

CAMILA MONTEIRO SCHOLANT

**“EFEITO INIBIDOR DO TUNGSTATO DE SÓDIO E DA AMOXICILINA EM
SOLUÇÃO E EM FILMES DE ACETATO DE CELULOSE NA CORROSÃO DA
LIGA DE AÇO-CARBONO AISI 1020 EM NaCl 0,05 mol/L”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Sílvia Margonei M. Tamborim

**Alegrete
2014**

Ficha elaborada automaticamente com os dados fornecidos pela
Camila M. Scholant através do Módulo de Biblioteca do Sistema
GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

S386 e Scholant, Camila

Efeito inibidor do tungstato de sódio e
da amoxicilina em solução e em filmes de acetato
de celulose na corrosão da liga de aço-carbono
AISI 1020 em NaCl 0,05 mol/L / Camila Scholant.
103 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade
Federal do Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIA, 2014.

"Orientação: Sílvia Tamborim".

1. Aço-carbono. 2. Processos de
corrosão. 3. Meios corrosivos. 4. Inibidores de
corrosão. 5. Técnicas de análise de corrosão. I.
Título.

CAMILA MONTEIRO SCHOLANT

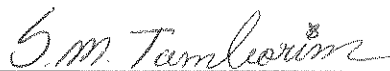
**"EFEITO INIBIDOR DO TUNGSTATO DE SÓDIO E DA AMOXICILINA EM
SOLUÇÃO E EM FILMES DE ACETATO DE CELULOSE NA CORROSÃO DA
LIGA DE AÇO-CARBONO AISI 1020 EM NaCl 0,05 mol/L"**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em (Nome do Curso) da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Materiais

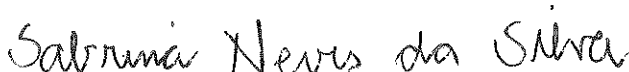
Dissertação defendida e aprovada em: 21, Fevereiro, 2014.

Banca examinadora:



Prof. Dr^a Sílvia Margonei Mesquita Tamborim - UNIPAMPA/RS
Orientadora

Dr^a. em Ciência dos materiais pela UFRGS, Brasil



Prof. Dr^a Sabrina Neves da Silva – UNIPAMPA/RS
Dr^a. em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais pela UFRGS, Brasil



Prof. Dr. Marco Durlo Tier – UNIPAMPA/RS
Dr. em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais pela UFRGS, Brasil

Dedico este trabalho a minha família, em especial aos meus pais Orlando Natanael e Maria Olímpia e ao meu irmão Gabriel, por todo carinho, cuidado e amizade que tiveram por mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me dar força, proteção e saúde durante esta caminhada.

A minha família por acreditar na minha capacidade, pela paciência nos momentos difíceis.

A professora Dr^a. Sílvia Margonei Mesquita Tamborim, pela orientação e oportunidade de trabalhar em seu laboratório, por todo o conhecimento repassado e principalmente amizade e paciência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PPEng) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela oportunidade de realização de trabalho em minha área de pesquisa.

Ao professor Dr. André Felkl em ceder o laboratório da Engenharia Química da UNIPAMPA-Campus Bagé, para fazer as análises de impedância e polarização e a professora Dr^a. Sabrina Neves da Silva pela disponibilidade e paciência em realizar as análises.

Aos colegas do PPEng, em especial a Blenda e o Rodrigo, pelo seus auxílios nas tarefas desenvolvidas durante o curso.

Aos bolsistas Edvaldo Faour Junior, Thalita Maria Vieira Silva e Eduardo Pio pelo empenho durante os ensaios laboratoriais.

Ao técnico Jean, responsável pelo laboratório da química, pelo apoio na realização desse trabalho.

A Unipampa que mantém seu nível de excelência em ensino, pesquisa e extensão e propicia a comunidade ensino gratuito e de qualidade.

Às empresas Lezy pelas barras aço-carbono AISI1020 doadas para pesquisa.

Aos meus amigos Plácido Freitas, Janine Amaral, Juliano Fagundes e Antônio Petterle que me deram apoio, foram de tal hospitalidade ao me receber em Alegrete.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para realização do presente trabalho.

“Com a força que Deus me dá, posso enfrentar qualquer situação (Fp 4:13)”

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar o tungstato de sódio (Na_2WO_4) e a amoxicilina como inibidores de corrosão para a liga de aço-carbono AISI 1020 adicionados a um meio contendo 0,05 mol/L de Cloreto de Sódio (NaCl). Além disso, avaliar o efeito desses inibidores quando inseridos em um filme de acetato de celulose. O estudo compreendeu a exposição do metal no meio proposto, na ausência e presença de 0,005, 0,01 e 0,07 mol/L de Na_2WO_4 , e/ou 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina inseridos ou não em filmes de 5% e 10% de acetato de celulose. Foram empregadas técnicas eletroquímicas de monitoramento do potencial de circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização anódica. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e em meio aerado. Quanto aos objetivos propostos pode-se concluir que: 1) As medidas de PCA para as diferentes concentrações de Na_2WO_4 , apresentaram deslocamento dos potenciais (E) para valores mais positivos durante os 7 dias de imersão no NaCl, principalmente para 0,07 mol/L de Na_2WO_4 , com $E = -0,407 \text{ V}$ no 7º dia, indicando um comportamento inibidor. Para as diferentes concentrações de amoxicilina os valores de potencial não apresentaram variação tão significativa, em 1000 ppm de amoxicilina o $E = -0,560 \text{ V}$ no 7º dia. Quando inserida a amoxicilina ao WO_4^{2-} , as concentrações melhores foram para 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina inserida em 0,07 mol/L Na_2WO_4 , obtendo-se ao 7º dia de imersão valores respectivamente de $E = -0,380 \text{ V}$, $E = -0,400 \text{ V}$ e $E = -0,370 \text{ V}$. Já para os revestimentos a base de acetato de celulose, não apresentaram valores de potencial significativos, ficando entorno de $E = -0,645 \text{ V}$ ao 7º dia. Quando inserido 2000 ppm amoxicilina e 0,07 mol/L de Na_2WO_4 ao filme 5 %, continuou estável ao deslocamento do potencial, 2) Por EIE demonstrou-se que para 0,07 mol/L de Na_2WO_4 os valores de resistência aumentaram significativamente do que os demais inibidores, 3) E as curvas de polarização anódica, mostraram que para 0,07 mol/L de Na_2WO_4 o potencial de rompimento de filme (E_{RP}) possuiu valores mais positivo, $E_{\text{RP}} = +0,07 \text{ V}$ quando comparados com os demais inibidores.

Palavras-Chaves: *inibidor de corrosão, aço 1020, tungstato de sódio, amoxicilina, acetato de celulose.*

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the sodium tungstate (Na_2WO_4) and amoxicillin as corrosion inhibitors for carbon steel alloy AISI 1020 added to a medium containing 0.05 mol/L sodium chloride (NaCl). Moreover, to evaluate the effect of these inhibitors when inserted in a film of cellulose acetate. The study consisted of exposing the metal in the proposed environment, in the absence and presence of 0.005, 0.01 and 0.07 mol/L of Na_2WO_4 and/or 1000, 2000 and 3000 ppm of amoxicillin or not inserted into films 5 % and 10 % cellulose acetate. Electrochemical techniques for monitoring the open circuit potential (PCO), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic polarization were employed. All experiments were performed at room temperature and aerated environment. As for the proposed objectives can be concluded that: 1) PCO measures for the different concentrations of Na_2WO_4 showed displacement of the potential (E) towards more positive values during the 7 days of immersion in NaCl mainly to 0.07 mol/L Na_2WO_4 with $E = -0.407$ V on day 7, indicating an inhibitory behavior. For different concentrations of amoxicillin potential values showed no significant variation as in 1000 ppm of amoxicillin $E = -0.560$ V on the 7th day. When inserted amoxicillin to WO_4^{2-} concentrations were the best for 1000, 2000 and 3000 ppm of amoxicillin inserted in 0.07 mol/L Na_2WO_4 obtaining the 7th day of immersion values respectively $E = -0.380$ V, $E = -0.400$ V and $E = -0.370$ V. As for the coatings based on cellulose acetate showed no significant potential values, getting around $E = -0.645$ V to day 7. When inserted amoxicillin 2000 ppm and 0.07 mol/L of Na_2WO_4 the film 5 % remained stable potential shift, 2) It is demonstrated that EIS to 0.07 mol/L of Na_2WO_4 resistance values increased significantly than other inhibitors, 3) and the anodic polarization curves showed that for 0.07 mol/L of the Na_2WO_4 potential breakup film (E_{RP}) possessed more positive values, $E_{RP} = +0.07$ V when compared with the other inhibitors.

KeyWords: Corrosion inhibition, 1020 steel, sodium tungstate, amoxicillin, cellulose acetate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Mecanismo de corrosão eletroquímica do ferro.....	8
Figura 2.2 – Âncora de barco de pescador.....	11
Figura 2.3 – Representação gráfica do efeito de inibidores.....	15
Figura 2.4 – Representação gráfica do efeito do inibidor misto.....	15
Figura 2.5 – Estrutura molecular da Amoxicilina.....	17
Figura 2.6- Mecanismo proposto para inibição da amoxicilina em liga de Alumínio do tipo AA2024-T3.....	18
Figura 2.7 – Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito.....	22
Figura 2.8 – Diagramas de Nyquist e Bode para o sistema metal/eletrólito.....	23
Figura 2.9 – Diagramas de Nyquist para sistema com características capacitivas (A e B) e características resistivas (C).....	25
Figura 2.10 – Efeito do inibidor sobre os diagramas de Nyquist.....	25
Figura 2.11 - Curva de Tafel, sobre voltagem em função da densidade de corrente.....	27
Figura 3.1 – Barra de liga aço-carbono AISI 1020.....	29
Figura 3.2 – Concentrações estabelecidas para cada inibidor.....	30
Figura 3.3 – Delimitação da superfície da barra metálica.....	31
Figura 3.4 – Concentrações estabelecidas para Na ₂ WO ₄ contendo amoxicilina.....	33
Figura 3.5 – Recobrimento da liga com filme de acetato de celulose.....	34
Figura 3.6 – Análise de medida de potencial de corrosão.....	35
Figura 3.7 – Potenciostato.....	35
Figura 4.1 – Análise de PCA da liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença de Na ₂ WO ₄ (□) 0,005 mol/L,(○) 0,01 mol/L, (△) 0,07 mol/L em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.....	38
Figura 4.2 – Diagramas de Nyquist da liga de aço 1020 após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença de Na ₂ WO ₄ (□) 0,005 mol/L,(○) 0,01 mol/L, (△) 0,07 mol/L.....	40

Figura 4.3 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L.....	41
Figura 4.4 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na presença de 0,005 mol/L de Na_2WO_4	41
Figura 4.5 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na presença de 0,01 mol/L de Na_2WO_4	42
Figura 4.6 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na presença de 0,07 mol/L de Na_2WO_4	42
Figura 4.7 – Curvas de polarização anódica para a liga de aço 1020 imerso em NaCl 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença de Na_2WO_4 (□) 0,005 mol/L, (○) 0,01 mol/L, (△) 0,07 mol/L.....	45
Figura 4.8 – Análise de PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença de amoxicilina (■) 1000 ppm, (●) 2000 ppm e (▲) 3000 ppm em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.....	47
Figura 4.9 – Diagrama de Nyquist da liga de aço 1020 após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na (●) ausência e na (●) presença de amoxicilina 2000 ppm.....	49
Figura 4.10 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 2000 ppm de amoxicilina.....	50
Figura 4.11 - As curvas de polarização anódica para a liga de aço 1020 imersa em NaCl 0,05 mol/L (●) ausência e na presença de amoxicilina em concentrações: (■) 1000 ppm, (●) 2000 ppm e (▲)3000 ppm.....	51
Figura 4.12 – Análise do PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença do ânion WO_4^{2-} 0,005 mol/L juntamente com amoxicilina em concentração de (■) 1000 ppm, (●) 2000 ppm e (▲) 3000 ppm e em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.....	53

Figura 4.13 – Análise do PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença do ânion WO_4^{2-} 0,01 mol/L juntamente com amoxicilina em concentração de (■) 1000 ppm, (●) 2000 ppm e (▲) 3000 ppm e em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.....	54
Figura 4.14 – Análise do PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença do ânion WO_4^{2-} 0,07 mol/L juntamente com amoxicilina em concentração de (■) 1000 ppm, (●) 2000 ppm e (▲) 3000 ppm e em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.....	55
Figura 4.15 – Diagrama de Nyquist da liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl 0,05 mol/L por 15 min na (●) ausência e na presença do ânion WO_4^{2-} de (■) 0,005 mol/L (▶) 0,01 mol/L e (●) 0,07 mol/L, com a inserção de amoxicilina em concentrações de: (A) 1000 ppm, (B) 2000 ppm e (C) 3000 ppm.....	57
Figura 4.16 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,005 mol/L de Na_2WO_4 contendo 1000 ppm de amoxicilina.....	58
Figura 4.17 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,005 mol/L de Na_2WO_4 contendo 2000 ppm de amoxicilina.....	59
Figura 4.18 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,005 mol/L de Na_2WO_4 contendo 3000 ppm de amoxicilina.....	59
Figura 4.19 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,01 mol/L de Na_2WO_4 contendo 1000 ppm de amoxicilina.....	60
Figura 4.20 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } Z' $ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05	

mol/L, na presença de 0,01 mol/L de Na ₂ WO ₄ contendo 2000 ppm de amoxicilina.....	60
Figura 4.21 – Diagrama de Bode (A) Log Z' (Ohmcm ²) x Log f (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x Log f (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,01 mol/L de Na ₂ WO ₄ contendo 3000 ppm de amoxicilina.....	61
Figura 4.22 – Diagrama de Bode (A) Log Z' (Ohmcm ²) x Log f (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x Log f (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,07 mol/L de Na ₂ WO ₄ contendo 1000 ppm de amoxicilina.....	61
Figura 4.23 – Diagrama de Bode (A) Log Z' (Ohmcm ²) x Log f (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x Log f (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,07 mol/L de Na ₂ WO ₄ contendo 2000 ppm de amoxicilina.....	62
Figura 4.24 – Diagrama de Bode (A) Log Z' (Ohmcm ²) x Log f (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x Log f (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,07 mol/L de Na ₂ WO ₄ contendo 3000 ppm de amoxicilina.....	62
Figura 4.25 – Curvas de polarização anódica para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença da amoxicilina de (■)1000 ppm (◉)2000 ppm e (▲)3000 ppm, inserida na solução contendo ânion de WO ₄ ⁻² em concentrações de: (A) 0,005 mol/L, (B) 0,01 mol/L e (C) 0,07 mol/L.....	63
Figura 4.25 – Curvas de polarização anódica para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença da amoxicilina de (■)1000 ppm (◉)2000 ppm e (▲)3000 ppm, inserida na solução contendo ânion de WO ₄ ⁻² em concentrações de: (A) 0,005 mol/L, (B) 0,01 mol/L e (C) 0,07 mol/L.....	64
Figura 4.26 – Análise do PCA da liga de aço 1020 revestida com filme de acetato de celulose de (●)0 %, (▷) 5% e (◇) 10% em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,05 mol/L: (A) após 30seg. (B) 3 dias e (C) 7 dias.....	66

Figura 4.27 – Diagramas de Nyquist da liga de aço 1020, após 15 min. em solução NaCl 0,05 mol/L, revestida com filme de acetato de celulose de (●) 0 %, (▷) 5% e (◇) 10%.....	67
Figura 4.28 – Diagrama de Bode (A) Log Z' (Ohmcm ²) x Log f (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x Log f (Hz) da liga de aço 1020 revestida com filme de acetato de celulose 5 % após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L.....	68
Figura 4.29 – Diagrama de Bode (A) Log Z' (Ohmcm ²) x Log f (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x Log f (Hz) da liga de aço 1020 revestida com filme de acetato de celulose 10 % após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L.....	68
Figura 4.30 – Curvas de polarização anódica da liga de aço 1020 revestida com filme de acetato de celulose de (●) 0 %, (▷) 5% e (◇) 10%, imersos em NaCl 0,05 mol/L.....	69
Figura 4.31 – Análise do PCA da liga de aço 1020 revestida com o filme de acetato de celulose 5% contendo amoxicilina de (□) 1000 ppm, (⊕) 2000 ppm e (⊙) 3000 ppm, em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol/L: (A) Após 30seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.....	71
Figura 4.32 – Diagrama de Nyquist da liga de aço-carbono AISI 1020 revestida com o filme de acetato de celulose 5% contendo amoxicilina de (□) 1000 ppm, (⊕) 2000 ppm e (⊙) 3000 ppm, após 15 min de imersão em NaCl 0,05 mol/L.....	72
Figura 4.33 – Diagrama de Bode (A) Log Z' (Ohmcm ²) x Log f (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x Log f (Hz) da liga de aço 1020, revestida com filme de acetato de celulose 5% contendo 1000 ppm de amoxicilina, imersa na solução de NaCl 0,05 mol/L.....	73
Figura 4.34 – Diagrama de Bode (A) Log Z' (Ohmcm ²) x Log f (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x Log f (Hz) da liga de aço 1020, revestida com filme de acetato de celulose 5% contendo 2000 ppm de amoxicilina, imersa na solução de NaCl 0,05 mol/L.....	74
Figura 4.35 – Diagrama de Bode (A) Log Z' (Ohmcm ²) x Log f (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x Log f (Hz) da liga de aço 1020, revestida com filme de acetato de celulose 5% contendo 3000 ppm de amoxicilina, imersa na solução de NaCl 0,05 mol/L.....	74
Figura 4.36 – Curvas de polarização anódica da liga de aço-carbono AISI 1020 revestida com o filme de acetato de celulose (▷) 5% contendo amoxicilina de	

(□)1000 ppm, (⊕)2000 ppm e (⊖) 3000 pp, imersa em solução de NaCl 0,05 mol/L.....75

Figura 4.37 - Análise do PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 revestida com filme de acetato de celulose 5% contendo (⊕)0,07 mol/L de WO_4^{-2} e também (⊗)2000 ppm de amoxicilina, em diferentes tempos de imersão no NaCl 0,05 mol/L: (A) após 30seg. (B) 3 dias (C) 7 dias.....77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Velocidade de corrosão média de alguns metais e ligas em água do mar sem agitação.....	10
Tabela 3.1 – Composição química da liga de aço-carbono AISI 1020.....	29
Tabela 4.1 – Valores dos elemento de circuito equivalente simulados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrada na Figura 4.2.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C: graus Celsius

mol/L: concentração em quantidade de matéria por litro

ppm: partes por milhão

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UNIPAMPA: Universidade Federal do Pampa

E: potencial

PCA: potencial de circuito aberto

EIE: espectroscopia de impedância eletroquímica

E_{RP} : potencial de rompimento de filme

WO_4^{-2} : tungstato

NaCl: cloreto de sódio

Na_2WO_4 : tungstato de sódio

CPE: constant phase element

$Ca(HCO_3)_2$: bicarbonatos de cálcio

$Mg(HCO_3)_2$: magnésio

Fe_3O_4 : magnetita

Fe_2O_3 : óxido de ferro

$Fe(OH)_2Cl$: cloreto básico de ferro,

$FeCl_3$: cloreto de ferro

Z' : impedância

f: frequência

R_s : resistência do eletrólito

C_{dl} : capacitância da dupla camada

R_p : resistência de transferência de carga

ω : frequência angular

i: corrente

η : sobrevoltagem

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
1.0 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos da pesquisa	3
1.2 Estrutura da pesquisa	3
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Aço-carbono	5
2.2 Processos de corrosão	6
2.3 Meios corrosivos	8
2.3.1 Corrosão em meio aquoso	9
2.4 Inibidores de corrosão	13
2.4.1 Inibidores formadores de barreira	13
2.4.1.1 Tungstato de sódio	16
2.4.1.2 Amoxicilina	17
2.4.1.3 Revestimentos orgânicos	18
2.5 Técnicas de análise de corrosão	19
3.0 DESCRIÇÃO DO PROGRAMA EXPERIMENTAL	29
3.1 Materiais	29
3.2 Métodos	31
3.2.1 Preparação das barras metálicas (tratamento superficial)	31
3.2.2 Preparação da solução NaCl	32
3.2.3 Preparação das soluções contendo tungstato de sódio	32
3.2.4 Preparação das soluções contendo amoxicilina	32
3.2.5 Preparação das soluções contendo tungstato de sódio e amoxicilina	33
3.2.6 Preparação do revestimento de acetato de celulose	33
3.2.7 Medida de potencial de corrosão (PCA)	35
3.2.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	36
3.2.9 Curvas polarização anódica	36

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Efeito inibidor do ânion tungstato (WO_4^{-2}).....	37
4.2 Efeito inibidor da amoxicilina.....	46
4.3 Efeito inibidor do ânion WO_4^{-2} com amoxicilina.....	52
4.4 –Efeito protetor do filme de acetato de celulose.....	65
4.5 Efeito protetor do filme de acetato de celulose com amoxicilina.....	70
4.6 Efeito do ânion WO_4^{-2} e da amoxicilina inseridos no filme de acetato de celulose.....	76
5.0 CONCLUSÃO.....	79
5.1 Conclusões finais.....	79
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	80
REFERÊNCIAS.....	81

1.0 INTRODUÇÃO

A corrosão é a deterioração de um material em função de uma ação química ou eletroquímica, podendo ser acelerada por esforços mecânicos, provocada pela exposição do material em um determinado meio. Sendo assim, as principais variáveis que irão influenciar a corrosividade são o tipo de material, o meio corrosivo e o arranjo do material no meio (GENTIL, 2007).

Os principais meios corrosivos são a atmosfera, as águas naturais, o solo, os produtos químicos, os microorganismos, entre outros. A água do mar contém cerca de 3,4 % de sais dissolvidos e é levemente alcalina ($\text{pH} \approx 8,0$) sendo portanto um bom eletrólito e causador de corrosão galvânica e corrosão por frestas (GENTIL, 2007).

Segundo Lawrence (2008), a versatilidade dos aços como materiais estruturais em engenharia é evidenciada pelos vários tipos de aço-carbono que são manufaturados.

A liga de aço-carbono AISI 1020 denominada como aço doce é relativamente de baixa resistência mecânica, porém possui elevada ductilidade e tenacidade; além disso, é usinável, soldável e, dentre todos os tipos de aço, são os mais baratos de serem produzidos. As Aplicações típicas para a referida liga incluem os componentes de carcaças de automóveis, formas estruturais (vigas I, canaletas e ferros angulados) e chapas usadas em tubulações, edificações, pontes e latas estanhadas. (WILLIAM e CALLISTER, 2007).

Por se tratar de uma liga de baixo custo, se torna bastante utilizada, porém mais suscetível à corrosão, acarretando no cotidiano uma série de problemas, seja na construção civil, nas explosões de caldeiras, nos rompimentos e adutoras de água, nos derramamentos de petróleo, provocados por furos em tanques e oleodutos.

Um método para se reduzir as taxas de corrosão é a inserção de inibidores de corrosão sobre as ligas metálicas. (MAINIER, 1996).

Os primeiros registros de aplicações de inibidores de corrosão são do início do século XX, com o uso de mistura de melaços, óleos vegetais e amidos. Desde então, muitas foram as formulações propostas, como o silicato de sódio em 1920, as aminas em 1930, os cromatos e sais de arsênio em 1940. A partir da década de 50

deu-se início à utilização de inibidores com base no desenvolvimento de sínteses orgânicas (MAINIER e SILVA, 2004).

Dentre os vários inibidores de corrosão, testados para as ligas de aço, têm-se destacado o uso dos inibidores orgânicos adicionados aos meios agressivos (AZAMBUJA ET AL, 1999, BLUSTEIN, 2004, GONÇALVES ET AL, 2001) ou inseridos em filmes de acetato de celulose (YABUKI ET AL, 2011). Os filmes de acetato de celulose atuam formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, como também, o seu mecanismo de ação e a natureza do meio e do metal a ser protegido (WANDERLEY, 2004).

Inibidores como o molibdato e o tungstato de sódio, por serem substâncias com baixa toxicidade, vêm sendo estudados na prevenção da corrosão do aço-carbono em meio neutro. Estas substâncias agem como inibidores anódicos e o mecanismo de inibição se dá através da adsorção competitiva com o íon cloreto e da modificação do filme de passivação (VIRTANEN; SURBER; NYLUND, 2001; ABDALLAH ET AL 2006).

Segundo Tamborim (2011), e Abdallah (2004), o emprego do antibiótico amoxicilina tem efeito inibidor da corrosão em ligas de Alumínio e cobre, que pode ser explicado pela estrutura molecular deste composto e a sua capacidade para formar diferentes complexos. Assim, o ligante pode reagir com o alumínio ou íons cobre, com a formação de complexos metálicos na superfície que inibem o processo da corrosão.

Há um grande número de pesquisas sobre a utilização de compostos de drogas como inibidores de corrosão para aço carbono em soluções ácidas como triptamina (LOWMUNKHONG, UNGTHARARAK, SUTTHIVAIYAKIT, 2010), ácido succínico (AMIN, EL-REHIM, EL-SHERBINI, BAYOUMI, 2007), L-ácido ascórbico (GONÇALVES E MELLO, 2001), compostos de sulfa (ARSLAN, KANDEMIRLI, EBENSO, LOVE, LEMU, 2009) e (EL-NAGGAR, 2007), cefatrexil (MORAD, 2008), cefatoxime (SHUKLA E QURAIISHI, 2009), compostos base de Schiff (BEHPOUR, GHOREISHI, MOHAMMADI, SOLTANI, SALAVATI-NIASARI, 2010), e mebendazol (AHAMAD E QURAIISHI, 2010) que apresentam alta eficácia.

Neste contexto buscou-se no presente trabalho estudar a inibição dos processos corrosivos da liga de aço-carbono AISI 1020 avaliando o comportamento eletroquímico de um inibidor de corrosão inorgânico, o tungstato de sódio (Na_2WO_4) e um inibidor orgânico, a amoxicilina (7 - [2-amino-2 (4-hidroxifenil)-acetil-amino-3,3-dimetil-6-oxo-2-thia-5-azabicyclo [3.2.0] heptan-4-óico) em meio contendo 0,05 mol/L de NaCl a temperatura ambiente por medidas de potencial de circuito aberto, polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

O presente trabalho também tem por objetivo avaliar a eficiência dos inibidores Na_2WO_4 e amoxicilina inseridos em um filme de acetato de celulose quando depositado sobre a liga de aço 1020.

1.1 Objetivos da pesquisa

- Avaliar o comportamento eletroquímico da liga de aço 1020 em meio contendo 0,05 mol/L de NaCl na presença dos inibidores de corrosão: Na_2WO_4 e amoxicilina, a temperatura ambiente através de medida de potencial de circuito aberto, polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Avaliar o comportamento eletroquímico da liga de aço 1020 recoberta por um filme de acetato de celulose e também com inserção de Na_2WO_4 e amoxicilina no filme.

1.2 Estrutura da pesquisa

A apresentação da dissertação esta estruturada em 5 capítulos conforme descrito a seguir:

O presente capítulo (capítulo 1) contém a introdução, em que se faz uma contextualização do tema, destacando-se os objetivos a serem atingidos pelo trabalho bem como a estrutura da pesquisa.

O capítulo 2 (revisão bibliográfica) aborda os itens mais específicos do material estudado (propriedades da liga de aço-carbono) bem como os processos e meios de corrosão de forma geral, além de reportar os variados inibidores e revestimentos de proteção de ligas metálicas.

O capítulo 3 descreve sucintamente as técnicas utilizadas no presente trabalho.

O capítulo 4 aborda os resultados obtidos até o momento.

O capítulo 5 é feita uma conclusão, onde reserva as considerações finais do trabalho.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aço-carbono

O aço-carbono é uma liga ferrosa constituída de ferro contendo entre 0,008% e 2,11% em massa de carbono, sem a adição de outros elementos de ligas. Entretanto uma análise da composição de aços comerciais pode indicar a presença de fósforo, enxofre, silício e manganês que podem estar presentes na liga na forma de impurezas. A presença desses elementos nos teores normais, pouco afeta a performance do material (CHIAVERINI, 1977).

Os aços carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e na indústria. As propriedades mecânicas deste tipo de aço sem qualquer adição de elemento de liga, e na maioria dos casos também sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações da prática (CHIAVERINI, 1977).

