

ESTUDO DO MECANISMO DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO
PELO ÁCIDO 1,1-HIDROXIETILIDENO DIFOSFÔNICO (HEDP) EM PRESENÇA DE
ÍONS Zn^{+2} POR MEIO DE MEDIDAS ELETROQUÍMICAS, ANÁLISES DE SUPERFÍCIE E
MODELAGEM MOLECULAR

Leila Yone Reznik

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS
DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

Aprovada por:

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Prof. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Magaly Girão Albuquerque, D.Sc.

Prof. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

Prof. Dalva Cristina Baptista do Lago, D.Sc.

Dra. Denise Souza de Freitas, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2003

REZNIK, LEILA YONE

Estudo do Mecanismo de Inibição da Corrosão do Aço-Carbono pelo Ácido 1,1-Hidroxietilideno Difosfônico (HEDP) em Presença de Íons Zn^{+2} por Meio de Medidas Eletroquímicas, Análises de Superfície e Modelagem Molecular (Rio de Janeiro) 2003.

IX 183 p. 29.7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2003)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Mecanismo de Inibição
2. Ácido 1,1-Hidroxietilideno Difosfônico (HEDP)
3. Medidas Eletroquímicas
4. Modelagem Molecular
5. Análises de Superfície

I. COPPE/UFRJ

II. Título (Série)

"The pursuit of knowledge for its own sake, an almost fanatical love of justice, and the desire for personal independence – these are the features of the Jewish tradition which make me thank my stars that I belong to it"

Albert Einstein

À meu pai, David Rozental (*in memoriam*), dedico este trabalho.

Agradecimentos:

Sobretudo ao Professor **Lúcio Sathler**, principalmente pela amizade, orientação e paciência durante todo o período de realização deste trabalho.

À Professora **Magaly Girão Albuquerque**, por ter me aberto as portas do Laboratório de Físico-Química Orgânica & Modelagem Molecular (LabMMol) e dispensado enorme atenção na execução dos ensaios computacionais.

Ao professor **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes** pela inestimável ajuda na área de Impedância Eletroquímica.

Ao Físico **Mauri José Baldini Cardoso** e à técnica **Chang Lin Fong**, ambos do Laboratório de Análise de Superfícies/CENPES/Petrobras, pela realização e interpretação de todos os ensaios de XPS.

Aos técnicos **Flávio Antunes Maia** e **Alecir Zenaide de Oliveira** pela grande colaboração no preparo do material necessário aos ensaios eletroquímicos .

Aos meus grandes amigos e Engenheiros da Petrobras, **Lélia Maria de Oliveira Ximenes** e **Jeffrey Lowe** por todo o apoio e carinho nesta longa estrada da vida...

À minha querida amiga **Dayanne Dutra de Menezes** e aos meus amigos **José Tarcísio Lima Ferreira** e **Ladimir José de Carvalho** pelo inestimável auxílio em todos os momentos de realização deste trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Corrosão da COPPE, o meu muito obrigado.

Finalmente agradeço ao **CNPq** pelo auxílio financeiro prestado.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DO MECANISMO DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO
PELO ÁCIDO 1,1-HIDROXIETILIDENO DIFOSFÔNICO (HEDP) EM PRESENÇA DE
ÍONS Zn^{+2} POR MEIO DE MEDIDAS ELETROQUÍMICAS, ANÁLISES DE SUPERFÍCIE E
MODELAGEM MOLECULAR

Leila Yone Reznik

Maio/2003

Orientador: Lúcio Sathler

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação do mecanismo de inibição da corrosão do aço-carbono ASTM 1020 pelo ácido 1,1-hidróxiethylideno difosfônico (HEDP), através da caracterização de filmes formados sobre o referido metal. Para tal, corpos-de-prova de aço-carbono foram imersos em soluções contendo 50 ppm de inibidor, 30 ppm de Cl^- e diferentes concentrações de íons zinco (14, 20 e 30 ppm, respectivamente). A caracterização dos filmes foi realizada através de ensaios de potencial x tempo, polarização anódica e catódica, impedância eletroquímica, perda de massa, além de análises de superfície através da técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) e modelagem molecular das espécies envolvidas. Conclui-se que a variação da concentração de zinco em solução leva à formação de filmes com características químicas e adsorptivas bem diferenciadas. A elevação da concentração deste cátion em meio contendo 50 ppm de HEDP resulta no aparecimento de malhas mais finas e compactas, capazes de retardar mais eficientemente os sucessivos processos de deterioração do substrato metálico.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a parcial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF CORROSION INHIBITION MECHANISM OF CARBON-STEEL BY 1,1-HYDROXIETHYLIDENE DIPHOSPHONIC ACID (HEDP) IN PRESENCE OF Zn^{+2} IONS BY MEANS OF ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS, SURFACE ANALYSIS AND MOLECULAR MODELLING

Leila Yone Reznik

May/2003

Advisor: Lúcio Sathler

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

The objective of the present work was to evaluate the corrosion inhibition mechanism of ASTM 1020 carbon-steel by 1,1-hydroxiethylidene diphosphonic acid (HEDP), featured by the films formed on the metal surface. Thus, carbon-steel coupons were immersed in solutions containing 50 ppm HEDP, 30 ppm Cl^- and different concentrations of zinc ions (14, 20 and 30 ppm, respectively). The films characterization was achieved by open circuit potential measurements, anodic and cathodic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, weight loss data as well as surface analysis by the XPS technique (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and molecular modelling of the involved species. One can conclude that the variation of zinc concentration in solution leads to the formation of films with different chemical and adsorptive peculiarities. The zinc concentration raise in media containing 50 ppm of the inhibitor, results in thinner and more compact meshes capable to impede more efficiently the successive processes of the metallic substrate deterioration.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II - Revisão Bibliográfica	4
II.1. Introdução a Alguns Aspectos Importantes sobre os Sistemas Semi- Abertos de Refrigeração Industrial	4
II.1.1. Objetivos de um Programa de Tratamento Químico.....	5
II.1.2. Elementos de um Efetivo Programa de Tratamento Químico.....	6
II.1.3. Monitoração dos Sistemas.....	7
II.2. Inibidores de Corrosão e suas Aplicações em Sistemas de Refrigeração.....	9
II.3. Os Aspectos Principais dos Inibidores Orgânicos.....	39
II.3.1. Introdução	39
II.3.2. Inibição da Corrosão como uma Consequência de Mudanças na Cinética das Reações Eletroquímicas.....	39
II.3.3. O Efeito de Inibidores na Passivação de Metais.....	45
II.3.4. Inibidores de Corrosão Baseados em Agentes Complexantes.....	50
II.3.4.1. Uma Breve Introdução à Teoria dos Compostos de Coordenação.....	50
II.3.4.2. O Efeito de Reagentes Formadores de Complexo na Corrosão Metálica.....	52
II.3.4.3. Os Fosfonatos como Inibidores de Corrosão.....	56
II.3.4.4. A Técnica de XPS.....	76
II.3.4.5 A Proteção de Metais por Fosfonatos de Zinco.....	82
II.4. Uma Introdução à Modelagem Molecular.....	109
II.4.1. Os Métodos de Química Computacional.....	110
II.5. A Aplicação dos Conceitos de Química Quântica na Determinação de Mecanismos de Inibição: Alguns Estudos Relacionados ao Ácido 1,1- Hidróxiethylideno Difosfônico (HEDP).....	112
CAPÍTULO III – Materiais e Métodos	122
III.1. Introdução.....	122

III.2. Preparo das Soluções de Ensaio.....	123
III.3. Métodos Aplicados, Características dos Materiais e Equipamentos Utilizados.....	124
III.3.1. Ensaio de Potencial x Tempo e Polarização.....	124
III.3.2. Ensaio de Impedância Eletroquímica.....	125
III.3.3. Ensaio de Perda de Massa.....	125
III.3.4. Otimização de Estruturas Através de Modelagem Molecular.....	126
III.3.5. Análises de Superfície Através da Técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).....	127
CAPÍTULO IV – Resultados Experimentais.....	129
IV.1. Ensaio Potencial x Tempo.....	129
IV.2. Ensaio de Polarização.....	131
IV.3. Impedância Eletroquímica.....	136
IV.4. Perda de Massa.....	142
IV.5. Modelagem Molecular.....	143
IV.6. Análises de Superfície por XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)....	149
CAPÍTULO V – Discussão dos Resultados.....	156
CAPÍTULO VI - Conclusão.....	170
CAPÍTULO VII – Referências Bibliográficas.....	173

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Por várias décadas, as indústrias de um modo geral, vêm confrontando-se com a necessidade de intensificação de suas atividades produtivas, que só pode ser atingida caso esteja aliada à eficiência e economia de seus equipamentos. Neste contexto, uma das mais importantes tarefas científicas e tecnológicas da indústria seria a proteção de materiais metálicos frente aos processos corrosivos. Esta proteção pode ser alcançada por diferentes métodos, dentre os mais comuns seria a utilização de inibidores de corrosão.

