrimento pode estar relacionada com a presença do íon oxalato ($C_2O_4^{2-}$) em solução, pois com o aumento do pH da solução ocorre também um aumento da fração molar do íon oxalato em solução. E o que se pode perceber nesta figura é que os maiores graus de recobrimento aparecem exatamente onde têm-se a presença em maior quantidade deste íon (figura 2). Isto ocorre independente da concentração de ácido oxálico em solução, ou seja, todas as concentrações estudadas apresentaram o mesmo comportamento.

O maior grau de recobrimento foi encontrado em pH 5,0 para a solução 10^{-4} M AO, aproximadamente 90 %.

Em pH 6,0, têm-se três concentrações diferentes que apresentam praticamente o mesmo grau de recobrimento, são elas: 10^{-7} M AO, 10^{-6} M AO e 10^{-4} M AO; aproximadamente 75 %. Observa-se, também, que abaixo de pH 3,5 as soluções começam a apresentar graus de recobrimento negativos, indicando que não está ocorrendo recobrimento do eletrodo.

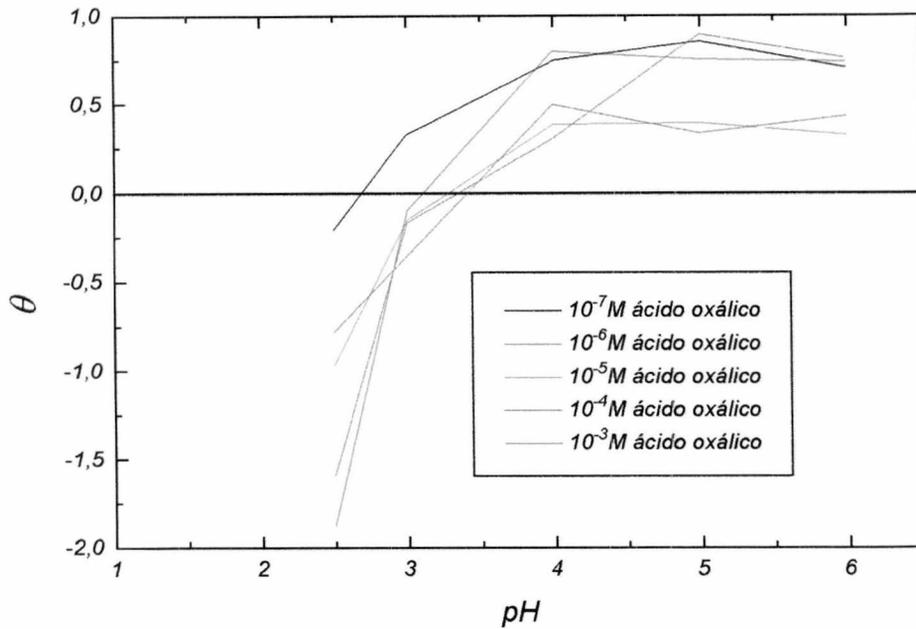
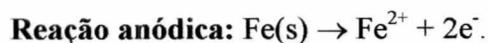
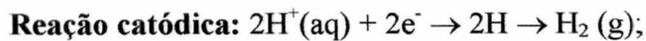


Figura 21: Grau de Recobrimento (θ) vs pH (variando-se as concentrações de ácido oxálico em solução)

A diminuição do grau de recobrimento do eletrodo de trabalho com a diminuição do pH da solução trabalho possivelmente está diretamente relacionado com as reações anódicas e catódicas, as quais são pertinentes ao fenômeno da corrosão.



A diminuição do pH indica um aumento da acidez do meio e, conseqüentemente, aumenta a concentração de íons hidrogênio (H^+) em solução. Este aumento acarreta a necessidade de uma maior quantidade de “elétrons em solução”, provenientes da dissolução do metal, afim de participar da reação catódica, citada anteriormente, transformando os íons hidrogênio em gás hidrogênio. Esta necessidade, por sua vez, acarreta uma maior degradação da peça metálica e, com isso a taxa de corrosão do sistema aumenta.

Porém, como já foi citado, a dissolução do metal pode provocar uma corrosão protetora, ou seja, o produto da corrosão “adere-se” a superfície do metal, dificultando a dissolução do mesmo. Talvez isto possa explicar porque a taxa de corrosão diminui com o passar do tempo.

