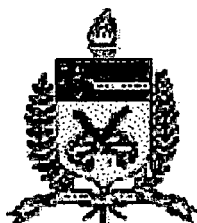


MARISTELA FIORESE AMADORI



**ESTUDOS DO ÁCIDO SUCÍNICO COMO INIBIDOR
DA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO**

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

FLORIANÓPOLIS

1998

ESTUDOS DO ÁCIDO SUCCÍNICO COMO INIBIDOR DA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO

MARISTELA FIORESE AMADORI

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no
Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa
Catarina, pela comissão formada pelos professores:



Prof. Dr. Almir Spinelli - Orientador



Prof. Dr. Valdir Soldi - Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Valfredo Tadeu Fávere



Prof. Dr. Marcos Aires Brito



Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires, (suplente)

Florianópolis, agosto 1998

Dedico este trabalho às pessoas que me incentivaram desde o início, deram o melhor de si para que eu pudesse frequentar esta universidade e que sempre foram minha fonte de energia e ambição.

minha família.

AGRADECIMENTOS

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

A meu noivo Carlos pelo apoio e compreensão em todas as etapas deste trabalho.

A minha família por toda a compreensão e motivação para que não “esmorecesse” durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli por sua orientação, amizade, confiança e principalmente pelo entusiasmo sempre demonstrado durante a realização deste trabalho.

A Prof^ª. Dr^ª. Sonia Maria Hickel Probst pela amizade, simpatia e inestimável apoio.

Ao Prof. Dr. Marcos Aires Britto pelo incentivo, confiança e compreensão.

Ao Prof. Dr. Dilson Roque Zanetti pela amizade e dedicação.

Ao pessoal do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Unidade de Pato Branco-Pr, que deram todo o apoio durante o desenvolvimento da pesquisa.

A todos os amigos do Departamento de Química, pela excelente acolhida e pelos auxílios prestados.

Aos meus inesquecíveis amigos e companheiros de laboratório Aline, Anderson, Dayani, Edilson, José Antonio, Marcelo pelo apoio e amizade.

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

A CAPES - PICDT pelo apoio financeiro.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Fórmula estrutural do ácido succínico	05
Figura 3.1: Célula eletroquímica	09
Figura 3.2: Curva de polarização potenciodinâmica	13
Figura 3.3: Determinação de β_a e β_c , i_{corr} e E_{corr} , pelo ajuste da equação de Stern - Geary	16
Figura 4.1: Potencial de corrosão vs tempo (pH=6,0), para diferentes concentrações de AS	19
Figura 4.2: Potencial de corrosão vs tempo (pH=5,0), para diferentes concentrações de AS	20
Figura 4.3: Potencial de corrosão vs tempo (pH=4,0), para diferentes concentrações de AS	21
Figura 4.4: Potencial de corrosão vs tempo (pH=3,0), para diferentes concentrações de AS	22
Figura 4.5: Potencial de corrosão vs tempo (pH=2,0), para diferentes concentrações de AS	22
Figura 4.6: Curvas de polarização potenciodinâmica E vs log i (pH=6,0), para diferentes concentrações de AS	23
Figura 4.7: Curvas de polarização potenciodinâmica E vs log i (pH=5,0), para diferentes concentrações de AS	25
Figura 4.8: Curvas de polarização potenciodinâmica E vs log i (pH=4,0), para diferentes concentrações de AS	25
Figura 4.9: Curvas de polarização potenciodinâmica E vs log i (pH=3,0) para diferentes concentrações de AS	27
Figura 4.10: Curvas de polarização potenciodinâmica E vs log i (pH=2,0), para diferentes concentrações de AS	27
Figura 4.11: Distribuição das espécies AS, hidrogenosuccinato e succinato em função do pH da solução	30
Figura 4.12: Taxa de corrosão vs tempo (pH=4,0)	32

Figura 4.13: Taxa de corrosão vs tempo (pH=2,0)	32
Figura 4.14: Eficiência de proteção do AS em função do pH das soluções após 4 horas de imersão	36
Figura 4.15: Eficiência de proteção do AS em função do pH das soluções após 168 horas de imersão	36
Figura 4.16: Taxa de corrosão, em mm/ano vs concentrações de AS em pH=2,0	38
Figura 4.17: Taxa de corrosão, em mm/ano vs concentrações de AS em pH=4,0	39
Figura 4.18: Taxa de corrosão, em mm/ano vs concentrações de AS em pH=6,0	40
Figura 4.19: Taxa de corrosão vs tempo (pH=6,0)	44
Figura 4.20: Taxa de corrosão vs tempo (pH=5,0)	44
Figura 4.21: Taxa de corrosão vs tempo (pH=3,0)	45
Figura 4.22: Modelo de adsorção do AS sobre a superfície do aço-carbono.	41
Figura 4.23: Fórmulas estruturais de ácidos carboxílicos.....	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físicas do ácido succínico em solução 0,1M à25°C	04
Tabela 3.1: Composição química do aço-carbono	10
Tabela 4.1: E_{corr} x tempo, em pH=6,0, para diferentes concentrações de AS	20
Tabela 4.2: Parâmetros de corrosão do aço-carbono, em pH=6,0 para (AS)= 10^{-3} - 10^{-7} M	24
Tabela 4.3: Parâmetros de corrosão do aço-carbono, em pH's=5,0 e 4,0, para (AS)= 10^{-3} - 10^{-7} M	26
Tabela 4.4: Parâmetros de corrosão do aço carbono, em pH's=3,0 e 2,0, para (AS)= 10^{-3} - 10^{-7} M	28
Tabela 4.5: Eficiência de proteção (Z) em função da concentração de AS ...	29
Tabela 4.6: Taxa de corrosão, em mdd, em pH=4,0, para diferentes concentrações de AS	34
Tabela 4.7: Taxa de corrosão, em mdd, em pH=2,0, para diferentes	34
Tabela 4.8: Eficiência de proteção (Z), em soluções de pH's 2,0-6,0, para 4 horas de imersão concentrações de AS	35
Tabela 4.9: Eficiência de proteção (Z), em soluções de pH's 2,0-6,0, para 168 horas de imersão	35
Tabela 4.10: Taxa de corrosão, em mdd, em pH=6,0, para diferentes concentrações de AS	45
Tabela 4.11: Taxa de corrosão, em mdd, em pH=5,0, para diferentes concentrações de AS	46
Tabela 4.12: Taxa de corrosão, em mdd, em pH=3,0, para diferentes concentrações de AS	46

ABREVIATURAS

AS: Ácido Succínico

ASTM: American Society of Testing Materials

CSTF: Corrosão sob Tensão Fraturante

E_{corr} : Potencial de Corrosão

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

$E(I=0)$: Potencial onde a corrente é zero

I_{corr} : corrente de corrosão

i_{corr} : densidade de corrente de corrosão

Na-DDC: Dietil ditiocarbamato de Sódio

R_p : Resistência à polarização

SU: Succinato de Sódio

TC: Taxa de Corrosão

vvp: Velocidade de varredura do potencial

mdd: Miligramas por decímetros quadrado de área exposta por dia

mm/ano: Milímetros por ano

SUMÁRIO

RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - Objetivos.....	03
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	04
2.1 - Propriedades do ácido succínico.....	04
2.2 - Ácido succínico como inibidor de corrosão.....	05
2.3 - Ensaio de corrosão efetuados em diferentes meios contendo ácidos orgânicos.....	06
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	09
3.1 - Célula eletroquímica.....	09
3.2 - Preparação do eletrodo de trabalho.....	10
3.3 - Preparação das soluções.....	12
3.4 - Instrumental.....	12
3.5 - Metodologia empregada na determinação dos parâmetros de corrosão.....	13
3.6 - Ensaio eletroquímico.....	17
3.7 - Ensaio de imersão.....	17
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	18
4.1 - Ensaio eletroquímico.....	18
4.1.1 - Ensaio E_{corr} x tempo.....	18
4.1.2 - Curvas de polarização potenciodinâmica.....	23
4.2 - Ensaio gravimétrico.....	31
4.2.1 - Ensaio em pH=4,0 e pH=2,0.....	31
4.3 - Comparação entre os ensaios gravimétricos e eletroquímicos.....	38
4.4 - Proposta de adsorção do ácido succínico sobre aço-carbono.....	40
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	42
CAPÍTULO 6 - ANEXOS.....	44
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

RESUMO

Estudou-se o comportamento do ácido succínico como inibidor de corrosão para o aço-carbono (C=0,049%; S=0,0005%; Mn=0,227%; Cr=2,34%; Fe=97,4%) em soluções de diferentes pH (2,0 - 6,0) empregando como método de análise o gravimétrico e o eletroquímico (curvas E_{corr} x tempo e curvas de polarização potenciodinâmicas). A análise dos dados oriundos dos dois métodos indicam que as taxas de corrosão do aço-carbono diminuem com o passar do tempo, sendo independentes da concentração do inibidor. As curvas E_{corr} x tempo indicam que o ácido succínico é inibidor misto, agindo sobre as reações anódica e catódica simultaneamente. O ácido succínico atua como inibidor de corrosão em $\text{pH} \leq 4,0$. A eficiência de proteção máxima observada foi de 68% em $\text{pH}=4,0$ e concentração do ácido succínico= 10^{-5} mol/L (obtida a partir dos ensaios gravimétricos) e de 79% em $\text{pH}=3,0$ e concentração do ácido succínico= 10^{-6} mol/L (obtida a partir dos ensaios eletroquímicos). A atuação do inibidor foi interpretada levando-se em conta a distribuição das espécies do ácido succínico, hidrogenosuccinato e succinato em solução em função do pH. Atribui-se a atividade inibidora devido à ação do ácido succínico não dissociado.

ABSTRACT

We have studied succinic acid behavior as a corrosion inhibition for the carbon steel (C=0,049%; S=0,0005%; Mn=0,227%; Cr=2,34%; Fe= 97,4%) in pH different solutions (2,0 - 6,0) using the gravimetric and the electrochemical (curves E_{corr} x time and curves of potentiodynamic polarization) for a method of analysis. The analysis of obtained data from the two methods indicates the corrosion rates of the carbon steel decrease with time, since they are independent of the inhibition concentration. The curves E_{corr} x time indicate that the succinic acid is mixed inhibition, acting on the anodic and cathodic reactions simultaneously. Succinic acid acts as a corrosion inhibition in $\text{pH} \leq 4,0$. The efficiency of the observed maximum protection was of 68% in $\text{pH} \leq 4,0$ and the concentration of the succinic acid = 10^{-5} mol/L (obtained from the gravimetric essays) and of 79% in $\text{pH}=3,0$ and concentration of succinic acid = 10^{-6} mol/L (obtained from the electrochemical essays). The performance of the inhibition was interpreted considering the species distribution of succinic acid, hydrogensuccinat and succinat in terms of the pH in the solution. The inhibiting activity is attributed to the action of the non-dissociated succinic acid

Capítulo 1

Introdução

1-INTRODUÇÃO

A preocupação dos povos com a deterioração dos metais através da corrosão é fato conhecido desde a idade média, mas os maiores esforços para seu controle coincidem, por razões óbvias, com a revolução industrial e tecnológica através do mundo.

A estratégia básica para prevenir a corrosão eletroquímica consiste em isolar o metal, da maneira mais eficaz possível, do ambiente corrosivo. Dentre os inúmeros procedimentos existentes, o emprego de inibidores é, muitas vezes, o meio mais aconselhável para se atingir este objetivo. Substâncias inorgânicas como, por exemplo, fosfatos, cromatos, nitritos, molibdatos e sais de zinco são muito utilizados como inibidores de corrosão em refinarias de petróleo e sistemas de refrigeração. O emprego de tais substâncias vem sofrendo severas críticas nos últimos anos, não somente pelos problemas de toxidez causados mas, também, porque alguns inibidores sofrem decomposição bacteriológica, perdendo a sua função. Por estas razões, a procura de novos inibidores de corrosão do tipo " não tóxicos" tem crescido de importância.

Inibidores orgânicos de corrosão, livres de metais pesados e fosfatos, têm sido experimentados em alguns ambientes agressivos e têm funcionado satisfatoriamente. Em muitos casos, a corrosão do metal é inibida pela adsorção da substância orgânica sobre a superfície metálica. Quando átomos de nitrogênio e oxigênio, na forma de $R-NH_2$, R_1-NH-R_2 ou $R-OH$, estão presentes na molécula, o composto orgânico pode agir como inibidor de corrosão.

Os inibidores classificados como de adsorção (substâncias orgânicas) controlam a velocidade de corrosão, influenciando tanto as reações anódicas como as catódicas, quando se adsorvem na superfície metálica, formando uma película e inibindo as reações eletroquímicas.

As camadas delgadas, formadas pelos inibidores de corrosão e que protegem o metal do meio agressivo, são afetadas por diversos fatores: velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor usado para o tratamento, temperatura do sistema e tipo de substrato.

O presente trabalho tem por objetivo não somente caracterizar os processos químicos associados a corrosão de um metal, num determinado meio agressivo e a forma adequada de inibição, mas também associar esse estudo aos fenômenos de superfície relacionados à adsorção do inibidor sobre o metal.

Nesse sentido, estudou-se o comportamento eletroquímico do ácido succínico sobre o eletrodo de aço-carbono em soluções de diferentes pH. A escolha do eletrodo de trabalho baseou-se na grande aplicabilidade do aço nas mais variadas atividades, como constituinte principal de praticamente todas as estruturas metálicas.

A importância de estudar-se soluções inibidoras em meios ácidos aumenta pelo fato de o ferro ser mais suscetível ao ataque em pH ácido que em pH alcalino.

O ácido succínico contém em sua estrutura grupamentos OH. Todavia, raríssimos estudos têm sido efetuados sobre o comportamento deste ácido orgânico como inibidor de corrosão^(1,2,3). É, então, de interesse acadêmico e prático avaliar a atuação desta substância como inibidor da corrosão.

Na realização deste trabalho utilizou-se para a análise do AS como inibidor de corrosão basicamente dois métodos: os eletroquímico e o gravimétrico. Os ensaios gravimétricos (não-eletroquímicos) são executados deixando-se os corpos de prova expostos ao ambiente desejado e fazendo-se a avaliação da taxa de corrosão em função do tempo. Em geral são bastante demorados, têm caráter destrutivo, ou seja, as amostras utilizadas ficam praticamente inutilizadas para outros ensaios. Nos ensaios eletroquímicos utilizam-se duas técnicas: E_{corr} x tempo e curvas de polarização potenciodinâmicas. Neste último, polariza-se eletricamente os corpos de prova imersos na solução de ensaio, acelerando os processos de corrosão. Apesar de também apresentar natureza destrutiva, não inutiliza o material, bastando, fazer-se um novo tratamento da superfície do metal para reutilizá-lo.

Atualmente as técnicas eletroquímicas estão em franco desenvolvimento, devido à versatilidade de seu uso e ao curto tempo necessário para as análises,

fator este importante do ponto de visto prático. Porém, deve-se salientar que o emprego de um método, seja eletroquímico ou não-eletroquímico, não exclui, sob hipótese alguma, a utilização de qualquer outro método. Na verdade , isto é aconselhável de ser feito, a fim de se obter resultados muito mais confiáveis.

Esta dissertação está dividida em 7 capítulos, além deste capítulo introdutório. No capítulo 2 será apresentado um levantamento da literatura sobre o ácido succínico, sua atuação como inibidor de corrosão e uma visão sobre os outros ácidos orgânicos, como inibidores de corrosão do aço-carbono. No capítulo 3 serão apresentados materiais e métodos empregados para a determinação dos parâmetros de corrosão (R_p , i_{corr} , E_{corr} , $E(l=0)$, β_a , β_c e TC), bem como as condições que foram conduzidos os ensaios gravimétricos e eletroquímicos. No capítulo 4 serão mostrados os resultados provenientes dos ensaios eletroquímicos e gravimétricos, seguidos por uma discussão sobre os mesmos. No capítulo 5 serão apresentadas as conclusões deste trabalho. No capítulo 6 contém, na forma de anexo, algumas figuras, tabelas e a estrutura de alguns ácidos orgânicos citados no texto desta dissertação. Finalmente, o capítulo 7, contém a lista bibliográfica consultada.

1.1-OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- estudar o comportamento do ácido succínico como inibidor de corrosão, variando o pH e a sua concentração na solução;
- determinar as taxas de corrosão (TC) e a eficiência de proteção;
- caracterizar a atuação do ácido succínico (AS) como inibidor anódico, catódico ou misto;
- comparar a ação do ácido succínico (AS) em condições de polarização do eletrodo e em condições de circuito aberto;
- propor um mecanismo para o processo de inibição.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2-REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão apresentadas as propriedades físicas e químicas do ácido succínico, sua atuação como inibidor de corrosão e uma visão sobre a atuação de outros ácidos orgânicos como inibidores.

2.1-PROPRIEDADES DO ÁCIDO SUCCÍNICO

O emprego de inibidores de corrosão constitui uma das medidas de caráter preventivo que pode ser adotada para proteger os materiais metálicos da agressividade do meio em que se encontram. Um exemplo é o ácido succínico, que é um inibidor orgânico de corrosão utilizado para a proteção do aço-carbono, ferro e outros metais.

O ácido butanodióico, também denominado de ácido succínico, foi observado pela primeira vez por Agricola em 1946 no destilado do âmbar. É encontrado em fósseis, fungos e líquens. Se caracteriza fisicamente por ser inodoro, cristaliza na forma de prisma monoclinico e tem um sabor muito ácido. A **tabela 2.1** mostra suas propriedades físicas⁽³³⁾ em solução 0,1 mol/L à 25^o C e a solubilidade de 1 g de ácido succínico em diversos meios.