Inibidores de corrosão são compostos químicos e/ou formulações destes compostos que, quando presentes em pequenas quantidades em um meio agressivo, inibem a corrosão devido a mudanças provocadas na superfície metálica. O processo de inibição pode estar associado tanto à adsorção do inibidor como à formação de filmes dificilmente solúveis. Em qualquer um destes casos, a ação inibitiva está relacionada à redução de cinética de reações heterogêneas, responsáveis pela corrosão do metal. Se levarmos em consideração que a corrosão é causada por uma interação eletroquímica de um metal com o meio que o contém, a redução desta interação através da aplicação de inibidores de corrosão, representa um método fundamental no combate à corrosão.

Nos dias atuais, grande atenção vem sendo dada ao uso de compostos orgânicos que vêm substituir substâncias inorgânicas de natureza oxidante, na inibição da corrosão de metais. Isto tem sido verificado no tratamento de águas de refrigeração industrial, como por exemplo, a aplicação de inibidores fosfônicos. Estes inibidores são bastante estáveis termicamente e de baixa toxicidade, sendo capazes de prevenir a formação de incrustações, associado ao bom desempenho de inibição da corrosão.

A inibição da corrosão do aço-carbono e do cobre em soluções aeradas neutras ou ligeiramente alcalinas é um dos objetivos primordiais a ser alcançado por um tratamento químico aplicado em sistemas de refrigeração. Dentre os inibidores fosfônicos mais utilizados nestes sistemas atualmente, encontra-se o ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico (HEDP). O HEDP atua como inibidor anódico de média eficiência para o aço-carbono em soluções neutras (1). Seu efeito inibitivo pode aumentar sinergisticamente quando adiciona-se ao meio cátions de sais bivalentes, tais como Zn^{+2} e Ca^{+2} (2).

Tal sinergismo pode ser relacionado tanto à interação entre os compostos do inibidor ou entre o inibidor e um ou mais íons presentes no meio. No caso do HEDP, o efeito sinérgico pode ser atribuído a sua grande afinidade de formação de complexos com estes cátions bivalentes, resultando em camadas protetoras tridimensionais, fracamente solúveis, sobre a superfície metálica (2).

A proposta deste trabalho baseia-se na tentativa de introduzir uma nova visão ao estudo dos mecanismos de ação de inibidores de corrosão orgânicos, especificamente do sistema composto pelo ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico (HEDP) e cátions Zn^{+2} . Através de ensaios eletroquímicos convencionais, além de um estudo computacional que envolva a modelagem molecular deste ácido isoladamente assim como em complexo com Zn^{+2} e moléculas de água, pretende-se avaliar o mecanismo clássico de inibição da corrosão do aço-carbono, previamente citado na literatura. O entendimento deste modelo, por sua vez, torna-se importante, pois possibilita a otimização da aplicação deste inibidor na prática industrial, promovendo uma economia substancial relacionada à manutenção dos sistemas de refrigeração nas indústrias.

Inicialmente o modelo proposto por Kuznetsnov (2) deverá ser testado através da caracterização e modelagem de cada estrutura química, sempre respeitando as limitações do método e do programa computacional utilizados. Em uma segunda etapa seria feita a análise dos dados gerados pelo programa

e, por fim, a comparação destes dados com resultados experimentais provenientes de ensaios potencial x tempo, ensaios de polarização, impedância eletroquímica e perda de massa, como também análises de superfície através da técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

O trabalho em questão, desta maneira, visa realizar um estudo sistemático, por um lado analisando parâmetros estruturais de modelos de complexos de HEDP com Zn^{+2} e moléculas de água e, por outro lado, caracterizando a camada inibitiva formada sobre o substrato metálico através de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície. O conjunto dos resultados obtidos neste trabalho, sem dúvida, facilitará o entendimento da ação desta mistura inibidora, conhecidamente capaz de promover a formação de uma ótima barreira de proteção do aço-carbono, em meio aquoso levemente básico.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Introdução a Alguns Aspectos Importantes sobre os Sistemas Semi-Abertos de Refrigeração Industrial:

Um sistema semi-aberto de refrigeração utiliza a mesma água repetidamente para fins de resfriamento de seus equipamentos (3). Para que a água possa ser reutilizada, o calor absorvido deve ser, de alguma forma, dissipado. Assim, torres de resfriamento, tanques de borrifação e condensadores evaporativos são utilizados para este propósito.

Estes sistemas costumam apresentar amplas vantagens econômicas, pois as descargas de água são bastante reduzidas, evitando-se repentinas baixas de concentração do tratamento químico aplicado. Mesmo assim, vários problemas podem ainda ser verificados nestes sistemas, como, por exemplo:

- Resfriamento por evaporação aumenta a concentração de sólidos dissolvidos na água, elevando a tendência à corrosão e deposição;
- Aumento relativo na temperatura operacional eleva significativamente os potenciais de corrosão dos metais;
- Em tempos mais longos de retenção de fluido aumenta-se a tendência ao crescimento microbiológico;
- Gases tais como SO_2 , NH_3 e H_2S podem ser absorvidos da atmosfera, causando uma elevação nas taxas de corrosão nestes sistemas;

- Microrganismos, nutrientes e agentes incrustantes podem identicamente ser absorvidos pelas bacias das torres de refrigeração.

Estes diferentes problemas, citados anteriormente, são os principais responsáveis por paradas não programadas nos sistemas de refrigeração, gerando-se danos por vezes irreversíveis aos equipamentos. Deve-se, portanto, realizar um rigoroso controle de corrosão, deposição e incrustação que, pode ser conseguido a partir da implementação de tratamentos químicos à base de inibidores de corrosão.

II.1.1 – Objetivos de um Programa de Tratamento Químico (4):

São três os objetivos primordiais que um programa de tratamento químico aplicado em sistemas de recirculação de água deve alcançar:

1 - Controle do crescimento microbiológico:

Esta é a chave principal de um bom tratamento químico. O crescimento microbiológico pode criar superfícies "sujas" nas quais há um substancial aumento das taxas de corrosão. As colônias de microrganismos podem servir também como sítios de retenção de incrustações e pontos sujeitos à deposição de materiais em suspensão. Portanto, a manutenção das superfícies metálicas constituintes do sistema livres de quaisquer manifestações microbiológicas, é o primeiro passo para que seja mantida a eficiência de um tratamento químico.

2 - Corrosão:

Normalmente, as tubulações e equipamentos de troca térmica são projetados considerando-se a provável ocorrência de mecanismos corrosivos, o que pode ser entendido como "limite permissível de projeto". Corrosões diversas que ocorram de maneira excessiva, resultam em falhas de equipamentos e

perfurações generalizadas, requerendo-se assim, um alto custo no reparo e/ou substituição de partes do sistema. Portanto, é de suma importância que se tente manter as taxas de corrosão dentro de limites aceitáveis para cada tipo de projeto.

3 – Formação de incrustação mineral:

Torres de refrigeração são reservatórios e concentradores naturais de impurezas da água. Caso não haja um controle dos minerais presentes, estes podem se depositar principalmente nas paredes dos tubos dos trocadores de calor, gerando camadas isolantes e assim, interferindo na troca térmica. Isto aumenta significativamente os custos de operação do sistema como um todo.