Os valores negativos apresentados para o grau de recobrimento significam que a partir de um certo momento a presença do AO em solução está aumentando a voracidade do processo de corrosão. Ou seja, ao invés de proteger o metal, a presença do AO está aumentando a taxa de corrosão do mesmo.

Não foi feito nenhum tipo de estudo da superfície do eletrodo a fim de determinar se ocorre ou não formação de filme protetor, porém pode-se concluir que algo deste tipo deve estar ocorrendo.

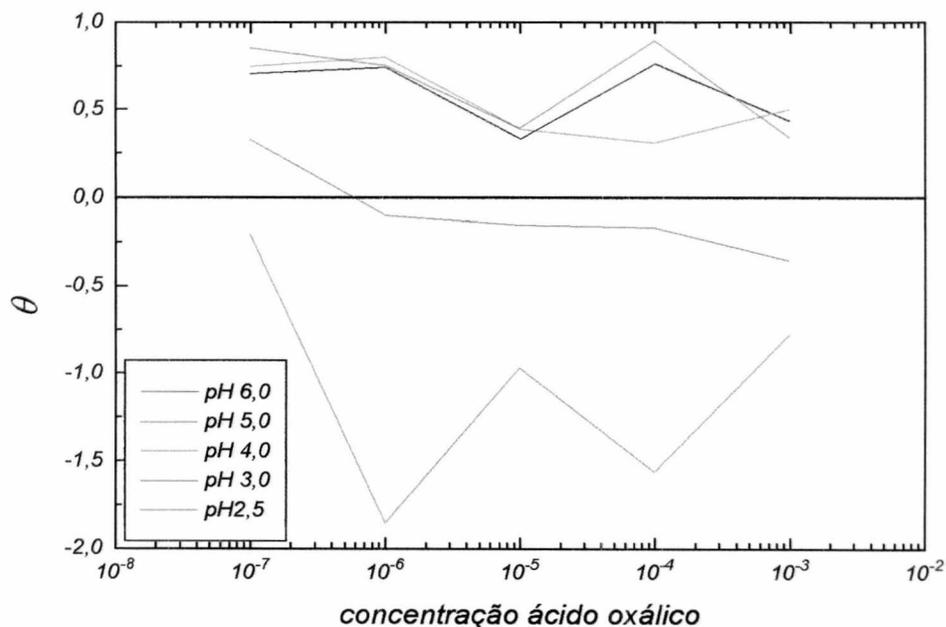


Figura 22: Grau de Recobrimento vs concentração de AO (variando-se o pH das soluções)

Na figura 21, onde têm-se a relação entre grau de recobrimento e concentração de AO em solução, observa-se que os pH 4,0; pH 5,0 e pH 6,0 apresentam valores positivos para o grau de recobrimento todas as diferentes soluções estudadas.

Portanto, pode-se dizer que independente da concentração de ácido oxálico presente em solução os melhores resultados são obtidos quando os pH das soluções variam entre 4,0 e 6,0. Aqui, também, os resultados podem ser relacionados com a figura 2, pois os melhores pH para

se trabalhar são exatamente iguais aos pH onde o sal oxalato aparece em maior quantidade em solução, indicando que a hipótese de formação de um filme ou “barreira” protetora deve ser válida.

Através da figura 22, observa-se que os resultados apresentados anteriormente são confirmados, pois aqui também observa-se que o melhor resultado foi obtido em pH menos ácidos (entre 4,0 e 6,0).

Percebe-se que em pH 2,5 qualquer uma das soluções estudadas apresentam valores de grau de recobrimento muito ruins, ou seja, qualquer que seja a concentração de AO utilizada não será possível se obter algum tipo de proteção contra a corrosão. Em pH 3,0, têm-se que somente a concentração 10^{-7} M AO, porém com um valor relativamente baixo, aproximadamente 30%. Observa-se, também, que com o aumento da concentração de ácido oxálico em solução ocorre uma diminuição do grau de recobrimento, e conseqüentemente acarretará um aumento na taxa de corrosão.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO

Depois de efetuados todos os ensaios referentes a este estudo, pode-se afirmar que o AO tem um certo caráter inibidor com relação ao aço-carbono em algumas condições pré-determinadas.

Observou-se que, independente da concentração de AO utilizado nos experimentos, sejam eles eletroquímicos ou não, quando a solução encontrava-se em pH 4,0 , 5,0 e 6,0 a taxa de corrosão do aço-carbono foi menor que em soluções de pH mais ácidos, e também, foi menor que nas soluções que não há presença de AO, somente meio agressivo.