Tabela 2.1-Propriedades físicas do ácido succínico em solução 0,1 mol/L à 25^oC

PROPRIEDADES FÍSICAS		SOLUBILIDADE	INSOLUBILIDADE
Fórmula molecular	C ₄ H ₆ O ₄	13 ml de água fria	benzeno
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	118,09	1 ml de água quente	dissulfeto de carbono
Densidade (g.dm ⁻³)	1,5	18,5 ml de álcool etílico	tetracloroeto de carbono
pH	2,7	6,3 ml de metanol	éter de petróleo
pK ₁	4,16	36 ml de acetona	
pK ₂	5,67	113 ml de éter etílico	

Na figura 2.1 está representada a fórmula estrutural do ácido butanodióico (ácido succínico):

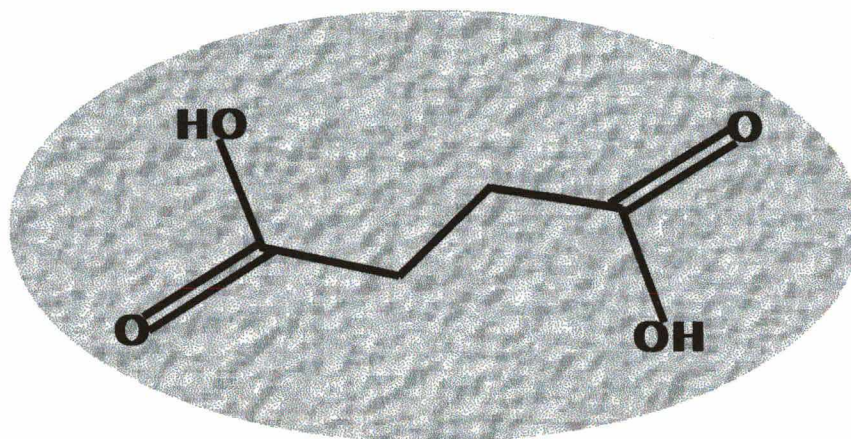


Figura 2.1- Fórmula estrutural do ácido butanodióico (ácido succínico)

2.2-ÁCIDO SUCCÍNICO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

Georgescu *et alii*⁽¹⁾ estudaram a resistência à corrosão de alguns aços com composição química diferente (OL 37, W14021, W14301, W14541, W14571) em soluções de ácido succínico e outros ácidos dicarboxílicos (oxálico, malônico e tartárico). Os testes foram realizados empregando os métodos gravimétrico e potenciométrico nas soluções contendo 5% dos ácidos a 20⁰ C. A resistência à corrosão dos aços estudados em soluções aquosas dos vários ácidos dicarboxílicos ficou na seguinte ordem: OL37 < W14021 < W14301 < W14541 < W 14571.

Sankarapavinasam *et alii*⁽²⁾ estudaram o efeito dos ácidos oxálico, malônico, succínico, tartárico e ftálico sobre a corrosão do Pb em meio HClO₄, usando técnicas de determinação de perda de massa e de polarização. A ordem de eficiência obtida foi a seguinte: ácido oxálico >> malônico > succínico ≈ tartárico > ftálico. De acordo com os autores, estes ácidos diminuem a corrosão do Pb agindo por adsorção, diminuindo a velocidade da reação anódica. A eficiência inibidora foi explicada com base no valor dos pKa's dos ácidos e da força de ligação de adsorção. A eficiência obtida foi cerca de 43% para o ácido succínico.

Zagaruikko *et alii*⁽³⁾ analisaram o succinato de sódio (SU) como inibidor de corrosão para ligas ferrosas. Pequenas concentrações de succinato de sódio (0,05-0,1 g.dm⁻³) reduzem a taxa de corrosão. Um ótimo efeito anticorrosivo do (SU) ocorre na concentração de 2,5 g.dm⁻³. Na presença de íons Cl⁻ o efeito anticorrosivo do succinato de sódio (SU) é reduzido.

2.3-ENSAIOS DE CORROSÃO EFETUADOS EM DIFERENTES MEIOS CONTENDO ÁCIDOS ORGÂNICOS

Yakhontov⁽⁴⁾ investigou a corrosão dos metais Fe, Al, Cu, Pb e Sn em soluções agitadas de ácidos mono (C₁-C₅) e dicarboxílicos (C₂-C₄), utilizando a técnica da determinação de perda de massa (no período de 24 h). Nestas 2 séries, a ação corrosiva sobre o Fe é bem diferente da ação corrosiva sobre o Cu para ácidos com o mesmo grau de ionização (α) ou em soluções de mesmo pH. Na série dos monoácidos, a ação corrosiva diminui conforme aumenta a cadeia carbônica e a perda de massa dos metais (para qualquer ácido estudado) diminui na ordem: Pb > Fe > Sn > Cu > Al. Para os ácidos dibásicos, a ação corrosiva sobre o Fe e sobre o Pb aumenta conforme a cadeia carbônica aumenta de 2 para 4 carbonos na temperatura de 15^oC, atingindo seu ponto máximo com cadeia com 3 carbonos a temperatura de 60^o C. Sobre o Sn, a corrosão é máxima quando tem-se uma cadeia de 3 carbonos nas temperaturas de 15^oC e 60^oC. Sobre o Cu e o Al, a ação corrosiva diminui quando a cadeia carbônica aumenta de 2 para 4 carbonos.

Sekine *et alii*⁽⁵⁾ estudaram a corrosão do aço-doce em soluções dos ácidos glicólico, láctico, málico, tartárico e cítrico, empregando métodos gravimétricos, eletroquímicos e análises das soluções. Os autores concluíram que nos ácidos málico, tartárico e láctico a taxa de corrosão desse aço é proporcional à concentração dos ácidos orgânicos, enquanto que no glicólico a taxa de corrosão é a mesma em qualquer concentração. Por outro lado, observaram também que a ordem decrescente da agressividade dos ácidos orgânicos é a seguinte: málico > tartárico > láctico > cítrico > glicólico.

Critman e Cragnolino⁽⁶⁾ estudaram o efeito dos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (fórmico, acético e oxálico) sobre a corrosão sob tensão fraturante (CSTF) do aço inoxidável AISI 304 SS em água pura. Empregaram soluções contendo inibidores na concentração de $4,35 \times 10^{-4}$ mol/L; 0,005-8,0 ppm de O_2 a $275^\circ C$. Para concentrações de O_2 na ordem de 0,2-0,6 ppm, os ácidos fórmico e oxálico suprimem a CSTF, enquanto que o ácido acético a aumenta significativamente. O aparecimento da CSTF foi relacionado com o aumento do potencial de corrosão da liga. Os autores sugerem que este aumento do potencial é causado pela redução de oxigênio na superfície da liga, promovida pela adsorção e eletro-oxidação dos ácidos ou produtos intermediários de sua decomposição como, por exemplo, CO.

Wood⁽⁷⁾ em seus estudos analisou a natureza dos filmes formados na superfície do Fe por ácidos carboxílicos (benzóico, m-nitrobenzóico e esteárico), oxalatos (amônio e ferro (II)) e hidrogenoxalato de potássio. De acordo com o autor, o filme com as melhores propriedades protetoras contra a corrosão é o obtido a partir do ácido benzóico. De modo contrário, filmes de hidrogenoxalato e ácido esteárico não mostraram nenhuma propriedade inibidora em testes efetuados em atmosfera de SO_2 .

Abdel-Aal *et alii*⁽⁸⁾ estudaram o efeito dos íons Sn^{2+} na corrosão de cinco tipos de aço-carbono (0,1; 0,5; 0,25; 0,65 e 0,75% C) e Fe puro em soluções dos ácidos oxálico, tartárico, málico e cítrico com o auxílio de técnicas de polarização. Em ácido oxálico a corrosão do Fe puro e dos aços 0,1 e 0,5% C foi inibida para as concentrações 10^{-6} a 10^{-3} mol/L de Sn^{2+} , enquanto que para os aços com composição 0,25; 0,65 e 0,75% a inibição só ocorreu em 10^{-3} mol/L de Sn^{2+} . Na solução do ácido oxálico a inibição é predominantemente anódica devido à adsorção de íons complexos de Sn-oxalato tendo como fórmula SnL_2 , onde L^{2-} é o oxalato. De acordo com os autores, a adsorção é do tipo de Langmuir. Em soluções de ácidos tartárico, málico e cítrico a corrosão do Fe puro e do aço foi inibida para todas as concentrações de íons Sn^{2+} . Estes ácidos agem inibindo as reações anódica e catódica devido à adsorção de íons complexos de SnL_2 , observando-se, nestes casos, um comportamento descrito pela isoterma de Temkin.

Patel e Franco⁽⁹⁾ investigaram a inibição da corrosão do alumínio 2S ocasionada pelos ácidos tioglicólico, tiomálico, tiobutírico, tiobenzóico, o sal dietil ditiocarbamato de sódio (Na-DDC) e extrato de frutas de *Balanites roxburghii*, em H₂SO₄ 0,5N. Os autores constataram que o Na-DDC possui as melhores propriedades inibidoras, agindo sobre as reações anódica e catódica simultaneamente.

Os ácidos o-, m- e p-aminobenzóico foram estudados por Desai, Thanki e Shah⁽¹⁰⁾ como inibidores de corrosão para o latão 60/40 em meio HNO₃. Os ácidos o- e p-aminobenzóico induzem uma polarização catódica, enquanto que para o isômero meta a polarização é catódica e anódica. Em concentrações baixas, os ácidos m-aminobenzóico e p-aminobenzóico aceleram a corrosão do latão 60/40 em soluções de HNO₃ 3N e 4N. Em concentrações elevadas, em HNO₃ 2N, proporcionaram uma proteção quase perfeita ao latão 60/40.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3-MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados materiais e métodos empregados para a determinação dos parâmetros de corrosão, bem como as condições que foram conduzidos os ensaios de imersão e eletroquímicos.

3.1-CÉLULA ELETROQUÍMICA

A **figura 3.1** mostra a célula eletroquímica de três eletrodos empregada nos ensaios eletroquímicos.

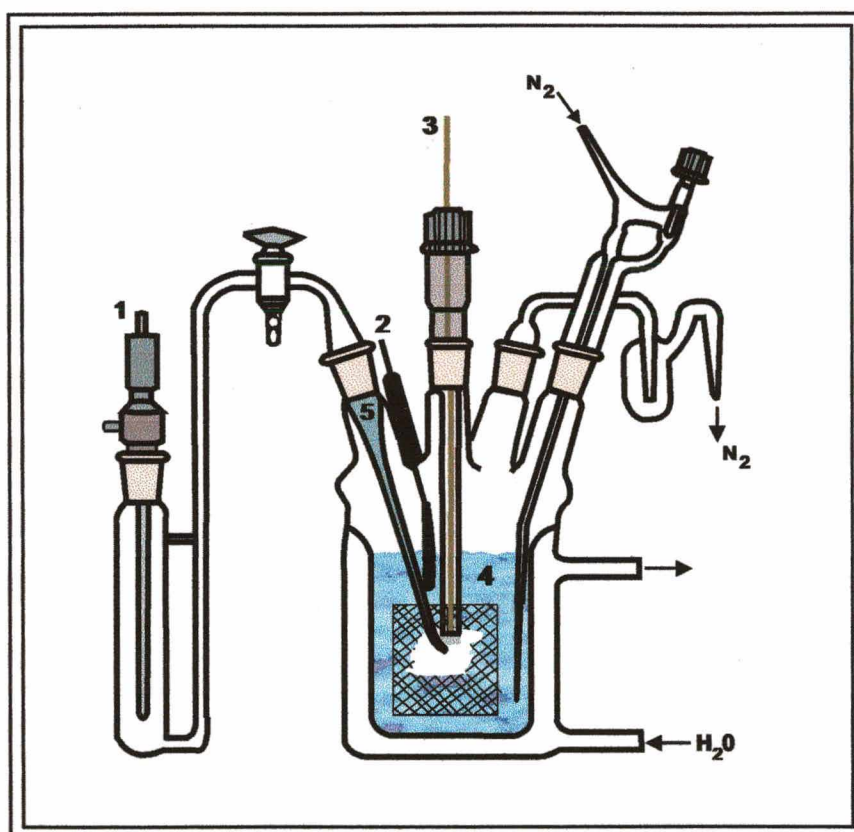


Figura 3.1- Célula eletroquímica⁽¹³⁾

- 1 - Eletrodo de referência
- 2 - Contra-eleto
- 3 - Eletrodo de trabalho
- 4 - Solução eletrolítica
- 5 - Capilar de Luggin-Haber

Nos estudos eletroquímicos utilizou-se uma célula eletrolítica de três eletrodos com dupla parede, confeccionada toda de vidro, por ser um material inerte às soluções químicas utilizadas e com capacidade volumétrica para aproximadamente 60 cm³. No orifício central, introduz-se o eletrodo de trabalho, nas laterais, o capilar de Luggin-Haber, o contra eletrodo e o sistema de aeração e desaeração. A célula contém, ainda, um eletrodo de referência de calomelano saturado. Entre o eletrodo de referência e o de trabalho é utilizado o capilar de Luggin-Haber, o qual contém a solução de trabalho e a solução saturada de KCl que serve para diminuir a resistência ôhmica entre os dois eletrodos. O eletrodo de trabalho é a amostra a ser analisada eletroquimicamente. Os corpos de prova têm aproximadamente 0,58 cm² de área geométrica. O contra-eletrodo é o eletrodo de grafite, que serve como fonte ou escoadouro de elétrons, auxiliando nas medições de corrente.

3.2-PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Nos ensaios eletroquímicos o eletrodo de trabalho é a amostra a ser analisada. Em todos os ensaios utilizou-se corpos de prova do tipo aço-carbono de tamanho aproximadamente 10 x 10 x 1 mm, retiradas de uma única chapa matriz.

A **tabela 3.1** fornece a composição química média do eletrodo de aço-carbono utilizado nesse trabalho.

Tabela 3.1- Composição química do aço-carbono

ELEMENTO	C	S	Mn	Cr
%	0,049	0,0005	0,22	2,34

Antes dos ensaios eletroquímicos, os corpos foram submetidos a um tratamento mecânico que consistia em lixar as peças metálicas com lixas d'água,

iniciando com as granulações maiores (80) e finalizando com as lixas de granulação menor (1200). Por último foi feito um polimento com alumina $0,1\mu\text{m}$ sobre feltro até a obtenção de uma superfície sem ranhuras. Após este polimento mecânico, os corpos de prova foram lavados com água destilada, acetona e secos com jatos de ar quente e introduzidos rapidamente na célula eletroquímica para realizar as medidas de E_{corr} x tempo e traçar as curvas de polarização potenciodinâmicas.

Para a confecção das amostras dos ensaios de imersão, utilizou-se corpos de prova de aço com baixo teor de carbono, de tamanho aproximado $20 \times 20 \times 1$ mm, com orifício de 1,02 mm de diâmetro retirados da mesma chapa-matriz de onde foram retiradas as amostras para os ensaios eletroquímicos. Antes dos ensaios, os corpos de prova foram submetidos ao seguinte tratamento: primeiramente foram utilizadas lixas d'água começando com as de granulação maior (80) e finalizando com lixas de granulação menor (1200). Após este polimento, os corpos de prova foram lavados com água destilada, acetona e secos com jatos de ar quente. Posteriormente, conectou-se um fio de nylon, que funcionou como alça para manter o corpo de prova suspenso e imerso no meio agressivo. Tomou-se o cuidado para que as bordas e as faces das amostras estivessem bem lixadas. Os corpos de prova assim preparados foram armazenados num dessecador, de onde só foram retirados para os ensaios de imersão. Em alguns casos procedeu-se uma decapagem ácida com H_2SO_4 10% antes da aplicação das lixas d'água.

As áreas dos corpos de prova foram medidas com um paquímetro, fazendo-se a média de 3 medições, obtendo-se, portanto, a área geométrica do eletrodo.

Após um determinado tempo de imersão, os corpos de prova foram retirados da solução de trabalho, convenientemente tratados e novamente pesados. A diferença entre a primeira e a segunda pesagem fornece a perda de massa por período de imersão.

3.3-PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Inicialmente preparou-se uma solução-estoque de H_2SO_4 1,0 mol/L por diluição com água destilada, a partir de H_2SO_4 96-98% concentrado (P.A. Merck). Da solução de H_2SO_4 1,0 mol/L preparou-se soluções de trabalho com os seguintes pH: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0. O ajuste do pH foi feito através de adições sucessivas de NaOH (P.A. Merck) 0,1; 0,01; 0,001 e 0,0001 mol/L.

De modo semelhante, preparou-se uma solução-estoque de ácido succínico (P.A. Merck) 1,0 mol/L e, por diluição, obteve-se soluções cujas concentrações eram 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} e 10^{-7} mol/L

A água utilizada para preparar as soluções era destilada, sendo que tanto os ensaios eletroquímicos como os ensaios de imersão foram conduzidos a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}$ C) e as soluções não foram previamente desaeradas.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados na célula descrita anteriormente empregando-se em cada ensaio cerca de 60 cm^3 de solução. Os ensaios de imersão foram realizados em recipientes de polietileno contendo cerca do 30 cm^3 de solução.

3.4-INSTRUMENTAL

Os ensaios eletroquímicos foram monitorados pelo sistema EG&G-PARC modelo 263A acoplado a um computador comercial com auxílio do programa EG&G-PARC "SoftCorr Corrosion Measurement Software Model 252/352".

O polimento dos corpos de prova foi feito em uma politriz Struers modelo DP 10 empregando lixas d'água Norton 3 M de granulação 80 à 1200 e feltro. A limpeza dos corpos de prova após o tempo de imersão nas soluções de trabalho foi feita em banho de ultra-som Thorton modelo C/T Metasom-14. O pH das soluções foi ajustado em um pHmetro Orion modelo 720 A.