Além disto, o aço-carbono é fácil de soldar e de se conformar, e também por ser de fácil acesso no mercado. Por todos esses motivos, o aço carbono é o chamado “material de uso geral” em tubulações industriais, isto é, só se deixa de empregar o aço carbono quando houver alguma circunstância especial que o proíba, e desta forma, todos os outros materiais são utilizados apenas em alguns casos especiais. Emprega-se o aço carbono para água doce, vapor de baixa pressão, condensado, ar comprimido, óleos, gases e muitos outros fluidos pouco corrosivos, em temperaturas desde -45°C , e a qualquer pressão (TELLES, 2003).

A resistência mecânica do aço-carbono começa a se reduzir em temperaturas superiores a 400°C , devido principalmente ao fenômeno de deformações permanentes por fluência, que começa a ser observado em temperaturas superiores a 370°C , e que deve ser obrigatoriamente considerado para qualquer serviço em temperaturas acima de 400°C . Neste caso é aconselhável o uso de aços com adições de Cr e Mo.

2.2 Processos de corrosão

Segundo Gentil (2007), num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio associado ou não a esforços mecânicos.

A deterioração causada pela interação físico-química entre material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso.

Em maior ou menor grau, a maioria dos materiais apresenta algum tipo de interação com um grande número de ambientes diferentes. Com frequência, tais interações comprometem a sua utilidade como resultado da deterioração de suas propriedades mecânicas (exemplo: ductilidade e resistência), propriedades físicas ou de sua aparência. Os mecanismos de deterioração são distintos para os diferentes tipos de materiais, sendo que nos metais existe uma efetiva perda de massa, seja por dissolução (corrosão) ou pela formação de uma incrustação ou filme não metálico (oxidação) (WILLIAM e CALLISTER, 2007).

Segundo William e Callister (2007), para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente eletroquímico, ou seja, uma reação química na qual existe uma transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Caracteristicamente, os átomos dos metais perdem ou cedem elétrons, no qual é chamada uma reação de oxidação. Por exemplo, o metal hipotético “M” que possui uma valência de “n” pode sofrer oxidação de acordo com a reação 2.1.



A oxidação do metal na reação 2.1 corresponde ao consumo do mesmo, ou seja, a sua corrosão. As reações 2.2 e 2.3 mostram alguns exemplos onde ocorre a oxidação (corrosão) de um metal.



O local onde ocorre oxidação é chamado de ânodo, e a reação é chamada de reação anódica (WILLIAM e CALLISTER, 2007).

Os elétrons gerados de cada átomo metálico que é oxidado devem ser transferidos para uma outra espécie química e se tornar parte dela, denominado reação de redução, conforme mostra a reação 2.4. Esta reação ocorre no cátodo.



Alguns metais corroem em soluções ácidas, as quais possuem concentrações elevadas de íons hidrogênio (H^{+}); os íons hidrogênios são reduzidos conforme a reação 2.5.



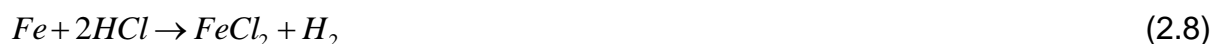
Outras reações de redução são possíveis, dependendo da natureza da solução a qual o metal é exposto. Para uma solução ácida contendo oxigênio dissolvido, provavelmente irá ocorrer uma redução conforme a reação 2.6.



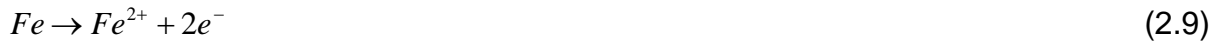
Para soluções aquosas neutras ou básicas onde também exista oxigênio dissolvido, a reação de redução ocorrerá conforme a reação 2.7.



Segundo Gentil (2007), as reações de oxirredução (redox) são aquelas em que há variação do número de oxidação e, em alguns casos, perda e ganho de elétrons. O fenômeno de oxirredução é simultâneo, isto é, sempre que há oxidação (perda de elétrons), há também redução (ganho de elétrons), segundo a reação 2.8.



A reação 2.8 é de oxirredução, já que as reações 2.9 e 2.10 representam oxidação e redução, respectivamente.

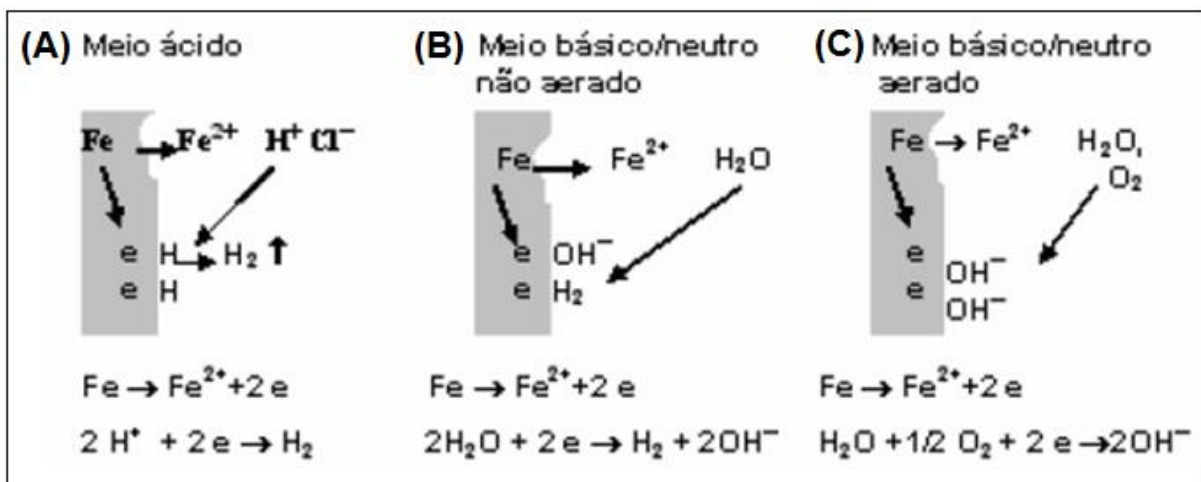


Sendo que a soma dessas duas equações dará a equação iônica total de oxirredução, reação 2.11 (Figura 2.1- A).



As reações eletroquímicas da corrosão do ferro em meio neutro não aerado e aerado estão mostrados na Figura 2.1- (B e C), respectivamente.

Figura 2.1 – Mecanismo de corrosão eletroquímica do ferro.



Fonte: MAINIER, 2007.

2.3 Meios corrosivos

Dentre os fatores que contribuem para o desenvolvimento da corrosão, destacam-se o meio atmosfera, águas do mar e naturais, solo, produtos químicos e, em menor escala, substâncias fundidas e solventes orgânicos e a natureza do material utilizado (Gentil, 2007).

A ação corrosiva da atmosfera depende fundamentalmente da umidade relativa, substâncias poluentes (particulados e gases), temperatura e tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica (Gentil, 2007)..

Os materiais tais como os aços-carbono tendem a corroer em meio aquoso. O grau de corrosão vai depender da composição física e química da água além da presença de contaminantes. Dentre os principais contaminantes da água têm-se os gases dissolvidos, os sais dissolvidos, a matéria orgânica, as bactérias, os limos, as algas e os sólidos suspensos (GENTIL, 2007).

Meios não aquosos, por exemplo, os solos também podem influenciar o processo corrosivo dos materiais metálicos. O comportamento do solo como meio corrosivo depende de fatores como: umidade relativa, resistividade, teor de cloretos e sulfatos, pH e também a presença de várias formas de bactérias. O ferro fundido e os aços-carbono comuns, tanto com revestimentos superficiais de proteção quanto sem, são os materiais mais econômicos para a construção de estruturas subterrâneas (WILLIAM e CALLISTER, 2007).

2.3.1 Corrosão em meio aquoso

Os processos de corrosão em água são complexos, e dependem de muitos parâmetros do próprio metal, da água e das condições de funcionamento, por exemplo; caldeiras, tubulações, etc (WILLIAN E CALLISTER, 2002). Os diferentes tipos de águas têm características diversas que podem ser estudados individualizadamente, por exemplo:

A) Água do mar

O ambiente marinho é o mais corrosivo de todos os meios naturais, e compreende desde a atmosfera contaminada com sal do mar até regiões mais profundas do oceano e o lodo sobre o fundo do mar. Os componentes e estruturas que estão normalmente expostos a meios marítimos são, por exemplo, as bombas e tubulações de água do mar, navios, submarinos, cais, estacas e plataformas de petróleo costeiras.

A água do mar contém cerca de 3,4 % de sais dissolvidos e é levemente alcalina (pH≈8,0). Devido a isto ela é um bom eletrólito e pode causar, portanto, corrosão galvânica e corrosão em frestas. A corrosão em água do mar é afetada pela velocidade e temperatura da água e pelo conteúdo de oxigênio e organismos biológicos presentes na mesma.

A Tabela 2.1 apresenta a velocidade de corrosão média de alguns metais e ligas em água do mar sem agitação. É importante ressaltar que a velocidade de corrosão em água do mar pode variar segundo as condições locais e isto deve ser levado em consideração ao se comparar resultados.

Tabela 2.1 – Velocidade de corrosão média de alguns metais e ligas em água do mar sem agitação.

Metais e ligas	Velocidade de corrosão média/mpy
Titânio	Nada
Aço inoxidável tipo 316	nada, exceto pela formação de pites
Aço inoxidável tipo 304	nada, exceto pela formação de pites
Ligas níquel-cromo	nada, exceto pela formação de pites
Ligas níquel-cobre	<1mpy, exceto pela formação de pites
Níquel	<1mpy, exceto pela formação de pites
Cobre 70% – Níquel 30%	0,1 – 0,5
Cobre 90% - Níquel 10%	0,1 – 0,5
Cobre	0,5 – 2,5
Bronze	1,0 – 2,0
Aço-carbono	4,0 – 7,0

Fonte: D' ALKAINÉ, 1988

Observa-se na Tabela 2.1, que a liga de aço-carbono submersa a água do mar, possui uma rápida velocidade à corrosão que as demais ligas, por se tratar de uma liga de baixo carbono.

Estruturas de aço-carbono como estacas de piers, tubulações submersas, embarcações, âncoras, plataformas de extração de petróleo, dentre outras, que estão expostas a concentrações elevadas de sais, são suscetíveis a corrosão. (Gentil, 2007)

A Figura 2.2 apresenta âncoras de barcos de pescadores que foram expostas ao ambiente marinho deixando evidente a agressividade desta atmosfera nestes objetos. Assim, a intensidade da corrosão depende tanto da umidade quanto da quantidade de sais presentes em suspensão. Em atmosfera marinha estas condições são muito favoráveis e assim o aço-carbono atinge níveis de corrosividade elevados (NUNES, 2007).

Figura 2.2 – Âncora de barco de pescador



Fonte: NUNES, 2007.

Segundo a literatura a perda de espessura do aço-carbono em meio de água do mar varia entre 0,12 mm por ano a 0,060 mm por ano. Esta variação é devido a diversos fatores, como por exemplo: temperatura, hidrodinâmica do meio, profundidade de exposição e quantidade de oxigênio dissolvido (LAQUE, 1948 apud SHREIR, 1994, CORROSÃO, 2008).

Segundo Gentil (2007), o produto de corrosão do ferro vai conter também cloreto de ferro ($FeCl_3$), que é solúvel em água e muito corrosivo, pois se hidrolisa formando ácido clorídrico, conforme a reação 2.12.



podendo-se encontrar, no produto de corrosão, cloreto básico de ferro, $Fe(OH)_2Cl$, insolúvel, conforme a reação 2.13.



Quando o aço é exposto em meio natural com ou sem NaCl ou levemente ácido, no produto de corrosão formado sobre a superfície do metal sempre haverá a presença do íon cloreto agindo como um catalisador no processo de formação do β -FeOOH. Logo, o Cl^- poderá migrar para a interface óxido-superfície do metal, acelerando assim a velocidade de dissolução do metal (LI *et al.*, 2007).

B) Águas naturais

Na apreciação do caráter corrosivo da água, também devem ser considerados o pH, a temperatura, velocidade e ação mecânica. Dependendo do fim a que se destinam, diversos destes contaminantes devem ser considerados com maior detalhe. Assim, por exemplo, em água: (WOLYNEC, 2003).

- Potável, é de fundamental importância a qualidade sanitária, procurando-se evitar presença de sólidos suspensos, de sais com o de mercúrio e de chumbo e de microorganismos;
- Para sistemas de resfriamento, procura-se evitar a presença de sólidos suspensos ou sais formadores de depósitos, e crescimento biológico, que poderiam, ao se depositarem, criar condições para corrosão por aeração diferencial;
- Para a geração de vapor, evita-se a presença de oxigênio e de sais incrustantes com o bicarbonatos de cálcio ($Ca(HCO_3)_2$) e de magnésio ($Mg(HCO_3)_2$). No caso de caldeiras, o oxigênio oxida a magnetita (Fe_3O_4), protetora, formando óxido de ferro (Fe_2O) não protetor, e os sais incrustantes depositariam, por exemplo, $CaCO_3$, carbonato de cálcio, dificultando a troca térmica;

A corrosão devido as águas naturais depende, portanto, de muitos fatores, dentre os quais pode-se destacar: o teor de cloreto, enxofre e oxigênio, além da dureza da água. O teor de cloreto pode variar desde poucas partes por milhão (ppm) até centenas de ppm, em um mesmo país. Os compostos de enxofre também variam de região para região, dependendo de sua principal atividade econômica. A dureza da água está relacionada com a quantidade de sais minerais dissolvidos. É importante assinalar que águas moles são mais corrosivas que as duras, pois os carbonatos presentes nestas últimas se depositam sobre o metal, protegendo-o.

2.4 Inibidores de corrosão

Por definição, os inibidores de corrosão são geralmente, compostos químicos que ao serem adicionados em concentrações adequadas ao meio corrosivo, diminuem a sua agressividade, atuando sobre a superfície metálica, dificultando e/ou reduzindo a velocidade de reações anódicas (inibidores anódicos), catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos). Como características principais, destaca-se a capacidade de bloquear o circuito eletroquímico formado pela célula de corrosão (PEBERE, 1997; ELACHOURI *et al*, 1996; SERRA, 1992; HELENE, 1986).

Existem muitos sistemas nos quais o uso de inibidores é a maneira mais econômica de controlar a corrosão. Há um número substancial de diferentes tipos de inibidores de corrosão, que são utilizados nas mais variadas aplicações, entre as quais se incluem: águas de refrigeração industrial, limpeza ácida de superfície metálicas, sistemas de geração de vapor, acondicionamento de produtos, sistemas de distribuição de água potável, etc. (MAINIER, 2004; DRAZIC, 1989; DUTRA e NUNES, 2007; TRABANELLI, 1987),

Devido a grande diversidade da natureza química dos inibidores de corrosão e das condições sob as quais eles são usados, é difícil encontrar uma classificação que tenha uma ampla aceitação. De um modo geral, os inibidores são classificados quanto ao comportamento e à composição. Quanto ao comportamento, pode-se citar os inibidores formadores de camada barreira, inibidores neutralizantes, os inibidores desativadores (DEAN, DERBY E BUSCHE, 1981).

Nesta revisão serão comentados somente os inibidores formadores de camada barreira devido a importância na prevenção de processos corrosivos envolvendo o ferro e por permitirem uma maior compreensão dos aspectos abordados no presente estudo.

2.4.1 Inibidores formadores de barreira

Esta é a categoria mais ampla dos inibidores de corrosão, tendo os integrantes desta, a habilidade de se adsorver na superfície do metal e interferir com a reação de corrosão e portanto diminuir a velocidade do processo para valores

aceitáveis. Nesta categoria se encontram os inibidores por adsorção, os inibidores catódicos e os anódicos (GUEDES, 1996; SASTRI, 1998; UHLIG, 1948).

A) Inibidores de adsorção

A reação de corrosão pode ser inibida por substâncias que adsorvem fortemente na superfície do metal e que interferem nas reações catódica e/ou anódica que acontecem nos sítios da adsorção. Se o processo de adsorção é relativamente intenso e o recobrimento da superfície é 'total', então a velocidade da reação de corrosão pode ser diminuída.

Substâncias tais como os alcoóis acetilênicos atuam desta maneira sobre o aço em ácido clorídrico. Outros compostos orgânicos nitrogenados, como a quinolina, algumas aminas aromáticas e certos sais quaternários são muito efetivos em soluções fortemente ácidas (GUEDES, 1996; SASTRI, 1998; UHLIG, 1948)

A eficiência na inibição depende consideravelmente da estrutura e das propriedades químicas das camadas formadas. No caso de compostos heterocíclicos contendo nitrogênio em meios ácidos, a adsorção está relacionada com efeitos devido a existência de anéis aromáticos. A adsorção destes compostos é favorecida devido a presença de elétrons que proporcionam que a adsorção ocorra entre os anéis aromáticos em posição paralela à superfície do metal. Assim sendo, a adsorção mostra-se dependente da estrutura eletrônica das moléculas e a eficiência na inibição cresce com o aumento no número de sistemas aromáticos (BRETT, 1993).

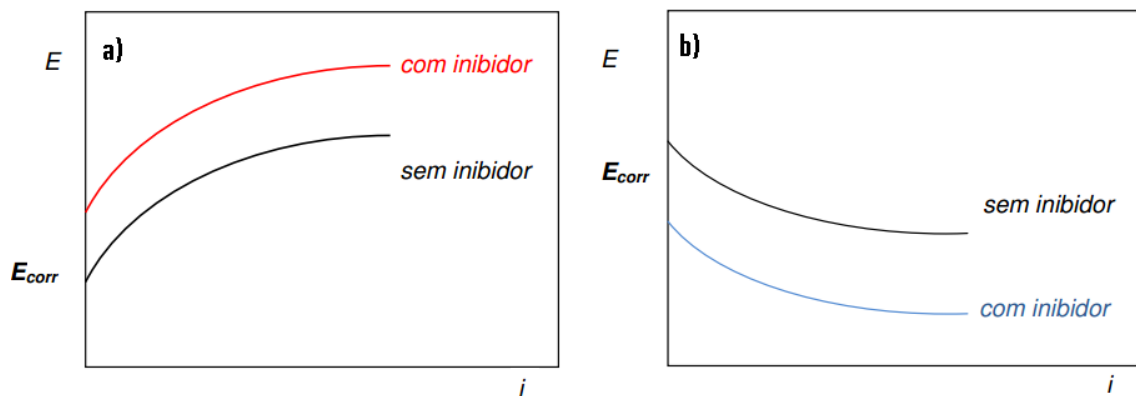
Segundo Hölzle (2000), das afirmações acima pode-se traçar um paralelo em relação ao ânion benzoato, já que este apresenta um anel aromático e o átomo de oxigênio, que juntos conferem uma elevada densidade eletrônica ao sistema, permitindo o seu uso como inibidor de corrosão.

B) Inibidores catódicos, anódicos ou mistos

Os inibidores também podem ser classificados por curvas de polarização, como catódicos, anódicos e/ou mistos; dependendo de como afetam as reações eletroquímicas no sistema. Em geral, se o processo de inibição é acompanhado de

um deslocamento do potencial de corrosão para uma região negativa, então o inibidor é catódico. Se o potencial é deslocado para a direção positiva, o inibidor é anódico. Na Figura 2.3 é mostrado o comportamento de um inibidor anódico e catódico. (MODESTO, 2008)

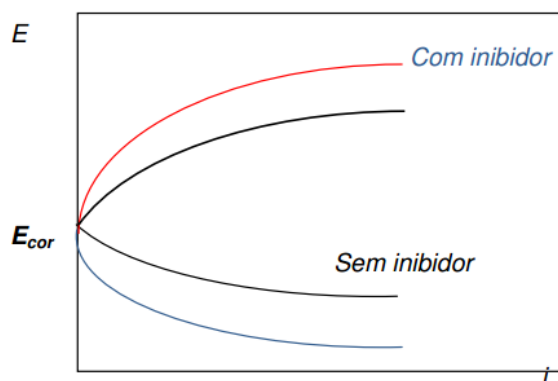
Figura 2.3 - Representação gráfica do efeito de inibidores a) Efeito do inibidor anódico b) Efeito do inibidor catódico



Fonte: MODESTO, 2008.

Se não há deslocamento, ou ele é muito pequeno, ambas reações podem estar sendo inibidas e o inibidor é denominado misto. Na Figura 2.4 é mostrado o comportamento de um inibidor misto.

Figura 2.4 – Representação gráfica do efeito do inibidor misto.



Fonte: MODESTO, 2008.

Segundo Hölzle (2000), entre os inibidores anódicos usados para o Fe e ligas ferrosas podem ser citados os ânions: molibdato, borato e acetato, entre outros. Como inibidores catódicos, estão os sulfatos de Zinco (Zn), de magnésio (Mg) e de

níquel (Ni), cujos cátions formam com as hidroxilas, hidróxidos insolúveis que protegem o metal.

2.4.1.1 Tungstato de sódio

O tungstato (WO_4^{2-}) é oxiânion de tungstênio (W). O W é o elemento químico metálico do bloco *d* (elemento de transição) e pertence ao grupo do cromo. O W tem configuração d^4s^2 . O número de oxidação para o W pode variar de (+II) a (+IV). Diferentemente do cromo (Cr), o estado de oxidação para o W é o mais estável, e o estado (+III) é fortemente redutor. O principal óxido do estado de oxidação (+IV) para o W é (WO_3), que é fortemente ácido, e se dissolve em hidróxido de sódio (NaOH) aquoso, formando tetraedros discretos dos íons WO_4^{2-} . (LEE, 1980).

O W e o molibdênio (Mo) são semelhantes em tamanho e em propriedades químicas, são aplicados como inibidores de corrosão em ligas ferrosas na forma de oxiânions (ROBERTSON, 1951; SAKAXHITA; SATO, 1977; VUKASOVICH; FARR, 1986; YUCHUM et al., 2002).

Azambuja, Martini e Müller (2003), estudaram o comportamento corrosivo do ferro e do aço inoxidável AISI 304 em solução aquosa aerada de cloreto na presença do Na_2WO_4 para eletrodo estático e rotativo. Como técnicas para avaliar o comportamento eletroquímico desses metais foram usadas medidas de potencial de corrosão, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Na presença do íon tungstato, os valores de E_{corr} (potencial de corrosão) dos metais deslocam-se para valores mais positivos.

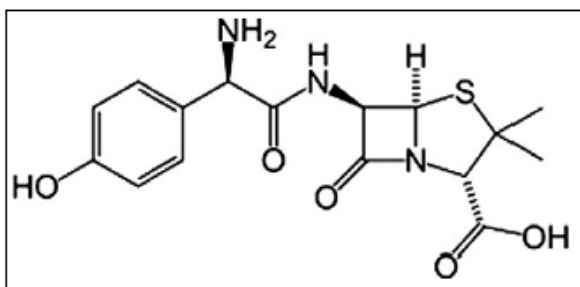
Para os ensaios realizados de voltametria cíclica com o ferro e com o aço inoxidável AISI 304 em solução aquosa aerada de cloreto na presença de Na_2WO_4 demonstraram que a rotação do eletrodo diminuiu a corrosão por pite, também verificou-se altos valores de capacitância para este meio, conduzindo os autores a interpretar que na presença de cloreto, para um tempo de imersão prolongado, o filme passivado formado sobre o ferro torna-se defeituoso e poroso, Pelos resultados apresentados os autores concluíram que a ação inibidora do ânion de WO_4^{2-} esta relacionado com a sua adsorção na superfície do metal e é dependente da presença de oxigênio no meio, comportamento que pode ser atribuído a propriedade oxidativa do ânion WO_4^{2-} .

A inibição da corrosão pelo WO_4^{2-} independe da hidrodinâmica do sistema, assim a eficiência de inibição da corrosão generalizada e por pite. O filme formado sobre a superfície metálica com o íon WO_4^{2-} pode ser refeito, e isto aumenta a estabilidade do filme formado. Esta característica pode estar relacionada com a força de adsorção do WO_4^{2-} à superfície metálica, protegendo-a contra a corrosão, e a sua capacidade de agir como um tampão no meio ácido minimizando assim a acidificação local e a corrosão por pite.

2.4.1.2 Amoxicilina

A amoxicilina de fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (triidratada), é um pó cristalino, branco, de massa molecular 419,45 g, e sua estrutura molecular é representada na Figura 2.5. A amoxicilina é levemente solúvel em água, álcool metílico e álcool etílico; praticamente insolúvel em tetracloreto de carbono, clorofórmio, éter e óleos fixos. Dissolve-se em soluções diluídas, ácidas e alcalinas (na forma de hidróxidos). Antibiótico bactericida, semi sintético, tem em sua estrutura química o grupo amino ionizável, apresentando a vantagem de começar a agir no trato gastrointestinal.

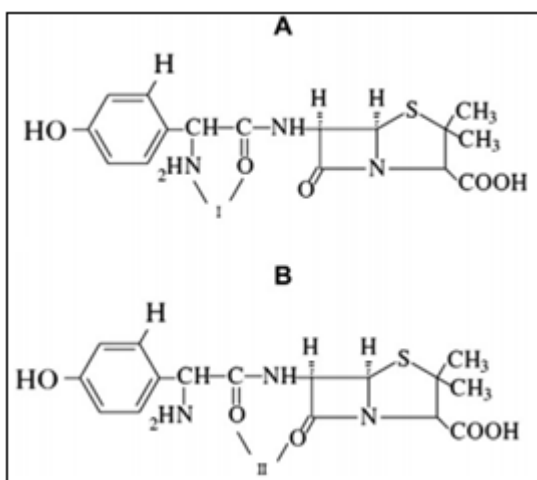
Figura 2.5 - Estrutura molecular da Amoxicilina.



Fonte: TAMBORIM *et al*, 2011.

Segundo Tamborim *et al* (2011), o efeito inibidor da amoxicilina na corrosão da liga de alumínio do tipo AA2024T3 pode ser explicado pela estrutura molecular deste composto e a sua capacidade para formar diferentes complexos. Assim, o ligante pode reagir com o alumínio nas posições I e II, com a formação de complexos metálicos, como indicado na Figura 2.6 abaixo.

Figura 2.6- Mecanismo proposto para inibição da amoxicilina em liga de Alumínio do tipo AA2024-T3



Fonte: TAMBORIM et al, 2011.

Uma melhora significativa na resistência a corrosão foi verificada através de medidas de polarização anódica na liga de AA2024-T3 revestidas com acetato de celulose contendo 2000 ppm amoxicilina imerso em NaCl 0,05 mol/L.

Os filmes contendo 2000 ppm de amoxicilina apresentaram valores de corrente mais baixas e o potencial de corrosão deslocado para valores mais positivos, quando comparado com a liga somente revestida com acetato de celulose sem amoxicilina e para liga revestida com acetato de celulose contendo 5000 ppm deste inibidor. Além disso, este efeito é mais significativo para longos períodos de imersão no eletrólito, o que pode estar relacionado com o mecanismo de adsorção do inibidor orgânico.

2.4.1.3 Revestimentos orgânicos

A maioria dos métodos de controle de corrosão consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. Essas camadas protetoras são de formação natural ou artificial, ou ainda simultânea. No método de revestimentos, destaca-se o uso de espécies químicas inibidoras, capazes de reduzir ou eliminar a corrosão em um meio corrosivo (MAINIER, 2004)

Atualmente, os revestimentos orgânicos representam um dos principais métodos de proteção anticorrosiva. A pintura pode ser definida como toda

composição aplicada em forma líquida ou pastosa que seja capaz de formar um filme em superfícies metálicas ou não-metálicas que, ao sofrer um posterior endurecimento, forma um revestimento sólido capaz de proteger os materiais contra os diversos meios corrosivos (NUNES, 2007).

Segundo Yabuki, 2011, a capacidade da auto-cura do filme de polímero poroso com um inibidor de corrosão para proteção contra a corrosão inserido. Películas de polímeros porosos com diferentes tamanhos de poros foram preparadas alterando o tempo de evaporação de um solvente orgânico. Uma amostra foi preparada consistindo em película de polímero poroso com revestimento contendo inibidor-corrosão sobre aço carbono. Os espécimes foram riscados com uma lâmina, e a polarização resistência foi monitorizada numa solução de cloreto de sódio. Um aumento da resistência de polarização foi confirmada, e os filmes com maior porte poros demonstraram maior capacidade de auto-cura.

Trabalho realizado por Tamborim *et al.* (2011), com filmes de acetato de celulose, dopadas com amoxicilina foram depositados sobre AA2024-T3 e a liga de alumínio proteção contra corrosão em 0,05 M NaCl foi avaliada por técnicas eletroquímicas, como impedância, polarização e por digitalização a técnica do eletrodo vibratório, observou-se que a dopagem com filme de acetato de celulose contendo amoxicillina resultou num aumento significativo da resistência de alta frequência e uma diminuição na capacitância do material.