Isto está relacionado com a espécie presente no meio em questão. Através da figura 1 pode-se determinar qual a espécie, resultante da dissociação do AO, está em maior quantidade em solução.

Observando as figuras, seja dos ensaios eletroquímicos ou gravimétricos, onde o pH é 2,5 e 3,0, quase em sua totalidade os E_{corr} aparecem deslocados para regiões mais ativas e suas taxas de corrosão são bem maiores que as demais. Na figura 19 referente ao grau de recobrimento do eletrodo de trabalho, percebe-se que abaixo de pH 4,0 ocorre uma diminuição deste recobrimento, o que provoca um aumento na taxa de corrosão do metal. Ou seja, em pH onde a presença do íon oxalato é mínima o grau de recobrimento praticamente não existe, acarretando uma maior dissolução do metal.

Em pH menos ácidos (4,0 a 6,0) onde estima-se que a presença de íons oxalato esteja em torno de 80-85%, observou-se que o grau de recobrimento e o grau de eficiência apresentaram valores bastante satisfatórios, chegando a atingir valores considerados bons (30-75%), independente das concentrações de AO utilizadas nos experimentos.

Devido a estes resultados propõe-se que o processo de inibição de corrosão do metal ocorra devido a formação de complexos entre o íon oxalato, o ferro e o cromo presentes na amostra. Segundo Sekine e colaboradores (4) estes complexos são estáveis, apresentam uma grande densidade de carga negativa e são razoavelmente grandes. Os complexos formados migrariam para a superfície do metal, diminuindo, conseqüentemente, a taxa de corrosão do metal, porém isto só ocorre em pH maiores que 4,0.

A hipótese de migração dos complexos formados para a superfície do eletrodo, nos ocorreu devido ao fato de o eletrodo possuir uma “camada” com uma densidade de carga

positiva razoável, decorrente da dissolução do metal, e os complexos formados possuírem uma grande densidade de carga negativa.

Partindo do princípio que cargas opostas se atraem é uma proposta razoável.

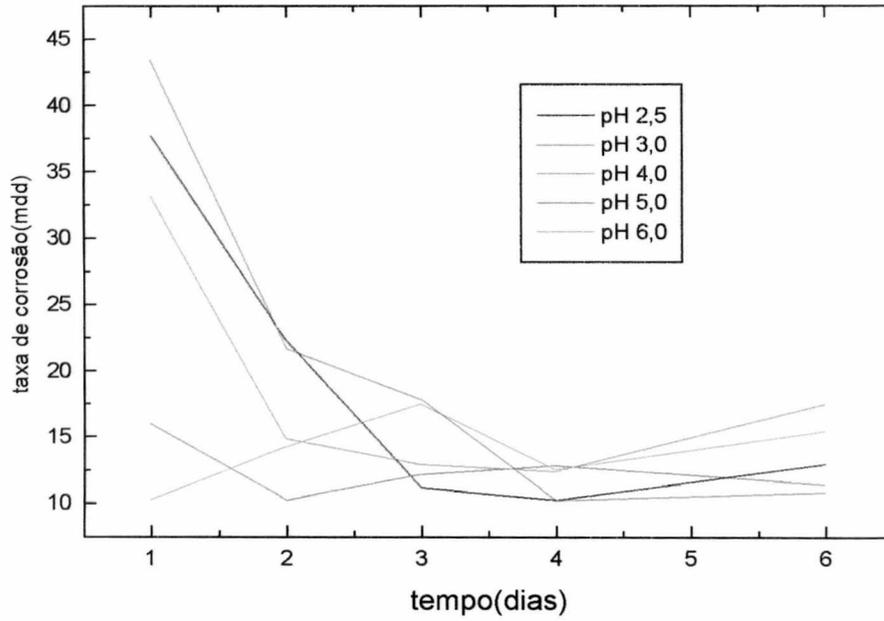
ANEXO I

Figura 23: Taxa de corrosão vs tempo (Ácido Oxálico concentração 10^{-4} M)