A pesagem dos corpos de prova necessária para os ensaios de imersão foi feita em uma balança analítica Shimadzu modelo Libror AEX-200G

3.5-METODOLOGIA EMPREGADA NA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CORROSÃO

A análise dos resultados advindos dos ensaios eletroquímicos foi feita com o auxílio do programa de computadores fornecido pela EG&G-PARC "SoftCorr Corrosion Measurement Software model 252/352"⁽¹¹⁾, 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 do filme passivante em regime de circuito aberto, além de permitir a localização, através das curvas de polarização potenciodinâmica, da região de potenciais onde ocorre a dissolução ativa, a região de transição ativa-passiva, a de passivação e a de transpassivação da liga estudada, como pode ser observado através da curva de polarização potenciodinâmica ilustrativa da **figura 3.2**. Em cada método o programa faz um tratamento matemático diferente dos dados aqusitados durante o ensaio.

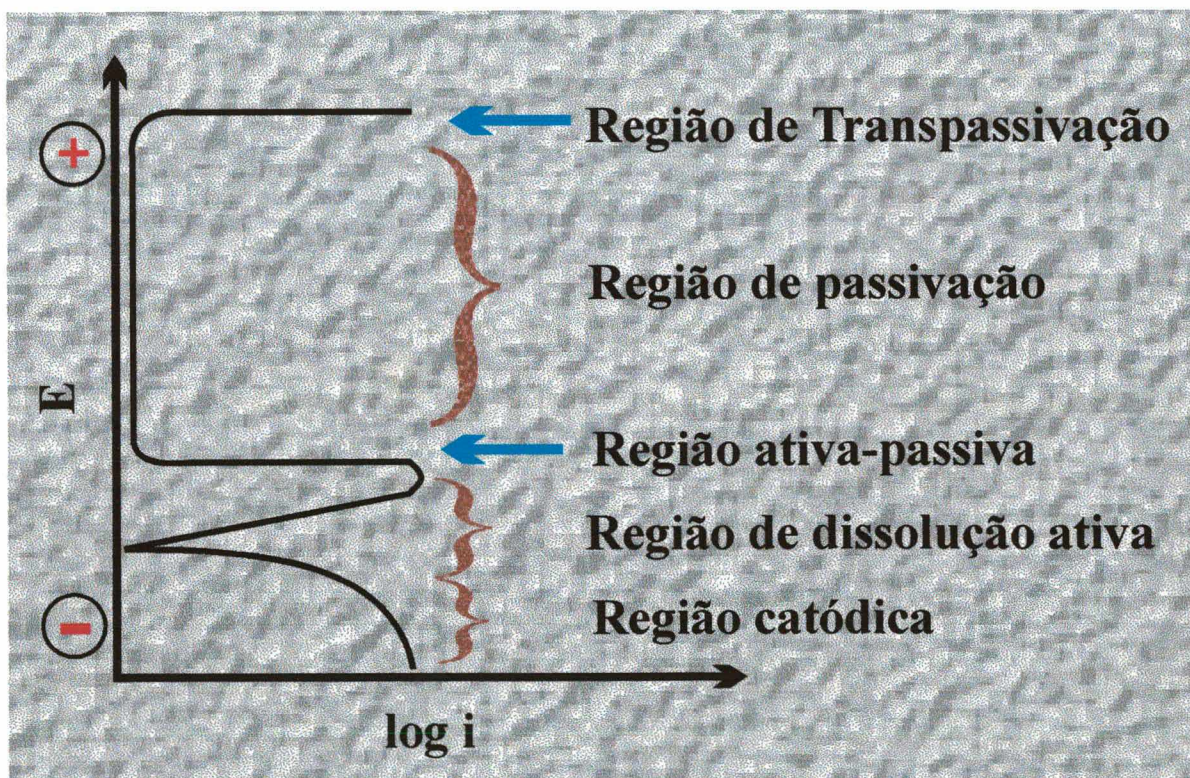


Figura 3.2: Curva de polarização potenciodinâmica ilustrativa ⁽¹²⁾.

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

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

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 do equivalente grama da liga sofrendo corrosão) é determinado através da expressão 2:

$$EW = N_{EQ}^{-1} = \left(\sum \frac{f_i \cdot n_i}{a_i} \right)^{-1} \quad (2)$$

f_i \Rightarrow fração molar do elemento i

n_i \Rightarrow número de oxidação do elemento i

a_i \Rightarrow massa atômica do elemento i \Rightarrow g

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

$$Rp = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot I_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

Reescrevendo;

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

$R_p \Rightarrow$ resistência à polarização \Rightarrow kohm

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

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

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

R_p é determinado através da curva de polarização potenciodinâmica como;

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (5)$$

$\Delta E \Rightarrow$ 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 TC.

O primeiro método é o RpCalc, que usa o método dos mínimos quadrados linear, que fixa valores para β_a e β_c em 100 mV.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 linear. Mas diferentes do RpCalc, ele não fixa valores para β_a e β_c . Eles são determinados através do ajuste da equação de Stern-Geary (equação 6¹¹) com os dados aquisitados pelo programa:

$$I(E) = I_{corr} \left[10^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_a}} - 10^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_c}} \right] \quad (6)$$

A fórmula acima refere-se à Equação de Stern-Geary

Uma vez que a equação (6) é ajustada, conforme mostra a **figura 3.3**, os valores de β_a e β_c são encontrados, E_{corr} e I_{corr} são determinados e conseqüentemente determina-se TC (equação 1). Convém esclarecer o que o método define como potencial de corrosão E_{corr} , na verdade 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} x tempo. Na teoria, $E(I=0)$ e E_{corr} devem ter o

mesmo valor, mas na prática existe uma pequena diferença.

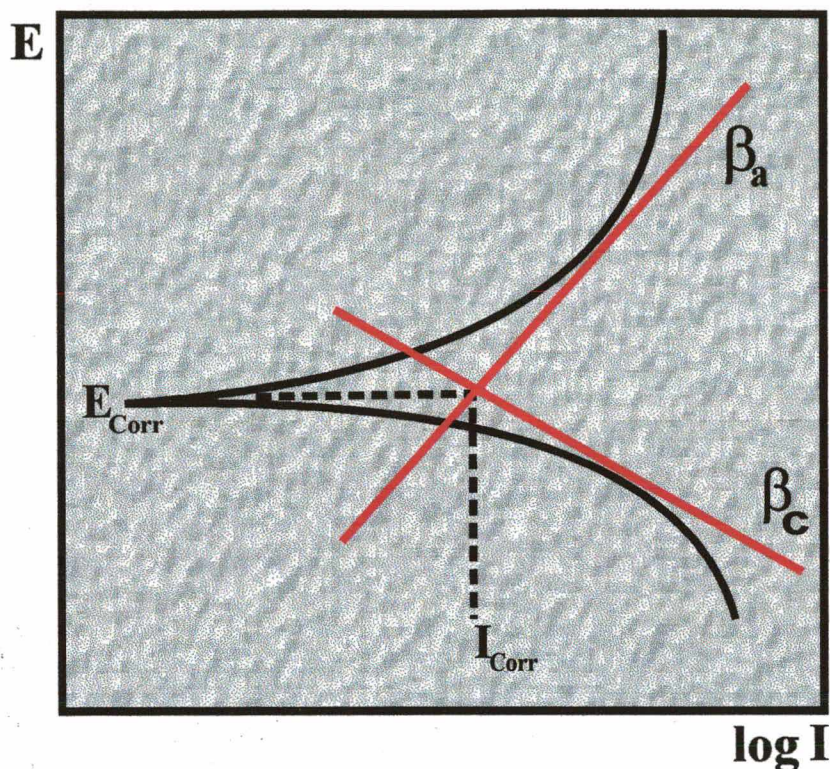


Figura 3.3: Determinação de β_a , β_c , i_{corr} e E_{corr} pelo ajuste da equação de Stern-Geary com os dados da curva de polarização potenciodinâmica.

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

Os três métodos apresentam um parâmetro que mostra o quanto preciso são os resultados obtidos. No RpCalc é o fator de correlação, que deve ser o mais próximo de 1. No QuickCalc e no PARCalc é quiquadrado (χ^2), que deve ser o mais próximo de zero. Um valor igual a 100 ainda é aceitável.

Neste trabalho, para determinar os parâmetros de corrosão, foi utilizado o método QuickCalc da EG&G-PARC, que utiliza os mínimos quadrados linear. Todos os valores de potenciais (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência à polarização (Rp), taxa de corrosão (TC) e constantes de Tafel foram retirados das curvas potenciodinâmicas utilizando-se este método.

3.6-ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

A aplicação das técnicas E_{corr} x tempo e curvas de polarização potenciodinâmica obedeceu à norma ASTM G5-78. A medida do potencial de corrosão teve 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 desprendimento do hidrogênio ($-400 \text{ mV} \times E_{\text{corr}}$), visando reduzir os eventuais óxidos formados durante a medida do E_{corr} . A etapa seguinte constituiu em obter as curvas de polarização potenciodinâmicas, a partir do potencial $-250 \text{ mV} \times E_{\text{corr}}$ até 1,6 V. A velocidade de variação do potencial (vvp) foi sempre de $0,667 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Os parâmetros de corrosão E_{corr} , $E(I=0)$, i_{corr} , R_p e taxa de corrosão (TC) foram obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica. Não foram feitos ensaios específicos para obter β_a e β_c separadamente. Estes valores foram arbitrariamente considerados como sendo $100 \text{ mV} \cdot \text{década}^{-1}$.

3.7-ENSAIOS DE IMERSÃO

Os ensaios de imersão objetivaram a determinação direta, através da pesagem dos corpos de prova, da taxa de corrosão.

Nesses ensaios, após o tratamento conveniente das amostras de aço-carbono, estas foram pesadas em balança analítica, juntamente com um fio de nylon, que foi utilizado como alça para manter os corpos de prova imersos na solução trabalho.

Após a pesagem, as amostras foram colocadas em contato com o meio agressivo, contendo ou não o inibidor de corrosão, por períodos que variaram de 4 à 168 horas.

A metodologia usada permite fazer uma comparação da eficiência de proteção oferecida pelo ácido succínico nas várias concentrações, em tempos de imersão cada vez maiores.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4-RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão dos ensaios eletroquímicos e de imersão.

Na seção sobre os ensaios eletroquímicos serão apresentadas as curvas E_{corr} x tempo e curvas de polarização potenciodinâmicas, de onde são tirados os parâmetros de corrosão: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência à polarização (R_p), a taxa de corrosão (TC) e eficiência de proteção.

Nos ensaios de imersão serão apresentadas a taxa de corrosão (TC) das amostras (expressa em $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{dia}$, mdd) em função do tempo de duração dos ensaios e a eficiência de proteção do AS como inibidor de corrosão do aço-carbono. Finalmente, será feita uma comparação entre os ensaios gravimétricos e eletroquímicos e um modelo de inibição será proposto.

4.1-ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.1.1-ENSAIOS E_{CORR} X TEMPO

Na **figura 4.1** são apresentadas as curvas decorrentes dos ensaios E_{corr} x tempo do aço-carbono em $\text{pH}=6,0$

Analisando as curvas da **figura 4.1** observa-se que logo após o início de cada ensaio é medido um potencial relativamente elevado, que decai rapidamente. Tal decaimento deve-se a presença de possíveis partículas adsorvidas na superfície da amostra, que ao entrarem em contato com a solução acabam se desorvendo. Essas partículas, supõe-se, isolam a amostra da solução, o que pode ser interpretado pelo potencial elevado medido no início do ensaio. A medida que elas se desprendem, a amostra fica mais exposta à solução, dando início ao processo de corrosão, indicado pela queda do potencial. De modo geral, todas as curvas apresentam a mesma tendência, indicando que

em condições de potencial de circuito aberto, em ensaios de até 1 hora, não há uma ação significativa do AS sobre a superfície do eletrodo.

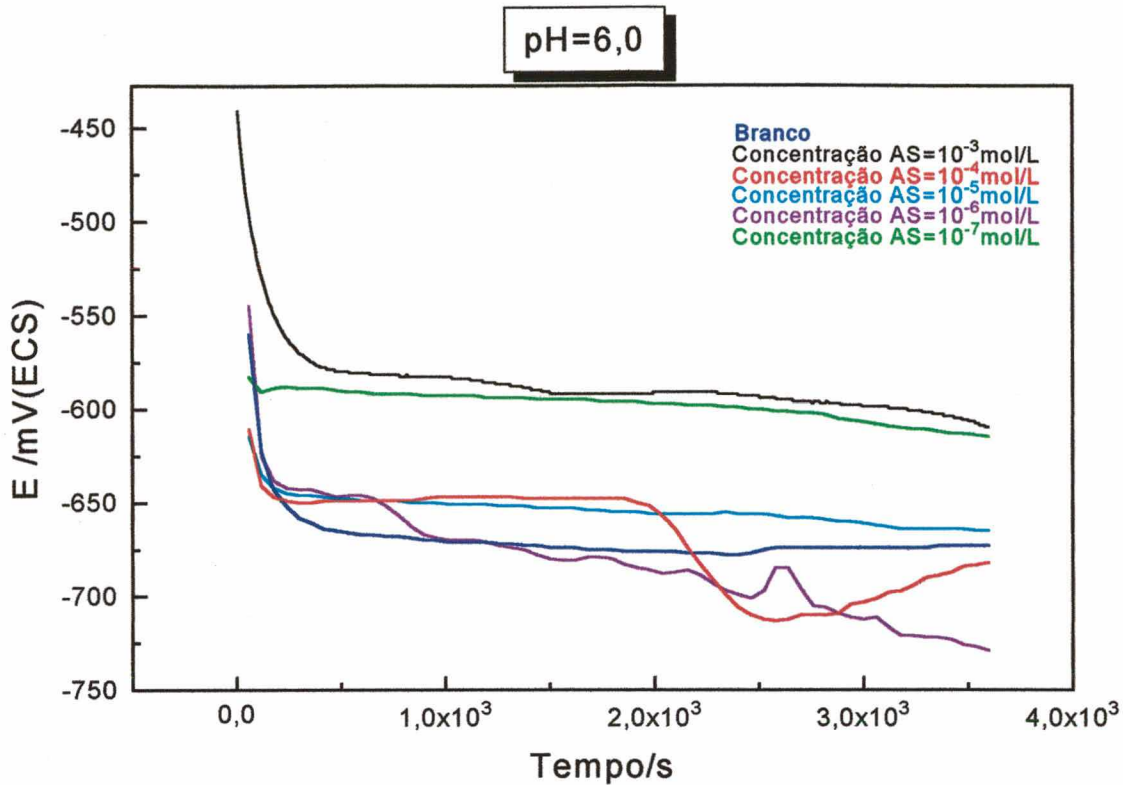


Figura 4.1: Curvas E_{corr} x tempo do aço-carbono em pH=6,0 e para diferentes concentrações de AS

A tabela 4.1 contém os potenciais de corrosão medidos ao final de cada ensaio para cada concentração de AS entre 10^{-7} e 10^{-3} mol/L. Comparando-se com valor E_{corr} medido na solução sem AS (branco), observa-se que não há uma dependência clara entre E_{corr} e concentração do inibidor. De acordo com a literatura⁽¹⁵⁾, inibidores orgânicos anódicos deslocam o E_{corr} para valores mais nobres (positivos) em função da sua concentração, enquanto que os inibidores catódicos deslocam o E_{corr} para valores mais ativos (negativos) conforme aumenta sua concentração em solução. Ainda de acordo com esta fonte, inibidores mistos agem simultaneamente sobre as reações anódica e catódica. Nestes casos, não há uma dependência clara entre o E_{corr} e a concentração do inibidor, podendo, também, o E_{corr} situar-se abaixo ou acima do E_{corr} medido na solução tomada como branco.

Estes primeiros resultados indicam que, em pH=6,0, o AS age como

inibidor misto. Todavia, as curvas E_{corr} x tempo não permitem que estes resultados sejam tomados como conclusivos. O conjunto dos resultados é que poderá fornecer informações mais precisas. Além disso, o comportamento observado na **figura 4.1** pode indicar, simplesmente, que o AS não está agindo, neste pH, como inibidor de corrosão do aço-carbono.

Tabela 4.1: Potencial de circuito aberto determinado a partir dos ensaios E_{corr} x tempo para o aço-carbono em pH=6,0 e para diferentes concentrações de AS

Concentração pH=6,0/AS	Branco	10^{-3} mol/L	10^{-4} mol/L	10^{-5} mol/L	10^{-6} mol/L	10^{-7} mol/L
E_{corr} (mV)	-672,0	-634,0	-682,0	-665,0	-729,0	-615,0

As **figuras 4.2 à 4.5** mostram as curvas E_{corr} x tempo obtidas para o aço-carbono imerso em soluções de pH entre 5,0 e 2,0 contendo diferentes concentrações de AS.