2.5 Técnicas de análise de corrosão

Existem várias análise para investigar e caracterizar uma corrosão. As técnicas mais comuns utilizadas são: medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização.

A) Medidas de potencial de circuito aberto

O potencial de corrosão é o potencial assumido por um metal quando o mesmo apresenta corrosão em um meio de baixa resistência elétrica. Ele pode ser determinado pela intersecção da curvas de polarização anódica e catódica. Ele é fácil de ser medido. Quando o potencial de corrosão é obtido com relação a um eletrodo de referência, tem-se o chamado potencial de circuito aberto.

Pode-se tanto obter a medida do potencial de corrosão diretamente ou acompanhar o seu valor ao longo do tempo. O metal cujo qual terá o valor do potencial de corrosão medido é designado como eletrodo de trabalho (ET). Conecta-se as extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) a um multímetro de alta impedância para medir o potencial de corrosão. Quando se quer acompanhar o seu valor ao longo do tempo, acopla-se o multímetro a um registrador.

Os eletrodos de referência mais utilizados nas medições eletroquímicas são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre (WOLYNEC, 2003). O eletrodo abordado neste estudo é o eletrodo de prata-cloreto de prata. Este eletrodo é preparado revestindo-se um fio de platina com prata, que é mantido imerso em diluído para formar cloreto de prata sobre sua superfície. Quando o eletrodo é imerso em uma solução cloreto de potássio (KCl) 3,5 mol/L, o equilíbrio que se estabelece é conforme descreve a reação (2.14)



O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos (WOLYNEC, 2003).

Acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo é necessário em muitos tipos de ensaios, pois alguns fatores podem fazer com que o seu valor varie ao longo do tempo. Dentre esses fatores pode-se citar: (WOLYNEC, 2003)

- Dissolução da película de óxido: a maioria dos metais, especialmente aqueles que sofrem passivação, possui uma fina película de óxido em sua superfície. Quando esses metais são imersos em solução corrosiva, ocorre a dissolução dessa película o que gera uma variação do potencial de corrosão. (WOLYNEC, 2003)

- Formação de película de óxido por precipitação: em muitos metais pode ocorrer em sua superfície a formação de uma película passiva ou pseudopassiva por precipitação. Entretanto, para a formação dessa película necessita-se de um tempo de imersão e conforme ocorre a precipitação, o potencial de corrosão aumenta bastante. (WOLYNEC, 2003)

B) Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As medidas EIE vêm sendo utilizadas como um instrumento eficaz para estudo e compreensão da corrosão dos metais, constituindo-se em uma das ferramentas mais empregadas pelos pesquisadores para a investigação do comportamento de interfaces eletroquímicas.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, é uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, entre eles eletrodos de intercalação iônica. A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável (ROSS, 1987).

Quando a resposta for dada em corrente e estiver defasada em relação ao potencial aplicado, o sistema tem características capacitivas ou indutivas e a impedância tem apenas um componente real, e o comportamento é resistivo. Estes diferentes comportamentos e a sua variação ao longo de uma varredura de frequência podem ser associados a características do processo eletroquímico (MELO, 2003; WOLYNEC, 2003).

Sabe-se que, em um circuito de corrente alternada (AC), o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t , logo a relação entre este potencial e a corrente elétrica $i(t)$ é a impedância (Z), conforme a relação apresentada na equação 2.1, onde a frequência (f) com que a corrente alternada oscila, medida em Hertz (Hz). A frequência angular (ω), onde ($\omega=2\pi f$) é expresso em radianos. Sendo o ângulo de fase (θ), ou seja, a defasagem entre o potencial (E) e a corrente (I), determinada pelos processos de relaxação.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{v_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \theta)} \quad (2.1)$$

Como o Z pode ser expressa por um componente real (Z') e por um componente imaginário (Z''), é possível exprimir a impedância por meio da relação apresentada na equação 2.2:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2.2)$$

onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$.

O módulo da impedância por sua vez é dado pela equação 2.3:

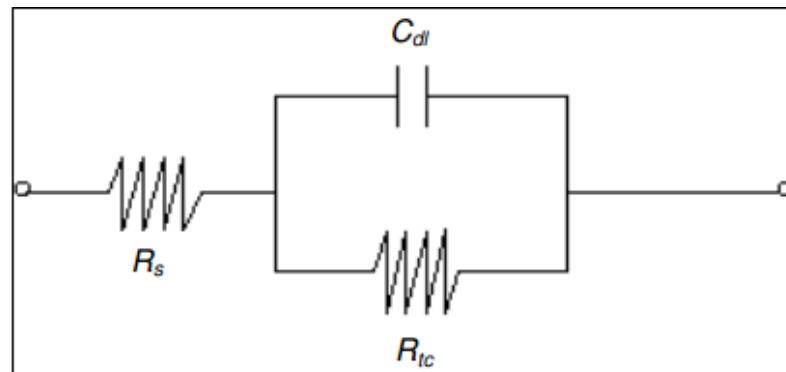
$$|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

sendo: $Z' = |Z| \cos\theta$, $Z'' = |Z| \sin\theta$ e $\theta = \arctg \frac{Z''}{Z'}$.

O Z é geralmente representada através dos diagramas de Nyquist e de Bode. O diagrama de Nyquist é representado por um gráfico do Z'' , versus o Z' , para diferentes frequências. O diagrama de Bode é representado por dois gráficos, sendo um $\log |Z|$ versus $\log f$ e o outro θ versus $\log f$.

Um sistema eletroquímico simples é o de um metal imerso num eletrólito e o circuito elétrico que melhor representa este sistema é o da Figura 2.7.

Figura 2.7 – Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito.

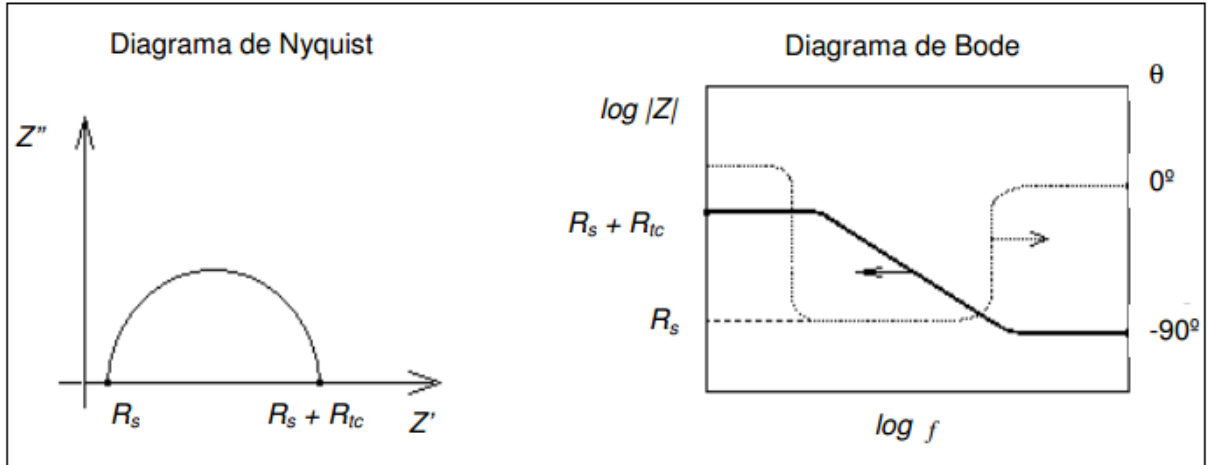


Fonte: WOLYNEC, 2003.

onde, R_s é a resistência do eletrólito, C_{dl} é a capacitância da dupla camada e R_{tc} é a resistência de transferência de carga.

Este sistema produz diagramas de impedância conforme mostra a Figura 2.8:

Figura 2.8 – Diagramas de Nyquist e Bode para o sistema metal/eletrólito.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Os diagramas de Bode apresentam algumas vantagens sobre o diagrama de Nyquist. Uma delas, é que devido à frequência estar presente no eixo x, fica fácil observar como a impedância depende da frequência. Outra é pelo fato do diagrama de Bode para $|Z'|$ representar a magnitude $|z|$ em escala logarítmica, podendo ser representado por vasta faixa de limites de impedância em um eixo (ANDRADE, 2011).

Também, com este sistema, é possível impor a perturbação em uma ampla gama de frequências e obter informações sobre os diversos processos eletroquímicos que ocorrem na interface do eletrodo com a solução, sendo esses processos caracterizados por constantes de tempo. Através destas constantes é possível tirar informações concernentes aos processos eletroquímicos que ocorrem na interface. Também é possível trabalhar sob condições de polarização permitindo identificar eventuais mudanças no mecanismo de reação da interface em virtude da polarização introduzida. (WOLYNEC, 2003)

Existem duas vertentes na literatura quanto à metodologia de se interpretar os resultados dos experimentos de EIE.

A primeira refere-se à interpretação que permite obter através dos diagramas (Figura 2.8) uma análise qualitativa do sistema (WOLYNEC, 2003).

A segunda vertente baseia-se na simulação e interpretação dos resultados através dos circuitos elétricos equivalentes, cujo objetivo é quantificar os parâmetros

eletroquímicos. Dentre os estudos publicados sobre as interpretações da resposta da interface utilizando circuitos elétricos equivalentes, destaca-se o trabalho de Mansfeld e colaboradores (apud Bonora et al, 1996).

Borona e colaboradores (1996) recobriram uma peça de aço-carbono com resina epóxi, poliéster e fluoropolímero e fizeram medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os diagramas do metal recoberto por fluoropolímero apresentam duas constantes de tempo. O circuito elétrico equivalente proposto foi o composto por capacitância do filme (C_{filme}), resistência do filme (R_{filme}), C_{dl} e R_{tc} . As capacitâncias foram calculadas matematicamente com auxílio do elemento constante de fase (CPE), pois, neste caso, foi considerado que o comportamento eletroquímico do sistema não corresponde exatamente à capacitância pura; podendo ser discutido em termos dos fenômenos de difusão, morfologia da superfície e processos de dissipação. Assim, para representar a capacitância são utilizados a admitância Q (com dimensão $\Omega cm^2 s^{-(1-\alpha)}$) e o da ω , o α que está relacionado com a rotação angular da linha de capacitância pura no plano complexo, de acordo com a equação 2.4.

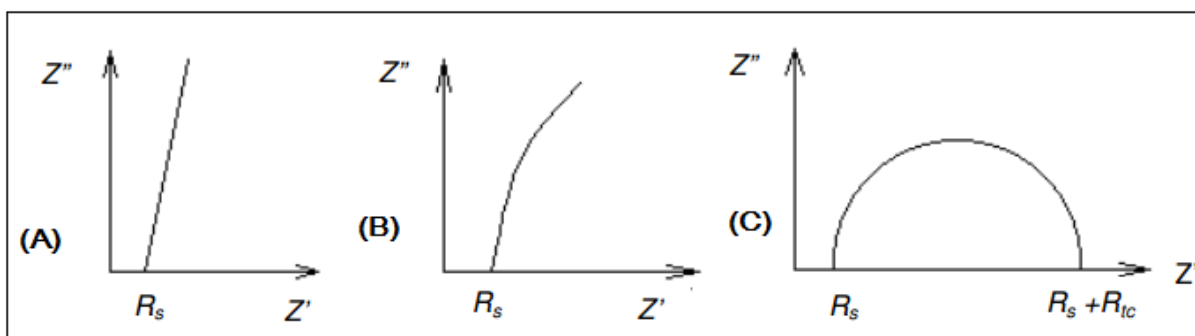
$$Z_{CPE} = \frac{Q}{(j\omega)^{1-\alpha}} \quad (2.4)$$

Na equação 2.4, j é um número imaginário ($j = \sqrt{-1}$) e quando $\alpha = 1$ CPE representa um capacitor, quando $\alpha = -1$ um indutor (Brug apud Jorcin, 2006).

A técnica de impedância eletroquímica também é utilizada para avaliar o comportamento de inibidores de corrosão.

A Figura 2.9-(A) representa um sistema onde as características capacitivas dominam a característica resistiva do sistema. Esta reta na realidade não é uma reta e sim o início de um imenso arco que fecharia em frequências extremamente baixas mostradas na Figura 2.9-(B e C).

Figura 2.9 – Diagramas de Nyquist para sistema com características capacitivas (A e B) e características resistivas (C).

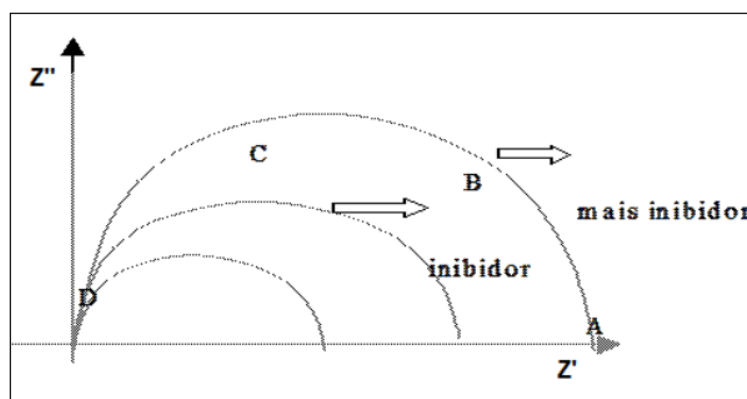


Fonte: WOLYNEC, 2003.

À medida que o sistema passa a ter características resistivas, esse arco intersecciona o eixo real no valor $R_s + R_{tc}$ o que significa que ele vai perdendo sua capacidade como sistema protetor mostrada na Figura 2.9-(C) (MODESTO, 2008).

A Figura 2.10 apresenta diagramas de Nyquist característicos para estudo de inibidores de corrosão. Neste diagrama observa-se que à medida que se aumenta a concentração do inibidor do diâmetro do arco capacitivo aumenta e, portanto a intersecção do arco com o eixo Z' torna-se maior, indicando uma maior R_{tc} na interface metal/solução (VILLARROEL, 2007).

Figura 2.10 – Efeito do inibidor sobre os diagramas de Nyquist



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Segundo, Jakab *et al.* (2008) utilizou a espectroscopia de impedância eletroquímica no estudo da resistência à corrosão do aço carbono em biodiesel e misturas diesel/biodiesel, empregando um sistema de dois eletrodos de aço-carbono

separados por uma distância muito pequena. Os autores verificaram que os resultados de impedância eletroquímica são influenciados pela condutividade das misturas de biodiesel, de maneira que a condutividade é tão baixa que nenhuma taxa de corrosão pode ser verificada.

C) Medidas de polarização

Polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, sobrevoltagem de um gás ou variação de resistência ôhmica. Caso não houvesse o efeito da polarização, a corrente entre ânodo e cátodo seria muito mais elevada, a semelhança de um quase curto circuito. Isto se daria porque as resistências elétricas do metal e do eletrólito são muito baixas, restando apenas as resistências de contato dos eletrodos. (MODESTO, 2008)

A polarização promove a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produz aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. Devido as taxas de corrosão observadas na pratica são substancialmente inferiores aquelas que ocorreriam se as pilha de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos.

Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas diz-se que o eletrodo esta sob o efeito de uma polarização anódica. Se controladas predominantemente por polarização nas áreas catódicas diz-se que o eletrodo esta sob o efeito de uma polarização catódica. No caso de controle pelo aumento de resistência de contato das áreas anódicas e catódicas diz-se que a reação e controlada ohmicamente. De modo geral tem-se um controle misto das reações de corrosão. As formas de polarização são basicamente três: (MODESTO, 2008)

- Polarização por concentração: Ocorre frequentemente em eletrólitos parados ou com pouco movimento. O efeito de polarização resulta no aumento de concentração de íons do metal em torno da área anódica (baixando o seu potencial na tabela de potenciais) e a rarefação de íons H^+ ao redor da área catódica. Se houver movimento do eletrólito ambas as situações não acontecem.

- Polarização por ativação: Este tipo de polarização ocorre devido a sobrevoltagem de gases no entorno dos eletrodos.

Os casos mais importantes no estudo da corrosão, são aqueles em que há liberação de H₂ no entorno do cátodo ou do O₂ no entorno do ânodo.

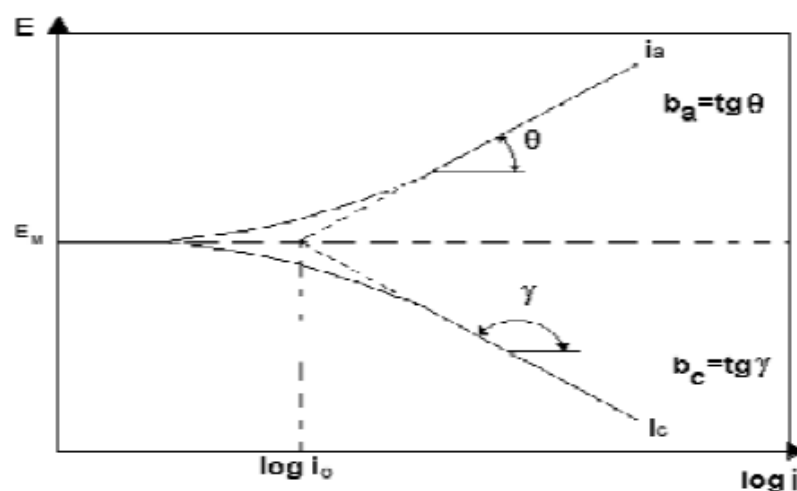
A liberação de H₂ no entorno do cátodo é denominada polarização catódica e assume particular importância como fator de controle dos processos corrosivos. Em eletrólitos pouco aerados o H₂ liberado e adsorvido na área catódica provoca uma sobretensão ou sobrevoltagem do hidrogênio capaz de reduzir sensivelmente a agressividade do meio. Podendo-se considerar por este fato a corrosão do aço desprezível na presença de água doce ou salgada, totalmente desareada.

A sobrevoltagem do hidrogênio foi estudada por Tafel estabelecendo a seguinte equação 2.5, e pode ser observada a curva de Tafel na Figura 2.11.

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (2.5)$$

onde, η é sobrevoltagem do hidrogênio tendo unidade (V); β e i_0 são constantes que dependem do metal e do meio, i é densidade de corrente aplicada que provoca a η , tendo a unidade em (A/cm²).

Figura 2.11 - Curva de Tafel, sobre voltagem em função da densidade de corrente.



Fonte: FOFANO, 2000.

Observa-se (Figura 2.11) que a corrente de corrosão é extraída pelo rebatimento da interseção das extrapolações lineares dos ramos anódicos e catódicos da curva de Tafel, no eixo do logaritmo das correntes.

- Polarização ôhmica: Ocorre devido a precipitação de compostos que se tornam insolúveis com a elevação do pH ao redor da área catódica. Estes compostos são principalmente carbonatos e hidróxidos que formam um revestimento natural sobre as áreas catódicas, principalmente carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio.

3.0 DESCRIÇÃO DO PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

O material utilizado para este estudo foi a liga de aço-carbono AISI 1020, com dimensões aproximadas de 20 mm de comprimento, 15 mm de largura por 2,5mm de espessura, conforme mostra a Figura 3.1. O material foi doado pela Indústria e Comércio Lezy de Implementos Agrícolas Ltda, da cidade de Alegrete-RS, a qual é responsável pelas construções das saca-palhas rotativas.

Figura 3.1 – Barra de liga aço-carbono AISI 1020.



A composição química da liga de aço-carbono AISI 1020 é descrita na Tabela 3.1, conforme a revendedora Fupresa.

Tabela 3.1 – Composição química da liga de aço-carbono AISI 1020.

Aço carbono	C	Mn	Si	P, máx.	S, máx.
% em massa	0,015-0,25	0,20-0,60	0,20-0,60	0,040	0,045

Os materiais utilizados na realização da metalógrafia foram: lixas d'água, especialmente para materiais ferrosos em diferentes granulometrias (100, 220, 400, 600, 800 e 1200), água destilada, álcool para desengraxar as barras metálicas e cola Araldite Hobby para a delimitação da área.

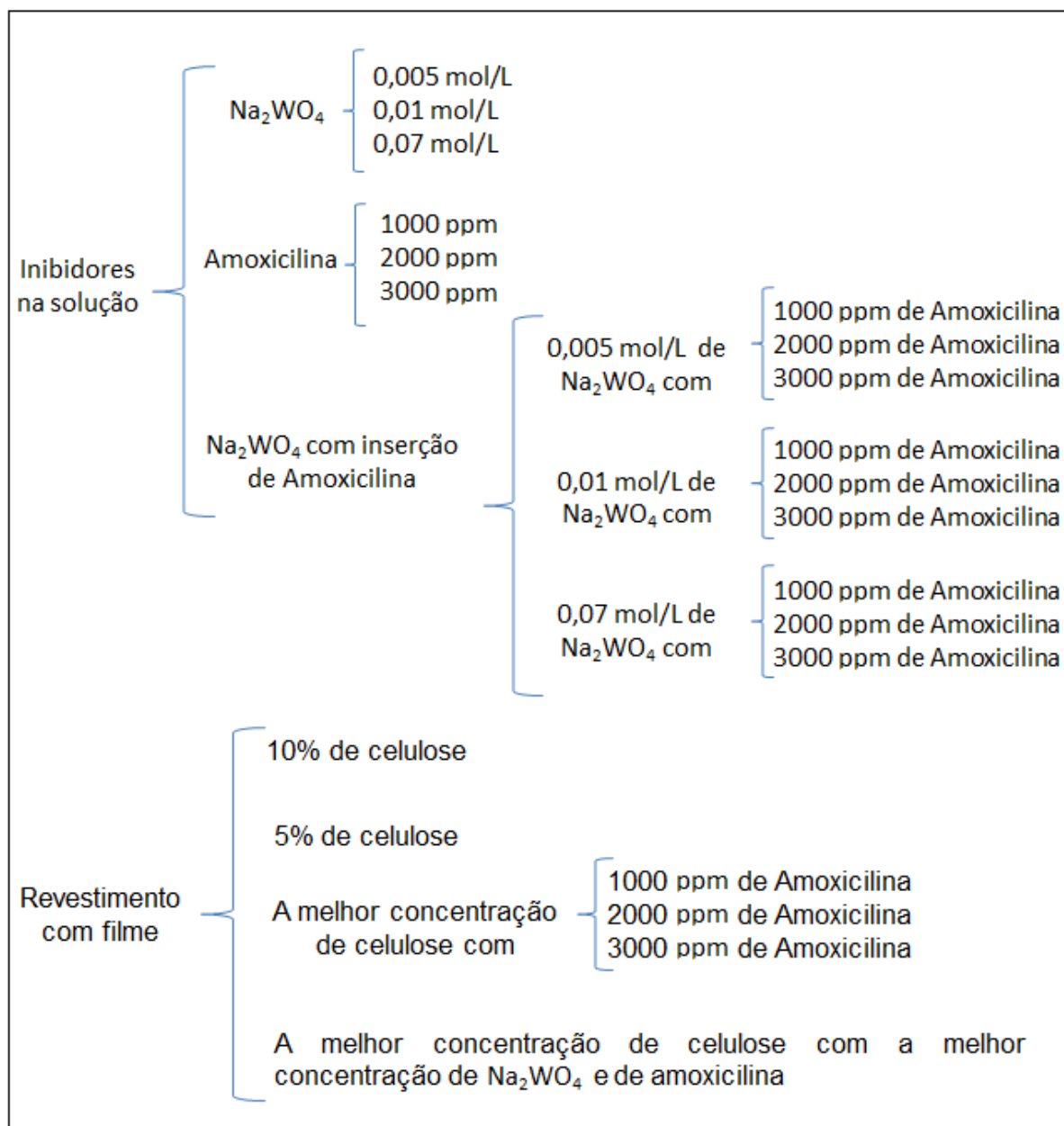
As substâncias utilizadas como inibidores de corrosão foram o Na_2WO_4 , na forma de pó, com peso molecular de 329,86 g/mol P.A. da marca Veter, nas concentrações de 0,005, 0,01 e 0,07 mol/L e amoxicilina na forma de dragem,

comprada em farmácia, e utilizada na pesquisa em concentrações de 1000, 2000 e 3000 ppm, também utilizou-se filme a base de acetato de celulose, para revestimento protetor à corrosão da liga de aço-carbono AISI 1020, em concentrações de 5 % e 10 %. A preparação do filme foi feita com a celulose, em forma de grãos, diluída em anidrido acético P.A.

Para este estudo foi utilizado como eletrólito o cloreto de sódio (NaCl), da marca Synth, P.A – ACS, em concentração de 0,05 mol/L.

O fluxograma da Figura 3.2, mostrada abaixo refere-se as concentrações determinadas para cada inibidor de corrosão utilizado neste trabalho.

Figura 3.2 – Concentrações estabelecidas para cada inibidor.



Os materiais utilizados para preparação das soluções foram: uma balança analítica, Becker, pipeta volumetria de 15 mL, balão de vidro de 100 mL, bastão de vidro, vidro de relógio.

Para a análise de potencial de circuito aberto (PCA), utilizou-se o eletrodo de Prata, Cloreto de Prata, da marca Digimed e um fio de prata como contra eletrodo, acoplados a um multímetro da marca Multimeter MDR – 400. Para a análise de impedância e polarização utilizou-se o aparelho PGSTAT 30 da marca Autolab com softwer da marca NOVA.

Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente e meio aerado.

3.2 Métodos

Neste trabalho foram realizados os seguintes procedimentos e técnicas para obtenção dos resultados:

3.2.1 Preparação das barras metálicas (tratamento superficial)

As barras de liga de aço-carbono foram lixadas com lixas d'água de granulometria 100, 220, 400, 600, 800, 1200, partindo do menor valor e mudando o sentido do lixamento em 90° a cada lixa. Em seguida, foram lavadas com água destilada, secas com papel toalha e desengraxadas com álcool. Após a preparação das superfícies metálicas, foram delimitadas as áreas a serem analisadas, com cola Araldite Hobby, em aproximadamente 1 cm², conforme mostra a Figura 3.3.

Figura 3.3 – Delimitação da superfície da barra metálica.



3.2.2 Preparação da solução NaCl

A utilização de NaCl neste trabalho, foi estabelecido segundo visto na literatura de Tamborim *et al* (2011), como agente corrosivo, em concentração de 0,05 mol/L.

Primeiramente, pesou-se 2,922 g de NaCl em uma balança analítica, em seguida fez-se a diluição com água destilada, e após transferiu-se a solução diluída para um balão de vidro de 1 L e completou-se com água destilada até atingir o menisco. A cada 20 barras metálicas a serem analisadas, foi preparado 1 L de NaCl.

3.2.3 Preparação das soluções contendo tungstato de sódio

A utilização de Na_2WO_4 neste trabalho, foi estabelecido segundo visto na literatura de Guannan *et al* (2006), como inibidor de corrosão, em concentrações de 0,005, 0,01 e 0,07 mol/L em presença de 0,05 mol/L de NaCl. Preparou-se 150 mL de Na_2WO_4 , a cada concentração feita em triplicada.

Para a preparação da solução de Na_2WO_4 de 0,005 mol/L, pesou-se em uma balança analítica 0,277 g de Na_2WO_4 e fez-se a diluição com NaCl de 0,05 mol/L, e em seguida transferiu-se a solução diluída para um balão de vidro de 150mL e completou-se com NaCl de 0,05 mol/L até atingir o menisco.

Para as demais concentrações de Na_2WO_4 , realizou-se o mesmo procedimento experimental, porém na preparação da solução de Na_2WO_4 de 0,01 mol/L, pesou-se 0,555 g de Na_2WO_4 e de Na_2WO_4 de 0,07 mol/L, pesou-se 3,887 g de Na_2WO_4 .

3.2.4 Preparação das soluções contendo amoxicilina

A utilização de amoxicilina neste trabalho, foi estabelecido segundo visto na literatura de Tamborim *et al* (2011), como inibidor de corrosão, em concentrações de 1000, 2000 e 3000 ppm, na presença de 0,05M de NaCl. Preparou-se 150 mL de amoxicilina, a cada concentração feita em triplicada.