4 – Deposição de sólidos em suspensão:

Diferentes partículas sólidas presentes na atmosfera podem ser absorvidas pelas torres de refrigeração. O controle da concentração destas partículas deve ser realizado de modo efetivo, caso contrário, as mesmas podem se depositar sobre as superfícies de troca térmica. Este fato reduz a eficiência dos condensadores assim como contribui para o desenvolvimento de mecanismos de corrosão sob depósitos.

II.1.2 – Elementos de um Efetivo Programa de Tratamento Químico (4):

Para que um programa de tratamento químico obtenha sucesso, existe uma série de elementos que devem ser observados; primeiramente, o programa deve encaixar-se perfeitamente ao projeto do sistema, à sua metalurgia e às próprias condições de operação da água. Além disso, deve ser constantemente aplicado e monitorado.

Geralmente, os tratamentos aplicados em diferentes sistemas de refrigeração semi-abertos são muito similares, porém raramente iguais. Isto ocorre porque há diferenças significativas com relação aos projetos de cada sistema. Estas diferenças devem ser levadas em consideração tanto para a escolha de um determinado tipo de tratamento químico quanto das concentrações dos produtos a serem aplicados. Nestes sistemas, devido às baixas porém constantes descargas de água (*blowdown*) para controle de depósitos e de ciclos de concentração, normalmente não são aplicadas elevadas concentrações de inibidores, por não ser este um procedimento econômico.

II.1.3 – Monitoração dos Sistemas:

Um fator muito importante para que se obtenha uma maior eficiência operacional dos sistemas de recirculação de água é a monitoração destes sistemas. Os tratadores normalmente muito se preocupam com os índices de evaporação da torre e os ciclos de concentração. Uma torre de refrigeração reduz a temperatura da água recirculante através da evaporação de parte desta água. Uma regra importante para controle é que apenas 0,75 a 1% da água total deve ser evaporada para cada 5,5°C de redução de temperatura da torre. Caso este percentual mantenha-se mais elevado, devem ser obrigatoriamente instituídas modificações no tratamento químico aplicado.

Outro fator de extrema relevância está relacionado aos ciclos de concentração (CC) do sistema. À medida que a água é evaporada da torre para fins de resfriamento, o meio torna-se cada vez mais concentrado porque a água evaporada não carrega consigo os sólidos que estão dissolvidos. Diz-se, por exemplo, que um sistema opera com fator de concentração 2, caso sua concentração de minerais seja elevada de um fator de dois, por conta da evaporação de fluido. Cada circuito de recirculação opera sob um ciclo de concentração diferente que é mantido rigorosamente através de purgas da água reconcentrada. A razão entre a água de "*make-up*" (a que entra no sistema) e a de "*blowdown*" (a que é purgada do sistema) determina o ciclo de

concentração atuante. A manutenção dos ciclos de concentração pré-determinados pelo tratador, evita a criação de condições onde incrustações podem ocorrer. Atualmente, a maioria dos sistemas apresentam algum tipo de controle automatizado de *blowdown* de modo a manter os ciclos de concentração dentro da faixa especificada pelos tratadores.

A Figura II.1 mostra como a interrupção de purga em um sistema aberto pode afetar os níveis de ciclos de concentração:

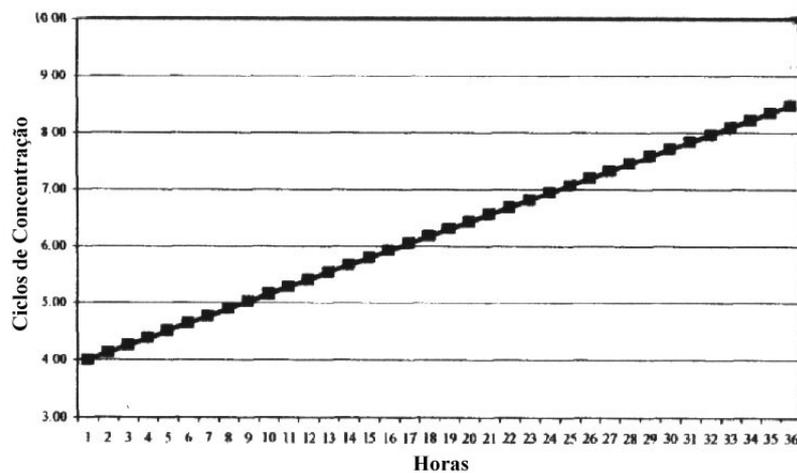


Figura II.1: Aumento dos ciclos de concentração com o tempo devido a uma diminuição no "*blowdown*" do sistema (4).

Como pode ser visto na Figura II.1, são necessárias apenas 24 horas para que os ciclos de concentração deste sistema específico aumentem de um fator 4 para um fator 7. Na maioria dos casos, este aumento já seria suficiente para iniciar quaisquer deposições e incrustação nos tubos dos condensadores. Portanto, é muito importante que seja realizada uma vistoria diária no equipamento controlador de purgas.

Além do monitoramento de "*blowdown*" nos sistemas, deve-se realizar controle tanto dos níveis de incrustação e do inibidor de corrosão, quanto do crescimento microbológico. Isto é feito com realização de testes químicos simples para certas substâncias presentes, como é o caso das titulações em

relação a um padrão pré-definido. Esta monitoração pode ser feita rapidamente e "in-situ", o que facilita a realização de uma ação corretiva imediata, caso seja necessário.

A medida das taxas de corrosão é outro fator relevante na determinação da efetividade da formulação de inibidores aplicada ao sistema. Geralmente, a monitoração "in-situ" é realizada instalando-se coupons de teste, normalmente em uma região de "by-pass" do circuito. Os coupons, antes de serem instalados, são cuidadosamente pesados e permanecem em contato com o sistema por um período de aproximadamente 90 dias (porém, dependendo do tratador, este período pode ser encurtado para 30 ou 35 dias). Após este tempo, todos os corpos-de-prova são removidos, limpos e pesados novamente. Desta forma calcula-se, a partir da perda de massa observada durante o tempo de exposição, uma taxa de corrosão média em mpy (milésimo de polegada de penetração por ano) ou mm/ano.

II.2 – Inibidores de Corrosão e suas Aplicações em Sistemas de Refrigeração:

Existem diferentes tipos de inibidores de corrosão, cada qual classificado em um grupo específico, de acordo com sua atuação (5,6).

Nos últimos 50 anos têm ocorrido grandes avanços no desenvolvimento de inibidores de corrosão e de controle de depósitos para sistemas de resfriamento de águas industriais. Tipicamente estes inibidores são aplicados de modo sinérgico com o objetivo de evitar a formação de depósitos e problemas de natureza corrosiva nestes sistemas (7).

Os tipos genéricos de inibidores mais utilizados atualmente incluem:

a) Polifosfatos, fosfonatos e polímeros para controle de depósitos orgânicos;

b) Co e terpolímeros para controle de "fouling" e estabilização de íons de metais pesados;

c) Íons de metais pesados, fosfatos e fosfonatos para controle da corrosão.

Os polifosfatos utilizados em certos programas de tratamento, embora eficientes, vêm sendo gradativamente substituídos por fosfonatos no controle de depósitos. Isto é devido a sua baixa estabilidade térmica e hidrolítica, sendo incompatíveis com certos biocidas oxidantes.

Os dois mais importantes fosfonatos substituintes dos polifosfatos são o ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico (HEDP) e o ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC). Estes fosfonatos agem em conjunto com agentes dispersantes específicos tais como os poliacrilatos, polimetacrilatos e polimaleatos, com o objetivo de controle da corrosão e de depósitos. São muito eficientes como substâncias dispersantes de ferro, fosfatos de cálcio, óxido de ferro, etc. (8)

São diversos os trabalhos da literatura que vêm estudando diferentes combinações e técnicas de avaliação de efetividade destes inibidores para aplicação industrial.

Dentro de uma nova geração de inibidores não oxidantes, Patel e Nicol (9) desenvolveram um inibidor para água de refrigeração com propriedades multifuncionais de controle de depósitos. O POCA (ácido fosfonocarboxílico), cuja fórmula molecular pode ser representada por $(\text{PO}_3\text{H}_2-(\text{CH}_2-\text{CHCOOH})_x(-\text{R})_y-\text{H})(\text{SO}_3\text{H})$, foi concebido para fornecer ótima inibição a carbonatos de cálcio e fosfatos de cálcio, boa dispersão de particulado, assim como propriedades de controle de corrosão para o ferro.