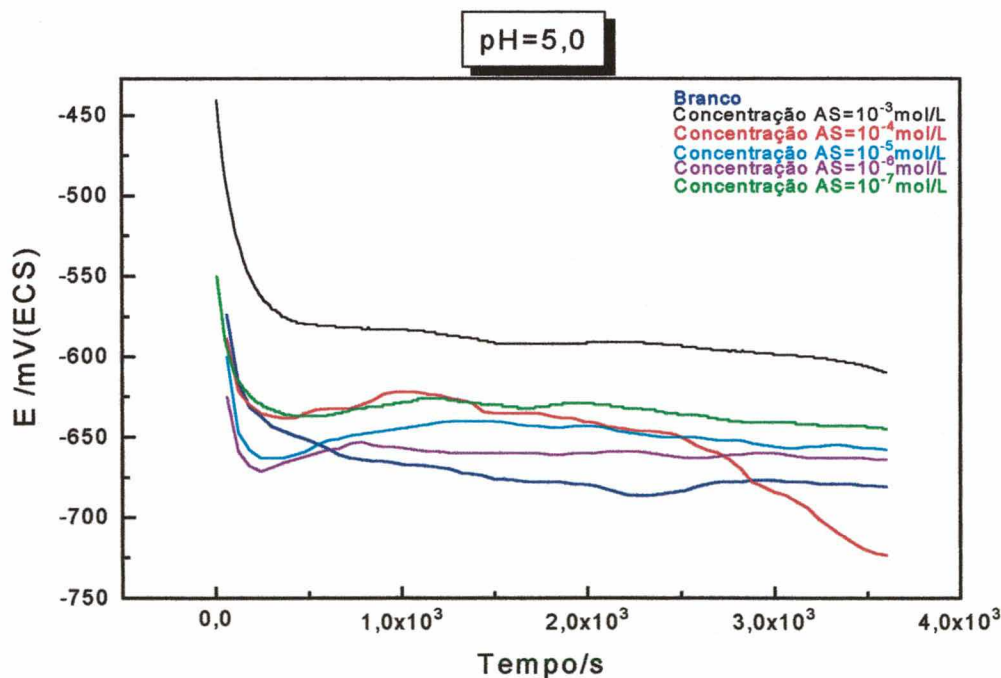


Figura 4.2: Curvas E_{corr} x tempo do aço-carbono em pH=5,0 e para diferentes concentrações de AS

As curvas obtidas em diferentes pH têm, em linhas gerais, o mesmo perfil. Algumas considerações, todavia, podem ser feitas, se estas curvas foram analisadas em detalhes. Por exemplo, nos pH= 6,0; 5,0 e 4,0 (figuras 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente) observa-se que o E_{corr} mais nobre é observado quando a concentração de AS no meio é 10^{-3} mol/L, podendo indicar que há uma ação do composto orgânico sobre a reação anódica.

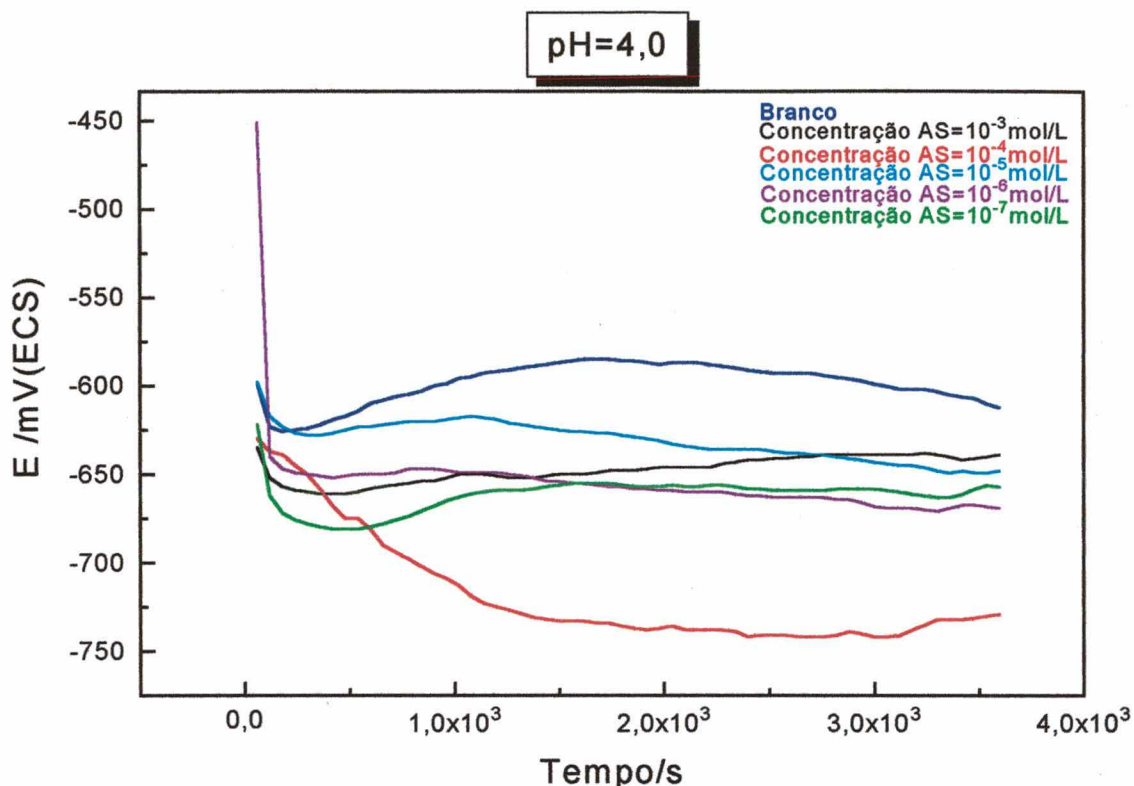


Figura 4.3: Curvas E_{corr} x Tempo do aço-carbono em pH=4,0 e para diferentes concentrações de AS

Em pH mais baixos (pH=3,0 e 2,0 - figuras 4.4 e 4.5, respectivamente) é bastante claro que, após aproximadamente 20 minutos de ensaio, o E_{corr} começa a se deslocar para valores mais nobres em todas as soluções contendo AS, exceto quando as concentrações são 10^{-5} e 10^{-7} mol/L. Isto pode significar que em pH=3,0, pode estar ocorrendo a formação de um filme sobre o eletrodo. Este filme pode ser até mesmo de um íon complexo, formado por Fe^{3+} ou Cr^{3+} (oriundos da oxidação do eletrodo) e o AS, semelhante ao proposto por Abdel-Aal et alli⁽⁸⁾ para o caso do Sn^{2+} e oxalato (ver seção 2.3).

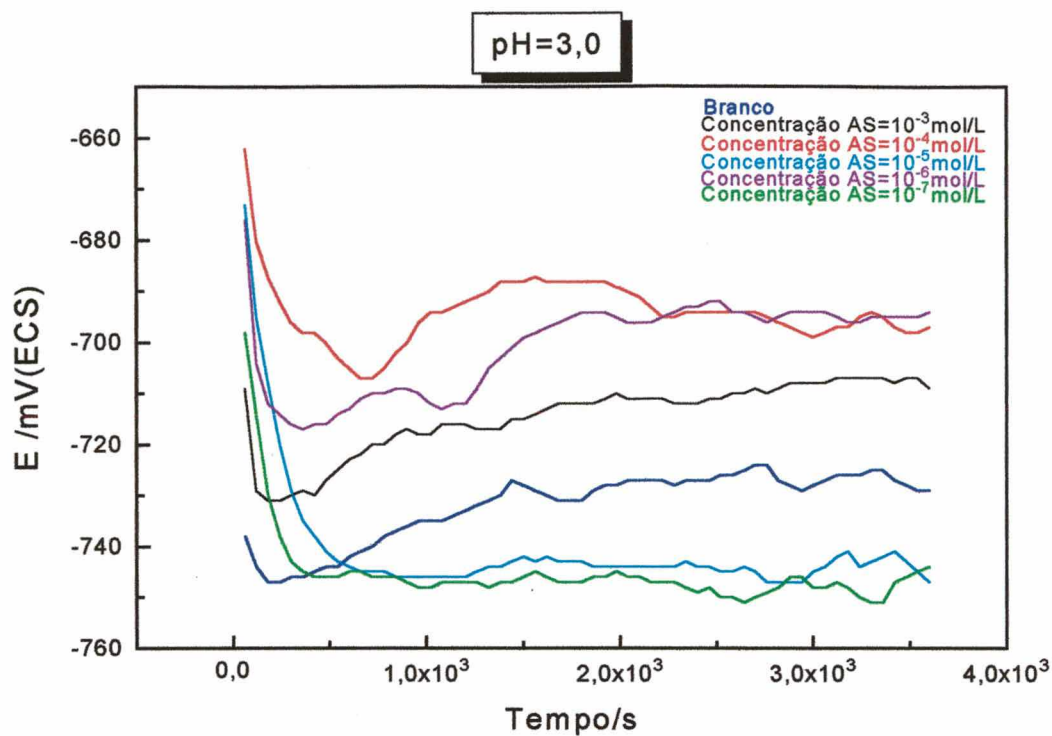


Figura 4.4: Curvas E_{corr} x tempo do aço-carbono em pH=3,0 e para diferentes concentrações de AS

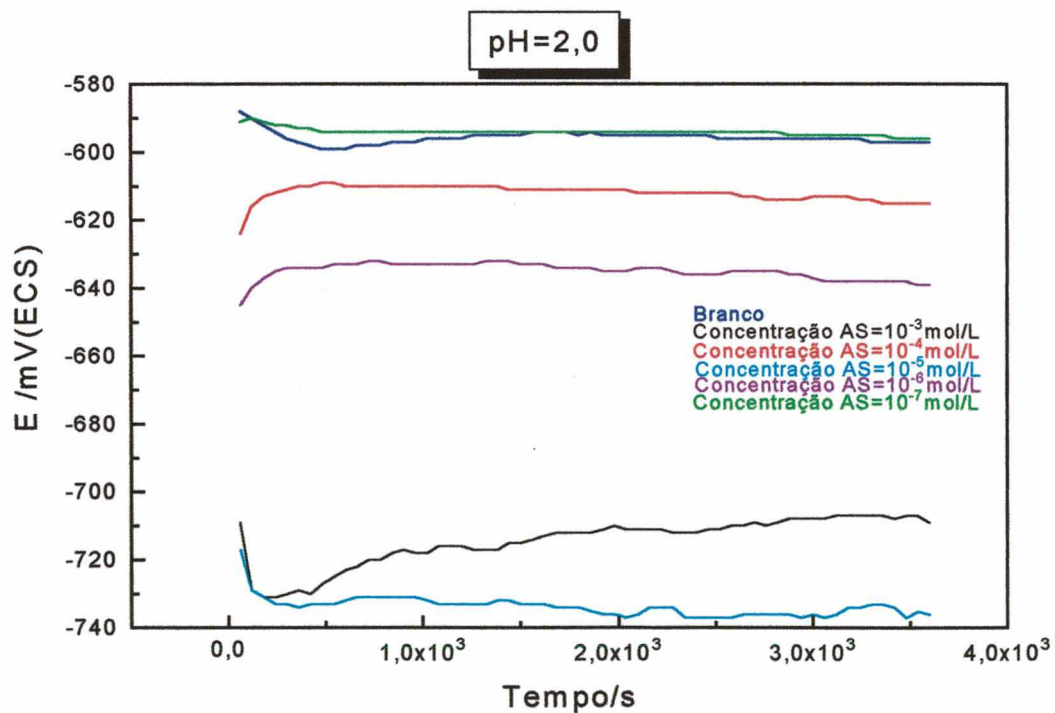


Figura 4.5: Curvas E_{corr} x tempo do aço-carbono em pH=2,0 e para diferentes concentrações de AS

Os parâmetros de corrosão e o cálculo da eficiência de proteção em cada pH, mostrados nas próximas seções, poderão auxiliar na compreensão do processo de inibição oferecido pelo AS ao aço-carbono

4.1.2-CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Na figura 4.6 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço-carbono em pH = 6,0 e em soluções contendo diferentes concentrações de AS. Constata-se que nenhuma curva apresenta a região característica de passivação, indicando que, no pH=6,0, nenhuma concentração de AS utilizada oferece proteção a nível de proporcionar a passivação do eletrodo. Constata-se, entretanto, que quando a concentração de AS é 10^{-3} mol/L, há um pico anódico situado próximo a -350 mV, contudo, a diminuição da corrente não é significativa. Para potenciais superiores a -200 mV a corrente torna a subir, ultrapassando, inclusive, a corrente observada no pico anódico.

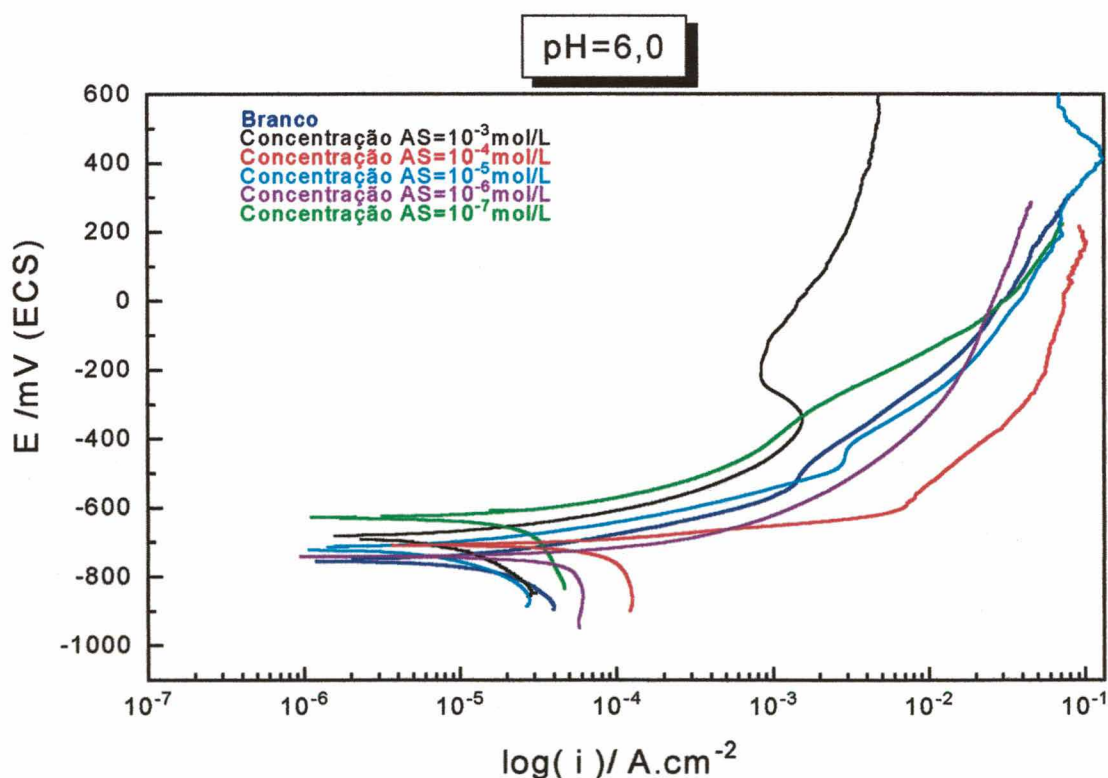


Figura 4.6: curvas de polarização potenciodinâmicas de um eletrodo de aço-carbono, (AS)= 10^{-3} – 10^{-7} mol/L; $v_{vp}=0,667$ mV.s⁻¹; pH=6,0.

Na **tabela 4.2** são apresentados os parâmetros de corrosão determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço-carbono, em pH=6,0, nas diferentes concentrações de AS.

Tabela 4.2: Parâmetros de corrosão determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica de um eletrodo de aço-carbono, (AS)= 10^{-3} – 10^{-7} mol/L, $v_{vp}=0,667$ mVs⁻¹, pH=6,0.

Concentração	E (I=0) MV/ECS	i_{corr} (A x cm ⁻²)	Rp kohm.cm ²	TC (x 10 ⁻³ mm/ano)
AS= 10^{-7} mol/L	-670,5	21,08 x 10 ⁻⁶	151,879	242,4
AS= 10^{-6} mol/L	-743,3	56,68 x 10 ⁻⁶	56,486	654,6
AS= 10^{-5} mol/L	-719,9	8,40 x 10 ⁻⁶	381,052	96,5
AS= 10^{-4} mol/L	-710,4	96,13 x 10 ⁻⁶	33,305	1120
AS= 10^{-3} mol/L	-688,3	8,32 x 10 ⁻⁶	384,900	95,6
Branco	-753,4	12,49 x 10 ⁻⁶	256,333	143,6

Comparando os valores de E_{corr} da **tabela 4.1** e de E(I=0) da **tabela 4.2**, observa-se uma boa correlação entre eles, sugerindo que a polarização do eletrodo não afetou significativamente a superfície do eletrodo.

Os parâmetros i_{corr} e Rp mostrados na **tabela 4.2** foram usados para calcular a TC, apresentada na última coluna. Os valores de TC calculados indicam que, em pH=6,0, apenas quando a concentração de AS é 10^{-5} e 10^{-3} mol/L há uma diminuição da TC. Para as outras concentrações de AS há, claramente, um aumento da corrosão quando comparada à TC obtida para o branco.

Nas **figuras 4.7 e 4.8** são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica do aço-carbono em pH=5,0 e pH=4,0, respectivamente. Nestes dois pH's, para nenhuma concentração de AS, ocorreu passivação do eletrodo de aço-carbono.