Para a preparação da solução de amoxicilina de 1000 ppm, pesou-se em uma balança analítica 1 g de amoxicilina e fez-se a diluição com NaCl de 0,05 mol/L, em

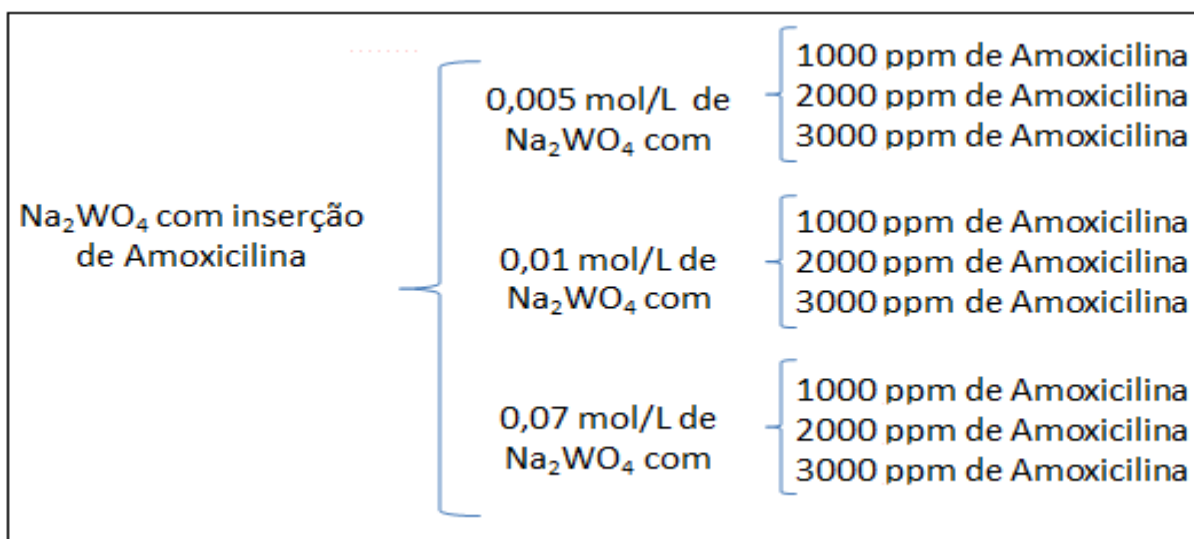
seguida transferiu-se a solução diluída para um balão de vidro de 150 mL e completou-se com NaCl de 0,05 mol/L até atingir o menisco.

Para as demais concentrações de amoxicilina, realizou-se o mesmo procedimento experimental, porém na preparação da solução de amoxicilina de 2000 ppm, pesou-se 2 g de amoxicilina e de amoxicilina de 3000 ppm, pesou-se 3 g de amoxicilina.

3.2.5 Preparação das soluções contendo Na_2WO_4 e amoxicilina

Foram preparadas soluções de Na_2WO_4 contendo amoxicilina, ambos em diferentes concentrações, conforme mostra o fluxograma da Figura 3.4, abaixo.

Figura 3.4 – Concentrações estabelecidas para Na_2WO_4 contendo amoxicilina.



Os preparos das soluções foram feitos um dia anterior a sua utilização.

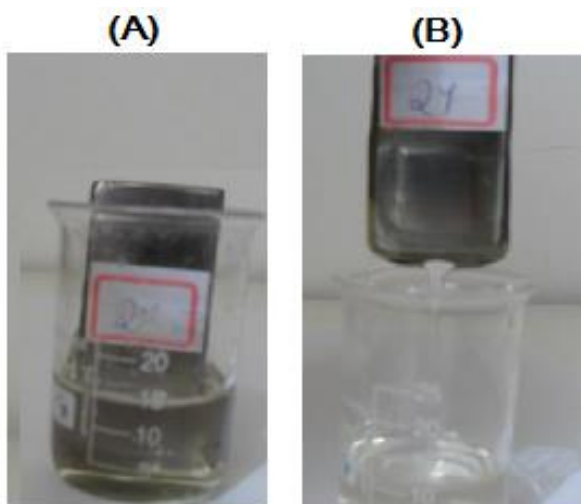
3.2.6 Preparação do revestimento de acetato de celulose

A utilização do filme de acetato de celulose neste trabalho, foi estabelecido segundo visto na literatura de Tamborim *et al* (2011), como revestimento contra a corrosão, em concentrações de 5 % e 10 %. Preparou-se 15 mL de acetato de celulose para cada concentração.

Para a preparação do filme de acetato de celulose 5 %, primeiramente pesou-se 0,75 g de celulose e fez-se a diluição com anidrido acético, até completar os 15 mL. Após mexeu-se bem a solução, com o auxílio de um bastão de vidro, até que ficasse completamente homogênea, em seguida tapou-se com um papel filme de forma que não entre-se ar. O preparo do filme foi feito um dia anterior a sua utilização para que houvesse uma melhor diluição. O mesmo procedimento foi feito para o filme de acetato de celulose 10 %, porém pesou-se 1,5 g de celulose.

No dia seguinte, as preparações dos filmes de acetato de celulose, as barras metálicas devidamente lixadas e desengraxadas, foram imersas nos filmes de acetato de celulose por 15 segundos (Figura 3.5 – A), e após as suas retiradas, contou-se mais 15 segundos de forma vertical (Figura 3.5 – B), em seguida pendurou-se as barras de forma horizontal na haste para a cura cética dos filmes depositados nas barras metálicas. Este procedimento foi feito em triplicata para cada barra metálica de diferentes concentrações de filmes.

Figura 3.5 – Recobrimento da liga com filme de acetato de celulose (A) imersão no filme (B) escoamento para retirada do excesso.



Após um dia de cura cética do filme depositado sobre a barra metálica, delimitou-se a área com a cola Araldite e esperou secar por mais um dia, para posteriores análises.

Então, fez-se análise do potencial de circuito aberto e a partir dos resultados obtidos, determinou-se a melhor concentração de acetato de celulose para posterior inserções de Na_2WO_4 e amoxicilina, ambos em diferentes concentrações.

3.2.7 Medida de potencial de corrosão (PCA)

Na análise de PCA utilizou-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl, acoplado ao um multímetro para verificação do potencial de corrosão da liga aço-carbono que se encontrava imersa na solução NaCl de 0,05 mol/L na presença e ausência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão conforme mostra a Figura 3.6

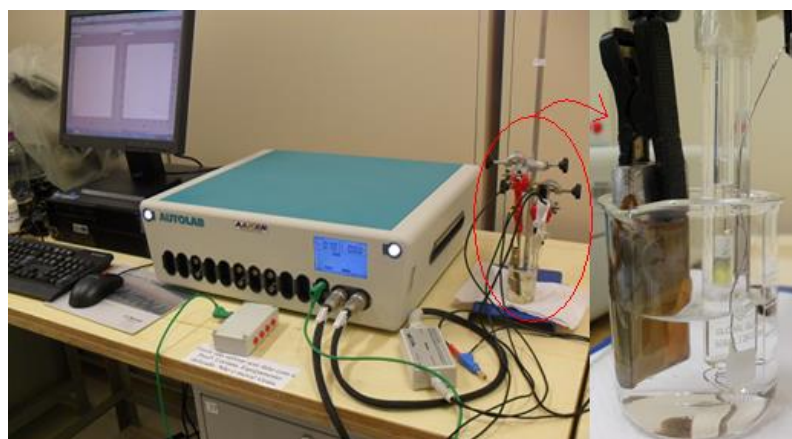
Figura 3.6 – Análise de medida de potencial de corrosão.



O monitoramento do potencial de corrosão foi acompanhado por 1 hora para diferentes tempos de imersão: 30 seg., 3 e 7 dias de imersão.

Após a chegada do potenciostato (Figura 3.7), cedida pelo laboratório da Engenharia Civil da UNIPAMPA – Campus Alegrete, foi possível continuar as medidas de PCA e até mesmo a realização das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização.

Figura 3.7 – Potenciostato



3.2.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As análises de EIE foram obtidas a partir de 15 min. de imersão no NaCl de 0,05 mol/L. A faixa de frequência estudada foi de 100 kHz a 10 mHz com uma amplitude de voltagem de 0,01 V. Todas as medidas de EIE foram realizadas através de uma convencional célula eletroquímica, constituída de três eletrodos: um fio de prata, como contra-eletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl, como eletrodo de referência, e a liga de aço-carbono AISI 1020, como eletrodo de trabalho. As simulações dos elementos de circuito equivalente foram feitas pelo software NOVA da Autolab.

3.2.9 Curvas polarização anódica

As curvas de polarização foram obtidas através da mesma célula eletroquímica convencional utilizada após as medidas de EIE. A faixa de potencial foi de ± 300 mV a partir do valor do potencial de corrosão. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito inibidor do ânion tungstato (WO_4^{-2})

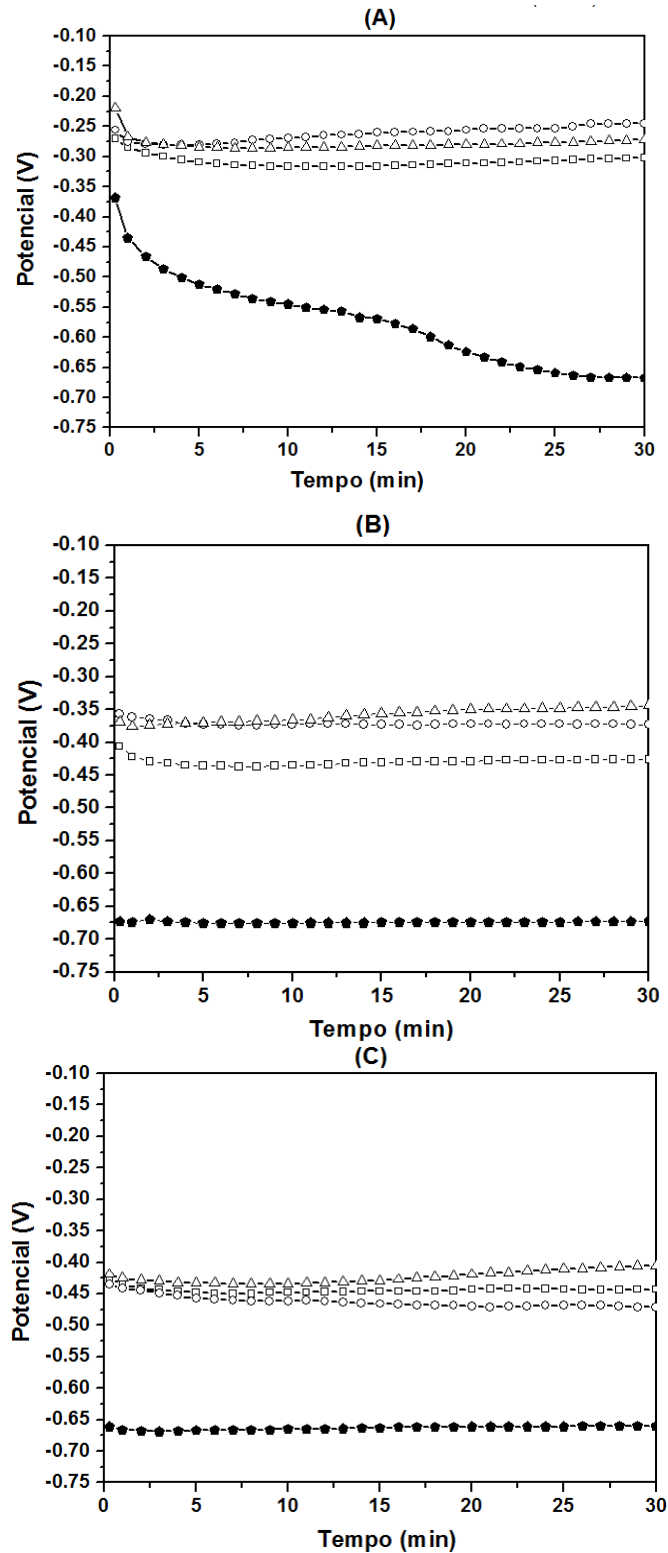
Os resultados obtidos para o efeito inibidor do Na_2WO_4 são apresentados nos itens abaixo.

A) Medidas de potencial de circuito aberto do Na_2WO_4

Para demonstrar o efeito inibidor do ânion WO_4^{-2} de concentrações 0,005, 0,01 e 0,07 mol/L sobre a liga de aço carbono AISI 1020, realizou-se análise de PCA após 30 segundos, 3 dias e 7 dias de imersão em NaCl de 0,05 mol/L.

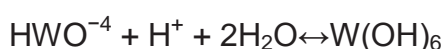
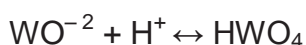
O efeito inibidor do ânion WO_4^{-2} pode ser verificado através das medidas do Potencial (V) *versus* Tempo (min), conforme mostra a Figura 4.1.

Figura 4.1 – Análise de PCA da liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença de Na_2WO_4 (□) 0,005 mol/L, (○) 0,01 mol/L, (△) 0,07 mol/L em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.



Observa-se que a ação inibidora do tungstato é consideravelmente favorecida em tempos de imersão prolongados em solução contendo NaCl de 0,05 mol/L, o que esta de acordo com os dados obtidos na literatura (CASTANHEIRO, 2008).

Tal comportamento pode ser atribuído ao efeito tampão aos ânions WO_4^{-2} , o qual apresenta uma alcalinidade (pH > 6), consumindo os íons H^+ produzidos na hidrólise de cátions metálicos e suprimindo a acidificação local (AZAMBUJA, MARTINI E MULLER, 2003), conforme as reações abaixo:



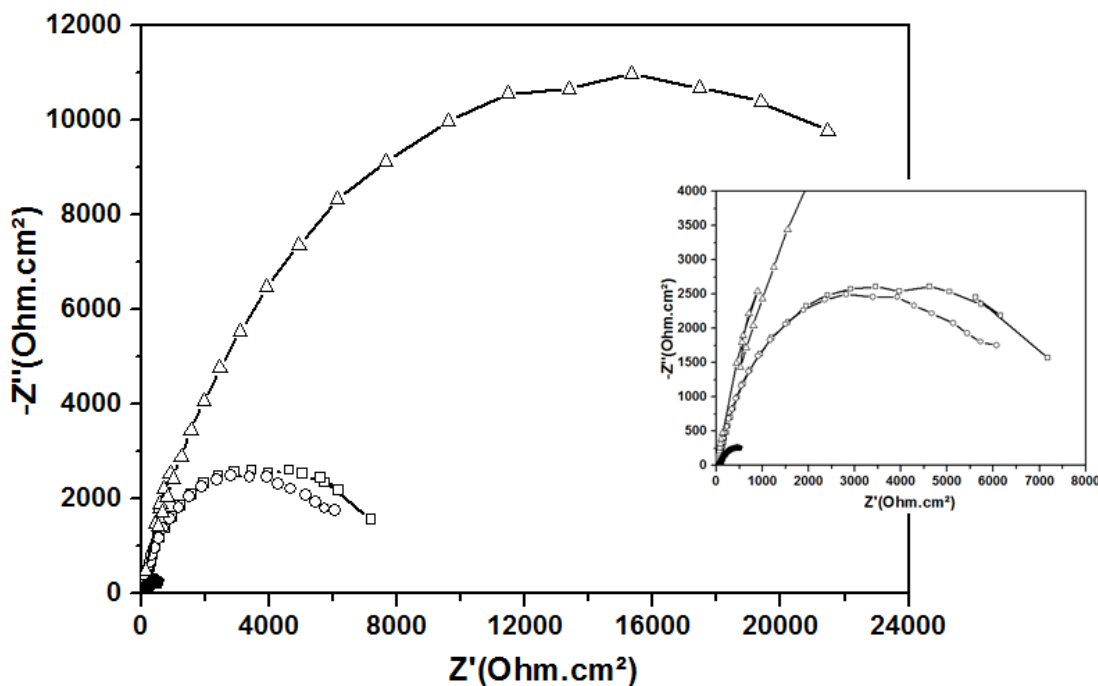
Também, deve-se notar que o aumento do pH da solução, atribui-se ao aumento da concentração de íons WO_4^{-2} de 0,005 mol/L (pH = 5,4, 3º dia) para 0,01 mol/L (pH = 6,3, 3º dia) e 0,07 mol/L (pH = 6,5, 3º dia), conforme mostra a Figura 4.1, ou seja, tornando a concentração de íons WO_4^{-2} de 0,07 mol/L, um filme mais protetor.

Várias espécies poliméricas de íons WO_4^{-2} como: $W_{10}O_{32}^{-4}$, $H_2W_{12}O_{40}^{-6}$, $H_2W_{12}O_{42}^{-10}$ são formadas com os cátions metálicos, as quais podem ser adsorvidas na superfície do metal, produzindo um filme passivo estável. Além disso, é reportado que os ânions WO_4^{-2} seguem uma cinética lenta para adsorção sobre eletrodos de ferro e de aço (AZAMBUJA, MARTINI E MULLER, 2003). Os dados encontrados para as medidas de 3 e 7 dias de exposição em NaCl de 0,05 mol/L, confirmam este efeito inibidor (Figura 4.1- A e B).

B) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica do Na_2WO_4

A seguir, a Figura 4.2, mostra o diagrama de Nyquist de Z' (Ohmcm²) versus Z'' (Ohmcm²) das amostras imersas em NaCl contendo diferentes concentrações de Na_2WO_4 .

Figura 4.2 – Diagramas de Nyquist da liga de aço 1020 após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença de Na₂WO₄ (□) 0,005 mol/L, (○) 0,01 mol/L, (△) 0,07 mol/L.



As medidas de EIE mostraram no diagrama de Nyquist, que com o aumento da concentração de íons WO_4^{-2} aumentaram-se os diâmetros dos semicírculos das curvas, ou seja, os valores de resistência aumentaram. Pelo perfil dos diagramas sugere-se que os íons WO_4^{-2} melhoraram a proteção da superfície contra o ataque dos íons agressivos (Cl^-).

Segundo Saremi, Dehghanian e Sabet (2006), os íons WO_4^{-2} podem se adsorver fisicamente na superfície do metal ou na camada de oxihidróxidos e agir como uma barreira à entrada de íons agressivos, mas também podem se adsorver quimicamente e auxiliar na produção de compostos químicos protetores como, por exemplo, tungstato de ferro ($FeWO_4$).

A medida de EIE mostra através do diagrama de Bode, o $\text{Log}|Z|$ (Ohmcm^2) versus $\text{Log } f$ (Hz) e o Ângulo de fase (θ) versus $\text{Log } f$ (Hz) para as diferentes concentrações de Na_2WO_4 (Figura 4.4, 4.5 e 4.6) e tendo em comparação a liga nua (Figura 4.3).

Figura 4.3 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

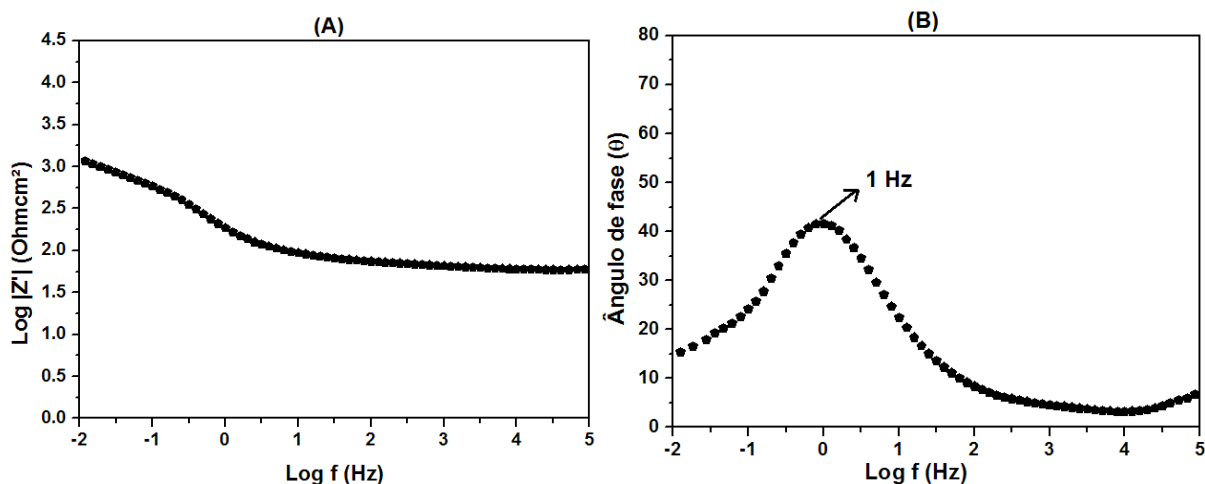


Figura 4.4 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na presença de 0,005 mol/L de Na_2WO_4 .

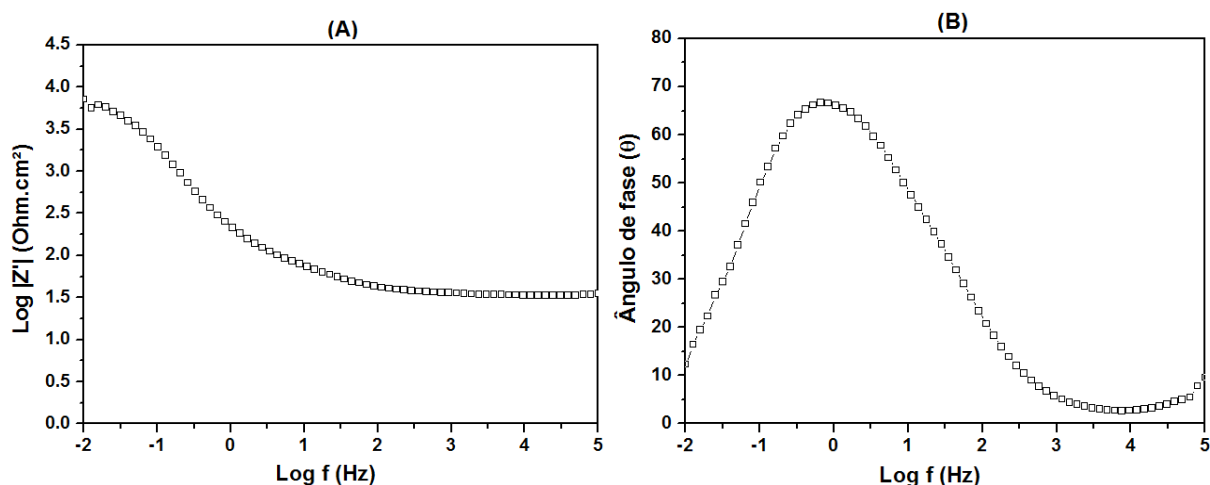


Figura 4.5 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na presença de 0,01 mol/L de Na_2WO_4 .

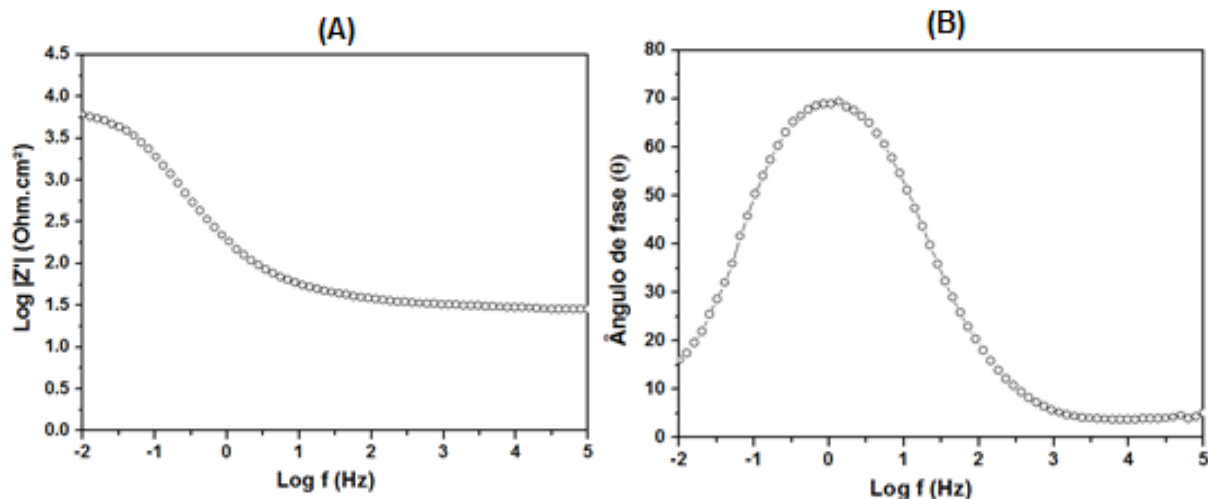
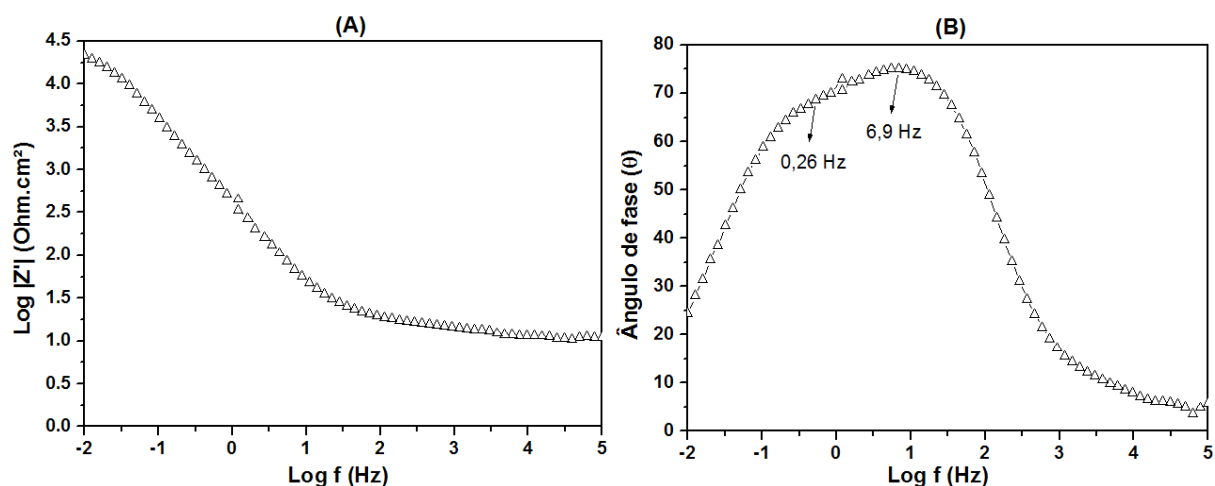


Figura 4.6 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na presença de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 .



Observa-se no diagrama de Bode, $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) versus $\text{Log } f$ (Hz) (Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 – A) um elevado aumento do valor de impedância para a liga na presença de Na_2WO_4 quando comparado com a liga nua (Figura 4.3 – A),

também nota-se que a concentração de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 foi a que apresentou um valor de impedância maior do que as demais concentrações.

O diagrama de Bode, Ângulo de fase (θ) *versus* Log f (Hz) da Figura 4.3 – (B) apresenta uma constante de tempo na frequência de 1 Hz para a liga nua, o qual esta associada a camada de óxido que recobre o metal. Já para a liga em presença de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 (Figura 4.6 – B) apresenta no mínimo duas constantes de tempo: uma na região das mais altas frequências de 6,9 Hz, relacionada a camada de óxido que recobre o metal, e outra nas regiões das mais baixas frequências de 0,26 Hz, a qual esta relacionada a película que se adsorve sobre o óxido metálico composta do ânion WO_4^{-2} . Estes resultados permitem associar a esta película composta de ânions WO_4^{-2} um processo de bloqueamento dos sítios ativos, dificultando os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo.

A fim de se obter os valores dos elementos de circuito equivalente para a liga nua e para a melhor concentração de Na_2WO_4 , fez-se a simulação a partir dos resultados obtidos pela análise de EIE (Figuras 4.3 e 4.6), o qual confirmam estas afirmações que estão mostradas na Tabela 4.1.