Diferentes testes comparativos com inibidores conhecidos como o PBTC, o ácido policarboxílico e um terpolímero, também sulfonado, foram realizados. Dentre eles podemos citar os testes de tolerância a cloro (biocida), a halogênios, teste de estabilização de zinco e de inibição à carbonato de cálcio. Além destes, testes dinâmicos em laboratório foram realizados em um sistema de recirculação evaporativo piloto, objetivando promover medidas mais realistas da habilidade do referido inibidor em prevenir a deposição de carbonato de cálcio sob condições de transferência de calor. Esta deposição é um problema observado na maioria dos sistemas reais de refrigeração onde procura-se, aliado ao próprio inibidor de corrosão, aplicar-se substâncias controladoras de depósito que promovem a manutenção e conservação dos equipamentos de troca térmica. Na presença destes dispersantes, problemas tais como incrustações são reduzidos, evitando-se danos e mantendo-se os equipamentos em funcionamento segundo as especificações de seus fabricantes.

No sistema piloto utilizado pelos autores, a água foi recirculada através de um tubo de trocador de calor de aço inoxidável AISI 316 contido em um tubo de vidro, facilitando-se, assim, a observação da deposição. O trocador de calor era então aquecido, passando-se água quente através de seus tubos; a temperatura de sua superfície ficava em torno de 70°C e a água circulava a uma velocidade de 1m/s. A região evaporativa do sistema era responsável por manter a solução circulante a uma temperatura de 40°C, passando-se ar em contra-corrente à água na torre de refrigeração. Com esta montagem, parâmetros químicos da água, tais como pH, dureza temporária e dureza total, alcalinidade total, concentração de íons cloreto e turbidez foram medidos em intervalos regulares por mais de 5 dias.

Sabe-se que um agente controlador de depósitos deve apresentar a capacidade de funcionar em águas de alta dureza sem que haja a formação de um complexo cálcio-inibidor. Para identificar se um determinado inibidor forma complexo com o cálcio, geralmente realizam-se testes de tolerância ao Ca^{+2} .

Comparando-se o inibidor avaliado pelos autores a um poliacrilato, a um terpolímero sulfonado, ao PBTC e ao HEDP, observou-se que o mesmo apresenta alta tolerância ao cálcio, juntamente ao terpolímero sulfonado e ao PBTC. Já o HEDP e o poliacrilato apresentaram baixa tolerância ao cálcio, ou seja, ambos são bastante limitados para uso em sistemas que apresentam altos índices de dureza. O teste de tolerância ao cloro (biocida oxidante) mostrou que não há nenhuma demanda de halogênios por parte do POCA, devido a não redução dos níveis de biocida livre após 24 horas de ensaio. Já os testes estáticos de controle de depósitos de carbonatos, mostram o POCA com as mesmas propriedades do PBTC. Os testes dinâmicos realizados na torre piloto, operando com zero de "*blowdown*", demonstraram os mesmos resultados que os obtidos no teste estático.

O uso de fosfatos para promover o controle da corrosão em programas de tratamento de águas de refrigeração requer a aplicação de um excelente inibidor para fosfatos de cálcio. Para este fim, já são amplamente utilizados os co e terpolímeros. Estes polímeros podem funcionar de duas maneiras: inibindo a formação do referido sal e/ou dispersando o seu depósito.

As Figuras II.2 e II.3 mostram os resultados obtidos para os testes de dispersão e inibição a fosfatos de cálcio:

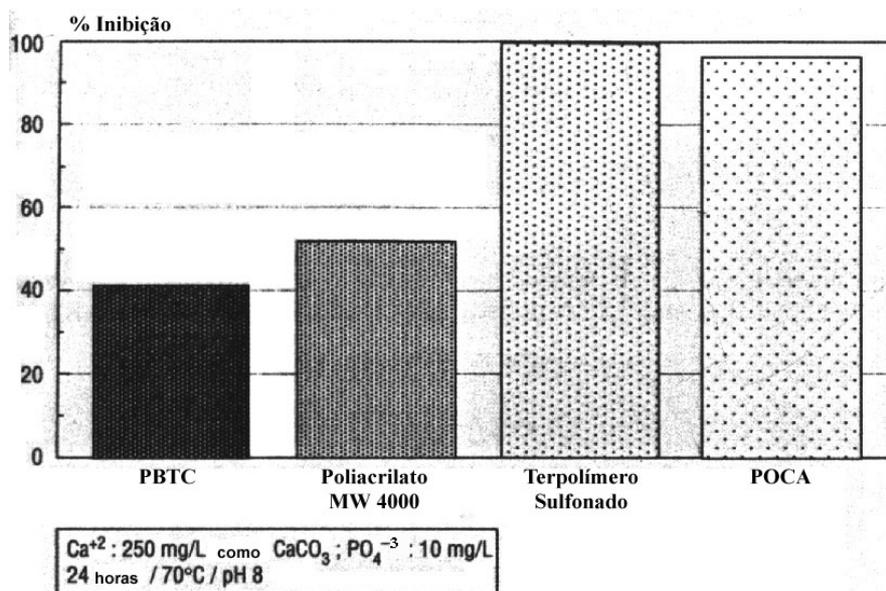


Figura II.2: Inibição de fosfato de cálcio em pH 8 (9).

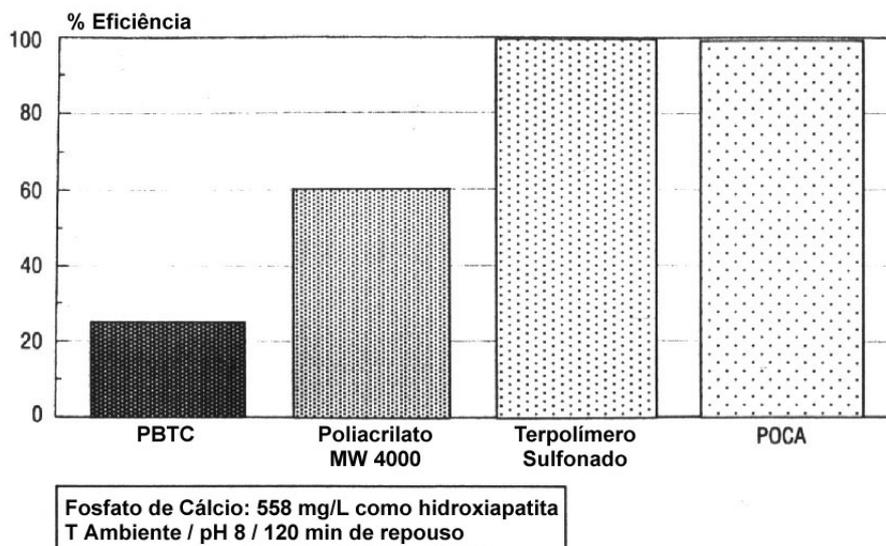


Figura II.3: Dispersão de fosfato de cálcio (nível de dosagem: 20 mg/L de ativos) (9).

Como pode-se observar nos testes apresentados nas Figuras II.2 e II.3, o POCA mostrou-se eficiente no controle à dispersão e inibição de fosfatos de cálcio. Resultados similares foram obtidos para o terpolímero sulfonado. Já o PBTC e o poliacrilato forneceram um baixo controle de fosfatos.

Os testes de controle de particulados demonstram a boa atuação do POCA similarmente a do terpolímero sulfonado, como era de se esperar.

O uso de zinco para proteção à corrosão em sistemas alcalinos que aplicam fosfato orgânico de zinco ou apenas zinco orgânico não fosfatado, requer um componente para controle de precipitação de zinco em pH elevado. Isto é conseguido com a aplicação de polímeros especiais no programa de tratamento químico. A Figura II.4 mostra a estabilização de zinco para um certo número de inibidores, em pH 9. Mais uma vez, o POCA apresentou boa estabilização do metal a ser comparada com a do terpolímero sulfonado. Sendo assim, pode ser utilizado em sistemas que requerem estabilização de zinco.