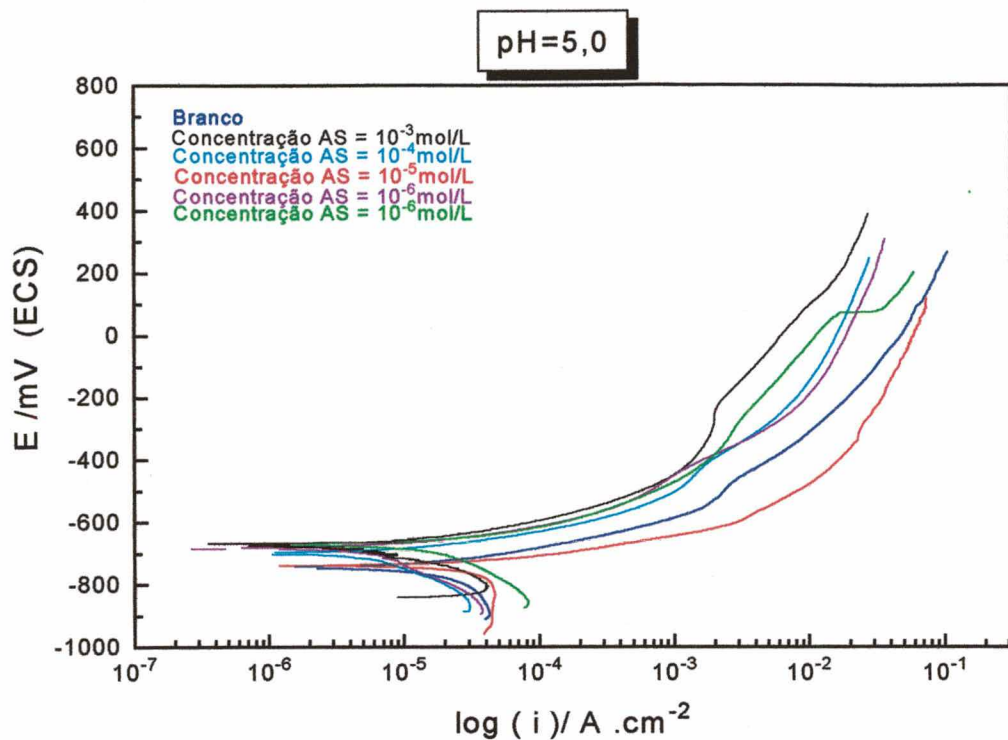


Figura 4.7: curvas de polarização potenciodinâmicas de um eletrodo de aço-carbono, (AS)= 10^{-3} – 10^{-7} mol/L; $v_{vp}=0,667\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; pH=5,0

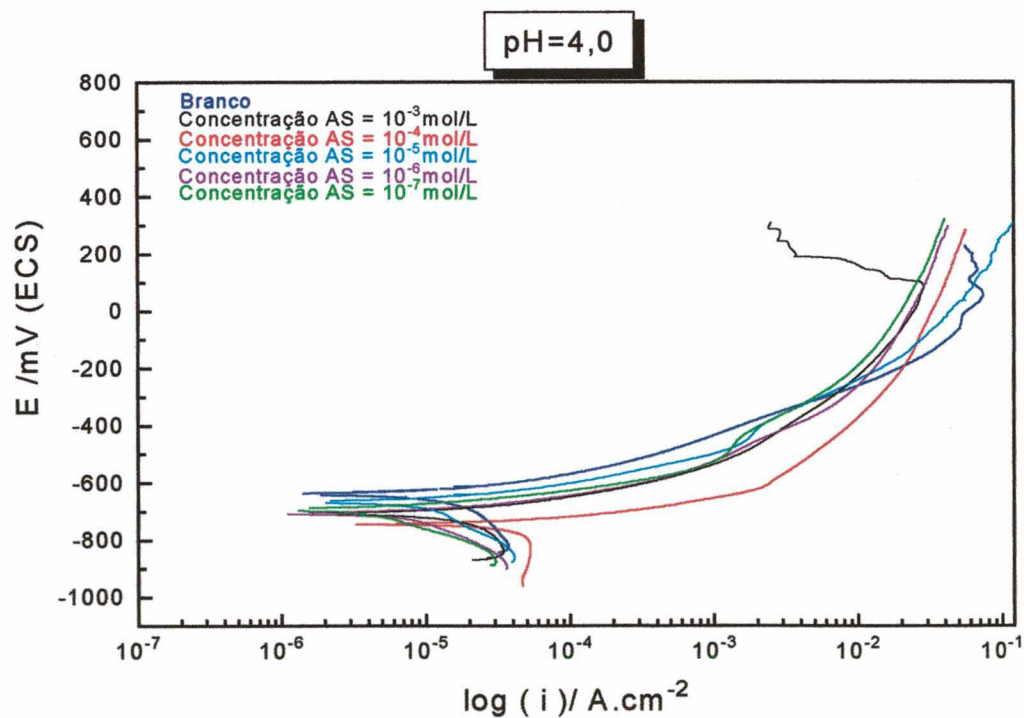


Figura 4.8: curvas de polarização potenciodinâmicas de um eletrodo de aço-carbono, (AS)= 10^{-3} – 10^{-7} mol/L; $v_{vp}=0,667\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; pH=4,0

Na tabela 4.3 são apresentados os parâmetros de corrosão determinados a partir de valores retirados das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço-carbono, em pH=5,0 e pH=4,0 nas diferentes concentrações de AS.

Tabela 4.3: Parâmetros de corrosão determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas de um eletrodo de aço-carbono, (AS)= 10^{-3} – 10^{-7} , mol/L, $v_{vp}=0,667 \text{ mVs}^{-1}$, pH=5,0 e pH=4,0

pH	Concentração	E (I=0) mV/ECS	i_{corr} (A x cm^{-2})	Rp kohm.cm ²	TC (x 10^{-3} mm/ano)
5,0	AS= 10^{-7} mol/L	-673,8	$20,24 \times 10^{-6}$	158,182	285,7
	AS= 10^{-6} mol/L	-685,0	$9,288 \times 10^{-6}$	344,703	106,8
	AS= 10^{-5} mol/L	-702,1	$9,649 \times 10^{-6}$	331,806	110,9
	AS= 10^{-4} mol/L	-739,7	$37,95 \times 10^{-6}$	84,364	436,2
	AS= 10^{-3} mol/L	-676,3	$10,12 \times 10^{-6}$	316,364	142,8
	Branco	-745,5	$17,80 \times 10^{-6}$	179,865	204,6
4,0	AS= 10^{-7} mol/L	-695,4	$7,215 \times 10^{-6}$	443,742	82,9
	AS= 10^{-6} mol/L	-709,0	$12,39 \times 10^{-6}$	258,402	142,4
	AS= 10^{-5} mol/L	-668,1	$13,80 \times 10^{-6}$	232,000	158,7
	AS= 10^{-4} mol/L	-736,6	$12,33 \times 10^{-6}$	259,994	141,7
	AS= 10^{-3} mol/L	-709,8	$18,14 \times 10^{-6}$	176,494	208,5
	Branco	-663,0	$12,46 \times 10^{-6}$	256,950	143,2

Os valores de TC contidos nesta tabela indicam que, em pH=5,0, há inibição do processo de corrosão quando a concentração de AS na solução é 10^{-6} , 10^{-5} e 10^{-3} mol/L. Em pH=4,0, somente quando a concentração da substância orgânica é 10^{-7} , 10^{-6} e 10^{-4} mol/L há alguma eficiência de proteção. Estes dados indicam que não há uma dependência clara entre a concentração do AS e o processo de inibição. Como pode-se ver na tabela 4,3, em algumas situações, a presença do AS acelera o processo de corrosão.

Nas figuras 4.9 e 4.10. são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço-carbono em pH = 3,0 e pH=2,0 em soluções contendo diferentes concentrações de AS. Nestas curvas também não há indícios de passivação do eletrodo.

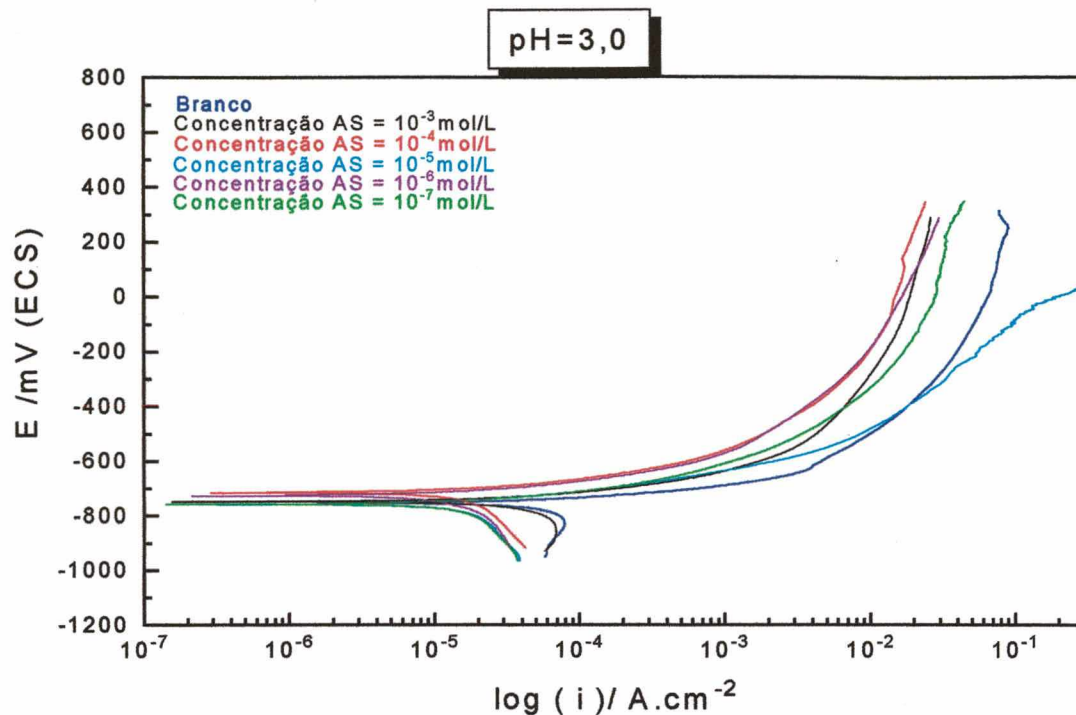


Figura 4.9: curvas de polarização potenciodinâmicas de um eletrodo de aço-carbono, (AS)= 10^{-3} – 10^{-7} mol/L; $v_{vp}=0,667\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; pH=3,0.

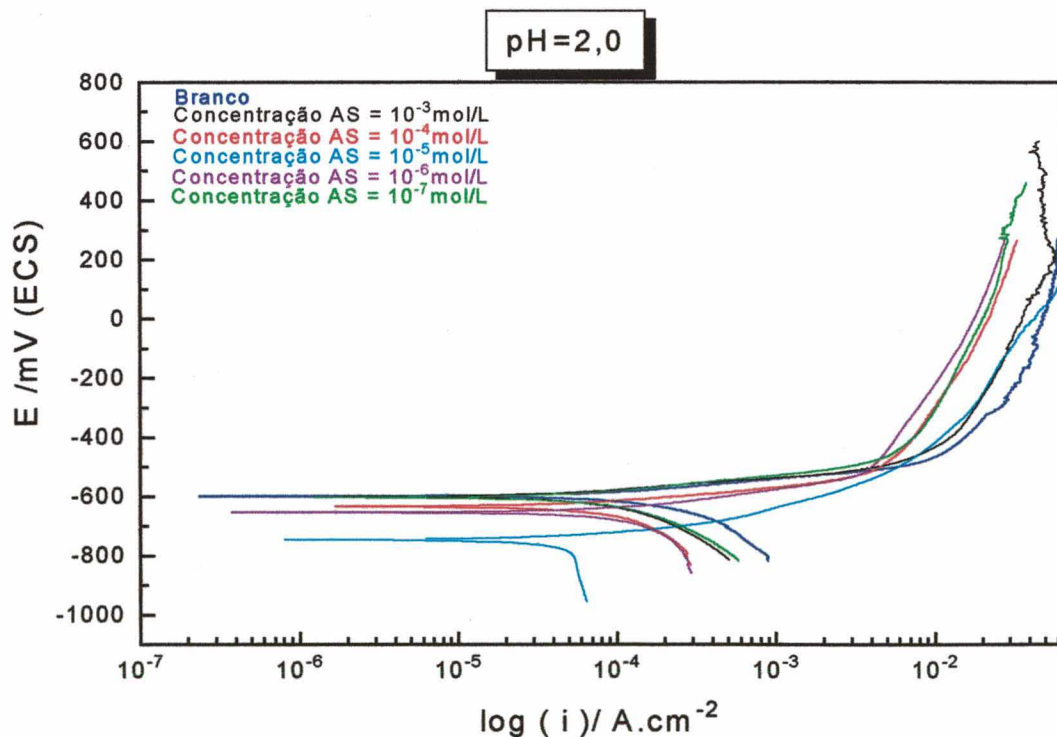


Figura 4.10: curvas de polarização potenciodinâmicas de um eletrodo de aço-carbono, (AS)= 10^{-3} – 10^{-7} mol/L; $v_{vp}=0,667\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; pH=2,0.

Na **tabela 4.4** são apresentados os parâmetros de corrosão determinados a partir de valores retirados das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço-carbono, em pH=3,0 e pH=2,0 nas diferentes concentrações de AS.

Tabela 4.4 Parâmetros de corrosão determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas de um eletrodo de aço-carbono, (AS)=10⁻³-10⁻⁷ mol/L, vvp=0,667 mVs⁻¹, pH=3,0 e pH=2,0

pH	Concentração	E (I=0) mV/ECS	i _{corr} (A x cm ⁻²)	Rp kohm.cm ²	TC (x 10 ⁻³ mm/ano)
3,0	AS=10 ⁻⁷ mol/L	-760,5	21,81 x 10 ⁻⁶	146,795	250,7
	AS=10 ⁻⁶ mol/L	-729,0	16,78 x 10 ⁻⁶	190,799	192,9
	AS=10 ⁻⁵ mol/L	-760,9	19,94 x 10 ⁻⁶	160,562	229,3
	AS=10 ⁻⁴ mol/L	-718,1	20,29 x 10 ⁻⁶	157,792	233,0
	AS=10 ⁻³ mol/L	-718,1	40,60 x 10 ⁻⁶	78,857	466,8
	Branco	-756,9	80,29 x 10 ⁻⁶	39,875	923,1
2,0	AS=10 ⁻⁷ mol/L	-604,2	81,36 x 10 ⁻⁶	39,351	935,3
	AS=10 ⁻⁶ mol/L	-655,5	112,1 x 10 ⁻⁶	28,560	1289
	AS=10 ⁻⁵ mol/L	-748,7	60,20 x 10 ⁻⁶	53,183	692,1
	AS=10 ⁻⁴ mol/L	-635,6	83,54 x 10 ⁻⁶	38,324	960,4
	AS=10 ⁻³ mol/L	-602,5	72,44 x 10 ⁻⁶	44,194	854,0
	Branco	-600,1	138,1 x 10 ⁻⁶	23,183	1587

Os dados contidos na **tabela 4.4** mostram que nestes dois pH, qualquer que seja a concentração de AS empregada, há diminuição da TC em relação à TC medida no branco. A **tabela 4.5** contém a eficiência de proteção oferecida pelo AS em soluções de diferentes pH. A eficiência de proteção foi calculada de acordo com a fórmula^(2,20):

$$Z = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100 \quad (7)$$

onde Z é a eficiência de proteção, i_0 e i são as densidades de correntes de corrosão sem e com inibidor, respectivamente.

Tabela 4.5: Eficiência de proteção em função da concentração de AS em soluções de diferentes pH

Concentração	pH=2,0	pH=3,0	pH=4,0	pH=5,0	pH=6,0
AS=10 ⁻⁷ mol/L	41,06	72,84	42,87	-	-
AS=10 ⁻⁶ mol/L	18,77	79,10	0,5	47,80	-
AS=10 ⁻⁵ mol/L	56,37	75,16	-	45,71	32,72
AS=10 ⁻⁴ mol/L	39,48	74,75	1,04	-	-
AS=10 ⁻³ mol/L	46,48	49,43	-	30,20	33,41

Observa-se que em pH=4,0 e superiores a eficiência de proteção não é boa, qualquer que seja a concentração de AS em solução. Para todas as situações, a eficiência de proteção é sempre inferior a 50% e para algumas concentrações de AS não se verifica nenhum tipo de proteção. Sankarapapavinasam e colaboradores⁽²⁾ também encontraram baixa eficiência de proteção oferecida por vários ácidos carboxílicos ao Pb em meio HClO₄. De acordo com os autores, dependendo da condição de trabalho a eficiência de proteção fica entre 0,5 e 78%. Em particular para o ácido succínico, encontraram uma eficiência máxima de 51,6% em HClO₄ 0,1 mol/L e AS 10⁻¹ mol/L, isto é, para uma elevada concentração do inibidor, Os resultados obtidos em nossos estudos indicam uma proteção em torno de 75%, para concentrações de AS situadas entre 10⁻⁷ e 10⁻⁴ mol/L, se observada a condição de pH=3,0. Não há, todavia, uma dependência entre eficiência de proteção e concentração do inibidor, fato este já observado na realização dos ensaios E_{corr} x tempo.

A interpretação destes resultados pode ser feita com auxílio do diagrama de distribuição das espécies AS, hidogenosuccinato e succinato em função do pH, como mostra a **figura 4.11**.