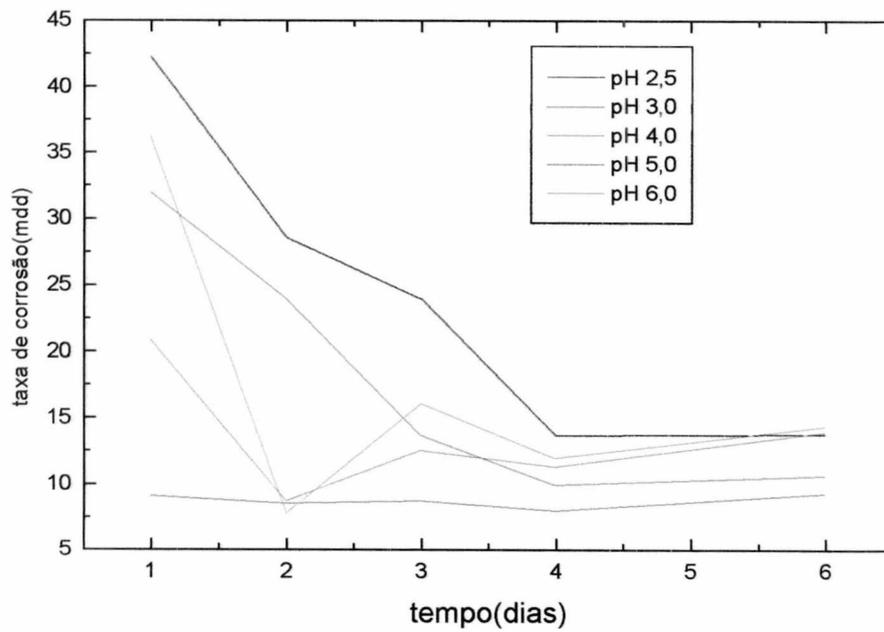


Figura 24: Taxa de corrosão vs tempo (Ácido Oxálico concentração 10^{-5} M)

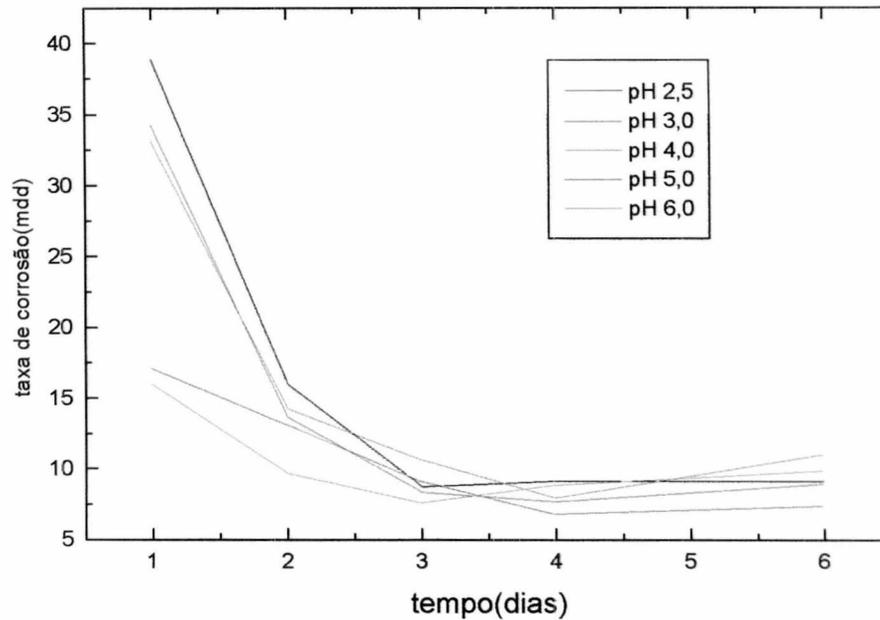


Figura 25: Taxa de corrosão vs tempo (Ácido Oxálico 10^{-6} M)

	pH 2,5		pH 3,0		pH 4,0		pH 5,0		pH 6,0	
<u>tempo/dias</u>	<u>1</u>	<u>6</u>								
10^{-4} M AO	47,707	12,950	33,421	10,855	33,137	17,521	15,997	11,474	14,054	12,436
10^{-5} M AO	42,277	13,769	41,994	10,665	20,910	13,959	9,141	9,331	16,222	12,416

Tabela 10: Taxas de corrosão, em mdd, referentes as soluções que continham, respectivamente, 10^{-4} M e 10^{-5} M de Ácido Oxálico

	pH 2,5	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0
1 dia	38,850	34,279	33,137	17,140	15,997
6 dias	9,141	8,9507	11,046	7,427	9,903