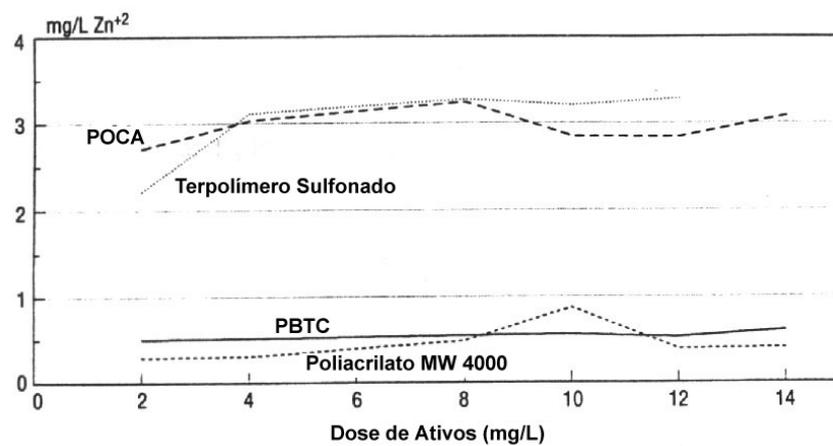


Figura II.4: Estabilização de zinco em pH 9 (9).

Já é sabido que os tratamentos de água de refrigeração contêm íons de metais pesados, fosfatos ou fosfonatos objetivando principalmente a proteção à corrosão de metais ferrosos. Desde que o POCA contém um grupo fosfônico terminal, é esperado que contribua identicamente para o processo de inibição de corrosão destes metais. Sendo assim, testes com coupons rotativos foram realizados pelos autores, comparando-se este inibidor a alguns fosfonatos como o PBTC, HPA (ácido hidroxifosfônico acético) e um terpolímero sulfonado. A Tabela II.1 mostra os resultados obtidos: HPA mostrou-se como melhor inibidor de corrosão para o ferro, nas condições do ensaio, fornecendo uma taxa de corrosão de 0,80 mpy (0,02 mm/ano). Já o POCA forneceu uma taxa de corrosão aceitável de 1,9 mpy (0,05 mm/ano), à frente do PBTC cuja taxa ficou em torno

de 3,1 mpy (0,08 mm/ano). Observa-se que o terpolímero sulfonado não demonstrou controle da corrosão.

Tabela II.1: Taxas de corrosão para coupons rotatórios de aço-carbono a 40°C com 50 mg/L de ativo (7).

<i>Aditivo</i>	<i>Taxa de Corrosão (mpy)</i>	<i>Taxa de Corrosão (mm/ano)</i>
PBTC	3,1	0,08
Terpolímero Sulfonado	> 5	> 0,13
HPA	0,8	0,02
POCA	1,9	0,05

Numa tentativa de determinação do provável mecanismo de inibição do POCA, testes eletroquímicos foram realizados. Os autores concluíram que o inibidor apresenta comportamento preferencialmente anódico. Devido a esta característica, ele pode ser combinado com outros inibidores de corrosão, de natureza catódica, como o zinco, agindo como um co-inibidor de corrosão em tratamentos de sistemas abertos de águas de refrigeração.

Como se pode observar, são diversas as possibilidades de combinações de substâncias objetivando a proteção à corrosão de metais, principalmente o aço-carbono. O aço-carbono têm sido o principal metal aplicado na indústria, apesar dos inúmeros avanços no campo de materiais, que buscam alternativas para o referido metal devido a sua susceptibilidade a diferentes mecanismos de corrosão (10). A corrosão do aço é o que geralmente se observa em sistemas de refrigeração, onde não apenas o meio é o principal responsável, porém a presença de materiais dissimilares nestes sistemas, como por exemplo o cobre, pode gerar problemas tais como a corrosão galvânica. É muito importante, devido a este fato, que os tratamentos químicos sejam capazes de proteger ambos os metais. Além disso, estes tratamentos devem ser ambientalmente seguros, evitando-se danos posteriores tanto aos indivíduos que os manuseiam quanto à natureza.

Atualmente, inibidores mais comuns para águas de refrigeração são baseados tanto em metais pesados (ex.: zinco) quanto em fosfatos e fosfonatos. Embora estes sejam tratamentos que vieram há algumas décadas substituir o tóxico cromato, por serem menos agressivos quimicamente, já existem trabalhos na literatura que propõem o desenvolvimento de compostos naturais ou livres de fósforo como alternativas eficientes na proteção do aço-carbono e do cobre em sistemas abertos de refrigeração de água.

Quraishi *et al* (11) propuseram o estudo e a possibilidade de implementação de tratamentos químicos à base dos chamados "inibidores verdes". São assim chamados pois são constituídos por substâncias extraídas de três plantas como a *Azadirachta indica*, a *Punica granatum* e a *Momordica charantia*. Estes extratos mostraram-se eficientes na proteção do aço-carbono em água contendo 3% de NaCl. Além disso, segundo os autores, suprimem a necessidade de aplicação de ácidos, de polifosfatos ou determinados polímeros ao sistema, para controle de incrustações.

Corpos-de-prova de aço-carbono foram submetidos a diferentes testes na presença destes extratos. Os resultados de perda de massa mostram que as eficiências de inibição das substâncias analisadas aumentam com a elevação de suas respectivas concentrações. Em comparação com o HEDP (ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico), a ordem da eficiência máxima fica assim:

HEDP (93%)>Azadirachta (86%)>Momordica (82%)>Punica granatum (79%)

Quando os extratos de *Azadirachta* foram misturados ao HEDP (concentração 1/3 da ótima) houve uma melhora na eficiência de inibição devido a um provável efeito sinérgico entre eles. A eficiência passou de 86% para 92%. Nenhum efeito de aumento de eficiência foi observado na mistura dos extratos de *Momordica* e *Punica granatum* com o HEDP.

Estudos potenciodinâmicos demonstraram um efeito catódico de Azadirachta e Punica, enquanto que os potenciais do aço em presença de Momordica charantia tornaram-se mais positivos, indicando um claro efeito anódico. Além das curvas de polarização anódica e catódica, o levantamento de diagramas de impedância eletroquímica confirmam a natureza inibitiva dos extratos avaliados. Os valores de resistência à transferência de carga aumentaram na presença dos extratos. Além disso, os diagramas de Nyquist tanto de Momordica charantia como de Punica granatum apresentaram um único arco capacitivo, o que demonstra a formação de complexo entre o inibidor e o metal. Já os valores de capacitância de dupla camada elétrica decresceram significativamente na presença destes mesmos extratos naturais. Isto pode ser devido à formação de complexos de inibidor o que reduz a espessura da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo. Estes resultados estão plenamente de acordo com os de perda de massa e os potenciodinâmicos.

Já os resultados da ação dos diferentes extratos na formação de incrustações, foram também comparados aos obtidos com o HEDP. Os autores observaram que Azadirachta fornece a melhor ação anti-incrustante, seguida de Punica granatum, HEDP e Momordica, respectivamente.

Através da análise de todos os testes e ensaios realizados, sugere-se que, sendo os respectivos extratos de natureza basicamente orgânica, ou seja, constituídos por compostos orgânicos contendo oxigênio e nitrogênio, sua adsorção na superfície metálica ocorreria através dos centros ativos de O e N. Podem ainda formar complexos com cátions metálicos, os quais são capazes de bloquear microanodos e microcatodos da superfície metálica sob condições de corrosão, retardando desta forma, a dissolução do metal.

De modo a acelerar a avaliação de inibidores de corrosão livres de fósforo para sistemas de refrigeração industriais, Mayer *et al* (12) realizaram diversos testes eletroquímicos, operando sob condições muito próximas às condições

reais. Dentre estes testes, estão experimentos simples realizados em células com agitação, os realizados em circuito do tipo "loop" e experimentos em planta piloto. As Tabelas II.2 e II.3, mostram resultados típicos obtidos com diferentes inibidores após exposição de 24 horas dos coupons de aço-carbono:

Tabela II.2: Inibição da corrosão baseada em testes em célula com agitação (20 ppm de inibidor; água dura) (12).