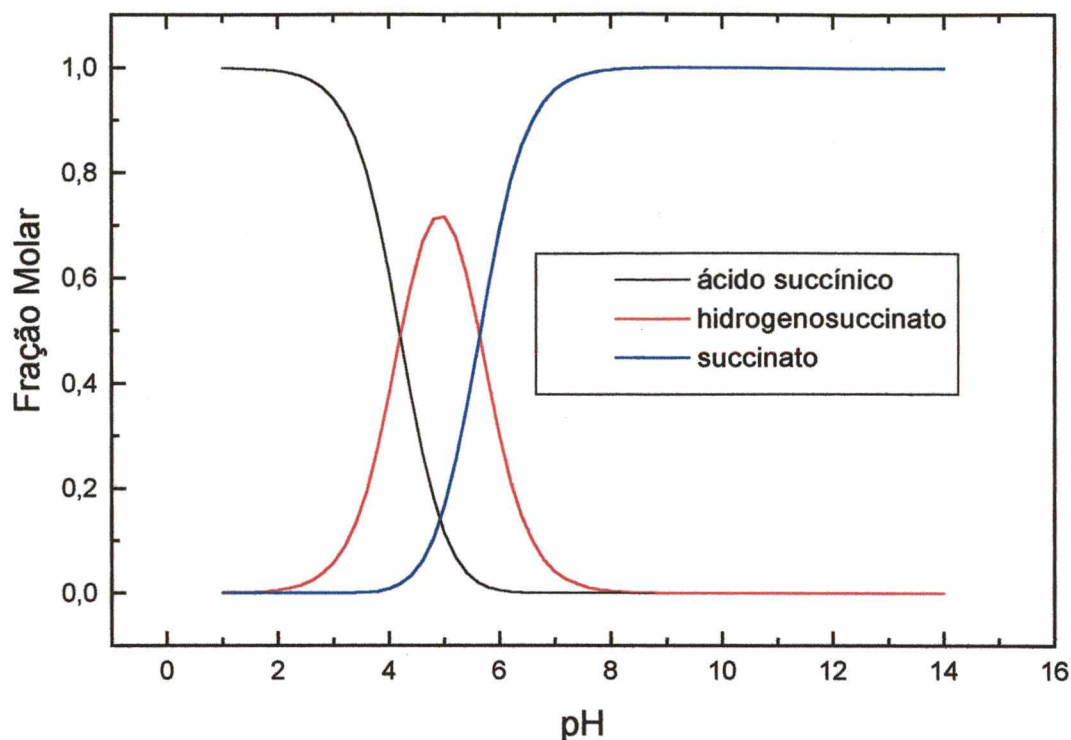


Figura 4.11: Distribuição das espécies AS, hidrogenosuccinato e succinato em função do pH da solução

Em pH=3,0, onde se tem maior eficiência de proteção ao aço-carbono, constata-se que mais de 90% das espécies em solução encontram-se na forma de ácido não dissociado. Isso indica que a proteção oferecida deve-se à ação desta espécie e não das outras. Em pH mais elevados, predominam o hidrogenosuccinato e o succinato. Nestas condições há pouco ou nenhuma proteção ao aço-carbono (ver tabela 4.5), indicando que o hidrogeno e o succinato não agem de maneira eficaz sobre a corrosão do aço-carbono. As situações onde houve uma aceleração do processo de corrosão podem ser explicadas pela formação de complexos estáveis entre uma das espécies (ou seus derivados se há decomposição) e íons Fe^{3+} , Cr^{3+} e Mn^{2+} oriundos da oxidação do eletrodo. Alguns autores, também observaram a aceleração do processo de corrosão no aço⁽³¹⁾ e no estanho⁽⁸⁾ em determinadas concentrações de ácidos dicarboxílicos, atribuindo este comportamento à formação de quelatos e ions complexos extremamente estáveis.

Os ensaios eletroquímicos permitem inferir que o ácido succínico é um inibidor misto, oferecendo uma boa eficiência de proteção em soluções de pH baixos, mas pode-se tornar perigoso em pH mais elevados, podendo acelerar o processo de corrosão.

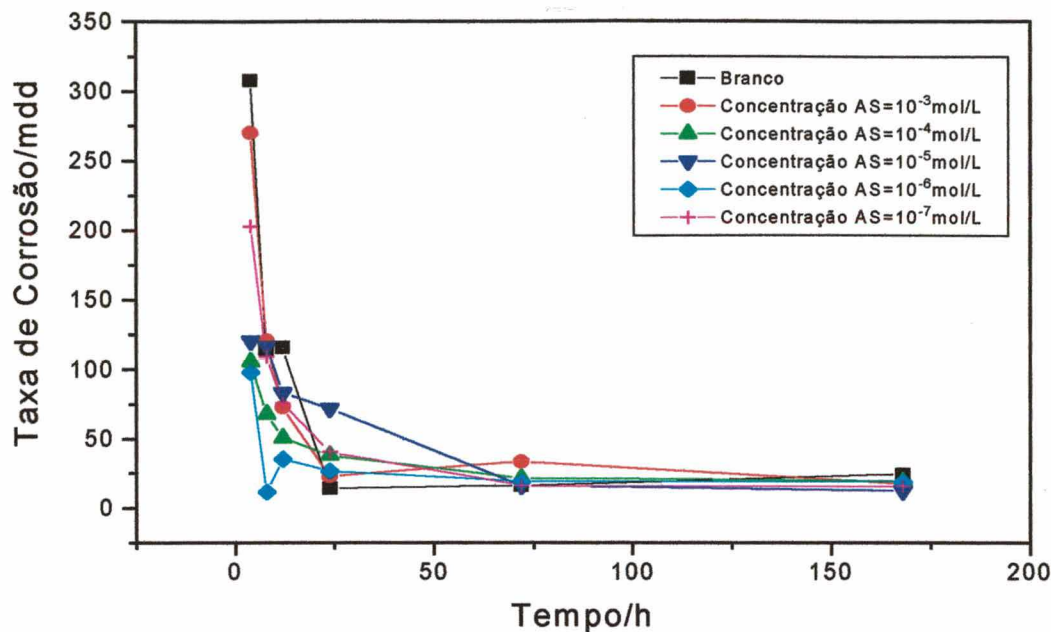
4.2-ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões referentes aos ensaios gravimétricos. Os resultados serão apresentados analisando-se à taxa de corrosão (TC) em mdd em função do tempo (horas) de imersão e a eficiência de proteção oferecida pelo AS em solução.

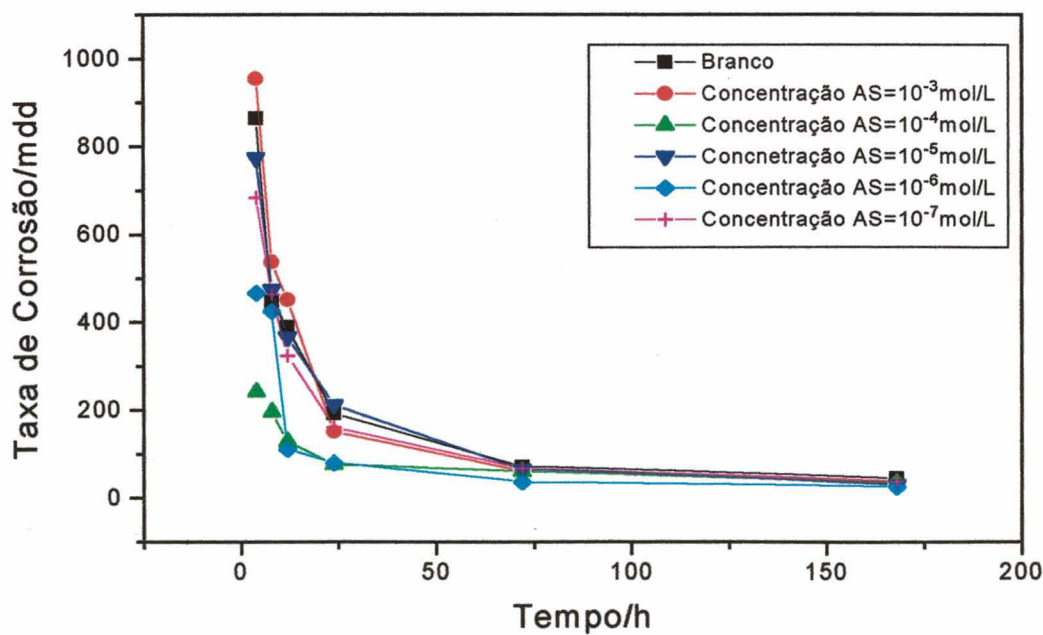
Os ensaios gravimétricos foram realizados nos pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0. Serão discutidos aqui somente os resultados obtidos em pH=4,0 e 2,0. As figuras e tabelas contendo os resultados obtidos nos demais pH encontram-se no anexo.

4.2.1-ENSAIOS EM pH=4,0 E pH=2,0

As **figuras 4.12 e 4.13** mostram as taxas do corrosão do aço-carbono em função do tempo de imersão obtidos em soluções de pH=4,0 e 2,0, respectivamente, contendo diferentes concentrações de AS. As duas figuras mostram um processo de corrosão acelerado nas primeiras horas de imersão, que diminuem e tendem a se estabilizar com o passar do tempo. Tanto em pH=4,0 quanto em pH=2,0, após 72 horas (3 dias), as taxas de corrosão permanecem baixas e constantes até o final dos ensaios (168 horas - 7 dias). Observa-se, também, que este comportamento independe da concentração de AS. Como pode ser visto, somente nas primeiras 50 horas há, aparentemente, uma influencia de concentração do AS sobre o processo de corrosão. A diminuição das TC com passar do tempo indicam que a agressividade do meio diminui. Também pode ocorrer a formação de filme, o qual tende a diminuir o processo de corrosão.



Na figura 4.12: Taxas de corrosão do aço-carbono em função do tempo de imersão em soluções de pH=4,0 e diferentes concentrações de AS



Na figura 4.13: Taxas de corrosão do aço-carbono em função do tempo de imersão em soluções de pH=2,0 e diferentes concentrações de AS

Segundo alguns autores^(2,3,12,14,16,17), ligas ferrosas podem formar filmes de óxido muito finos, notadamente Fe₃O₄ (FeO. Fe₂O₃), recobertos por outro filme de FeOOH, originando uma estrutura denominada tipo sanduiche. A formação destes filmes, dependentes do pH, ocorrem a partir das seguintes reações:



A análise visual dos corpos de prova após os ensaios de imersão mostrou que realmente haviam filmes amarelados depositados sobre os mesmos. Estes filmes são mais nítidos após ensaios mais prolongados. Isto sugere que a diminuição da TC com passar do tempo, como observado, deve estar mais relacionado com a formação de óxidos do que propriamente com ação de AS, tendo em vista que este comportamento foi observado em todas as soluções, inclusive no branco.

Tabela 4.6: Taxa de corrosão, em mdd, para o aço carbono em pH=4,0 e para diferentes concentrações de AS

Tempo/horas	Branco	10 ⁻³ mol/L	10 ⁻⁴ mol/L	10 ⁻⁵ mol/L	10 ⁻⁶ mol/L	10 ⁻⁷ mol/L
4	307,870	270,340	105,090	120,150	97,620	202,750
8	112,640	120,150	67,586	116,400	11,302	108,890
12	115,140	72,590	50,062	82,604	35,044	75,094
24	13,767	22,529	37,547	71,341	26,284	40,050
72	15,853	33,377	21,277	15,853	18,774	15,853
168	23,780	17,344	19,132	12,337	18,774	15,556

Na tabela 4.7: Taxa de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH=2,0 e para diferentes concentrações de AS

Tempo/horas	Branco	10 ⁻³ mol/L	10 ⁻⁴ mol/L	10 ⁻⁵ mol/L	10 ⁻⁶ mol/L	10 ⁻⁷ mol/L
4	863,570	953,680	240,300	773,460	465,580	683,340
8	446,810	536,920	195,250	473,090	424,810	461,840
12	387,990	450,570	127,660	365,470	110,140	322,910
24	191,420	150,190	76,348	210,270	78,849	160,200
72	70,924	60,910	60,076	65,500	36,712	66,947
168	44,879	36,654	34,508	31,291	26,105	37,906

As tabelas 4.6 e 4.7 contêm os valores das TC para o aço-carbono em função do tempo em soluções de pH=4,0 e 2,0, respectivamente, para diferentes concentrações de AS. A partir destes dados e dos dados semelhantes a estes apresentados no anexo, determinou-se a eficiência de proteção do AS em todos os pH e para diferentes tempos de imersão. A eficiência de proteção (Z) foi calculada de acordo com a equação^(2,19):

$$Z = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100^{2,19} \quad (8)$$

onde w_0 e w são as TC do aço-carbono sem e com a presença do inibidor.

As tabelas 4.8 e 4.9 mostram a eficiência de proteção do AS em soluções de pH 2,0 a 6,0 após 4 e 168 horas de ensaios de imersão, respectivamente. As figuras 4.14 e 4.15 foram confeccionadas a partir destas tabelas.

Tabela 4.8: Eficiência de proteção do AS em soluções de pH 2,0–6,0 após 4 horas de ensaio de imersão

Concentração	pH=2,0	pH=3,0	pH=4,0	pH=5,0	pH=6,0
AS=10 ⁻³ mol/L	-10,43	-146,15	12,19	-61,90	-64,23
AS=10 ⁻⁴ mol/L	72,17	-38,46	65,85	14,28	47,06
AS=10 ⁻⁵ mol/L	10,43	-215,38	60,97	0,0	6,51
AS=10 ⁻⁶ mol/L	46,08	0,0	68,29	-3,81	-35,29
AS=10 ⁻⁷ mol/L	20,87	-107,69	34,14	9,52	-75,97

Tabela 4.9: Eficiência de proteção do AS em soluções de pH 2,0–6,0 após 168 horas de ensaio de imersão

Concentração	pH=2,0	pH=3,0	pH=4,0	pH=5,0	pH=6,0
AS=10 ⁻³ mol/L	18,33	-18,02	27,06	-23,25	24,55
AS=10 ⁻⁴ mol/L	22,80	-4,50	19,55	-16,28	14,54
AS=10 ⁻⁵ mol/L	30,20	-15,31	48,12	-10,46	20,90
AS=10 ⁻⁶ mol/L	41,60	4,50	21,05	-24,42	9,09
AS=10 ⁻⁷ mol/L	15,53	5,40	34,84	2,32	0,91

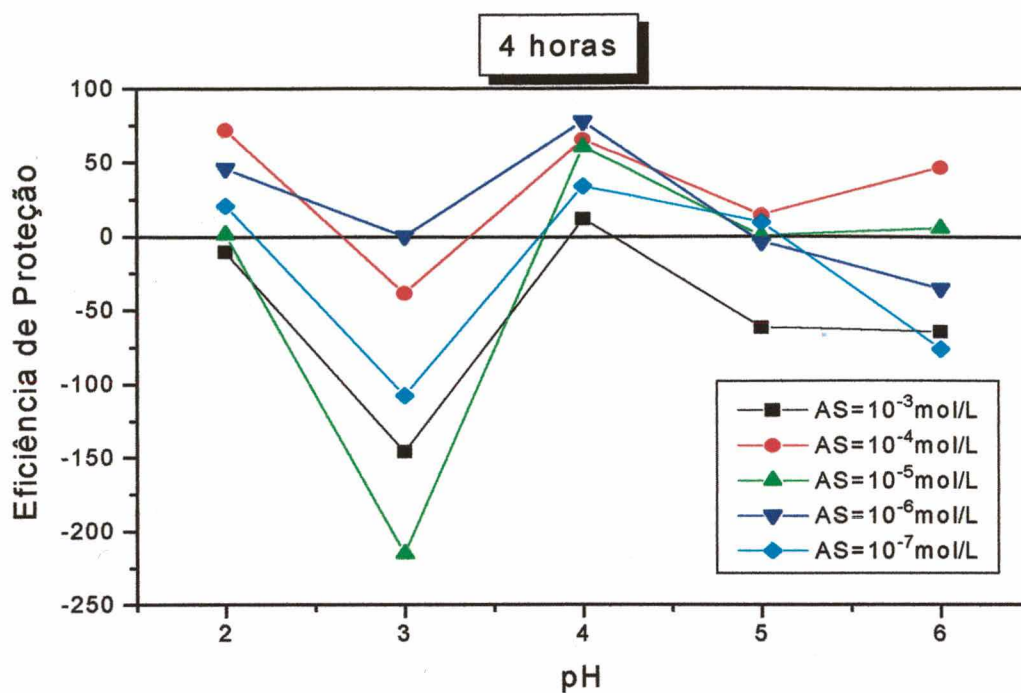


Figura 4.14: Eficiência de proteção do AS em função do pH das soluções após 4 horas de ensaios de imersão

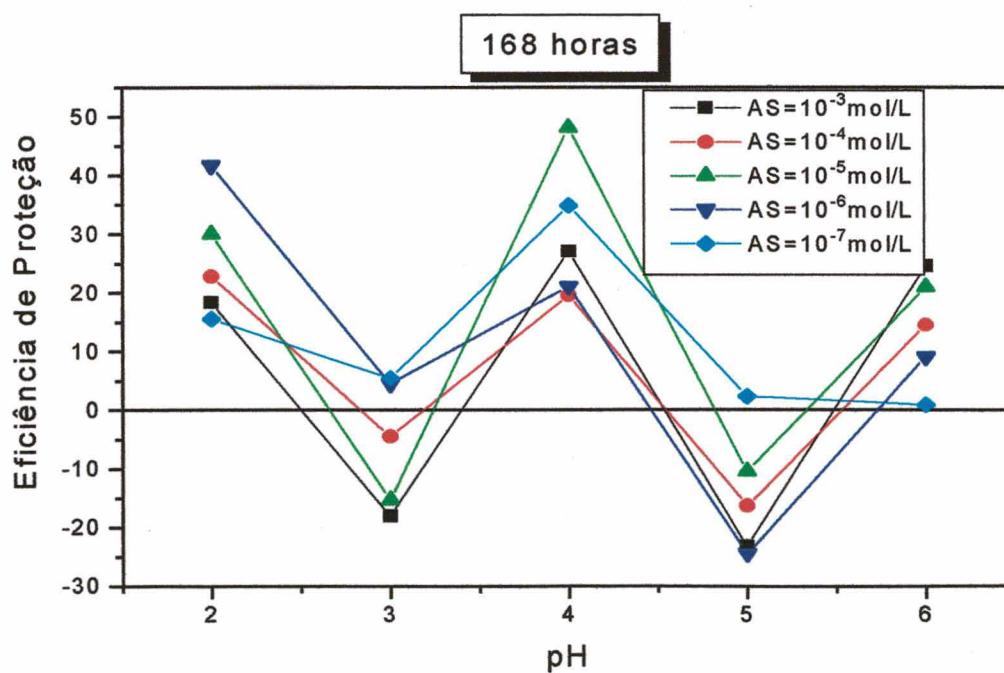


Figura 4.15: Eficiência de proteção do AS em função do pH das soluções após 168 horas de ensaios de imersão

A análise das tabelas (4.8 e 4.9) e figuras (4.14 e 4.15) evidenciam a atuação de AS em pH=4,0, tanto para curtos quanto para longos períodos de imersão. A eficiência de proteção situa-se entre 12 e 68% após 4 horas de imersão em pH=4,0 e entre 16 e 48% após 168 horas. Observa-se mais uma vez, que a eficiência de proteção independe da concentração, pois não há um aumento da proteção com o aumento da concentração do inibidor, como observado também nos ensaios eletroquímicos. Dados semelhantes a estes foram encontrados por Sankarapavinasam e colaboradores⁽²⁾, como já comentado anteriormente, para a ação ácidos dicarboxílicos sobre a corrosão do Pb em solução de HClO₄.