Tabela 11: Taxas de corrosão, em mdd, para soluções com concentração de 10^{-6} M de Ácido Oxálico

ANEXO II

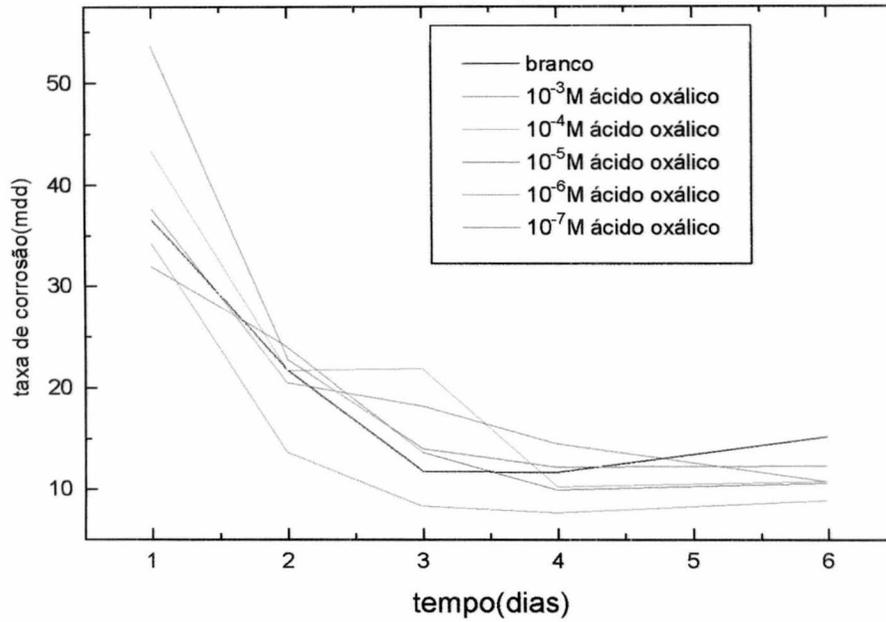


Figura 26: Taxa de corrosão vs tempo (pH 3,0 constante)