<i>Inibidor</i>	<i>Inibição da Corrosão (%)</i>
Ácido Cítrico	78
Ácido Propanotricarboxílico	69
Ácido Butanotetracarboxílico	62
Ácido Poliaspártico	50
Ácido Lático	31
Ácido 4-Hidrobencóico	6
Ácido 1,1-Hidroxietilideno difosfônico (HEDP)	80

Tabela II.3: Inibição da corrosão baseada em testes em circuito tipo "loop" (20 ppm de inibidor; água dura) (12).

<i>Inibidor</i>	<i>Inibição da Corrosão (%)</i>	<i>Condutância de Polarização ($\mu S/cm^2$)</i>
Ácido Propanotricarboxílico	82	550
Ácido Butanotetracarboxílico	85	350
Ácido 1,1-Hidroxietilideno difosfônico	79	340
Ácido Poliaspártico	63	285
Ácido Hidroxifosfonoacético	68	340

Observando-se as Tabelas II.2 e II.3, verifica-se que a performance inibitiva dos ácidos carboxílicos é comparável a dos inibidores convencionais a base de fosfonatos.

A dependência da eficiência dos inibidores com sua concentração, medida pela condutância de polarização após 24 horas de teste, também

mostra comportamento similar entre as 2 classes de substâncias, o que pode ser observado na Tabela II.4 e na Figura II.5. Como esperado, propriedades de barreira e eficiência de inibição aumentam com níveis mais altos de concentração devido a uma elevação do recobrimento da superfície do eletrodo.

Tabela II.4: Inibição da corrosão em função da concentração de dureza da água (12).

Concentração (ppm)		0	5	10	20	35	50
Ácido Butanotetracarboxílico	Condutância de Polarização ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	1400	800	600	300	250	300
Ácido Hidroxifosono Acético	Condutância de Polarização ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	1400	1600	650	250	280	150

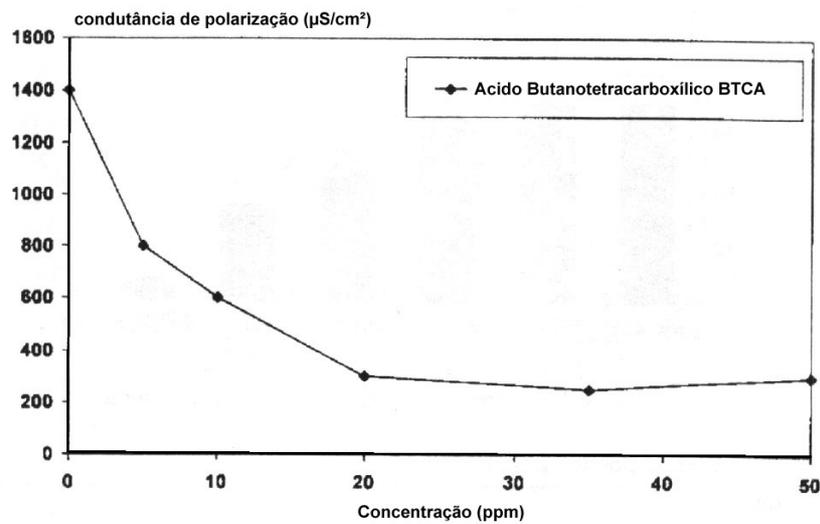


Figura II.5a: Inibição da corrosão em função de concentração de inibidor (12).

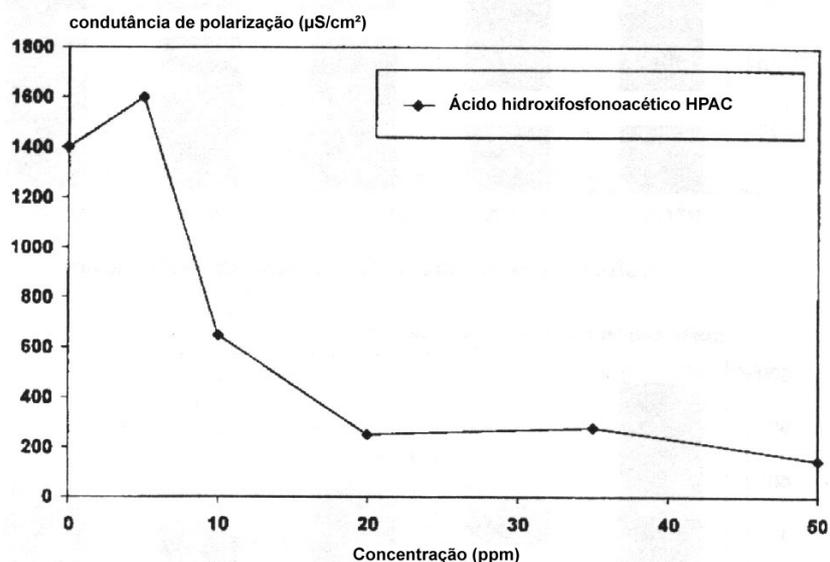


Figura II.5b: Inibição da corrosão em função de concentração de inibidor (12).

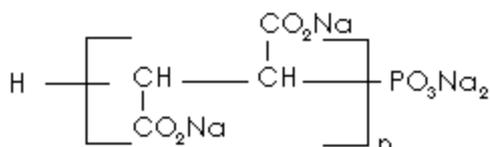
Estes resultados indicam claramente que o comportamento dos sistemas que trabalham com tratamento à base de fosfonatos pode ser repetido com a utilização de ácidos carboxílicos mais aceitáveis a nível ambiental.

Os autores também puderam observar que sistemas inibitivos à base de ácido poliaspártico, tartárico e cítrico apresentam excelente biodegradabilidade. Além disso, todas estas substâncias promoveram elevação na inibição da corrosão do aço com o aumento de suas concentrações no meio e com a combinação das mesmas, favorecendo a um efeito sinérgico, exatamente como é realizado para o tratamento com inibidores fosfônicos.

Os testes realizados em planta piloto apenas com dois tipos de ácidos carboxílicos (ácido butanotetracarboxílico e ácido poliaspártico) indicaram claramente que os resultados obtidos nos testes anteriores são validados pelos mesmos. Portanto, os autores concluem que sistemas de inibidores de corrosão à base de diferentes ácidos carboxílicos podem vir a substituir no futuro os atuais ácidos fosfônicos, devido a sua eficiência de inibição comparável aos últimos, como também por serem menos agressivos.

Outros trabalhos também se propuseram a estudar novos inibidores ambientalmente seguros para sistemas de refrigeração. Novas formulações de tratamento são desenvolvidas levando-se em consideração a proteção ambiental (13). Além disso, uma grande ênfase tem sido dada à realização de certos pré-tratamentos químicos e mecânicos nestes sistemas de água de refrigeração (14). Estes pré-tratamentos envolvem uma limpeza inicial das tubulações para que os inibidores aplicados possam estabelecer um filme uniforme de superfície. Além disso, evita-se a formação de pontos de nucleação de pites ou de deposição de incrustações ao longo de todo o circuito de água.

Ainda no ramo dos inibidores pouco agressivos ao meio ambiente, Talbot *et al* (15) estudaram uma estrutura química que poderia ser utilizada na formulação de avançados inibidores de corrosão e de incrustação aplicados em tratamentos de águas de refrigeração. Este composto foi patenteado e leva o nome comercial de BRICORR 288, cuja estrutura é mostrada a seguir:



A química desta molécula implica na sua resistência ao ataque por biocidas oxidantes, o que foi confirmado a partir de vários testes de laboratório. Observa-se também que este produto apresenta baixo teor de fósforo (0,72%, o que corresponde apenas a 2,2% na forma de fosfato), o que o torna ambientalmente mais seguro.

A ação inibitiva de BRICORR 288 foi testada pelos autores através de dois estudos de campo. Um deles foi realizado em um pequeno circuito de refrigeração evaporativo. A temperatura a qual a água era exposta neste sistema oscilava em torno de 60-80°C. A razão de concentração esperada para

este circuito era de 4,0-5,0. As Tabelas II.5 e II.6 mostram, respectivamente a qualidade da água testada e os dados operacionais do sistema de refrigeração:

Tabela II.5: Química da água para o segundo estudo de caso (15).