Convém comentar, também, a eficiência de proteção observada nos pH 2,0 e 6,0, em alguns casos da mesma ordem de grandeza das observadas em pH=4,0. Em pH=6,0, acredita-se, há a influencia da formação de óxidos, que podem também diminuir a TC. É evidente que em pH mais elevados há o favorecimento da formação destes óxidos. Nos casos em que há baixa eficiência de proteção, em pH=6,0, pode ter ocorrido a formação de óxidos que não cobriram inteiramente a superfície do eletrodo. Em pH=2,0 admite-se a ação do AS, logo no início da adsorção, todavia, por razões que não estão claras, há uma perda de eficiência em pH=3,0. A baixa eficiência observada em pH=5,0 pode ser explicada pela presença, neste pH, de uma elevada concentração de succinato em solução. O succinato pode formar complexos bastantes estáveis com Fe³⁺, Cr³⁺ e Mn²⁺ oriundos da corrosão do corpo de prova, aumentando assim a TC.

Em resumo, os ensaios gravimétricos permitem inferir que o AS é um bom inibidor de corrosão em pH baixos, para curtos e longos tempos de imersão. Ele falha, todavia, para pH superiores a 4,5. Pode-se atingir até 68% de proteção em pH=4,0 e com concentração de AS na ordem de 10⁻⁴ mol/L.

4.3-COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS E ELETROQUÍMICOS

Nesta seção serão apresentadas as relações entre as TC, em mm/ano, do aço-carbono obtidas nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos.

A **figura 4.16** mostra os resultados das TC do aço-carbono obtidas a partir de ensaios gravimétricos e eletroquímicos (potenciodinâmicos) para soluções contendo AS, em concentrações 10^{-7} - 10^{-3} mol/L em pH=2,0. Observa-se que as TC (convertidas de $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ para $\text{mm}\cdot\text{ano}^{-1}$) obtidas a partir dos ensaios gravimétricos após 168 horas de imersão apresentam uma concordância boa com as TC obtidas a partir dos ensaios eletroquímicos. As TC obtidas após 4 horas de imersão não apresentam boa concordância com os dados eletroquímicos, além de apresentarem uma certa dispersão.

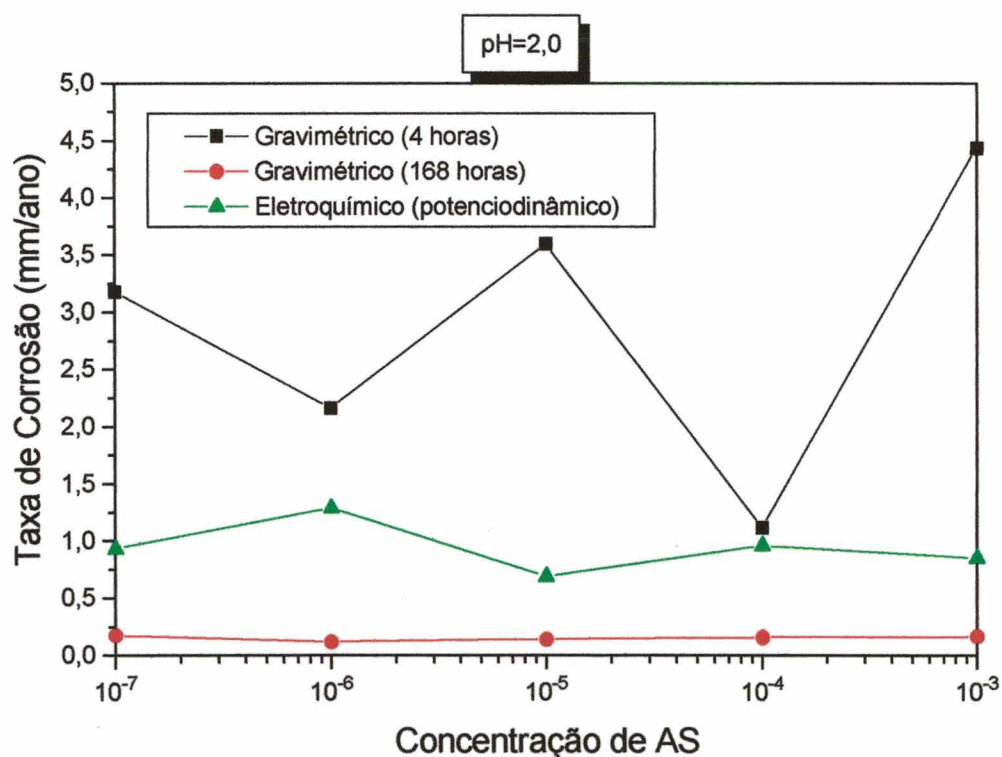


Figura 4.16: Taxa de Corrosão do aço-carbono, em mm/ano, em função da concentração de AS em pH=2,0.

A figura 4.17 mostra a mesma comparação com os obtidos em soluções de pH=4,0. Neste caso, observa-se que os dados têm uma maior concordância do que os apresentados no pH=2,0, (manteve-se a mesma escala nos gráficos para melhor comparação dos dados). Todavia, mesmo em pH=4,0 os dados obtidos após 4 horas de imersão continuam sendo os que apresentam menor concordância com os dados eletroquímicos.

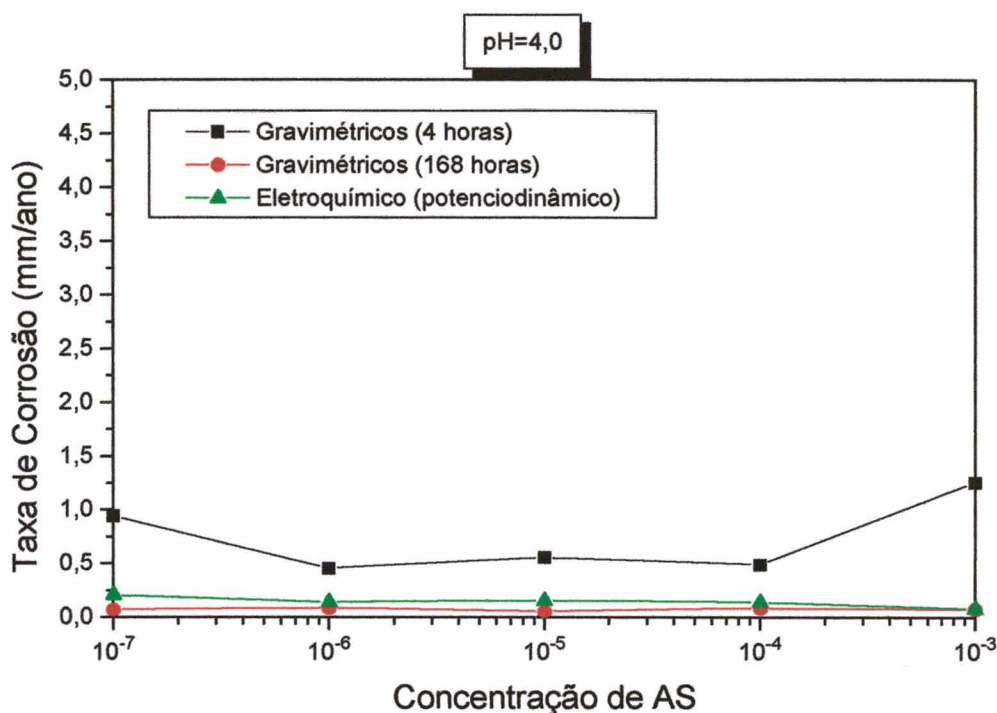


Figura 4.17: Taxa de Corrosão do aço-carbono, em mm/ano, em função da concentração de AS em pH=4,0

Os dados obtidos em pH=6,0 (figura 4.18) também mostram a concordância dos resultados obtidos através dos dois métodos diferentes. De acordo com a literatura⁽³²⁾, aços-doces contendo Mn (mas sem Cr) apresentam TC da ordem de $0,5 \text{ mm.ano}^{-1}$ em soluções de AS contendo 55% das substâncias orgânicas.

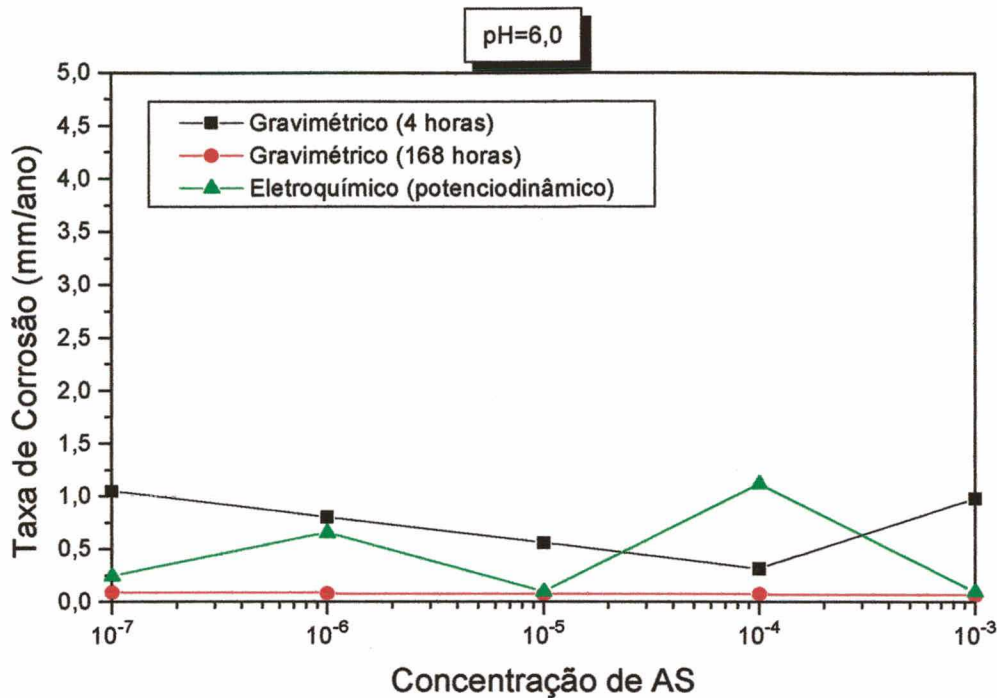


Figura 4.18: Taxa de Corrosão do aço-carbono, em mm/ano, em função da concentração de AS em pH=6,0

Os resultados obtidos neste trabalho concordam inteiramente com os dados apresentados na literatura, excetuando-se apenas os resultados obtidos dos ensaios de imersão em soluções de pH=2,0 para 4 horas de imersão. Em linhas gerais obteve-se, portanto, dados bastante concordantes com os da literatura.

4.4- PROPOSTA DE UM MODELO DE ADSORÇÃO

Com base nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos realizados propõe-se um modelo de adsorção do AS sobre a superfície do aço-carbono de acordo com o mostrado na figura 4.22. A ação de inibição é exercida basicamente pelo AS não dissociado. A adsorção à superfície se dá, de acordo com o modelo proposto, através dos oxigênios, obedecendo a disposição da cadeia carbônica mostrada na figura. Este modelo é plausível levando-se em conta a alta densidade

eletrônica destes átomos de oxigênio e considerando, ainda que a superfície metálica encontra-se polarizada positivamente por ocasião dos ensaios eletroquímicos. Há, segundo se supõe, uma interação eletrostática, facilitando a adsorção do AS à superfície. O composto orgânico, recobrendo as áreas anódicas e catódicas, diminui o processo de corrosão do aço-carbono.

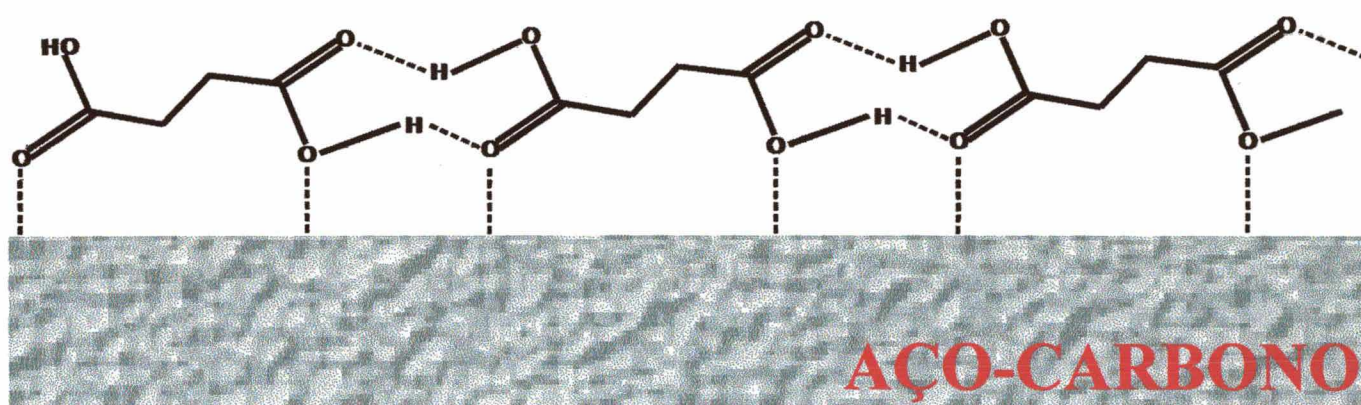


Figura 4.22: Modelo de adsorção do ácido succínico sobre a superfície do aço-carbono

Capítulo 5

Conclusões

5-CONCLUSÕES

Neste trabalho foi feita uma avaliação do efeito inibidor do ácido succínico sobre a corrosão do aço-carbono. Estes estudos permitem concluir que o ácido succínico apresenta caráter inibidor, quando algumas condições são respeitadas.

Observando as figuras, seja dos ensaios eletroquímicos ou gravimétricos, onde o pH é 2,0 e 3,0, quase em sua totalidade os valores de E_{corr} aparecem deslocados para regiões mais nobres em todas as soluções contendo AS.

Os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos demonstraram a mesma tendência que os obtidos a partir dos ensaios gravimétricos, indicando que independente do método utilizado obtêm-se resultados semelhantes.

Através dos ensaios eletroquímicos permitem inferir que o AS apresenta-se como inibidor misto, oferecendo uma boa eficiência de proteção em soluções de pH menores 2,0 e 3,0, os resultados obtidos em nossos estudos indicam uma proteção em torno de 75%, para concentrações de AS situadas entre 10^{-7} e 10^{-4} mol/L, se observada a condição de pH=3,0, mas podendo acelerar a corrosão em pH's mais elevados.

Nos ensaios gravimétricos, conclui-se que com o passar do tempo independente da concentração de AS utilizada e independente do pH da solução, a TC do aço-carbono diminui gradualmente e atinge valores praticamente iguais.

Observou-se que, independente da concentração de AS nos experimentos, gravimétricos, quando a solução encontrava-se em pH baixos 2,0 e 4,0, para curtos e longos períodos de imersão, oferecia uma boa eficiência de proteção. Ele falha todavia para pH superiores a 4,5. Pode-se atingir 68% de eficiência em pH=4,0 com concentração de AS da ordem de 10^{-4} mol/L.

A interpretação dos resultados está relacionado com a espécie presente no meio em questão. Através da figura 4.11, pode-se determinar qual a espécie resultante da dissociação do AS, está em maior quantidade em solução, de acordo com o pH. Na figura 4.11 referente à eficiência de proteção do inibidor frente ao eletrodo de trabalho, percebe-se que em pH=3,0, onde estima-se que a presença das espécies em solução se encontram na forma de ácido não

dissociado esteja em torno de 90% ocorre uma maior eficiência de proteção, o que provoca uma diminuição na TC do aço-carbono. Ou seja, em pH onde predominam o hidrogenosuccinato e o succinato há pouca ou nenhuma, eficiência de proteção, acarretando uma maior dissolução do aço-carbono, chegando a atingir valores considerados bons (50 - 75%), independente das concentrações de AS utilizadas nos experimentos.

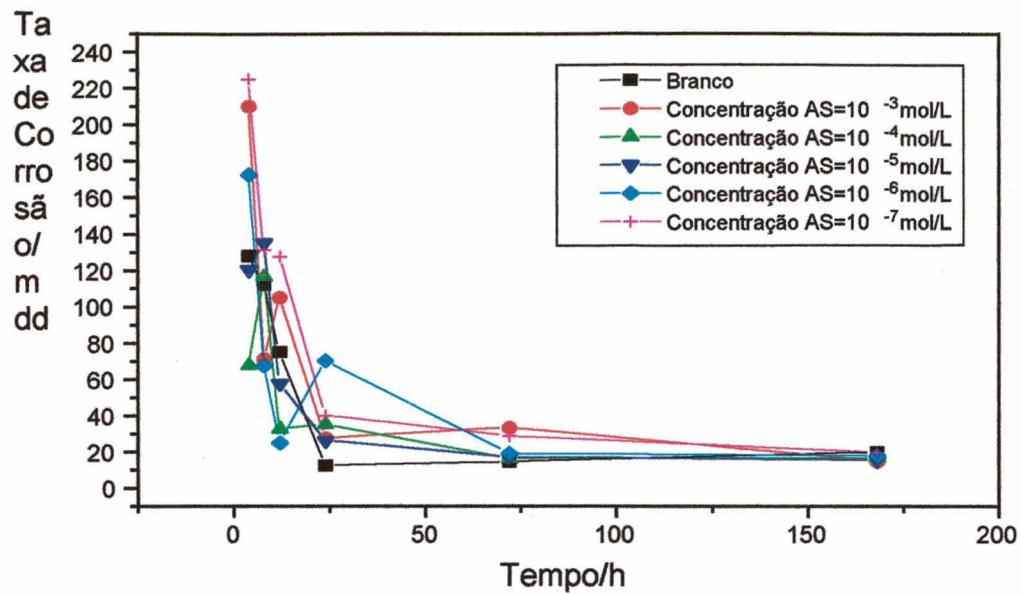
Devido a estes resultados propõe-se que o processo de inibição de corrosão do metal ocorra devido a formação da espécie de ácido succínico não dissociado. As situações onde houve aceleração do processo de corrosão no aço⁽³¹⁾ e no estanho⁽⁸⁾ em determinadas concentrações de ácidos dicarboxílicos, atribuindo este comportamento à formação de complexos estáveis, apresentam uma grande densidade de carga negativa e são razoavelmente grandes. Os complexos formados migrariam para a superfície do metal, aumentando, 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 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 possuem uma grande densidade de carga negativa.