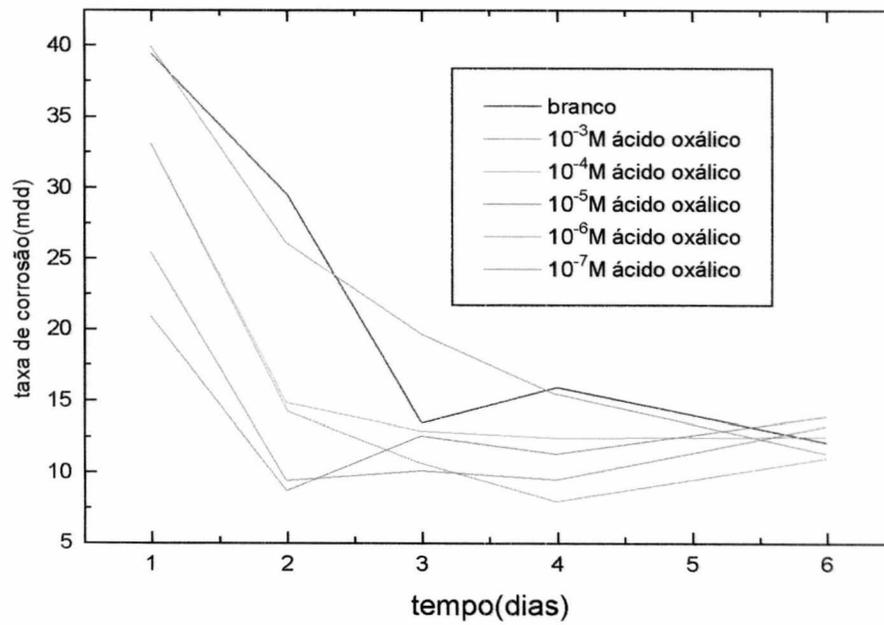
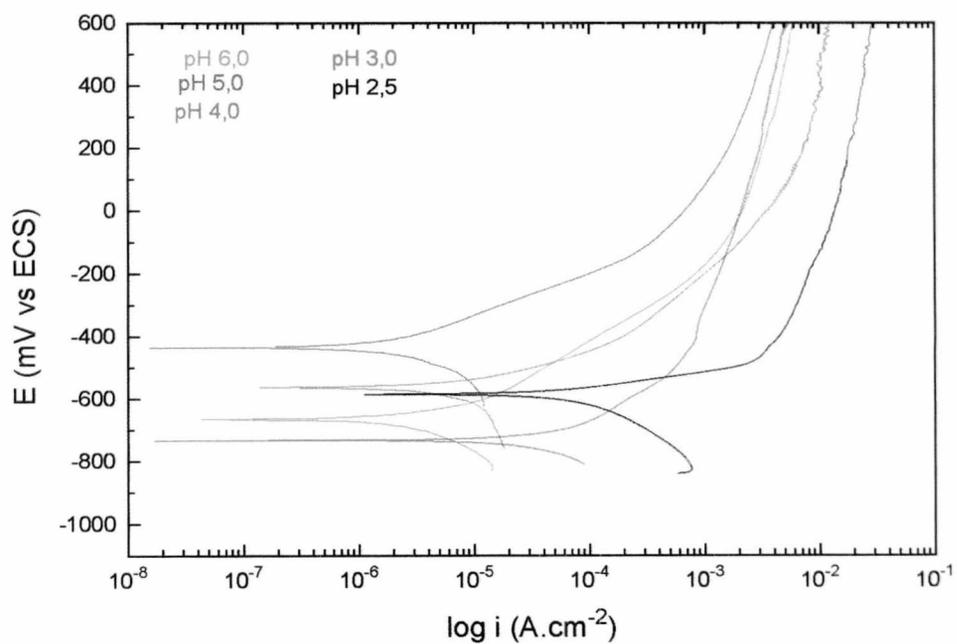
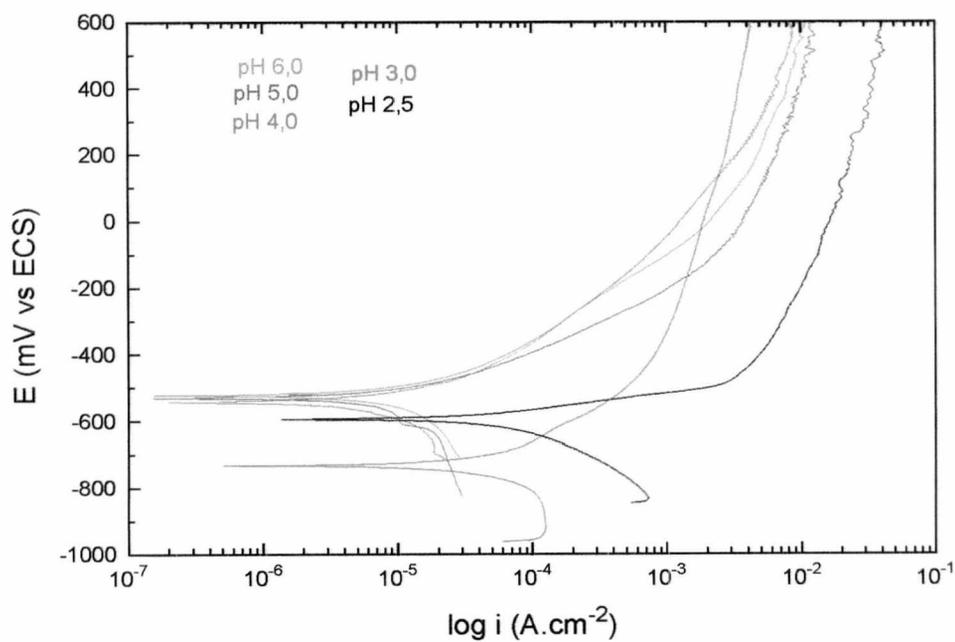


Figura 27: Taxa de corrosão vs tempo (pH 4,0 constante)

ANEXO III**Figura 28: E vs log i (Ácido Oxálico concentração 10⁻⁴ M)****Figura 29: E vs log i (Ácido Oxálico concentração 10⁻⁵ M)**