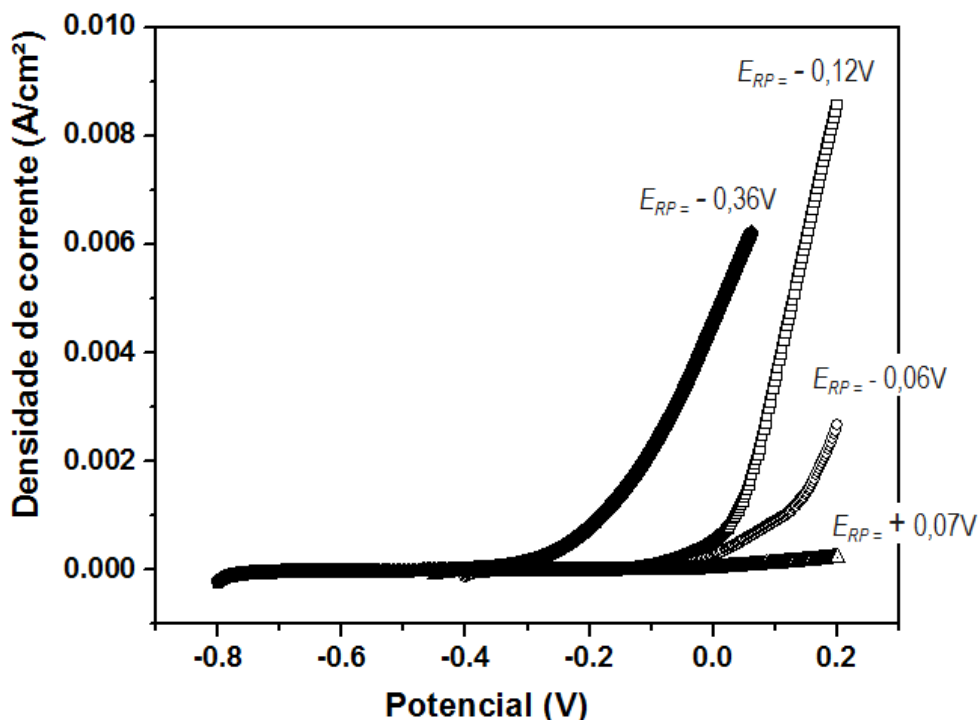
Tabela 4.1 – Valores dos elementos de circuito equivalente simulados das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrada na Figura 4.2

$[WO_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	CE	R _s (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	CPE (μF.cm ⁻²)	Diagrama de Nyquist Simulado
0		110	292	956 (n= 0,61)	
0,07		29	30,3 x 10 ³	253,1 (n= 0,9)	

D) Medidas de polarização anódica do Na₂WO₄

A seguir, a Figura 4.7, mostra as curvas de polarização anódica, Densidade de corrente (A/cm²) versus Potencial (V) para as diferentes concentrações de Na₂WO₄ em comparação com a liga nua.

Figura 4.7 – Curvas de polarização anódica para a liga de aço 1020 imerso em NaCl 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença de Na₂WO₄ (□) 0,005 mol/L, (○) 0,01 mol/L, (△) 0,07 mol/L.



Os resultados obtidos por curvas de polarização anódicas (Figura 4.7) mostram que o aumento da concentração do inibidor tungstato de sódio de 0,005 para 0,07 mol/L, diminui os valores de densidade de corrente da liga de aço. Desta forma, a concentração de 0,07 mol/L apresentou uma melhor resistência à corrosão, diminuindo a taxa de corrosão e causando um deslocamento do potencial de rompimento (E_{RP}) para valores mais positivos: $E_{RP} = -0,36$ V, na ausência de Na₂WO₄, $E_{RP} = -0,12$ V, em concentração de 0,005 mol/L de Na₂WO₄, $E_{RP} = -0,06$ V, na concentração de 0,01 mol/L de Na₂WO₄ e $E_{RP} = +0,07$ V, para a concentração de 0,07 mol/L de Na₂WO₄.

Segundo Fujioka, Nishihara e Aramaki (1996), o inibidor WO_4^{2-} é efetivo tanto na nucleação quanto na propagação dos pites sobre a superfície metálica passiva na presença do cloreto, porque durante a polarização anódica, a superfície metálica forma um filme de óxido (pela reação com oxigênio dissolvido) contendo os agentes oxidantes, tornando os valores de E_{RP} deslocado para valores mais positivos.

4.2 Efeito inibidor da amoxicilina

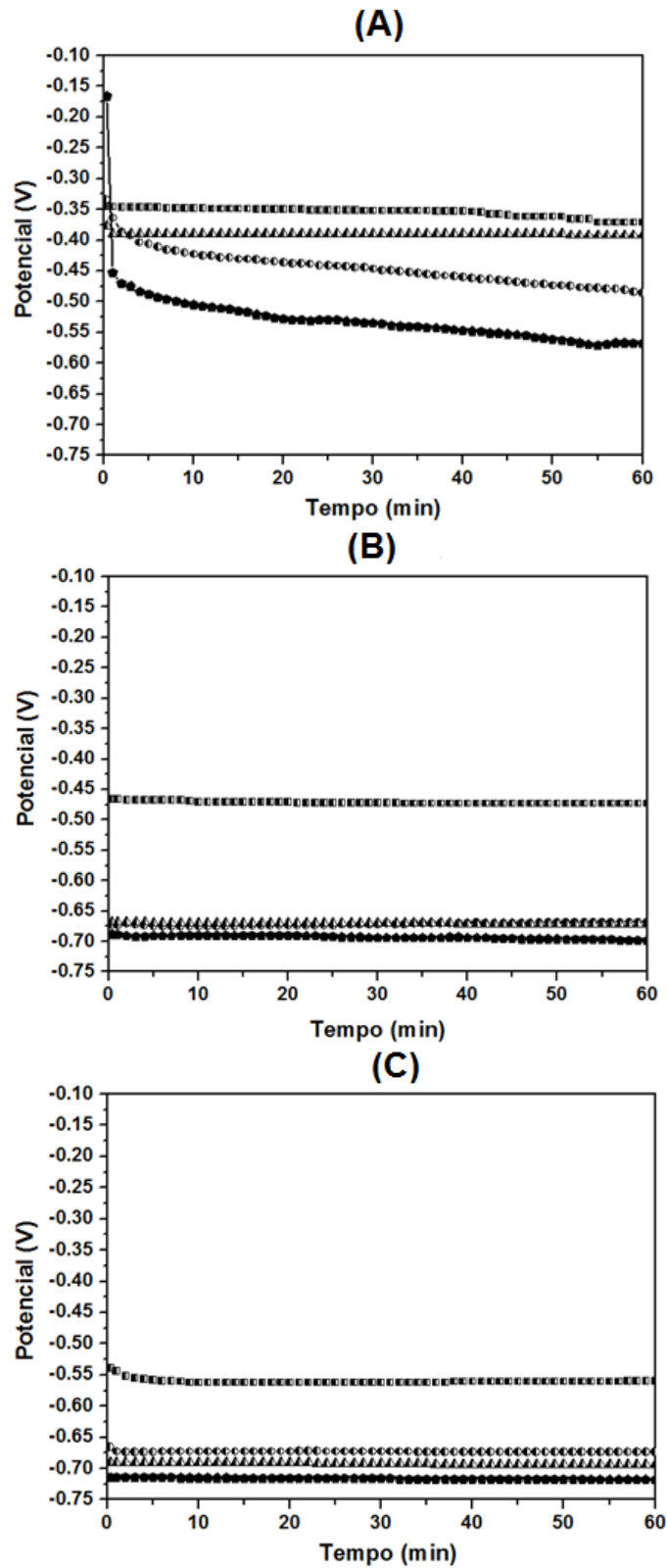
Os resultados obtidos para o efeito inibidor da amoxicilina são apresentados nos itens abaixo.

A) Medidas do potencial de circuito aberto da amoxicilina

A fim de se avaliar o efeito inibidor da amoxicilina de concentrações 1000, 2000 e 3000 ppm sobre a liga de aço carbono AISI 1020, realizou-se análise de PCA após 30 segundo, 3 dias e 7 dias de imersão em NaCl de 0,05 mol/L.

O efeito inibidor da amoxicilina pode ser verificado através das medidas do Potencial (V) *versus* Tempo (min), conforme mostra a Figura 4.8.

Figura 4.8 – Análise de PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença de amoxicilina (■) 1000 ppm, (○) 2000 ppm e (▲) 3000 ppm em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.



Observa-se que a ação inibidora da amoxicilina, não influenciou de maneira significativa em tempos de imersão prolongados em solução contendo NaCl 0,05 mol/L, conforme visto este comportamento para ligas de Alumínio (TAMBORIM, 2011). Tais resultados predizem que o inibidor não previne o transporte de ânions agressivos (Cl⁻) para a superfície e também a saída de cátions metálicos para a solução nestas condições.

Considerando estudos prévios sobre o efeito inibidor da amoxicilina sobre ligas de alumínio temos que o processo de proteção e adsorção desta espécie é mais efetiva sobre ligas de alumínio pelo potencial de oxidação. Segundo Gentil (2007), o alumínio possui um $E = +1,26 \text{ V}$, sendo assim mais anódico do que o potencial de oxidação do ferro que é $E = + 0,4 \text{ V}$.

Segundo Sakashita e Sato (1977), alguns inibidores podem inibir a corrosão localizada pela mudança no caráter seletivo da camada de óxido formada sobre a superfície do metal. Quando um metal corrói em solução aquosa, o metal é frequentemente recoberto por um precipitado de produtos de corrosão (hidróxidos ou oxihidróxidos do metal) que age como um eletrólito em contato com o metal ou com a camada passiva que cobre a superfície do metal. Uma vez que o filme de óxido exibe, na maioria dos casos, a característica de íon seletividade, o comportamento da corrosão de metais será afetado pelo transporte de íons seletivos do centro da solução para a superfície do metal ou vice-versa. O transporte de íons seletivos resulta no aumento do potencial de difusão através do filme de precipitado, o que afetará a corrosão do metal.

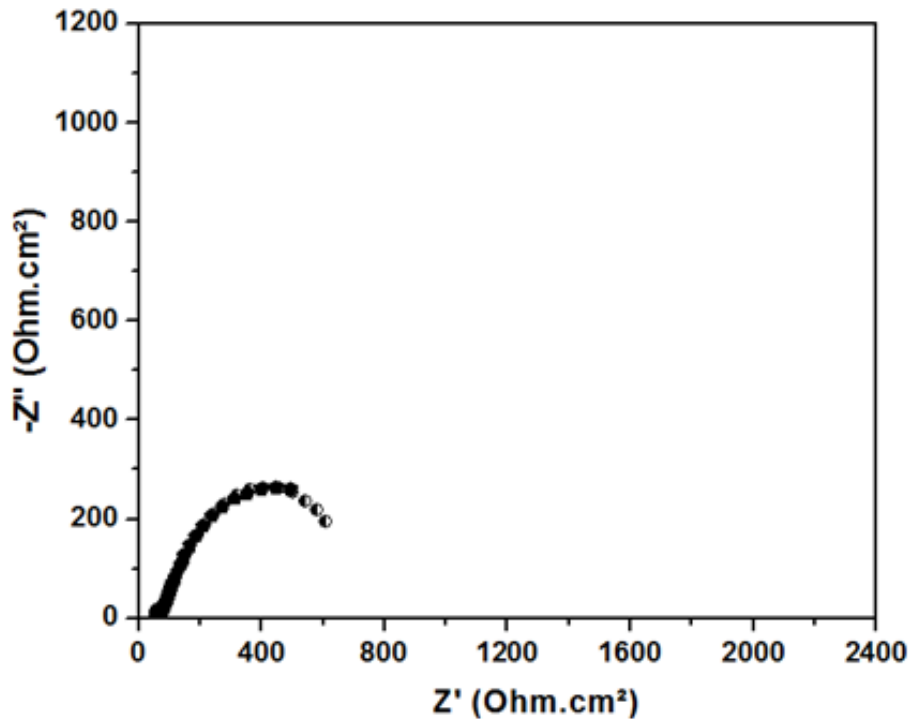
Entretanto, comparando os valores obtidos pela análise de PCA (Figura 4.8), a concentração de 1000 ppm de amoxicilina em diferentes tempos de imersão no NaCl 0,05 mol/L, foi a que melhor apresentou eficiência, cujo potencial de corrosão após 1h de imersão (Figura 4.8 – A) foi de aproximadamente $- 0,370 \text{ V}$ e ao final de 7 dias (Figura 4.8 - C), o potencial apresentou valor de aproximadamente $- 0,560 \text{ V}$.

B) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica da amoxicilina

A seguir, a Figura 4.9, mostra o diagrama de Nyquist de Z' (Ohmcm^2) versus $-Z''$ (Ohmcm^2) da liga de aço carbono AISI 1020 imersas em NaCl contendo 2000

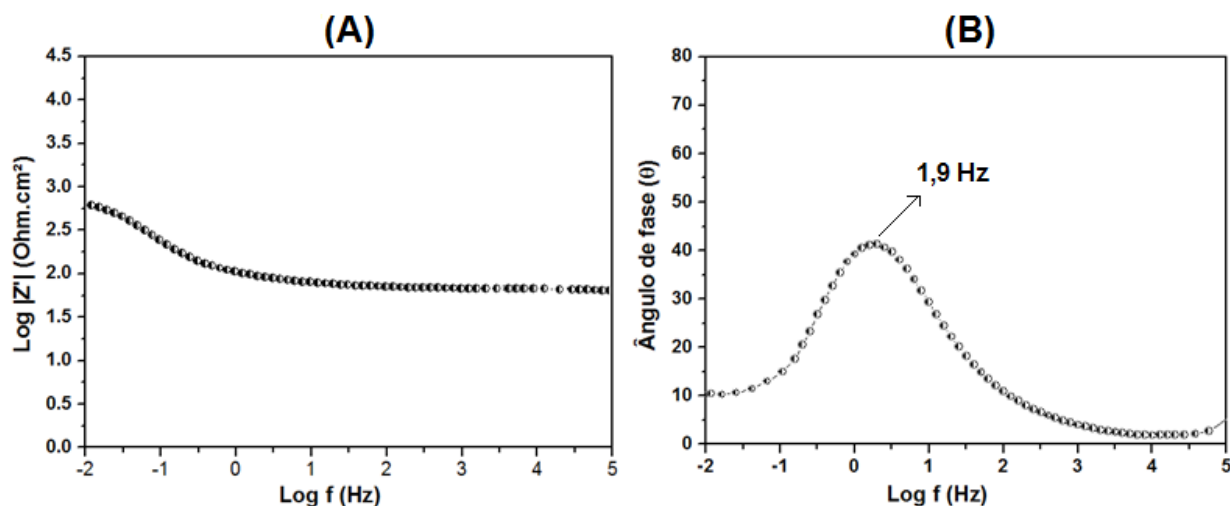
ppm de amoxicilina, pois na resistência contra a corrosão não houve uma melhora significativa entre as concentrações de 1000, 2000 e 3000 ppm.

Figura 4.9 – Diagrama de Nyquist da liga de aço 1020 após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L na (●) ausência e na (◐) presença de amoxicilina 2000 ppm.



Tais resultados se atribuem possivelmente a uma adsorção ineficiente da amoxicilina na superfície da liga de aço nas condições de deposição utilizadas. Estudos prévios confirmam uma boa adsorção da amoxicilina sobre ligas de alumínio e cobre (TAMBORIM, 2011; ABDALLAH, 2004) o que não foi visualizado para a liga de aço carbono AISI 1020 em condições semelhantes de deposição. Esta ineficiência também pode ser constatada através do diagrama de Bode (Figura 4.10) pelo $\text{Log } |Z'|$ (Ohmcm²) versus $\text{Log } f$ (Hz) e Ângulo de fase (θ) versus $\text{Log } f$ (Hz) para a liga em meio contendo 2000 ppm de amoxicilina.

Figura 4.10 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 2000 ppm de amoxicilina.

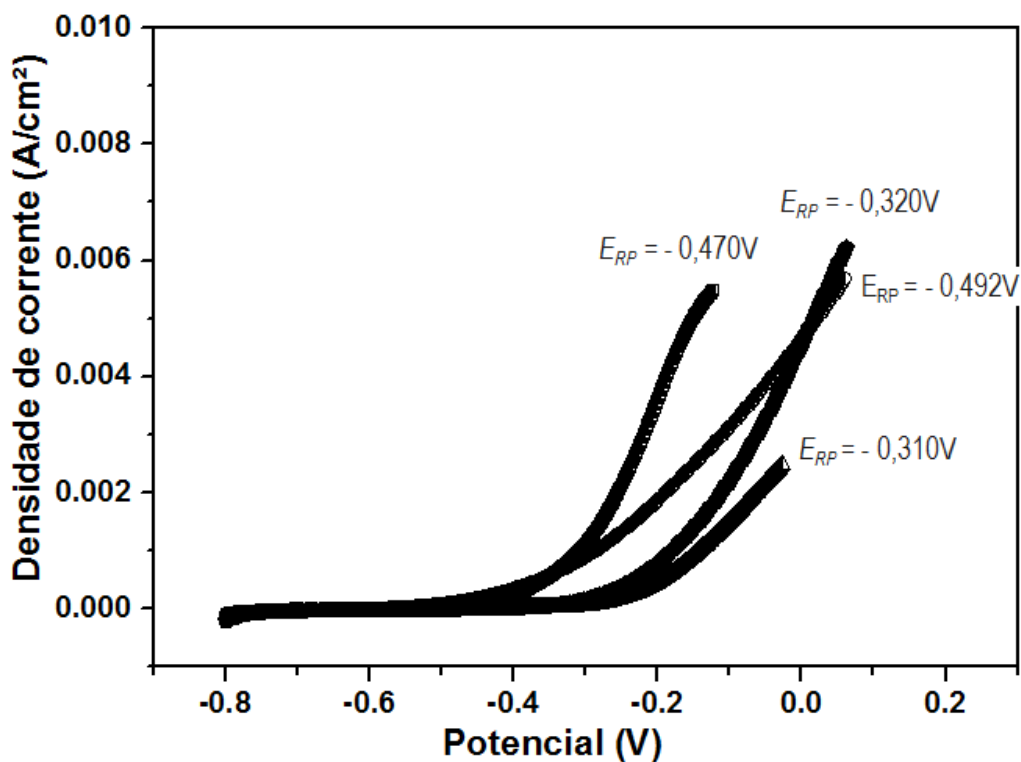


A liga contendo 2000 ppm de amoxicilina em meio a NaCl (Figura 4.10 – A) apresenta valores de impedância total próximo da liga nua (Figura 4.3 - A). A liga na ausência de inibidor apresenta resistência à corrosão de aproximadamente 501 Ohm.cm^2 e a liga contendo 2000 ppm de amoxicilina apresenta resistência de aproximadamente 630 Ohm.cm^2 . O ângulo de fase para liga contendo 2000 ppm de amoxicilina em meio a NaCl, em torno de $\theta = 41^\circ$ (Figura 4.10 – B) e para a liga nua, em torno de $\theta = 42^\circ$ (Figura 4.3 – B), confirmando a compatibilidade com processos difusionais, e conseqüentemente uma adsorção insatisfatória.

C) Medidas de polarização anódica da amoxicilina

A seguir, a Figura 4.11, mostra as curvas de polarização anódica, Densidade de corrente (A/cm^2) versus Potencial (V) para as diferentes concentrações de amoxicilina em comparação com a liga nua.

Figura 4.11 - As curvas de polarização anódica para a liga de aço 1020 imersa em NaCl 0,05 mol/L (●) ausência e na presença de amoxicilina em concentrações: (■) 1000 ppm, (◐) 2000 ppm e (▲)3000 ppm.



Os resultados obtidos por curvas de polarização anódicas (Figura 4.11), mostra que para a concentração de 2000 ppm de amoxicilina, houve uma diminuição dos valores de densidade de corrente anódica do que nas demais concentrações testadas, ou seja, apresentou uma melhor resistência à corrosão, possuindo um deslocamento da curva anódica para valores mais positivos. Desta forma, observou-se que na ausência do inibidor amoxicilina, o E_{RP} apresenta valor de -0,320 V, em concentração de 1000 ppm de amoxicilina o E_{RP} é de -0,470 V, 2000 ppm o E_{RP} é de -0,310 V e 3000 ppm o E_{RP} é de -0,492 V.

4.3 Efeito inibidor do ânion WO_4^{-2} com amoxicilina

Os resultados obtidos para o efeito inibidor do ânion WO_4^{-2} com amoxicilina são apresentados nos itens abaixo.

A) Medidas do potencial de circuito aberto do ânion WO_4^{-2} com amoxicilina

A fim de se obter um mecanismo mais eficiente contra à corrosão da liga de aço carbono AISI 1020, testou-se inserir amoxicilina na solução de Na_2WO_4 , ambos em diferentes concentrações.

Para avaliar este efeito inibidor do ânion WO_4^{-2} com a inserção de amoxicilina, realizou-se análise de PCA, através das medidas do Potencial (V) *versus* Tempo (min) após 30 segundo, 3 dias e 7 dias de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

O efeito inibidor do ânion WO_4^{-2} de concentração 0,005 mol/L com 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina, pode ser observado na Figura 4.12, do ânion WO_4^{-2} de concentração 0,01 mol/L com 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina, na Figura 4.13 e do ânion WO_4^{-2} de concentração 0,07 mol/L com 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina, na Figura 4.14.

Figura 4.12 – Análise do PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença do ânion WO_4^{2-} 0,005 mol/L juntamente com amoxicilina em concentração de (■) 1000 ppm, (○) 2000 ppm e (▲) 3000 ppm e em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.

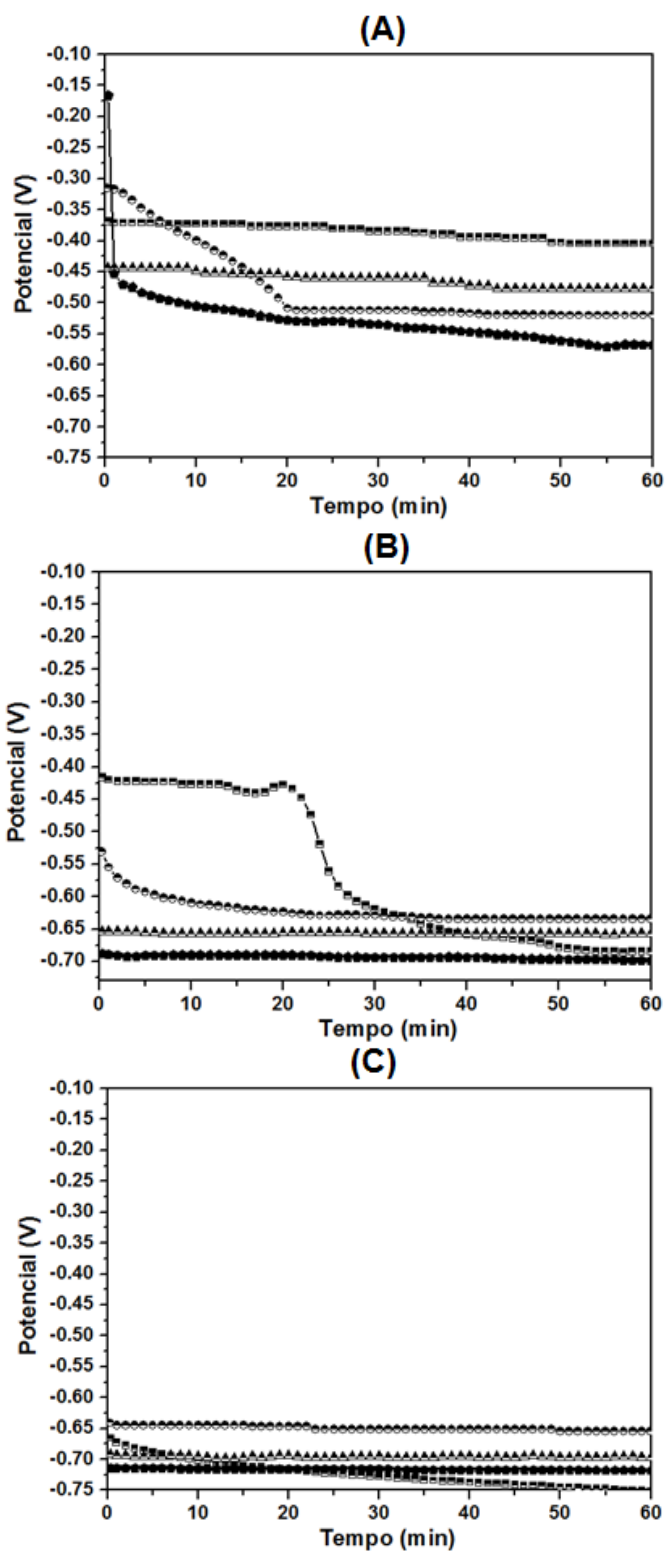


Figura 4.13 – Análise do PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença do ânion WO_4^{2-} 0,01 mol/L juntamente com amoxicilina em concentração de (■) 1000 ppm, (◐) 2000 ppm e (▲) 3000 ppm e em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.

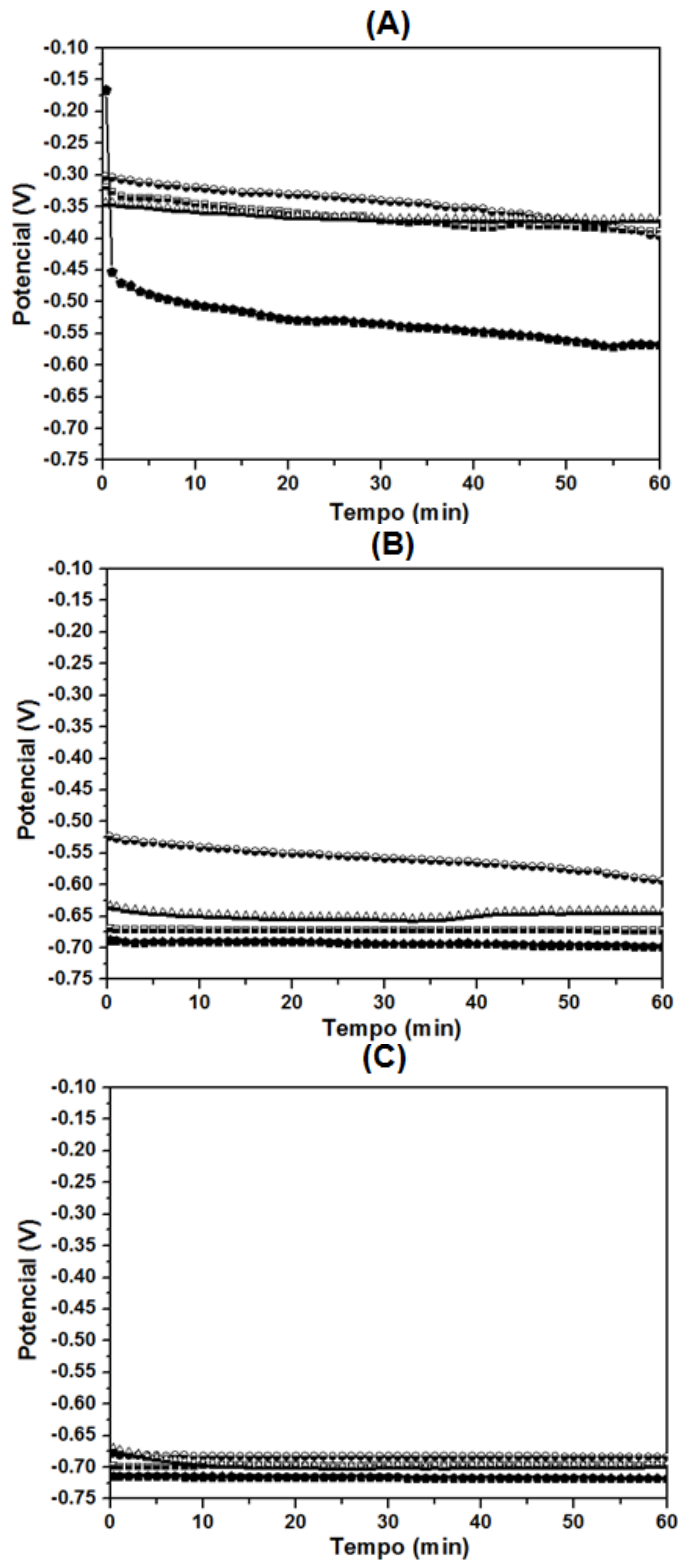
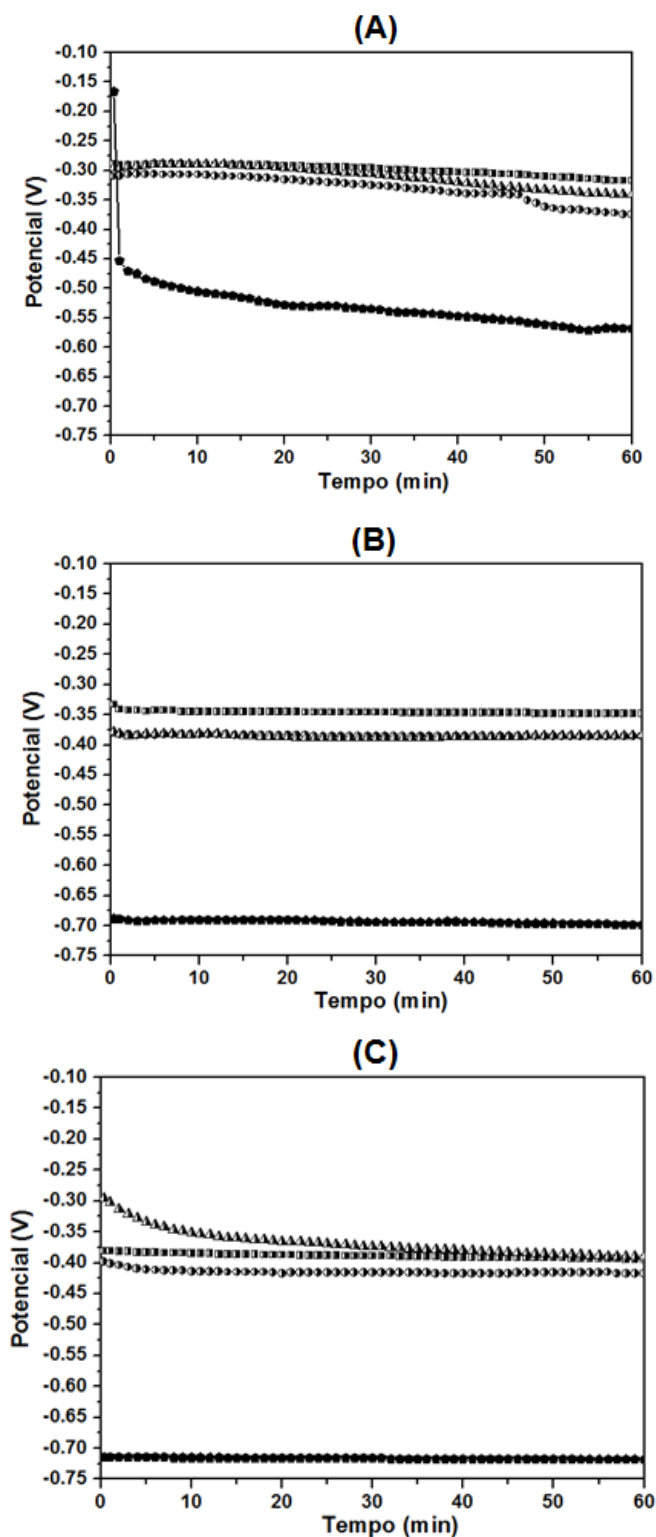


Figura 4.14 – Análise do PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl de 0,05 mol/L na (●) ausência e na presença do ânion WO_4^{2-} 0,07 mol/L juntamente com amoxicilina em concentração de (■) 1000 ppm, (○) 2000 ppm e (▲) 3000 ppm e em diferentes tempos de imersão: (A) Após 30 seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.