Parâmetro	Análise Típica da Água	
	Make-up	Recirculação
Dureza em Cálcio (ppm CaCO ₃)	130	650
Alcalinidade Total (ppm CaCO ₃)	102	485
Sulfato (ppm SO ₄ ²⁻)	20	60
Cloreto (ppm Cl)	38	114
Condutividade (µS/cm ²)	400	2000
Valor de pH	7,6	9,0
Índice de Langelier (40°C)	-	+ 2,9

Tabela II.6: Dados operacionais da planta para o segundo estudo de caso (15).

<i>Item</i>	<i>Valor</i>
Volume do Sistema (m ³)	2,2
Taxa de Entrada de Água de Make-up (m ³ /hora)	0,44
Taxa de Blowdown (m ³ /hora)	0,14
Taxa de Recirculação (m ³ /hora)	30
Ciclo de Temperatura (°C)	5,4

O programa de tratamento proposto pelos autores foi dividido em duas fases. A fase inicial envolvia a dosagem do ativo em 200 ppm com a manutenção desta média de concentração por um período de 22 dias ("dosagem de choque"). Após este período, a concentração aplicada foi diminuída para 80 ppm e mantida por um período de 33 dias, necessário para a realização dos ensaios. O biocida aplicado no meio foi a isotiazolina. A Figura II.6

ilustra certas variações operacionais ocorridas no decorrer dos ensaios, tomando-se como base alguns parâmetros citados nas Tabelas anteriores (II.4 e II.5):

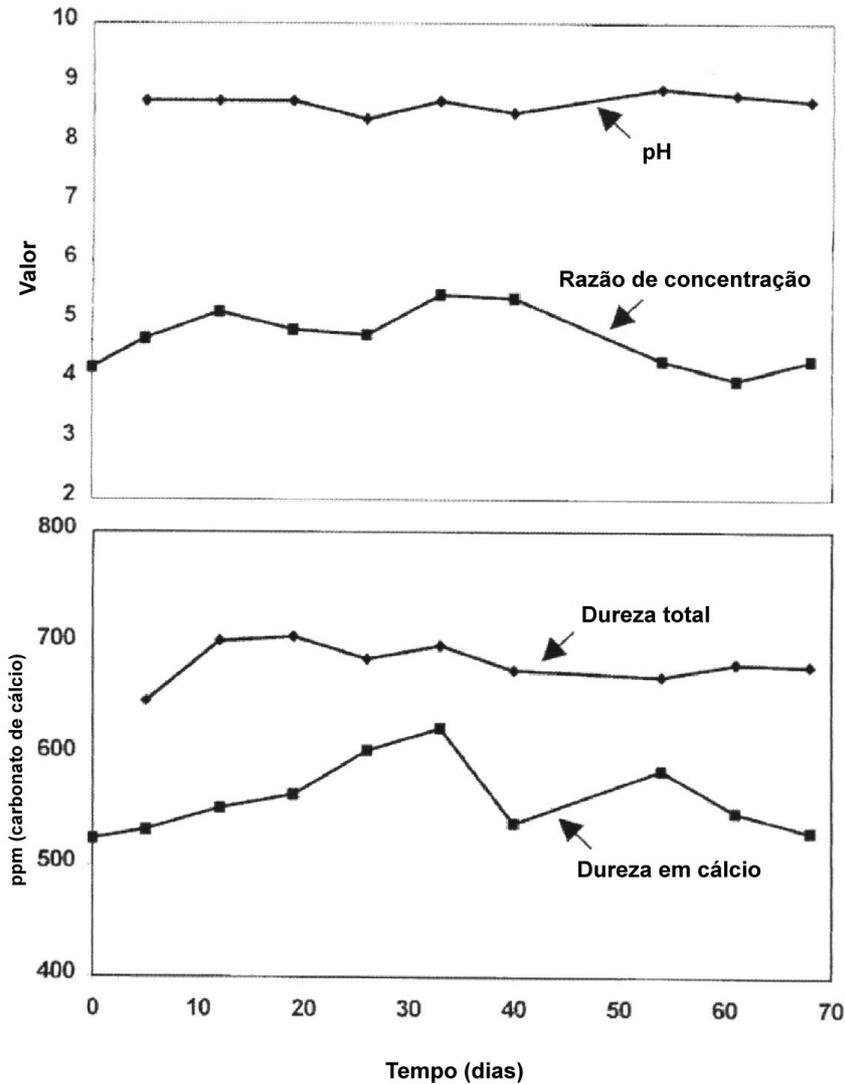


Figura II.6: Alguns parâmetros selecionados do estudo de caso (15).

Os autores concluem, a partir dos resultados dos testes, que o inibidor BRICORR 288C é capaz de fornecer excelente controle da corrosão (2 mpy – 0,05 mm/ano) e depósitos em sistemas de refrigeração de água de alta dureza, mesmo na presença de um biocida oxidante. Além disso apresenta-se como inibidor catódico seguro, garantindo um bom controle da corrosão localizada.

Outros trabalhos da literatura tentam mostrar a viabilidade de se utilizar água do mar para fins de refrigeração. Esta pode ser aproveitada em locais onde os recursos hídricos são escassos. O grande problema de sua aplicação está relacionado a sua alta agressividade a diferentes metais e ligas como o aço-carbono, cobre e latão. Sendo assim, grande parte desses sistemas são basicamente constituídos por titânio, na tentativa de diminuição de ataque corrosivo. Apesar disso, ainda observa-se a necessidade de aplicação de inibidores de controle de depósitos, objetivando-se manter a integridade do circuito. Baseado neste conceito, Kessler (16) estudou em laboratório alguns tratamentos de controle de depósitos para estes sistemas que utilizam água do mar. A base química destes tratamentos pode ser observada na Tabela II.7.

Tabela II.7: Constituição química do tratamento (16).

Tratamento	Abreviação	Dosagem (ppm)
Copolímero Acrílico Sulfonado A	SC-A	1,40
Copolímero Acrílico Sulfonado B	SC-B	1,30
Terpolímero Acrílico Sulfonado A	ST-A	1,00
Ácido Poliacrílico	PAA	1,80
Ácido Hidroxifosfonoacético	HPA	0,50
Ácido Aminotrimetileno fosfônico	AMP	1,40
Ácido Hidroxietilideno Difosfônico	HEDP	1,30
Ácido Fosfonobutano Tricarboxílico	PBTC	0,65
Ácido Trietilenodiamino-tetrametileno fosfônico	TETMP	0,60

Os ensaios foram conduzidos em duas fases, sendo o meio utilizado água do mar sintética consistindo de 1100 ppm de Ca^{+2} , 6150 ppm Mg^{+2} , 135 ppm de CaCO_3 , 2900 ppm de SO_4^{-2} , 12260 ppm de Cl^- e 6250 de Na^+ , em pH 8,0 e condutância de aproximadamente 34000 μS . Os testes iniciais foram conduzidos em pequenos bécheres onde era introduzido o meio, com e sem tratamento, sob diferentes ciclos de concentração: 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5. As soluções foram incubadas a 60°C por um período de 3 dias, logo depois filtradas e conduzidas a

testes de análise de cálcio. Foi observada precipitação significativa para todas as amostras não tratadas, exceto para o controle de simulação de ciclo 1,5. Este resultado sugere que inibidores de controle de depósito não seriam necessários em sistemas que utilizem água do mar e que operem em baixos ciclos de concentração.

O nível de cálcio solúvel para cada amostra tratada foi comparado com o das amostras correspondentes sem tratamento. Os resultados podem ser visualizados na Tabela II.8 e nas Figuras II.7 e II.8.

Tabela II.8: Percentagem de inibição de cálcio nos ensaios em bécher (16).