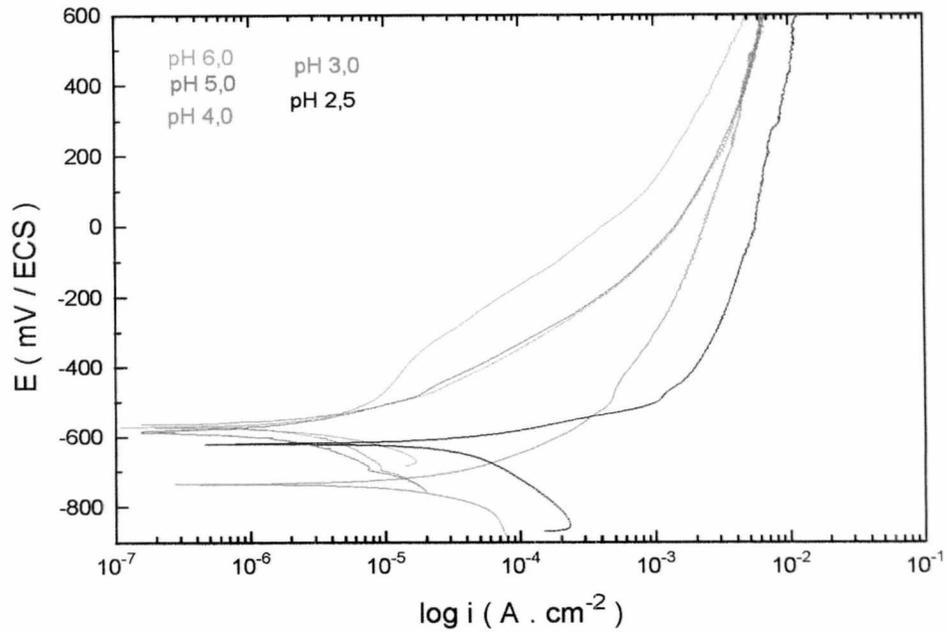


Figura 30: E vs log i (Ácido Oxálico concentração 10^{-7}M)

pH 6,0	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} ($\text{A} \times \text{cm}^{-2}$)	taxa de corrosão ($\times 10^{-3}$ mm/ano)
10^{-7} M AO	-570	$3,116 \times 10^{-6}$	35,82
10^{-6} M AO	-551	$2,734 \times 10^{-6}$	31,43
10^{-5} M AO	-522	$7,123 \times 10^{-6}$	81,88
10^{-4} M AO	-665	$2,528 \times 10^{-6}$	29,06
10^{-3} M AO	-480	$5,994 \times 10^{-6}$	68,91
pH 5,0	-----	-----	-----
10^{-7} M AO	-548	$1,652 \times 10^{-6}$	18,99
10^{-6} M AO	-748	$2,915 \times 10^{-6}$	33,51
10^{-5} M AO	-530	$6,848 \times 10^{-6}$	78,72
10^{-4} M AO	-433	$1,814 \times 10^{-6}$	20,85
10^{-3} M AO	-566	$7,504 \times 10^{-6}$	86,27

Tabela 12: Potenciais de corrosão, correntes de corrosão e taxa de corrosão para o aço-carbono em soluções de Ácido Oxálico (pH 6,0 e pH 5,0 constantes).

pH 4,0	E_{corr} (mV vs ECS)	i_{corr} (A x cm⁻²)	taxa de corrosão (x 10⁻³ mm/ano)
10⁻⁷ M AO	-565	2,311 x 10 ⁻⁶	26,57
10⁻⁶ M AO	-411	7,436 x 10 ⁻⁶	85,49
10⁻⁵ M AO	-542	5,605 x 10 ⁻⁶	64,44
10⁻⁴ M AO	-577	6,385 x 10 ⁻⁶	73,40
10⁻³ M AO	-561	4,612 x 10 ⁻⁶	53,02