De modo geral, observa-se que o efeito do ânion WO_4^{-2} mesmo em presença de amoxicilina em concentração de 1000, 2000 e 3000 ppm, o potencial de circuito aberto apresenta valores mais positivos quando a amoxicilina é inserida a concentração de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 (Figura 4.14).

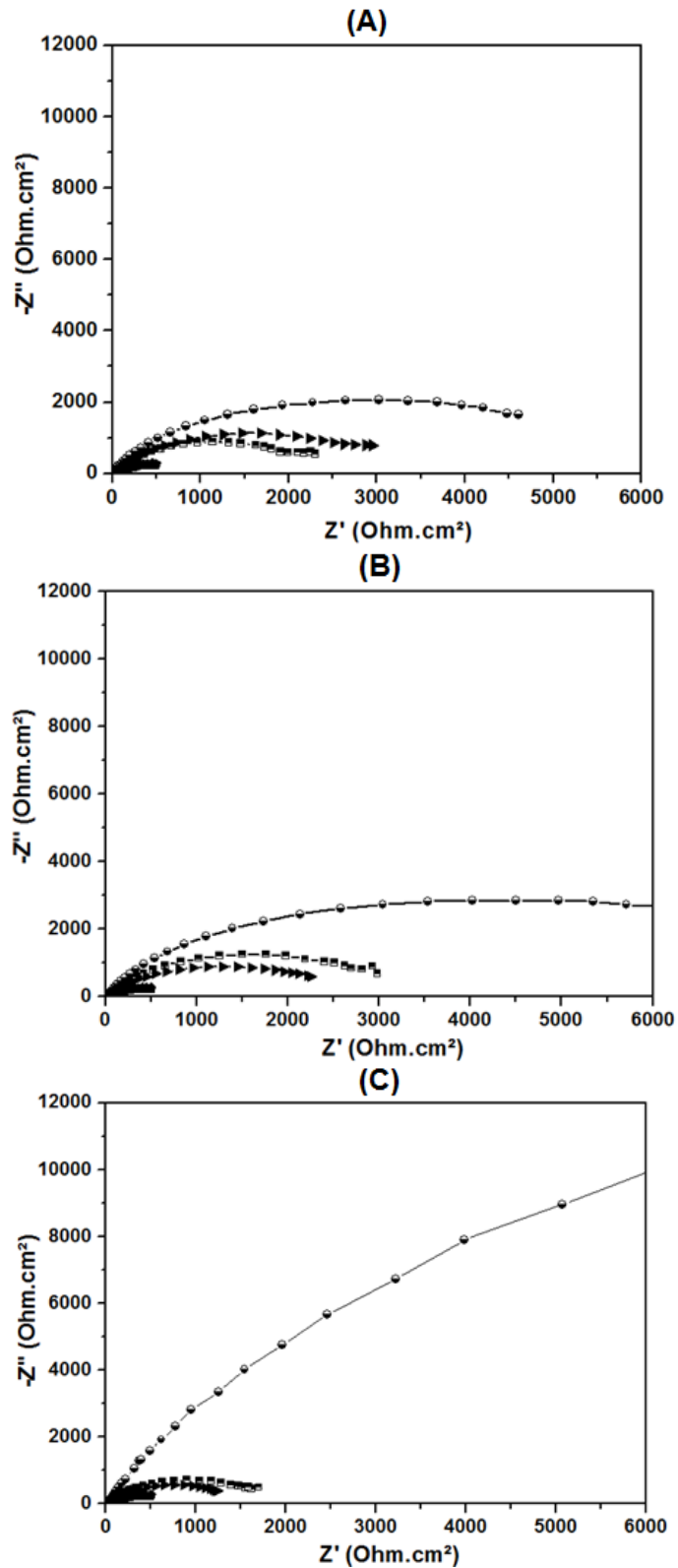
O efeito superior de proteção à corrosão do ânion WO_4^{-2} em relação à amoxicilina pode ser atribuído pela adsorção mais efetiva deste ânion, através de espécies poliméricas (TAMBORIM, 2011) sobre a superfície da liga de aço. Esta afirmação foi possível observar através da comparação dos resultados obtidos pelas medidas de PCA da amoxicilina, em concentrações 1000, 2000 e 3000 ppm, inserida no ânion WO_4^{-2} de concentração 0,07 mol/L durante 7 dias de imersão em NaCl (Figuras 4.14 - C), com apenas a presença do ânion WO_4^{-2} em diferentes concentrações durante 7 dias de imersão em NaCl (Figura 4.1 - C), demonstrando que a presença de amoxicilina juntamente com o ânion de WO_4^{-2} , especialmente para concentração de 0,07 mol/L, apresenta valores de potencial mais positivos do que sem a presença de amoxicilina.

Observa-se na Figura 4.14 – (C) que mesmo variando a concentração de amoxicilina inserida conjuntamente com o ânion WO_4^{-2} 0,07 mol/L, obteve-se um efeito inibidor bastante eficiente, para 1000 ppm de amoxicilina inserida no ânion WO_4^{-2} 0,07 mol/L o $E = -0,380$ V, para 2000 ppm o $E = -0,400$ V e para 3000 ppm o $E = -0,370$ V, mas não deixando de ressaltar que em 3000 ppm de amoxicilina inserida no ânion WO_4^{-2} , apresentou melhor adsorção do que as demais concentrações.

B) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica do ânion WO_4^{-2} com amoxicilina

A seguir, as medidas de EIE mostram no diagrama de Nyquist o Z' (Ohmcm^2) versus $-Z''$ (Ohmcm^2) (Figura 4.15) da liga de aço carbono AISI 1020 imersas em NaCl contendo amoxicilina inserida no ânion WO_4^{-2} , ambos em diferentes concentrações.

Figura 4.15 – Diagrama de Nyquist da liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl 0,05 mol/L por 15 min na (■) ausência e na presença do ânion WO_4^{2-} de (□)0,005 mol/L (▶)0,01 mol/L e (●)0,07 mol/L, com a inserção de amoxicilina em concentrações de: (A) 1000 ppm, (B) 2000 ppm e (C) 3000 ppm.



De um modo geral, observou-se que à medida que aumentou-se a concentração de WO_4^{-2} e de amoxicilina, aumentou-se o diâmetro do semicírculo das curvas, ou seja, aumentou os valores de resistência. Também, foi possível notar que independente da concentração de amoxicilina, os maiores diâmetros de semicírculo, foi na presença de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 . (Figura 4.15).

Entretanto, de modo específico a Figura 4.15 - (A), apresentou perfis de semiarcos achatados coerentes com um comportamento difusional bastante acentuado. A Figura 4.15 - (B e C), apresentou melhores valores de resistência à corrosão na presença de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 com a inserção de 2000 e 3000 ppm de amoxicilina.

A medida de EIE mostra através do diagrama de Bode, o $\text{Log } |Z'|$ (Ohmcm^2) versus $\text{Log } f$ (Hz) e o Ângulo de fase (θ) versus $\text{Log } f$ (Hz) para o 0,005 mol/L de Na_2WO_4 com a inserção de 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina (Figura 4.16, 4.17, 4.18), 0,01 mol/L de Na_2WO_4 com a inserção de 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina (Figura 4.19, 4.20, 4.21), 0,07 mol/L de Na_2WO_4 com a inserção de 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina (Figura 4.22, 4.23, 4.24).

Figura 4.16 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,005 mol/L de Na_2WO_4 contendo 1000 ppm de amoxicilina.

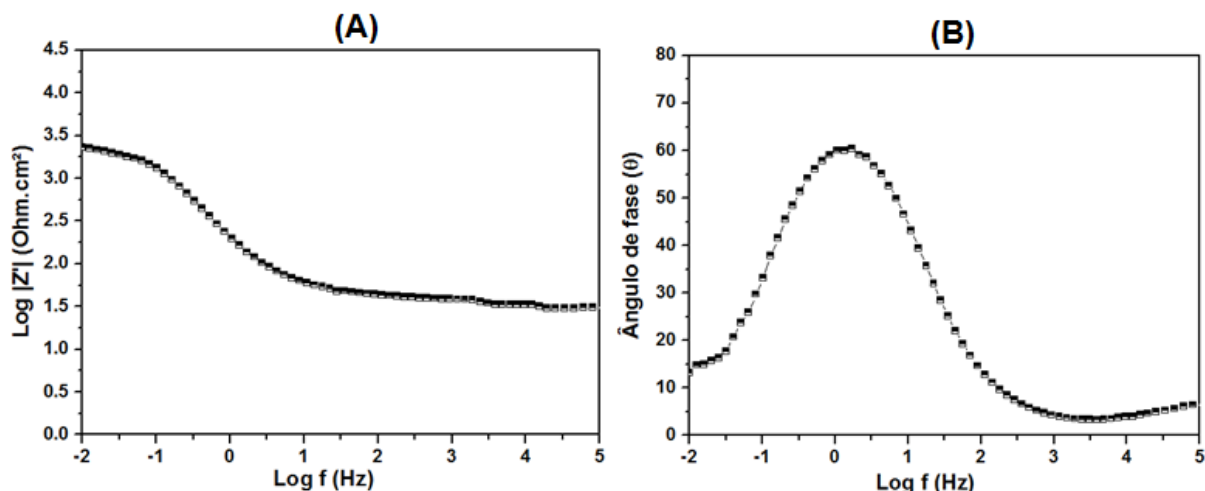


Figura 4.17 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,005 mol/L de Na_2WO_4 contendo 2000 ppm de amoxicilina.

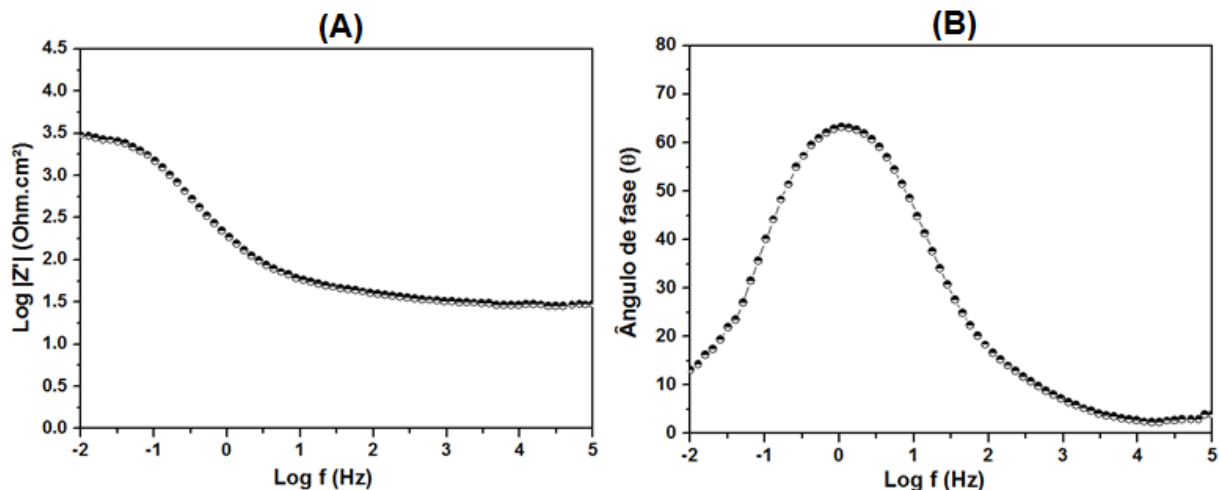


Figura 4.18 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,005 mol/L de Na_2WO_4 contendo 3000 ppm de amoxicilina.

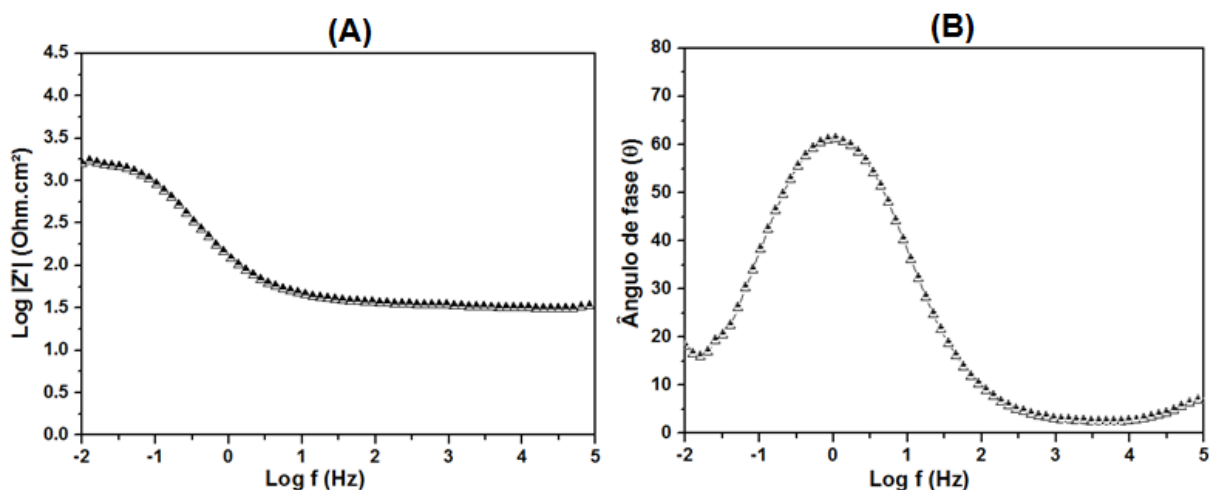


Figura 4.19 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,01 mol/L de Na_2WO_4 contendo 1000 ppm de amoxicilina.

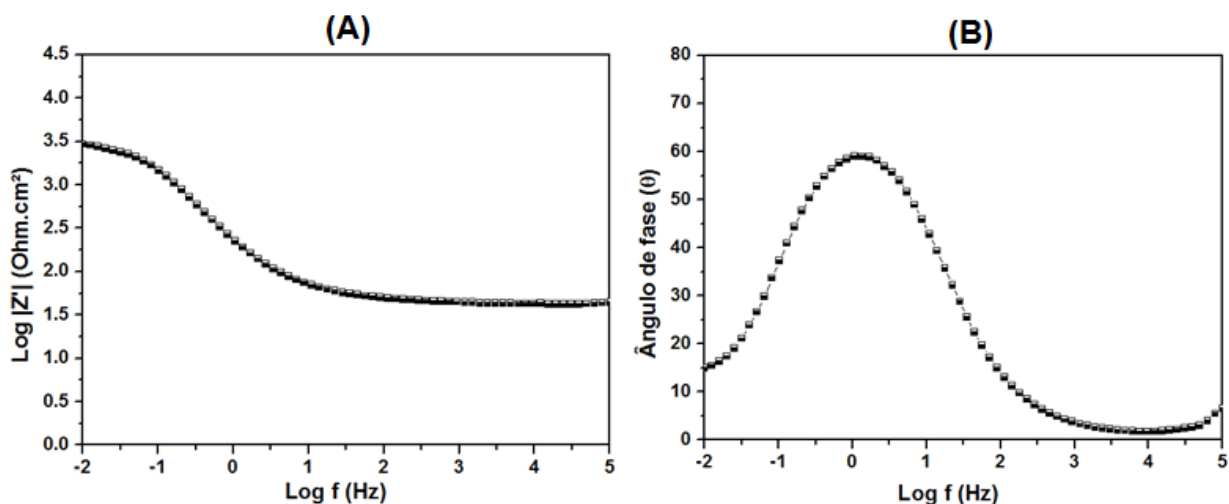


Figura 4.20 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,01 mol/L de Na_2WO_4 contendo 2000 ppm de amoxicilina.

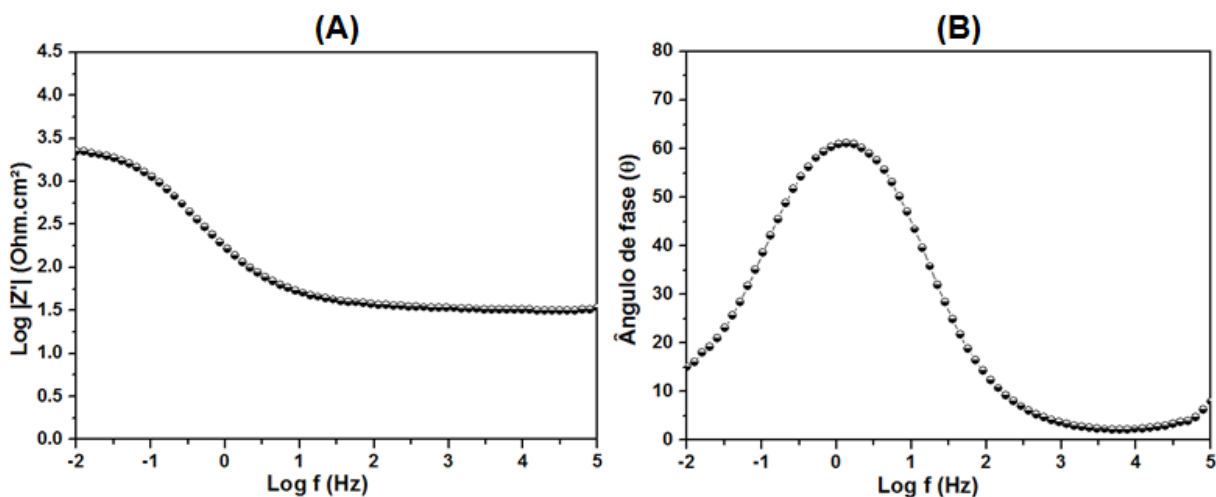


Figura 4.21 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,01 mol/L de Na_2WO_4 contendo 3000 ppm de amoxicilina.

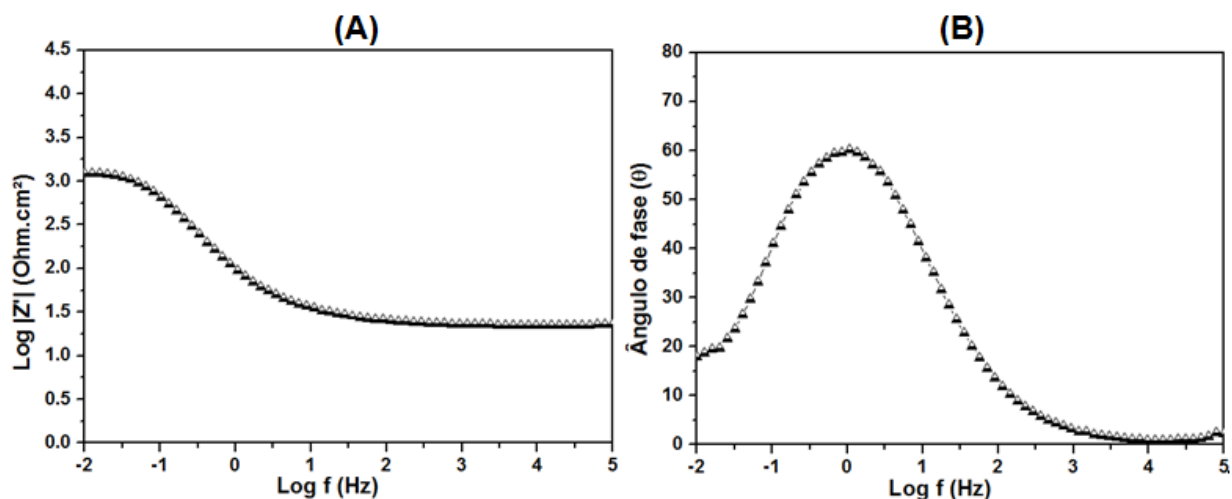


Figura 4.22 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 contendo 1000 ppm de amoxicilina.

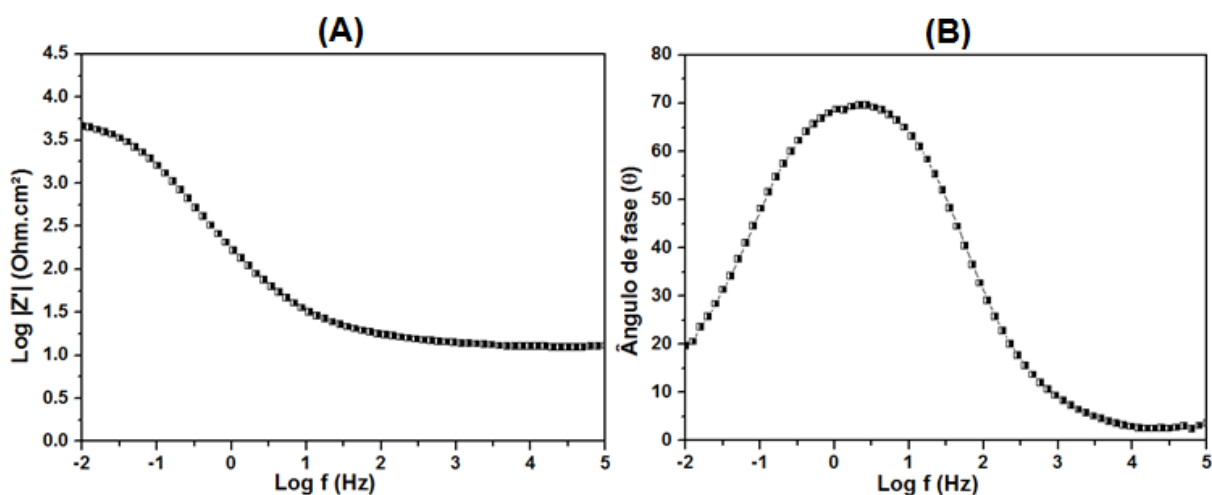


Figura 4.23 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 contendo 2000 ppm de amoxicilina.

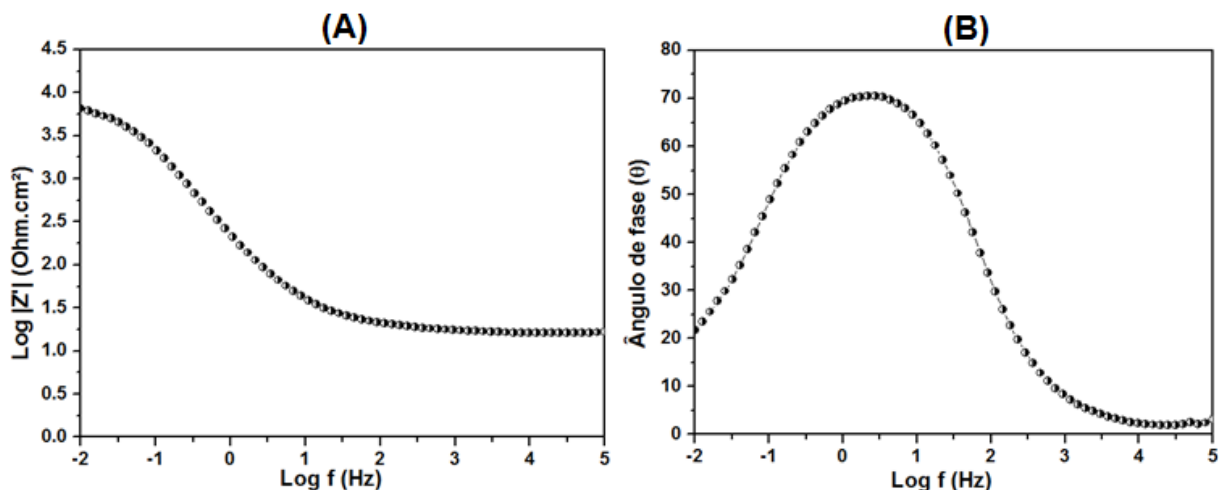
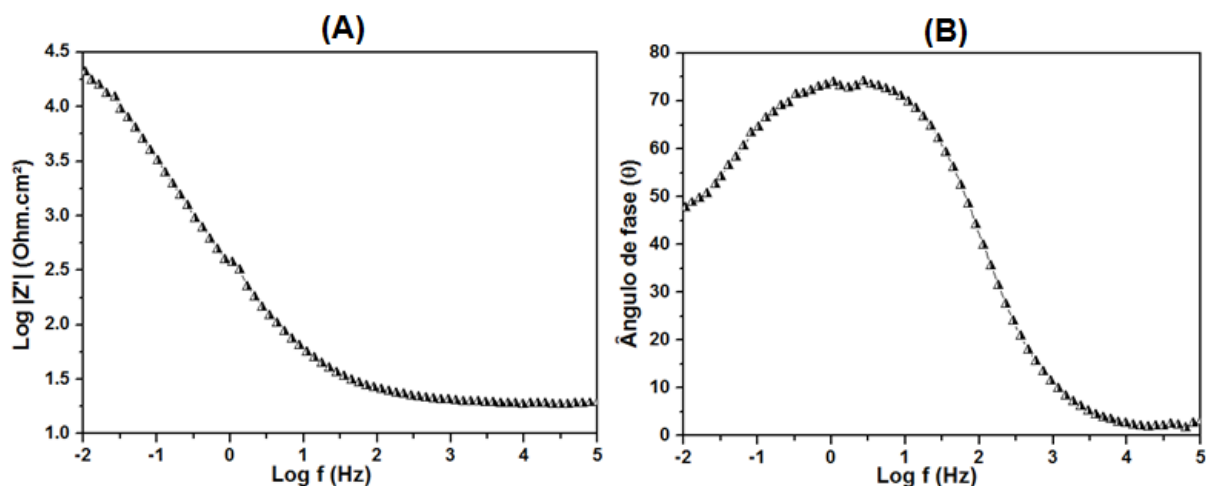


Figura 4.24 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L, na presença de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 contendo 3000 ppm de amoxicilina.