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

Para trabalhos futuros, sugere-se que seja feito um estudo mais detalhado sobre a superfície do eletrodo e sobre a solução de trabalho, a fim de se determinar qual a influência do AS sobre estas duas variáveis, para que se tenha uma confirmação mais exata dos resultados obtidos neste trabalho.

6-ANEXOS



Na figura 4.16: Taxa de corrosão do aço-carbono em função do tempo de imersão em solução de pH=6,0 e diferentes concentrações de AS

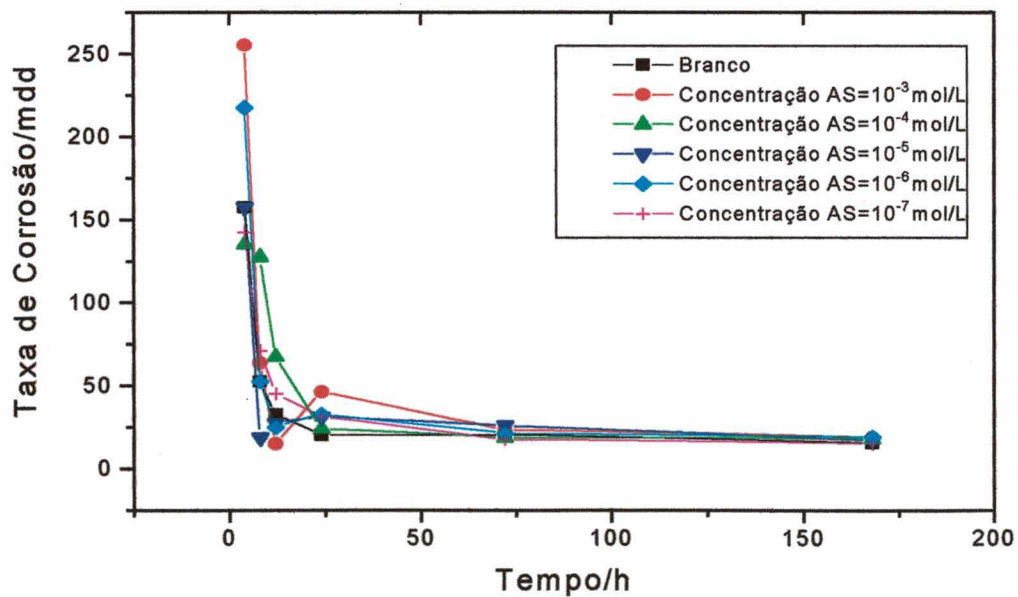
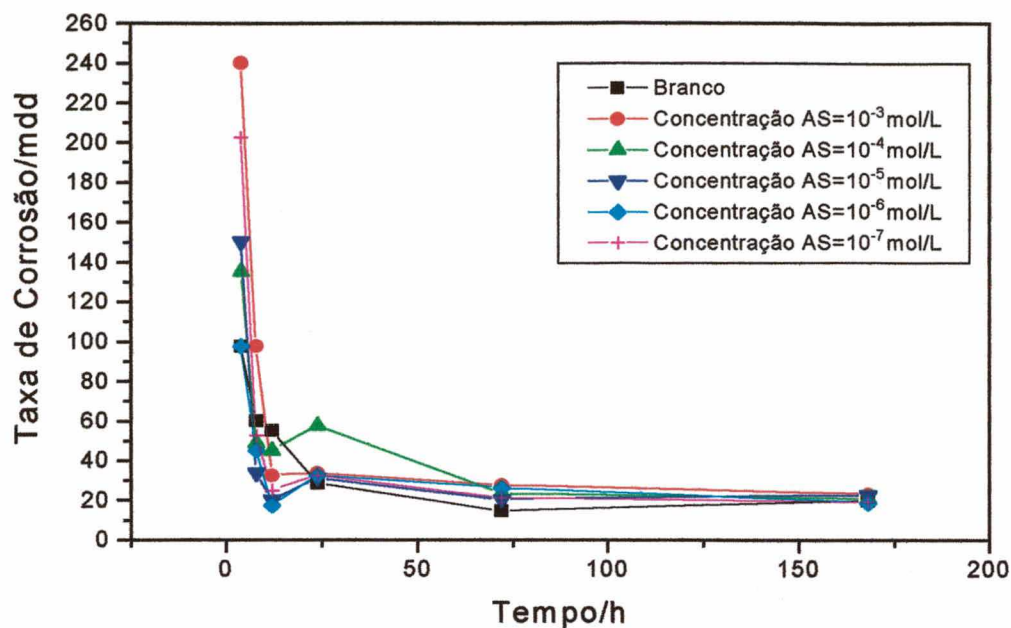


Figura 4.17: Taxa de corrosão do aço-carbono em função do tempo de imersão em solução de pH=5,0 e diferentes concentrações de AS



Na figura 4.18: Taxa de corrosão do aço-carbono em função do tempo de imersão em solução de pH=3,0 e diferentes concentrações de AS

Tabela 4.10: Taxas de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH=6,0 e para diferentes concentrações de AS

Tempo/horas	Branco	10^{-3} mol/L	10^{-4} mol/L	10^{-5} mol/L	10^{-6} mol/L	10^{-7} mol/L
4	128,030	210,260	67,584	120,500	172,710	225,290
8	112,000	71,341	116,400	135,170	67,710	131,420
12	75,094	105,130	32,540	57,572	25,032	127,660
24	12,516	27,535	35,044	26,284	70,089	40,050
72	14,602	33,377	16,271	17,105	19,191	28,787
168	19,668	14,840	16,807	15,556	17,880	19,489

Capítulo 6

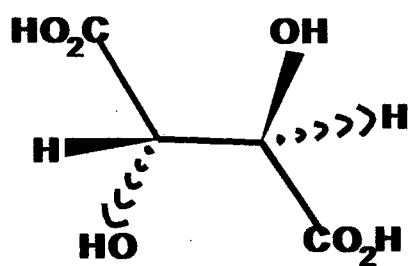
Anexos

Tabela 4.11: Taxa de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH=5,0 e para diferentes concentrações de AS

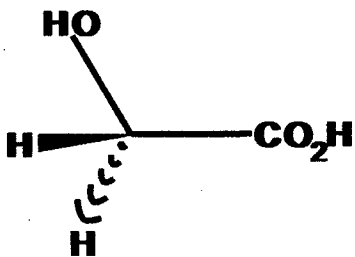
Tempo/horas	Branco	10 ⁻³ mol/L	10 ⁻⁴ mol/L	10 ⁻⁵ mol/L	10 ⁻⁶ mol/L	10 ⁻⁷ mol/L
4	157,700	255,310	135,170	157,700	217,780	142,680
8	52,565	63,831	127,660	18,774	52,565	71,341
12	32,540	15,019	67,580	27,535	25,032	45,057
24	20,025	46,309	23,780	31,291	32,542	31,291
72	20,443	23,363	18,774	25,866	21,277	17,522
168	15,377	18,953	17,880	16,986	19,132	15,019

Na tabela 4.12: Taxa de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH=3,0 e para diferentes concentrações de AS

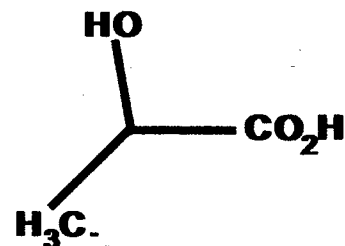
Tempo/horas	Branco	10 ⁻³ mol/L	10 ⁻⁴ mol/L	10 ⁻⁵ mol/L	10 ⁻⁶ mol/L	10 ⁻⁷ mol/L
4	97,620	240,300	135,170	150,240	97,620	202,750
8	60,076	97,622	48,812	33,792	45,057	52,565
12	55,069	32,540	45,057	20,025	17,522	57,572
24	28,787	33,792	57,572	31,291	32,542	36,295
72	14,602	27,535	23,363	20,443	26,284	19,608
168	19,847	23,423	20,741	22,886	18,953	18,774



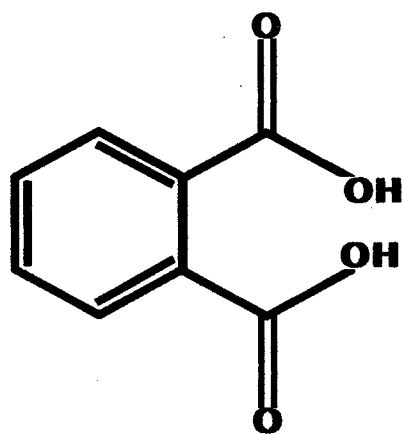
Ácido tartárico



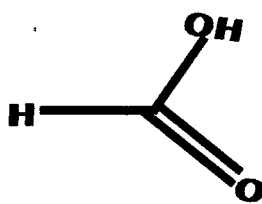
Ácido glicólico



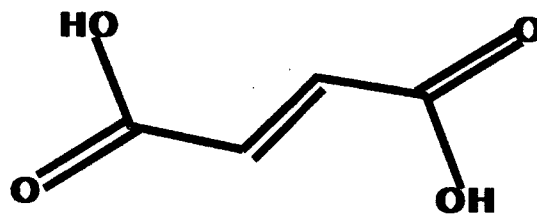
Ácido láctico



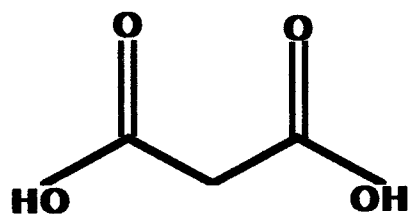
Ácido ftálico



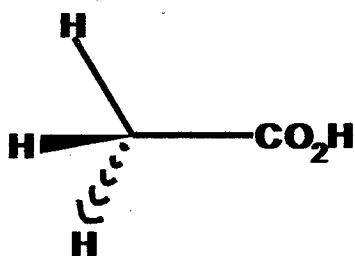
Ácido fórmico



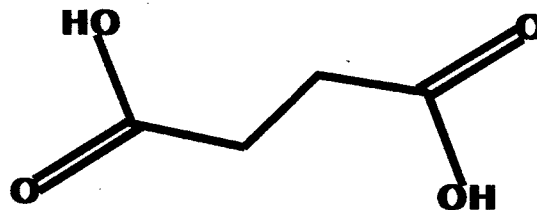
Ácido fumárico
(trans)



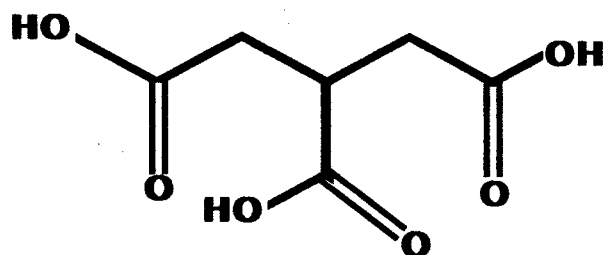
Ácido malônico



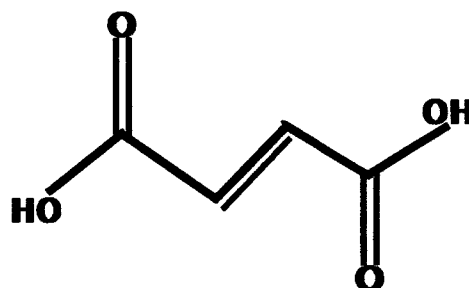
Ácido acético



Ácido succínico



Ácido cítrico



Ácido maleico
(cis)

Figura 4.23: Fórmulas estruturais de ácidos carboxílicos citados no trabalho

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - O. Georgesu, I. Stefan, M. Apostolescu, Influenta compozitiei otelurilor asupra rezistentei la coroziune în solutii de acizi dicarboxilici saturati. Revista de Chimie, vol 36, n° 9, 1985.
- 2 - Sankarapavinasam, S. Pushpanaden, F. Ahmed, M. F. Dicarboxylic acids as corrosion inhibitors for Lead in HClO₄. British Electrochemistry, vol. 5, may - 1989
- 3 - Zagaruikko, N.K. Mashaloka, G.V. Barannik, V.P. Effect of double lounds onthe anticorrosion action of carboxylic acid salts. Zh. Prikl. Khim vol 44, n° 1, p. 76-80, 1971
- 4 - Yakhontov V.D. Action of organic acids on metals. J.Applied Chem. vol 19, 1946.
- 5 - Sekine, I. Hayakawa, T. Negishi, T. Yuasa, M. Analysis for corrosion behaviour of mild steels in various hydroxy acids solutions by new methods of superface analyses and electrochemical measurements. J. Electrochem. Soc., vol 147, n° 10, 1990
- 6 - 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
- 7 - Wood J. C., The structure of iron carboxylic acid surface films. National Association of Corrosion Engineers, vol 34, n° 2, 1978
- 8 - Abdel-Aal, M.H. Wahdan, M.S.. Effect of carbon contet of steel on inhibiting action of Sn²⁺ ions in carboxylic acid solutions. J. Br. Corr, vol 23, n° 1, 1988

- 9 - Patel, N.K. Judas Franco, Corrosion Inhibitors for Aluminum 2S in sulphuric acid solution. J. Technol. vol 13, may, 1975.
- 10 - Desai, G.H. Thanki, D.K. Shah, M.N. .60/40 brass corrosion. Anti-Corrosion, october, p. 8-9, 1971
- 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 - 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.
- 14 - Gentil, V. Corrosão. Ed. Guanabara Dois, 2ª ed., Rio de Janeiro, RJ, 1982.
- 15 - Gianetti, B. F. Sumodjo, P. T. A. et alii. Avaliação da Atividade dos Inibidores de Corrosão: variáveis experimentais e condições de trabalho. Ed. Quim., São Paulo, vol 17, p. 79 - 92, 1992
- 16 - Fontana, M. G. Corrosion Engineering. 3ª ed., Ed. McGraw - Hill, 1986
- 17 - Lorenz, W.J., Miyoshi, G. Hilbert, F. Correlations between the Kinetics of Eletrolytic Dissolution and Deposition of Iron. J. Electrochemical Science Vol. 118, nº 12, 1971
- 18 - American Society of Testing Materials. Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. G 5 - 78, p. 864 - 873, 1978.

19 - Gianetti, B. F. Sumodjo, P. T. A. et alii. Determinação da Atividade Protetiva dos Inibidores de Corrosão. I. Métodos Não - Eletroquímicos. Ed. Quim., São Paulo, vol 17 p. 93 - 104, 1992

20 - Gianetti, B. F. Sumodjo, P. T. A. et al. Determinação da Atividade Protetora dos Inibidores de Corrosão. II. Métodos Eletroquímicos. Ed. Quim., São Paulo, vol 20, p. 101 - 113, 1995

21 - Vogel, A. Química Analítica Qualitativa. Ed. Mestre Jou, 5ª ed., São Paulo, SP, 1981.

22 - Gouda, V. K. Abd-el- Wahaab, S. Ibrahim, E. M. The Corrosion Behaviour in Organic Acid Solutions-II. A Steel Eelectrode. Corrosion Science, vol 20, 1980

23 - Dean, S. W. Derby, R. Von Dem Bussche, G. T. Inhibitor Types. NACE, National Association of Corrosion Engineers, 1981

24 - Clubey, B. G. Chemical Inhibitors for Corrosion Control. Royal Society of Chemistry. 1993

25 -Engle, J.P. The Behaviour of the Ferric Ion During Chemical Cleaning. Corrosion, vol 34, nº9, p 301-303, september, 1978

26 - Francis M, Donahue and Ken Nobe. Theory of Organic Corrosion Inhibitors. Journal of the Electrochemical Society, vol 112, nº9, september, 1965.

27 - Schmitt, G. Metal Dissolution an Hydrogen Absorption - Two Separate Objectives for and Inhibitors. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Duppl., nº 9, p. 253-270, 1990

28 - Gouda, V.K. Sayed, S.M. Corrosion Inhibition of Steel by Sodium Sulphite. Corrosion Science, vol 13, p. 659-676, 1973.

29 - Pirnat, A. Meszaros, L. Lengyel, B. *A Comparasion of Electrochemical and Analytical Chemical Methods for the Determination of the Corrosion Rate with very Efficiente inhibitors*. Corrosion Science, vol 37, nº 6, p. 963-973, 1995

30 - Scully, J. C. *The Fundamentals of Corrosion*. 3ª ed., Ed. Pergamon Press, Grã - Bretanha, 1990

31 - Sekine, I. Nakahata, Y. Tanabe, H. *The corrosion inhibition of mild steel by ascorbic and folic acids*. Corrosion Science, vol. 28, nº 10, p. 987 - 1001, 1988.

32 - W.F. Bogaerts and K.S. Agema. *CD Active Librory on Corrosion 1.3*. Elsevier Ecience B.V., em conjunto com NACE Intenational, 1996

33 – Martel, Arthur Earl, *Critical Stability Constantes*. Vol. 3, p. 108-109, 1916.