Tabela 13: Potenciais de corrosão, correntes de corrosão e taxa de corrosão para o aço-carbono em soluções de Ácido Oxálico (pH 4,0 constante).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Cecchini, M.A.G. Proteção contra corrosão. SENAI - SP. São Paulo, 1990
- 2 - Sankarapapavinasam, S. Pushpanaden, F. Ahmed, M. F. Dicarboxylic acids as corrosion inhibitors for Lead in HClO₄. British Electrochemistry, vol. 5, may - 1989
- 3 - Christman, T. Cragolino, G. Effect of Organic Acids on the IGSCC of Sensitized AISI 304 Stainless Steel in High Temperature Aqueous Solutions. Corrosion Science, vol 44, n° 6, 1988
- 4 - Sekine, I. Okano, C. Yuasa, M. The corrosion behaviour of ferritic stainless steel in oxalic acid solutions. Corrosion Science, vol 30, n° 4/5, 1990
- 5 - Gouda, V. K. Rizkalla, E. N. Abd - el - Wahaab, S. Ibrahim, E. M. Corrosion behaviour in organic acid solutions - I. Tin Electrode. Corrosion Science, vol 21, 1981
- 6 - Sekine, I. Hayakawa, T. Negishi, T. Yuasa, M. Analysis for corrosion behaviour of mild steels in various hydroxy acids solutions by new methods of surface analyses and electrochemical measurements. J. Electrochem. Soc., vol 137, n° 10, 1990
- 7 - Gouda, V. K. Abd - el - Wahaab, S. Ibrahim, E. M. The corrosion behaviour in organic acid solutions - II. A Steel Electrode. Corrosion Science, vol 20, 1980
- 8 - Sekine, I. Senoo, K. The corrosion behaviour of SS41 steel in formic and acetic acids. Corrosion Science, vol 24, n° 5, 1984
- 9 - Sekine, I. Nakahata, Y. Tanabe, H. The corrosion inhibition of mild steel by ascorbic and folic acids. Corrosion Science, vol. 28, n° 10, p. 987 - 1001, 1988.

- 10 - Souchet, R. Dalard, F. Rameau, J.J. Reboul, M. Organic acid complexation influence on stannous ions electrochemical behaviour. *Anti - Corrosion Methods and Materials*, vol 42, n° 5, 1995
- 11 - EG & G Instrumnets - Model 352 - 252 SoftCorr™ II Corrsion Measurements & Analysis Software. User's Guide, Copyright 1991 - 1993, EG & G Instruments.
- 12 - Jones, D. A. Principles and Prevention of Corrosion. Macmillan Publ. Co, EUA, 1992.
- 13 - American Society of Testing Materials. Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. G 5 - 78, p. 864 - 873, 1978.
- 14 - Vogel, A. Química Analítica Qualitativa. Ed. Mestre Jou, 5ª ed., São Paulo, SP, 1981.
- 15 - Clubey, B. G. Chemical Inhibitors for Corrosion Control. Royal Society of Chemistry. 1993
- 16 - Galvele, J. R. Corrosión. Organização dos Estados Americanos, Washington. D. C. 1979, (coleção de Monografias Científicas da OEA, série química n° 21)
- 17 - Gianetti, B. F. Sumodjo, P. T. A. et al. Avaliação da Atividade dos Inibidores de Corrosão; variáveis experimentais e condições de trabalho. Ed. Quim., São Paulo, vol 17, p. 79 - 92, 1992
- 18 - _____ Determinação da Atividade Protetiva dos Inibidores de Corrosão. I. Métodos Não - Eletroquímicos. Ed. Quim., São Paulo, vol 17 p. 93 - 104, 1992
- 19 - _____ Determinação da Atividade Protetora dos Inibidores de Corrosão. II. Métodos Eletroquímicos. Ed. Quim., São Paulo, vol 20, p. 101 - 113, 1995

- 20 - Uhlig, H. H. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. 3^a ed., , Ed. Wiley - Interscience, New York, 1985
- 21 - _____ The Corrosion Handbook. 4^a ed., Ed. John Wiley and Sons, New York, 1953
- 22 - Scully, J. C. The Fundamentals of Corrosion. 3^a ed., Ed. Pergamon Press, Grã - Bretanha, 1990
- 23 - Fontana, M. G. Corrosion Engineering. 3^a ed., Ed. McGraw - Hill, 1986
- 24 - Dean, S. W. Derby, R. Von Dem Bussche, G. T. Inhibitor Types. NACE, National Association of Corrosion Engineers, 1981
- 25 - Singh, V. B. Singh, R. N. Corrosion and inhibition studies of cooper in aqueous solutions of formic acid and acetic acid. Corrosion Science, vol 37, n° 9, 1995
- 26 - Gentil, V. Corrosão. Ed. Guanabara Dois, 2^a ed., Rio de Janeiro, RJ, 1982.
- 27 - Spinelli, A. Étude par voltammètre cyclique et par spectroscopie UV - visible de réflexion "in situ" de la formation anodique d'oxides de fer en milieu aqueux. Tese de Doutorado. Poitiers, França, 1992.