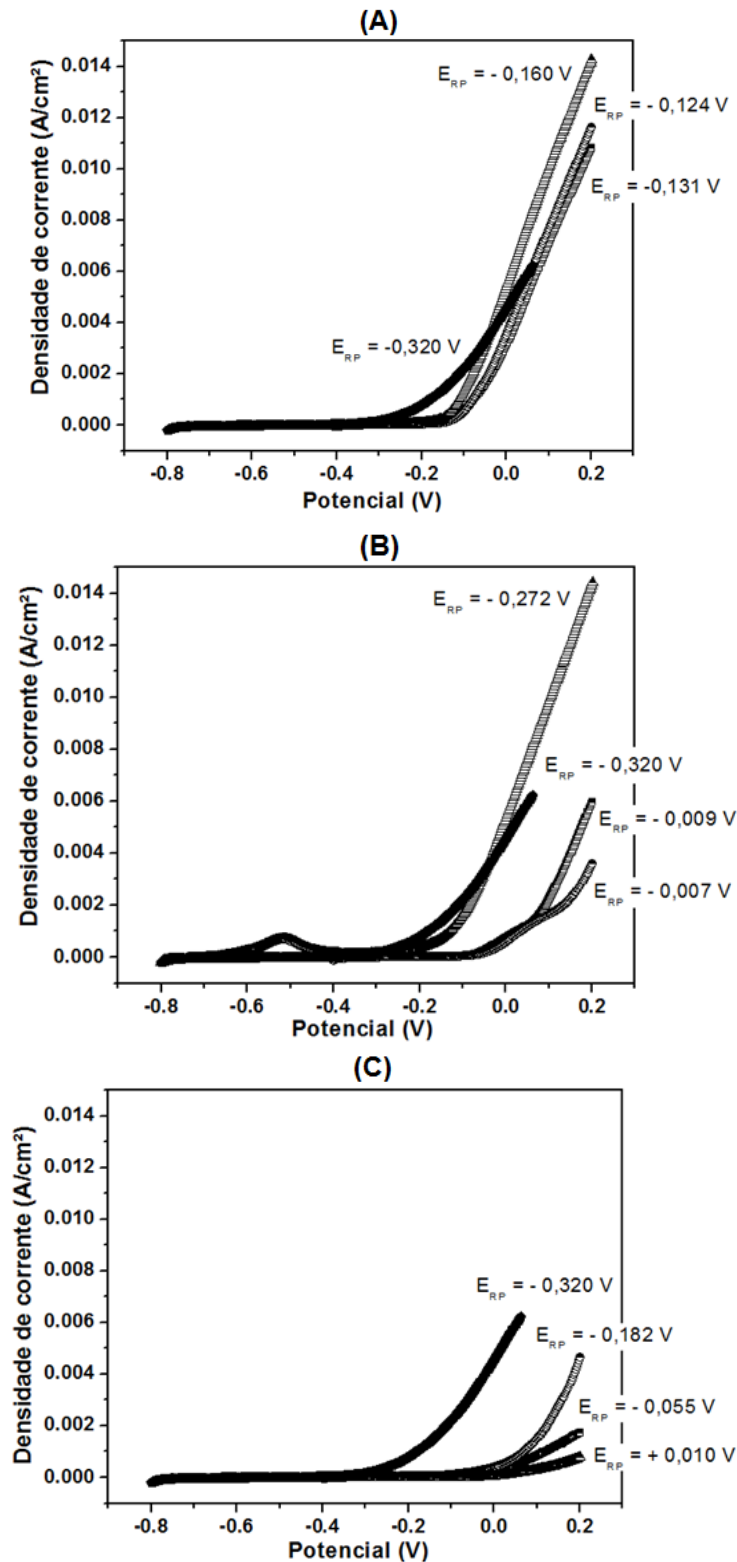
Analisando os diagramas de Bode, a liga de aço imersa em 0,07 mol/L de Na_2WO_4 contendo 2000 ppm (Figura 4.23) e 3000 ppm (Figura 4.24) de amoxicilina, observou-se que nas regiões das baixas frequências os ângulos de fase foram

respectivamente 20° e 48° . Estes resultados apontam para um efeito desestabilizador da amoxicilina no processo de adsorção do Na_2WO_4 , uma vez que a liga em presença somente de WO_4^{-2} (Figura 4.4, 4.5, 4.6) mostra um perfil mais capacitivo relacionado a adsorção das espécies contendo ânions de WO_4^{-2} . Além disso, os valores de impedância na região das baixas frequências são inferiores na presença de amoxicilina.

C) Medidas de polarização anódica do ânion WO_4^{-2} com amoxicilina

A seguir, a Figura 4.25, mostra as curvas de polarização anódica, Densidade de corrente (A/cm^2) *versus* Potencial (V) para as diferentes concentrações de Na_2WO_4 contendo 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina.

Figura 4.25 – Curvas de polarização anódica para a liga de aço-carbono AISI 1020 imersa em NaCl 0,05 mol/L na (■) ausência e na presença da amoxicilina de (□)1000 ppm (●)2000 ppm e (▲)3000 ppm, inserida na solução contendo ânion de WO_4^{2-} em concentrações de: (A) 0,005 mol/L, (B) 0,01 mol/L e (C) 0,07 mol/L.



Os resultados obtidos, de modo geral, apresentaram uma pequena variação no deslocamento da corrente para valores mais positivos. Além disso, observou-se na Figura 4.25 – (C) que os valores de potencial de rompimento do filme são mais retardados em 0,07 mol/L de Na_2WO_4 com inserção de amoxicilina em diferentes concentrações: para 1000 ppm o $E_{\text{RP}} = - 0,055 \text{ V}$, para 2000 ppm o $E_{\text{RP}} = - 0,182 \text{ V}$ e para 3000 ppm o $E_{\text{RP}} = + 0,010 \text{ V}$, considerando este último, o mais eficiente.

Comparando-se as curvas de polarização anódica para liga de aço-carbono em presença do íon WO_4^{-2} (Figura 4.7) com a amoxicilina inserida no ânion WO_4^{-2} (Figura 4.25), observa-se um deslocamento do potencial de rompimento de filme para valores mais positivos sem a presença de amoxicilina.

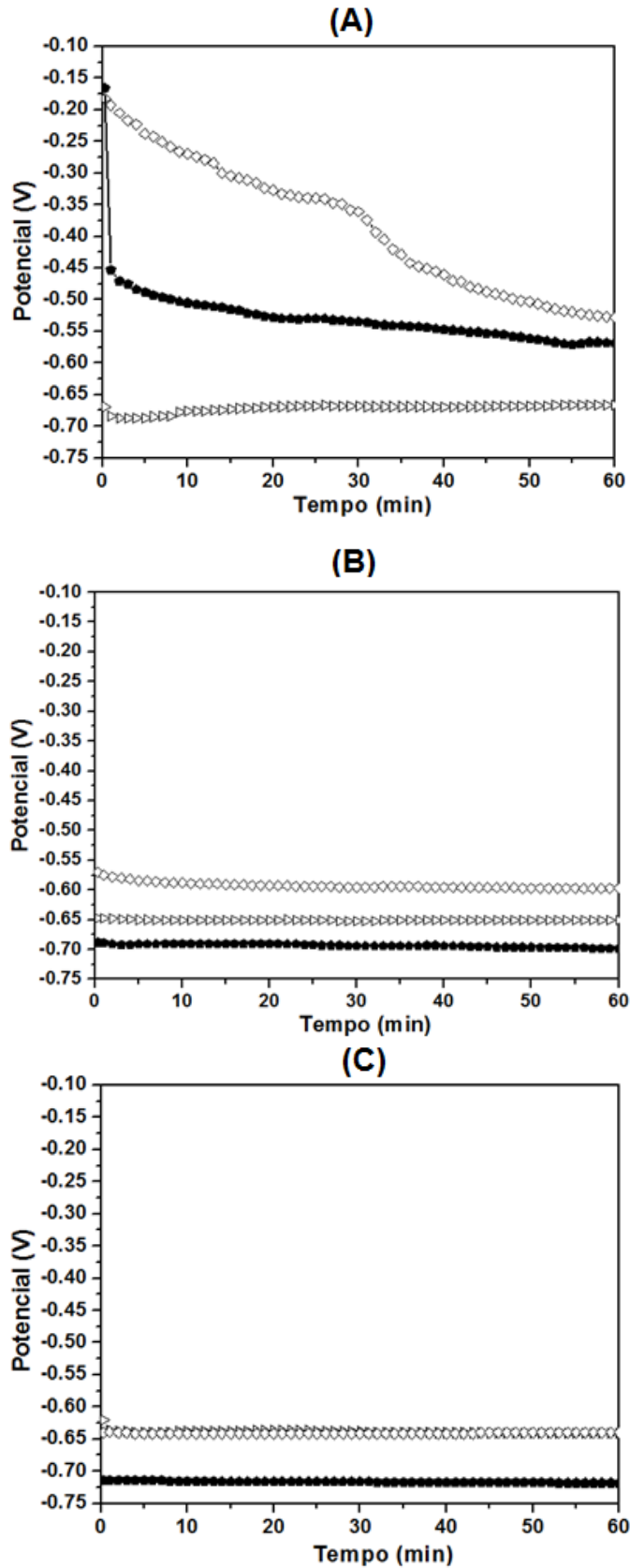
4.4 –Efeito protetor do filme de acetato de celulose

Os resultados obtidos para o revestimento a base de acetato de celulose são apresentados nos itens abaixo.

A) Medidas do potencial de circuito aberto para o filme de acetato de celulose

A fim de se observar o efeito barreira proporcionado pelo filme de acetato de celulose depositado sobre a liga de aço 1020 foram feitos filmes de acetato de celulose em concentrações de 5% e 10% e avaliado o comportamento eletroquímico através de medidas de PCA (Figura 4.26) quando imersos em solução contendo NaCl 0,05 mol/L.

Figura 4.26 – Análise do PCA da liga de aço 1020 revestida com filme de acetato de celulose de (●) 0 %, (▷) 5% e (◇) 10% em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,05 mol/L: (A) após 30seg. (B) 3 dias e (C) 7 dias.



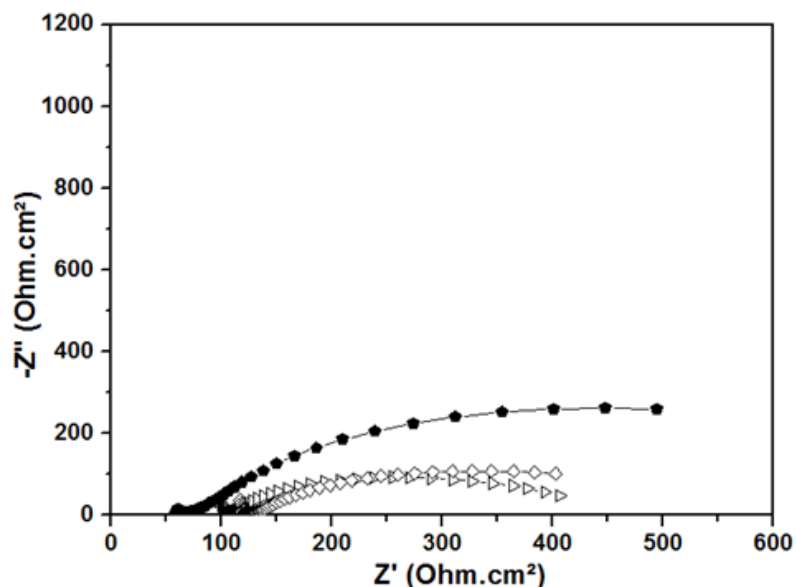
Observa-se que as ligas revestidas com filmes de acetato de celulose de 5% e 10%, não apresentam uma melhora significativa no potencial de corrosão após 7 dias de imersão (Figura 4.26 - C). Este comportamento indica que o filme formado com a presença de acetato de celulose é semelhante ao filme de óxido formado na ausência de inibidor.

Como a região onde se situa os valores de PCA são regiões consideradas ativas para estas ligas, possuindo $E = -0,645$ V para 7 dias de imersão em NaCl, não se atribui a este revestimento uma camada protetora efetiva quando utilizada sozinha.

B) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o filme de acetato de celulose

Os resultados obtidos pela EIE são apresentados através do diagrama de Nyquist (Figura 4.27), a fim de se avaliar de forma quantitativamente o efeito inibidor do revestimento de acetato de celulose de concentrações 5 % e 10 % na liga de aço-carbono AISI 1020.

Figura 4.27 – Diagramas de Nyquist da liga de aço 1020, após 15 min. em solução NaCl 0,05 mol/L, revestida com filme de acetato de celulose de (●) 0 %, (▷) 5% e (◇) 10%.



Diante dos resultados obtidos para os revestimentos de acetato de celulose de 5 % e 10 % através do diagrama de Nyquist (Figura 4.27), pode-se afirmar que não houve um valor no módulo de impedância significativo, apresentando diâmetro de semicírculos achatados.

A fim de se avaliar melhor o efeito inibidor do acetato de celulose de 5 % e 10 % no revestimento na liga de aço-carbono, através das medidas de EIE, são apresentados os diagramas de Bode, nas Figuras 4.28 e 4.29.

Figura 4.28 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020 revestida com filme de acetato de celulose 5 % após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

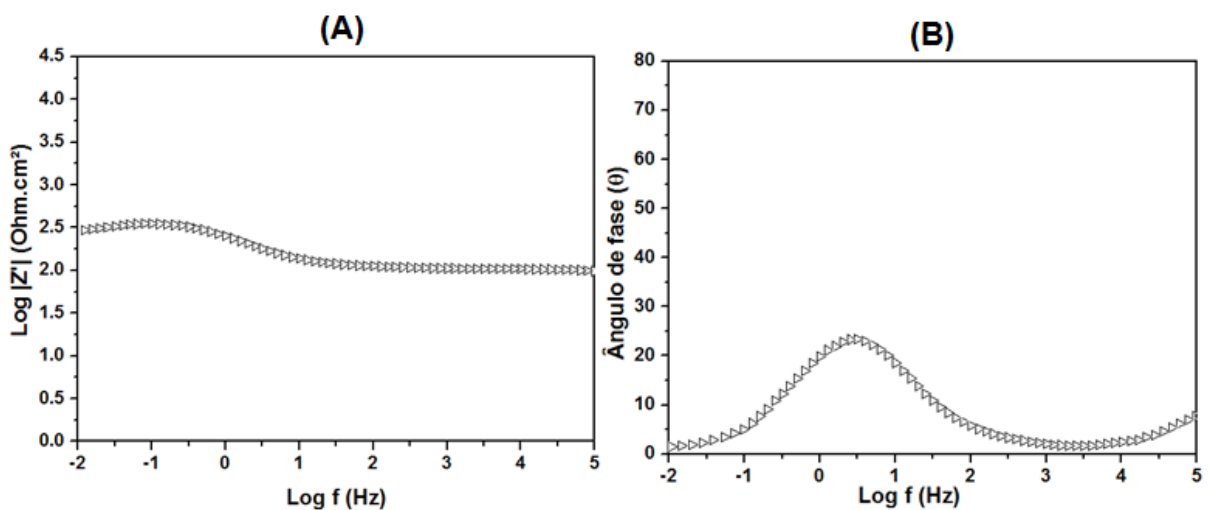
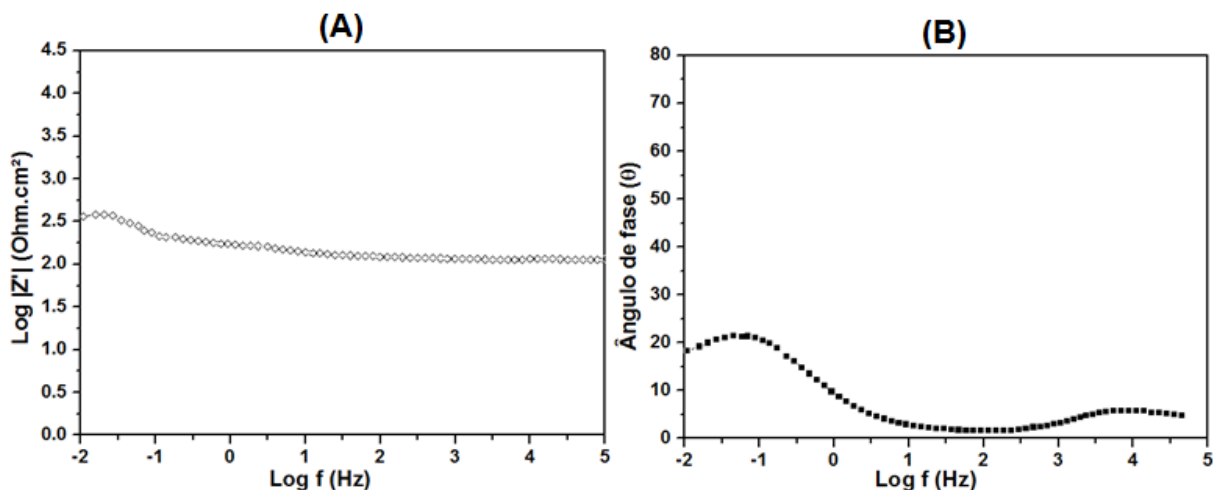


Figura 4.29 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020 revestida com filme de acetato de celulose 10 % após 15 min. de imersão em NaCl 0,05 mol/L.



Observa-se que a presença de acetato de celulose depositada sobre a liga não altera as características do produto de corrosão formado na superfície da liga de aço. O comportamento do filme de acetato de celulose sobre a liga de aço (Figura 4.28 e 4.29) em comparação com a liga nua (Figura 4.3), indica que o filme formado com a presença de acetato de celulose é semelhante ao filme de óxido formado na ausência de inibidor.

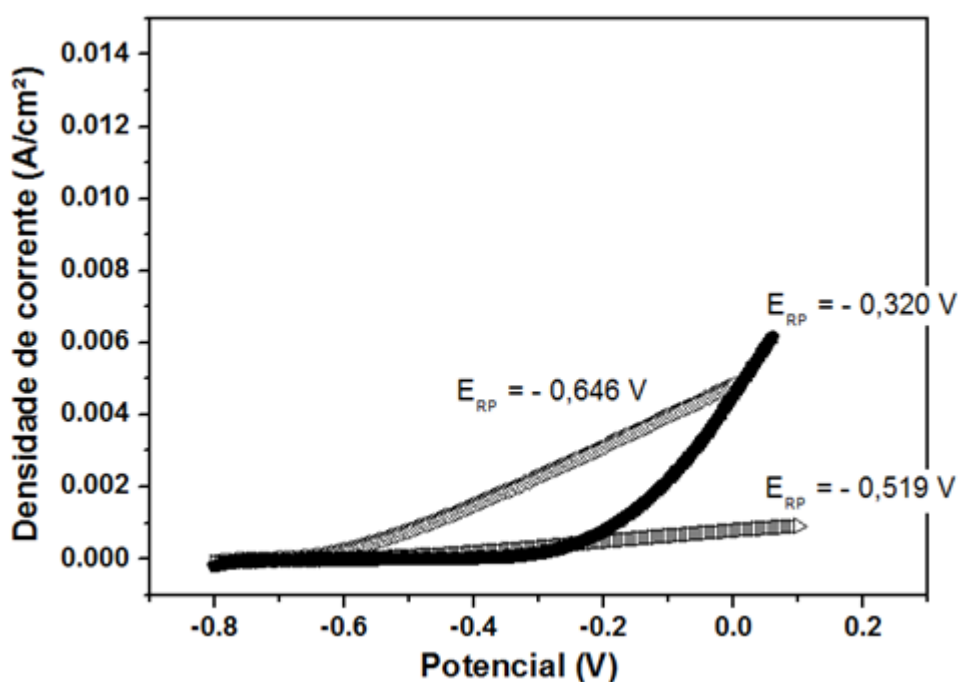
O ângulo de fase para a liga revestida com acetato de celulose, vista na Figura 4.28 e 4.29 – (B), apresenta valor praticamente não alterados e mesmo quando comparado com a liga nua (Figura 4.3 – B).

Diante dos resultados obtidos para as diferentes concentrações de filme a base de acetato de celulose, pode-se afirmar não são considerados eficientes.

C) Medidas de polarização anódica para o filme de acetato de celulose

A seguir, a Figura 4.30, mostra as curvas de polarização anódica, Densidade de corrente (A/cm^2) versus Potencial (V) para a liga de aço-carbono revestida com filme de acetato de celulose 5 % e 10 %.

Figura 4.30 – Curvas de polarização anódica da liga de aço 1020 revestida com filme de acetato de celulose de (●) 0 %, (▷) 5% e (◇) 10%, imersos em NaCl 0,05 mol/L.



Os resultados obtidos por curvas de polarização anódicas (Figura 4.30) para as diferentes concentrações de acetato de celulose, mostraram que os E_{RP} se anteciparam em comparação com o liga nua, E_{RP} para o revestimento de acetato de celulose 5% foi de $E_{RP} = - 0,519$ V, para 10% foi de $E_{RP} = - 0,646$ V, enquanto para liga nua o $E_{RP} = - 0,320$ V. Desta forma, o revestimento com filme de acetato de celulose nestas condições não possuindo uma resistência a corrosão satisfatória.

4.5 Efeito protetor do filme de acetato de celulose com amoxicilina

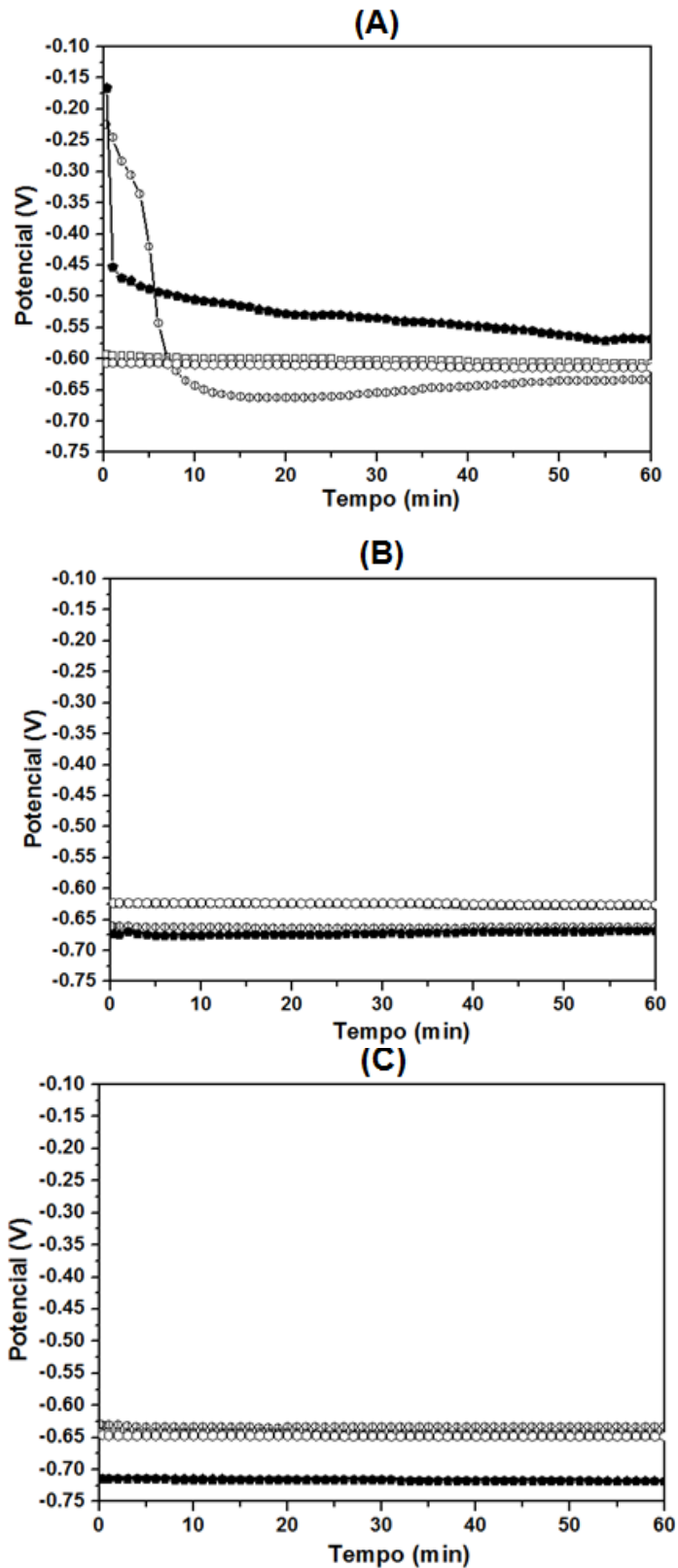
Os resultados obtidos para o revestimento a base de acetato de celulose com amoxicilina os quais estão apresentados nos itens abaixo.

A) Medidas do potencial de circuito aberto para o filme de acetato de celulose contendo amoxicilina

Com o intuito de melhorar o desempenho anticorrosivo da liga inseriu-se no filme de acetato de celulose 1000, 2000 e 3000ppm de amoxicilina.

O efeito inibidor da amoxicilina inserida no filme de acetato de celulose pode ser verificado através das medidas de PCA, conforme mostra a Figura 4.31.

Figura 4.31 – Análise do PCA da liga de aço 1020 revestida com o filme de acetato de celulose 5% contendo amoxicilina de (□)1000 ppm, (⊕)2000 ppm e (⊙) 3000 ppm, em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol/L: (A) Após 30seg., (B) 3 dias e (C) 7 dias.



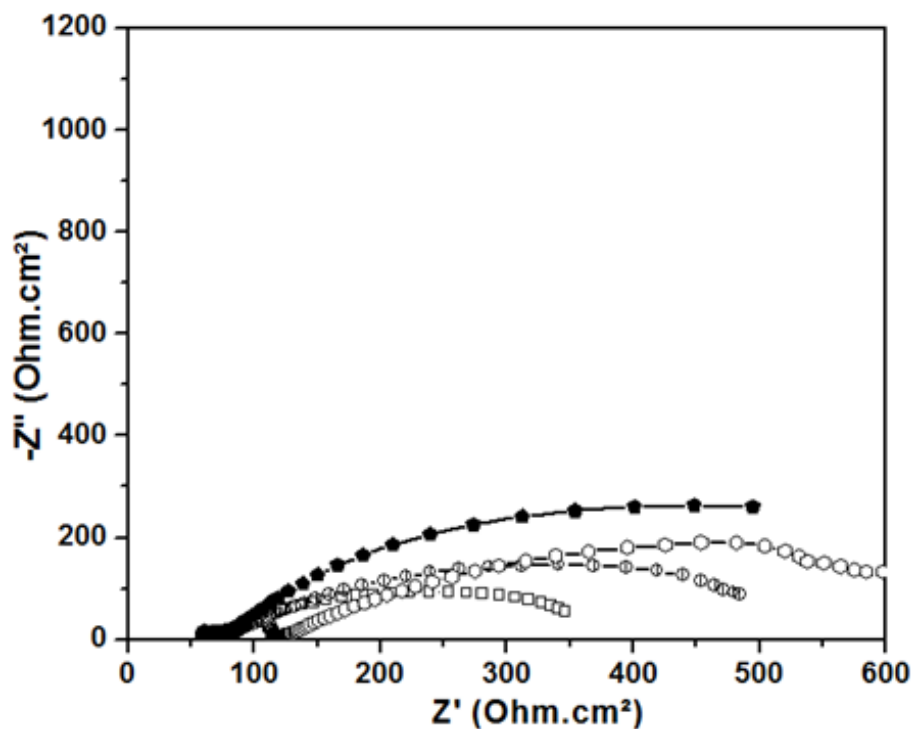
No geral, observa-se que após 7 dias de imersão (Figura 4.31 - C), o valor de potencial de corrosão considerado melhor foi de $E = -0,645$ V para o filme de acetato de celulose 5 % contendo 2000 ppm de amoxicilina.

Como está não consolidada uma variação significativa, conclui-se que a adição para as diferentes concentrações de amoxicilina ao filme de acetato de celulose 5 % não protege a liga de aço AISI 1020 de processos corrosivos.

B) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o filme de acetato de celulose com amoxicilina

As análises de impedância para a liga de aço-carbono revestida com filmes de acetato de celulose contendo 1000, 2000 e 3000 ppm de amoxicilina são mostradas no diagrama de Nyquist da Figura 4.32.

Figura 4.32 – Diagrama de Nyquist da liga de aço-carbono AISI 1020 revestida com o filme de acetato de celulose 5% contendo amoxicilina de (□)1000 ppm, (⊕)2000 ppm e (○) 3000 ppm, após 15 min de imersão em NaCl 0,05 mol/L.



Observa-se que independente da concentração de amoxicilina inserida no filme, não se obteve potenciais de rompimento de filme efetivo.

A possível razão desse comportamento pode ser atribuída a ação deste inibidor ser mais efetiva em camadas de óxidos mais aderentes e homogêneas como a camada de Al_2O_3 estudada em trabalhos prévios (TAMBORIM, 2011) do que sobre a camada não tão aderente e porosa de Fe_2O_3 que ocorre sobre a liga de aço AISI 1020.

As medidas de EIE mostram através dos diagramas de Bode, Figuras 4.33, 4.34 e 4.35., o $\text{Log}|Z|$ (Ohmcm^2) versus $\text{Log } f$ (Hz) e o Ângulo de fase (θ) versus $\text{Log } f$ (Hz) para a liga contendo diferentes concentrações de amoxicilina inserida no filme de acetato de celulose.

Figura 4.33 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohmcm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, revestida com filme de acetato de celulose 5% contendo 1000 ppm de amoxicilina, imersa na solução de NaCl 0,05 mol/L.

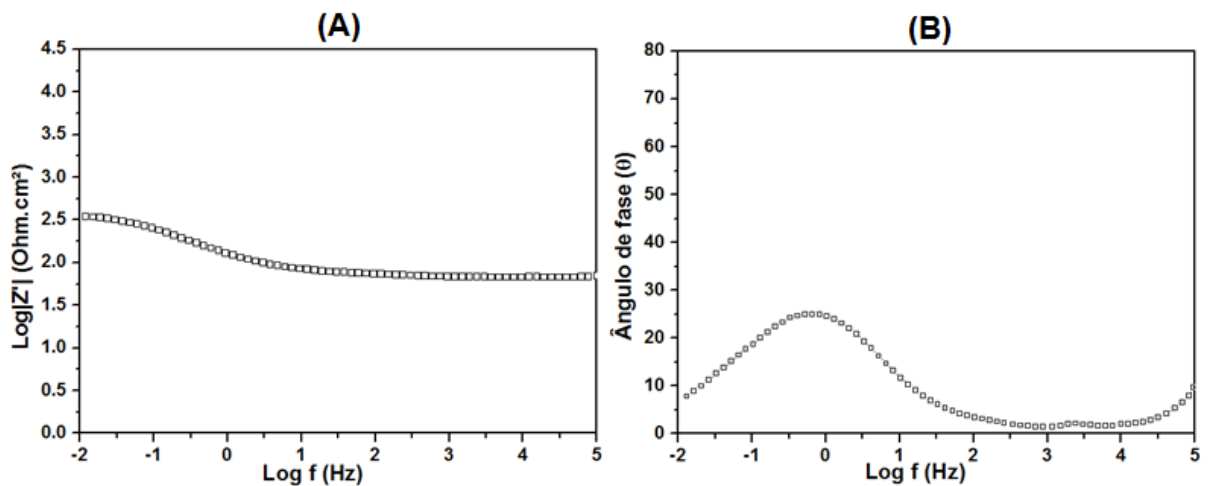


Figura 4.34 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, revestida com filme de acetato de celulose 5% contendo 2000 ppm de amoxicilina, imersa na solução de NaCl 0,05 mol/L.

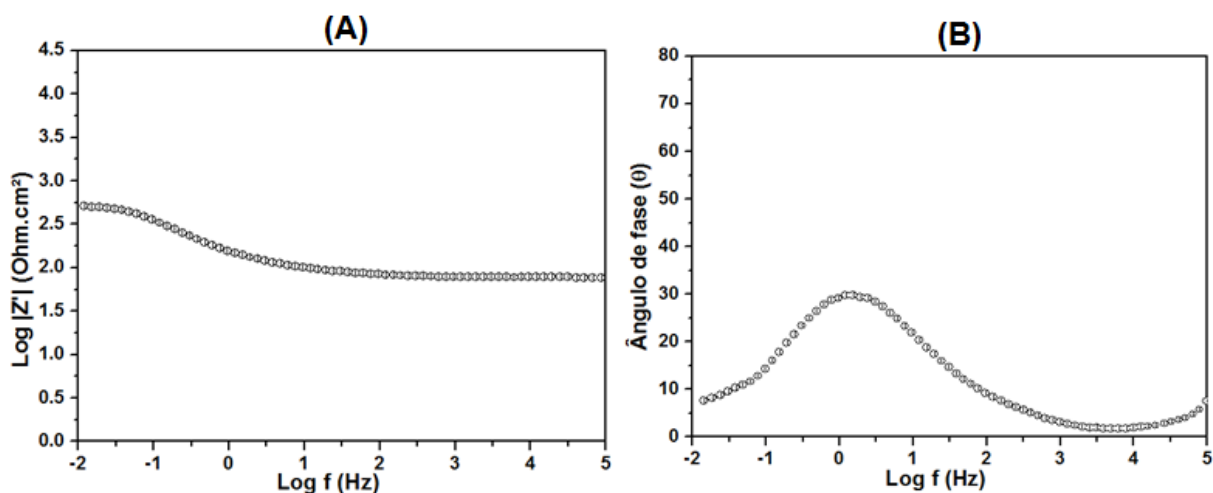
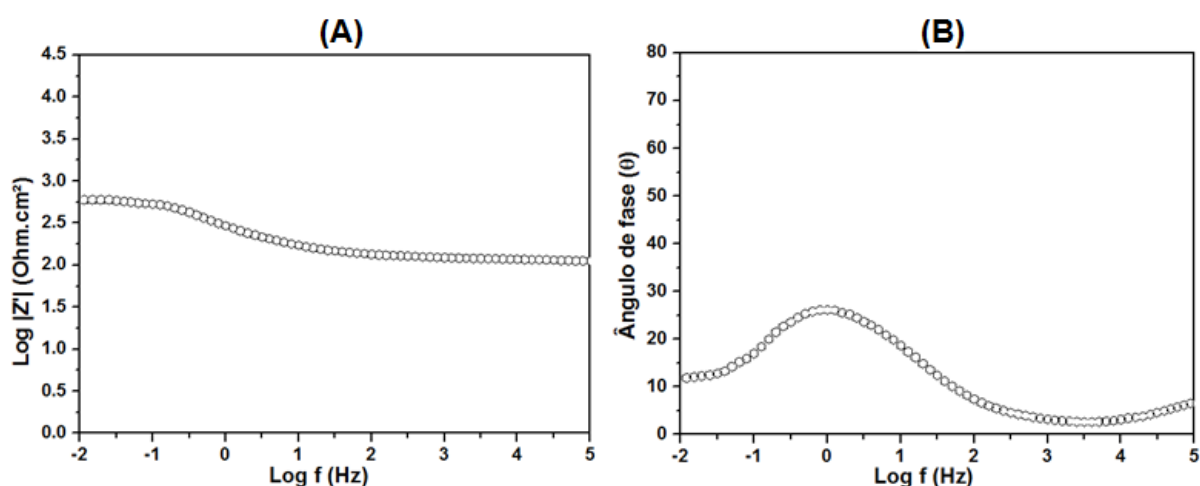


Figura 4.35 – Diagrama de Bode (A) $\text{Log } |Z'|$ (Ohm.cm^2) x $\text{Log } f$ (Hz) e (B) Ângulo de fase (θ) x $\text{Log } f$ (Hz) da liga de aço 1020, revestida com filme de acetato de celulose 5% contendo 3000 ppm de amoxicilina, imersa na solução de NaCl 0,05 mol/L.

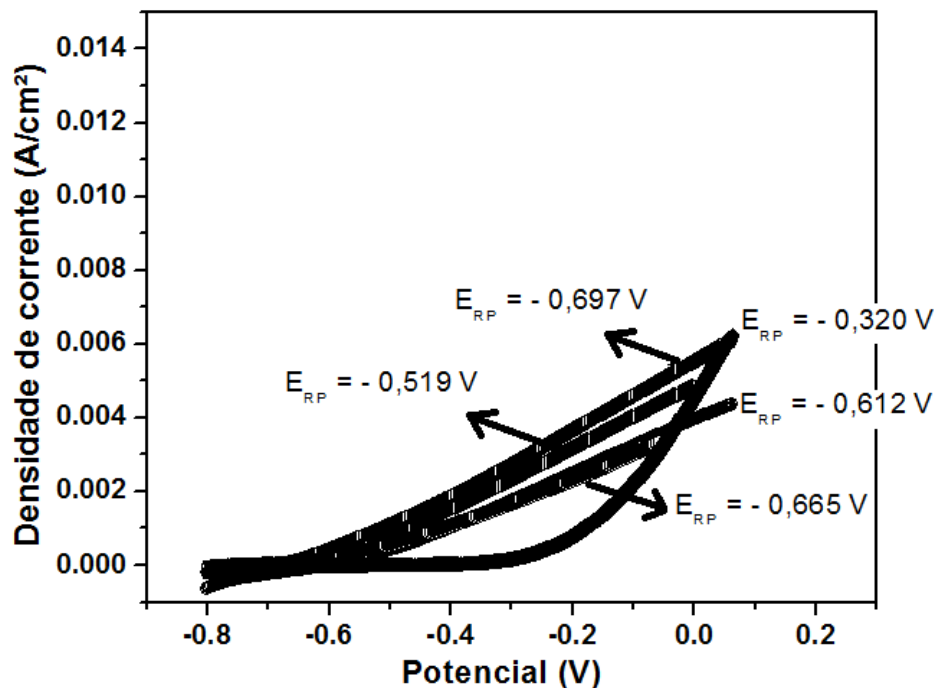


Observa-se no diagrama de Bode (Figuras 4.33, 4.34 e 4.35) que mesmo em diferentes concentrações de amoxicilina inserida no filme de acetato de celulose, não houve uma variação significativa e também quando comparadas com a liga nua (Figura 4.3).

C) Medidas de polarização anódicas para o filme de acetato de celulose com amoxicilina

Os resultados obtidos por curvas de polarização anódica para o filme de acetato de celulose 5 % com inserção de amoxicilina em concentrações de 1000, 2000, 3000 ppm, são mostrados na Figura 4.36.

Figura 4.36 – Curvas de polarização anódica da liga de aço-carbono AISI 1020 revestida com o filme de acetato de celulose (▷) 5% contendo amoxicilina de (□)1000 ppm, (⊕)2000 ppm e (○) 3000 pp, imersa em solução de NaCl 0,05 mol/L.



Observou-se que para todas as concentrações de amoxicilina inseridas no filme de acetato de celulose 5 %, as curvas de polarização anódicas apresentam valores de potenciais de rompimento de filme mais negativos que a liga nua indicando a ativação superficial ocasionada pelo recobrimento.

Se atribui a este comportamento o efeito deletério desta concentração de amoxicilina sobre polarização anódica.

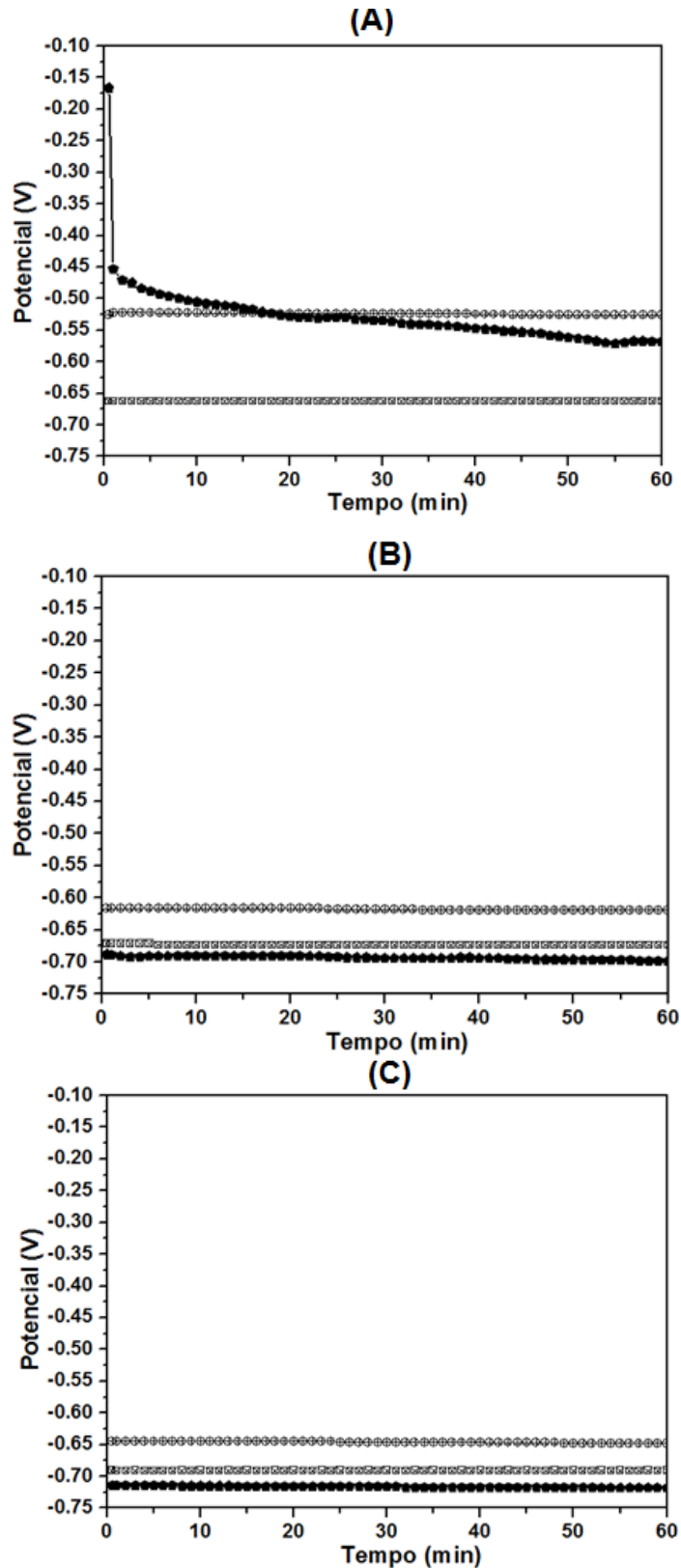
4.6 Efeito inibidor do ânion WO_4^{-2} e da amoxicilina inseridos no filme de acetato de celulose.

Os resultados obtidos para o revestimento a base de acetato de celulose 5 % contendo 0,07 mol/L de WO_4^{-2} e 2000 ppm de amoxicilina, estão apresentados nos itens abaixo:

A) Análise do potencial de circuito aberto para o filme de acetato de celulose contendo WO_4^{-2} e amoxicilina

Os resultados obtidos para o efeito inibidor do revestimento de acetato de celulose 5 % contendo 0,07 mol/L de WO_4^{-2} e 2000 ppm de amoxicilina na liga de aço-carbono e com imersão em NaCl 0,05 mol/L durante 30 segundos, 3 dias e 7 dias, pode ser observado através das medidas de PCA, na Figura 4.37.

Figura 4.37 - Análise do PCA para a liga de aço-carbono AISI 1020 revestida com filme de acetato de celulose 5% contendo (\oplus)0,07 mol/L de WO_4^{2-} e também (\boxtimes)2000 ppm de amoxicilina, em diferentes tempos de imersão no NaCl 0,05 mol/L: (A) após 30seg. (B) 3 dias (C) 7 dias.



Observa-se de modo geral (Figura 4.37), que o potencial de corrosão da liga contendo 0,07 mol/L de WO_4^{-2} inserido no filme de acetato de celulose 5 %, apresentou valor mais positivo quando comparado com a inserção conjunta de 0,07 mol/L de WO_4^{-2} mais 2000 ppm de amoxicilina ao filme de acetato de celulose 5 %.

Entretanto, quando comparados os resultados obtidos da Figura 4.37 com os resultados obtidos para as medidas PCA de cada inibidor, WO_4^{-2} (Figura 4.1), amoxicilina (Figura 4.8) e filme de acetato de celulose (Figura 4.26), pode-se afirmar que tanto a amoxicilina como o filme de acetato de celulose, interferem negativamente na adsorção do ânion WO_4^{-2} sobre a superfície da liga de aço-carbono AISI 1020.

5.0 CONCLUSÃO

As análises dos resultados obtidos na série de ensaios realizados permitem que se tracem algumas conclusões importantes.

5.1 Conclusões finais

A revisão dos dados coletados e analisados permite que se levantem as seguintes conclusões para o presente trabalho:

A presença de Na_2WO_4 em diferentes concentração testadas, de modo geral, apresentou um efeito protetor superior à corrosão na liga de aço-carbono AISI 1020 em meio contendo NaCl 0,05 mol/L. Deve-se ressaltar que o aumento da concentração Na_2WO_4 para 0,07 mol/L, apresentou um potencial de rompimento de filme de + 0,07 V. Este efeito protetor pode ser comprovado também por meio de medidas de potencial de circuito aberto e pelas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A presença de amoxicilina em diferentes concentrações testadas, de modo geral, não ocasionou proteção contra a corrosão e se atribui tais resultados a uma adsorção ineficiente da amoxicilina sobre a superfície da liga de aço nas condições de deposição utilizadas. Deve-se ressaltar que a concentração de 2000 ppm de amoxicilina apresentou um potencial de rompimento de filme de – 0,310 V, considerado este um bom valor comparado a liga na ausência deste inibidor que foi de – 0,360 V.

O efeito da presença do ânion WO_4^{-2} de 0,07 mol/L com inserção de amoxicilina em concentrações de 1000, 2000 e 3000 ppm, apresentaram potenciais de corrosão mais positivos do que apenas com WO_4^{-2} , mas quanto a resistência, os resultados apontaram um efeito desestabilizador da amoxicilina no processo de adsorção do Na_2WO_4 , uma vez que a liga em presença somente de WO_4^{-2} mostra um perfil mais capacitivo relacionado a adsorção das espécies contendo ânions de WO_4^{-2} . Além disso, os valores de impedância na região das baixas frequências são inferiores na presença de amoxicilina.

O filme de acetato de celulose não confere uma proteção à corrosão de modo satisfatório para a liga de aço-carbono AISI 1020, apresentando um potencial de

corrosão – 0,645 V ao 7º dia de imersão no NaCl 0,05 mol/L. Este comportamento indica que o filme formado com a presença de acetato de celulose é semelhante ao filme de óxido formado na ausência de inibidor.

A inserção do ânion WO_4^{2-} ao filme de acetato de celulose apresentou valores de potenciais de corrosão mais positivos quando comparado com a inserção da amoxicilina, podendo-se afirmar que tanto a amoxicilina como a celulose, interferem negativamente na adsorção superficial sobre a liga de aço-carbono AISI 1020.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

O tema de interesse deste trabalho contribuiu para dar início a uma proposta de metodologia que poderá ser incrementada com outros estudos na mesma área de atuação. Neste sentido, são apresentadas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Preparar o filme de acetato de celulose e com inserção de tungstato de sódio e amoxicilina utilizando a técnica de *spin-coating* ou *dip-coating* a fim de promover uma fina camada de filme e homogênea do filme sobre a liga.
- Variar a temperatura e o pH da solução, para ver se teve uma melhora no potencial de oxidação e redução do filme sobre a liga.
- Analisar o potencial de circuito aberto com tempo de 2 h durante 7 dias de imersão em 0,05 mol/L de NaCl.
- Analisar a impedância eletroquímica e a polarização para tempo de 1, 3 e 7 dias.
- Variar a concentração de amoxicilina para valores menores que 1000 ppm e maiores que 3000 ppm.
- Variar a concentração de acetato de celulose para valores menores 5 % e maiores que 10 %.
- Testar valores de concentrações acima de 0,07 mol/L de Na_2WO_4 .
- Caracterizar por meio da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) a rugosidade dos filmes.
- Voltametria cíclica, para determinar o potencial de redução e oxidação.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH M., “Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution”, *Corros. Sci.* v.46, 1981–1996, (2004).

ABDALLAH, M.; EL-ETRE, A. Y.; SOLIMAN, M. G.; MOBROUK, E. M. “Some organic and inorganic compounds as inhibitors for carbon steel corrosion in 3.5 percent NaCl solution”. *Anti-corrosion methods and materials*, v. 53, nº 2, p. 118-123, (2006).

AHAMAD I.; QURAIISHI M. A., “Mebendazole: new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in acid medium”, *Corros. Sci.* v.52, 651–656, (2010).

AMIN M. A.; EL-REHIM S. S. A.; EL-SHERBINI E. E. F.; BAYOUMI R. S.; “The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX, and SEM studies, *Electrochim. Acta* 52, 3588–3600, (2007).

Andrade C., Garcés P., Saura P., Zornoza E., “Influence of pH on the inhibition of nitrite corrosion of reinforcing steel in simulated pore solution of the concrete”. *Corros.Sci.* v.53, p. 3991-4000, (2011).

ARSLAN T.; KANDEMIRLI F.; EBENSO E. E. , I. Love, H. L., “Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acetic medium”, *Corros. Sci.* 51, 35–47. (2009)

AZAMBUJA, D.S. L.R. HOLZLE, I.L. MULLER, C.M.S. PIATNICKI, “electrochemical behavior of iron in neutral solutions of acetate and benzoate anions”, *Corros. Sci.* 41 (1999).

AZAMBUJA, D. S.; MARTINI, E.A.; MÜLLER, L. “Corrosion behaviour of iron and AISI 304 Stainless Steel in tungstate aqueous solutions containing chloride”. *J. Braz. Chemvol* 14, nº 4, 570-576,(2003).

BEHPOUR M.; GHOREISHI S. M.; MOHAMMADI N.; SOLTANI N.; SALAVATI-NIASARI, “Investigation of some schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel”, *Corros. Sci.* 52, 4046–4057, (2010).

BLUSTEIN, G.; “Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions”, *Corrosion Science* nº 47 p. 369–383, (2005).

BRETT, A. M., BRETT, C. M. “Eletroquímica, princípios, métodos e aplicações”. Oxford University Press, 471 p., (1993).

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FREDRIZZI, L. “Eletrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion”. *Eletrochimica Acta*, 41, n. 7/ 8, p. 1073-1082, (1996).

CASTANHEIRO, S. L. “Estudos dos oxiânions molibdato e tungstato como inibidores de corrosão localizada para aços inoxidáveis austeníticos 347 e 304L em água com

elevado grau de pureza contendo íons cloreto e em condições hidrodinâmicas controladas”. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, (2008).

CHIAVERINI, V. “Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. 4º. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais”, (1977).

DUTRA, A. C., “Proteção catódica: técnica de combate a corrosão”. Editora técnica Ltda, São Paulo, (1987).

DRAZIC, D. M., “Modern aspects of electrochemistry”, Plenum Press, New York, (1989).

D'ALCAINE, C.V., FILHO, A. R., BOCCHI, N. & ROCHA, S. B., “Corrosão e Proteção Pinturas Industriais”, Editora UFSCar, (1988).

DEAN, Jr. S. W.; DERBY, R.; BUSCHE V. D.; “Materials Performance”, v.37, p.47, (1981)

ELACHOURI, M., HAJJI, M. S., SALEM. M., KERTIT, S., ARIDE, J., COUDERT, R., ESSASSI, E. M., “Some nonionic surfactants as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solutions”. Corrosion Sci. 52, p. 103-108, (1996).

EL-NAGGAR M. M. “Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by some sulfa drugs compounds”, Corros. Sci. 49, 2226–2236, (2007).

FOFANO, S.; “Avaliação de técnicas eletroquímicas na monitoração de corrosão por sulfetos em sistemas de água de resfriamento industrial. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química/ PPGEQ, Curitiba, (2000).

FUJIOKA E.; NISHIHARA H.; ARAMAKI K., “The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl⁻ by oxidizing inhibitors”. Corrosion Sci, v.38, p. 1915-1933, (1996).

GENTIL, V. “Corrosão”. 3º ed, Rio de Janeiro: LTC, (2007).

GONÇALVES R.S., L.D. MELLO, “Electrochemical investigation of ascorbic acid adsorption on low carbon-steel in 0.5 M Na₂SO₄ solutions”, Corros. Sci. 43, 457–470p., (2001).

GUANNAN M., XIANGHONG I., QING Q., JUN Z. “Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution”, Corrosion Sci. 48, 445–459p.,(2006).

GUEDES, I. C., “Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, n-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico”. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, (1996).

HELENE, P.R.L., “Corrosão em armaduras para concreto armado”. Ed. Pine/ IPT, São Paulo, (1986).

HÖLZLE, L.; R.; B.; “Comportamento eletroquímico do ferro em solução aquosa de acetato e benzoato de sódio”. Tese (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (2000).

JAKAB M.A., ANDERKO A. , SRIDHAR N., TORMOEN G., “A general model for the repassivation potential as a function of various aqueous species. 2. Effect of oxyanions in localized corrosion of alloy Fe-Ni-Cr-Mo-WN”, Corrosion Sci. v.50, p. 3629-3647, (2008).

LAWRENCE, H. V. V. “Princípios de Ciência dos Materiais”. 17° reimpressão, São Paulo: Blücher, (2008).

LEE, J. D. “Química inorgânica: um novo texto conciso”, 3a Ed. Tradução de Juergen Heinrich Maar. São Paulo: Edgard Blücher, 507 p., (1980).

LOWMUNKHONG P.; UNGTHARARAK D.; SUTTHIVAIYAKIT P.; “Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution”, Corros. Sci. 52, (2010).

MAINIER, F. B. “Corrosão e inibidores de corrosão”. UFF. Niterói, p.195, (1996).

MAINIER, F. B. “Corrosão e inibidores de corrosão”. UFF. Niterói, p. 197, (2007).

MAINIER, F. B.; SILVA, R.R. “As Formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente”. Engevista, v.6, n.3, p.106-112, (2004).

MELO, H. G. “Impedância eletroquímica aplicada ao estudo da corrosão e de processos de proteção”. São Paulo: PQI/EPUSP, (2003). Notas de aula da disciplina PQI 5847.

MODESTO, M.; G.; “Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%”. Tese (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, (2008).

MORAD M.S., “Inhibition of iron corrosion in acid solutions by cefatrexyl: behaviour near and at the corrosion potential”, Corros. Sci. 50, 436–448, (2008).

NUNES, L. P.” Fundamentos de resistência à corrosão”. Rio de Janeiro: Interciência, IBP: ABRAÇO, 330p., (2007).

PEBERE, N., “Collaboration d’une PME avec L’ENSCT dans le domaine de la corrosion et de la protection des matériaux métalliques. ENSCT, Toulouse, (1997).

ROBERTSON, W. D. “Molybdate and tungstato as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition”. Journal of the Electrochemical Society, p. 94-100, (1951).

ROSS M. J.; "Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems". New York, John Wiley e Sons, (1987).

SAKASHITA, M.; SATO, N. "The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions". Corrosion Science, vol. 17, p. 473-486, (1977).

SAREMI M.; DEGHANIAN C.; SABET M. M., "The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water". Corrosion Science, v. 48, p. 1404-1412, (2006).

SASTRI, V. S. "Corrosion inhibitors: principles and applications". Chichester. New York: Wiley, p. 903, (1998).

SERRA, E. T., "Corrosão do aço, um risco para as estruturas", Revista IBRACON, v.3, p. 57-62,, (1992).

SHUKLA K.; QURAIISHI M. "Cefotaxime sodium: a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", Corros. Sci. 51, p.1007–1011, (2009).

TAMBORIM S.M., MAISONNAVE A.P.Z., AZAMBUJA D.S., ENGLERT G.E., "Na electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate", Surf. Coat. Tech. 202, p.5991–6001, (2008).

TAMBORIM S.M., DIAS S.L.P., SILVA S.N., DICK L.F.P., AZAMBUJA D.S., "Preparation and electrochemical characterization of amoxicillin-doped cellulose acetate films for AA2024-T3 aluminum alloy coatings", Corros. Sci. 53, p. 1571–1580, (2011).

TELLES, S.; "Tubulações Industriais: Materiais, Projetos, Montagem". 10 ed. [S.I.]: LTC, (2003).

TRABANELLI, G., "Corrosion mechanism", Marcel Dekker, New York, (1987).

UHLIG, H. H. "Corrosion handbook". New York: J. Wiley, 1188 p., (1948).

VILLARROEL, V.; AOKI, I. V; GUEDES, I. C. "Avaliação do filme formado por molibdato de sódio sob o aço carbono ABTN 1005 em meio de água do sistema de resfriamento industrial quanto às características de inibição da corrosão", COTEQ-050. In: 25º CONBRASCORR (Congresso Brasileiro de Corrosão), 2007, Salvador-BA. Anais. 9 COTEQ: Salvador-BA, (2007).

VIRTANEN, S.; SURBER, P.; NYLUND P. Influence of MoO₄²⁻ anion in the electrolyte on passivity breakdown of iron. Corrosion Science, vol. 43, p. 1165-1177, 2001.

VUKASOVICH, M. S.; FARR, J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition – a review Poyhedron, vol 5, n. 1-2, p. 551-559, 1986.

WANDERLEY, A. O. et al. “Novo inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos”. 3º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás. Salvador: [s.n.]. (2004).

WILLIAN D. e CALLISTER, J. “Ciência e engenharia de materiais”; Uma Introdução. 5º. ed. [S.l.]: [s.n.], (2002).

WILLIAN D. e CALLISTER, J. “Ciência e engenharia de materiais”; Uma Introdução. 5º. ed. [S.l.]: [s.n.], (2007).

WOLYNEC, S. “Técnicas eletroquímicas em corrosão”. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 166p. (2003).

YABUKI, A.; “Self-healing capability of porous polymer film with corrosion inhibitor inserted for corrosion protection”. Corrosion Sci. n 53, 4118-4123 p., (2011).

YUCHUM, L.; XUNJIE, G.; KERU, P.; YUMBO, L. “Study on inhibitive mechanisms of molybdate used in combination with phosphate in neutral environments”. Anti-Corrosion Methods and Materials, vol, 49, n. 1, p. 38-41, (2002).