Tratamento	Ciclo 1,5	Ciclo 2,0	Ciclo 2,5	Ciclo 3,0	Ciclo 3,5
HPA	100	33	5	14	2
AMP	100	71	81	61	25
HEDP	100	71	70	71	30
PBTC	100	90	15	22	10
TETMP	100	33	11	48	5
SC-A	100	100	77	80	31
SC-B	100	100	33	51	22
ST-A	100	100	60	35	14
PAA	100	100	70	75	65

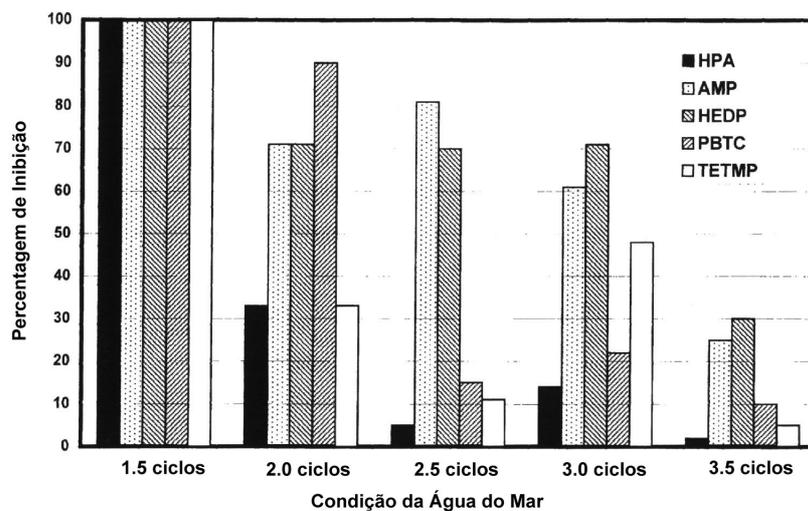


Figura II.7: Inibição de cálcio para alguns fosfonatos (16).

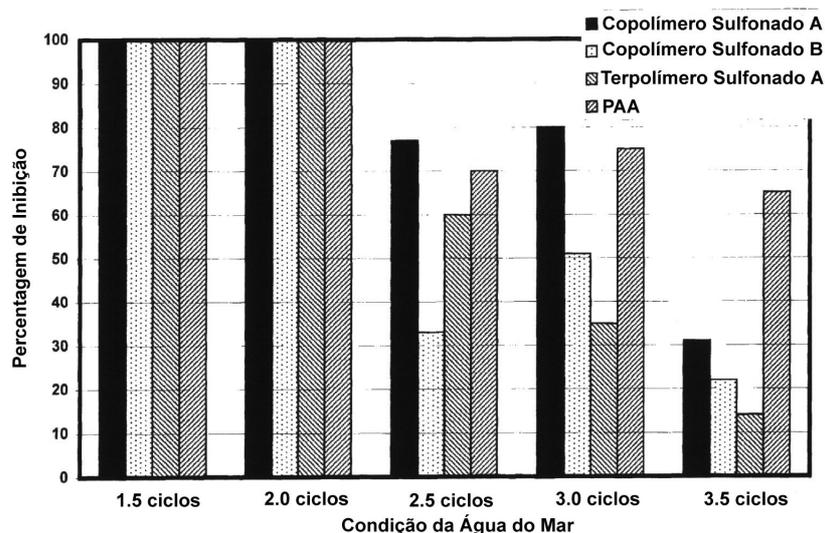


Figura II.8: Inibição de cálcio para alguns polímeros (16).

Através dos resultados apresentados na Tabela e Figuras anteriores, observa-se que as substâncias de maior eficiência inibitória sob diferentes ciclos de concentração foram os materiais poliméricos, provavelmente por serem mais tolerantes à dureza da água. Os fosfonatos mostraram uma perda de eficiência em água do mar e ciclo de concentração igual a 2,0, enquanto que os agentes poliméricos ainda atuam com 100% de inibição de cálcio. Sob condições mais severas (ciclo de concentração de 3,5), PAA foi o mais efetivo seguido por HEDP e SC-A, sendo que os dois últimos apresentaram $\frac{1}{2}$ da inibição do primeiro.

A segunda fase de testes foi conduzida sob condições dinâmicas de transferência de calor para melhor quantificar a efetividade dos 2 melhores materiais poliméricos (PAA e SC-A) assim como a dos dois melhores fosfonatos (HEDP e AMP), já avaliados nos testes preliminares. Os parâmetros operacionais e as águas testadas podem ser vistos na Tabela II.9. A Tabela II.10 sumariza os resultados obtidos.

Tabela II.9: Parâmetros operacionais do sistema (16).

Parâmetros	Valores/Informações
Volume do Sistema	2,9 gal (11 litros)
Temperatura da Solução	120°F (48,9°C)
Fluxo de Calor	8000 Btu/ft ² /hora (W/m ²)
Velocidade da Água	2,8 ft/segundo (0,87 m/s)
Duração do Teste	7 dias
Metalurgia do Sistema	Titânio

Águas

Condição do Ciclo	1,50	1,75	2,00	2,50	3,50
Ca (ppm) como CaCO ₃	1650	1925	2200	2750	3850
Mg (ppm) como MgCO ₃	9225	10763	12300	15375	21525
Alcalinidade média (ppm) como CaCO ₃	200	220	240	280	360
SO ₄ ⁻² (ppm)	4350	5075	5800	7250	10150
Cl ⁻ (ppm)	31500	36750	42000	52500	73500
Na ⁺ (ppm)	9375	10938	12500	15625	21875
pH	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0

Tabela II.10: Resultados de simulação com água do mar (16).

Ciclos	1,5	1,75	2,0	1,5	2,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Tratamento	-	-	-	PAA	PAA	PAA	SC-A	HEDP	AMP
pH requerido	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
pH	7,7	7,6	7,4	8,0	8,0	7,8	7,7	7,8	7,6
Turbidez (ntu)	0,1	0,5	0,8	0,1	0,1	0,2	0,4	0,4	1,1
Ca(F)* ppm	1654	1630	1659	1690	2971	4055	3966	3446	3397
Ca(NF)** ppm	1669	1770	1905	1692	2972	4097	4088	3624	3614
% Ca estável***	99	92	87	100	100	99	97	95	94
Deposição	baixa	alta	alta	-	-	-	leve	méd.	alta
Análise	54% Ca	46% Ca	50% Ca	-	-	-	53% Ca	20,4% Ca	35,9% Ca
Química	38% O	43% O	42% O				39% O	58,3% O	44,3% O
(% peso)	8% C	9% C	9% C				8% C	21,3% S	7,7% S
		2% Ti							12,1% C

* filtrado; ** não-filtrado; *** (cálcio filtrado/cálcio não-filtrado) x 100

No caso das amostras sem tratamento, foi observada deposição sobre os corpos-de-prova de titânio, sob condições de aquecimento. Os piores resultados foram obtidos para os testes com ciclos de concentração de 1,75 e 2,0, cujos valores de turbidez foram de 0,5 ntu e 0,8 ntu respectivamente, além de menores valores de estabilização de cálcio (92% e 87% respectivamente). Este percentual de estabilização de cálcio foi calculado dividindo-se o nível de cálcio não filtrado pelo nível de cálcio filtrado e multiplicando-se o resultado por 100.

Resultados muito favoráveis, para diferentes ciclos de concentração, foram obtidos quando introduziu-se o polímero PAA nas amostras. O autor, então, repetiu o ensaio para o ciclo de concentração de 3,5, substituindo-se o PAA pelo co-polímero SC-A, já que o último mostrou-se ligeiramente menos efetivo do que o primeiro, nos ensaios preliminares. Mais uma vez confirmou-se a mais baixa eficiência deste co-polímero, havendo deposição de carbonato de cálcio na superfície de troca térmica, além dos valores de turbidez serem mais elevados, assim como a estabilização de cálcio menos efetiva (97%).

Testes com dois diferentes fosfonatos (HEDP e AMP) foram identicamente conduzidos em condições de ciclos de concentração de 3,5. Observou-se uma quantidade significativa de deposição sob troca térmica para o HEDP, sendo esta deposição, segundo os resultados das análises químicas, apenas constituída por sulfato de cálcio. Assim, enquanto o PAA é capaz de promover tanto o controle de depósito de carbonato de cálcio quanto de sulfato de cálcio, o HEDP é apenas capaz de controlar a deposição de CaCO_3 . Baseado nestes resultados, o autor já previamente supôs que o AMP não apresentaria comportamento favorável no controle de depósitos, já que os resultados dos ensaios realizados em bécher, mostraram uma baixa performance do mesmo, em comparação com o HEDP. Na realidade, a análise química acabou por confirmar o fato, onde ambos os depósitos de carbonato e sulfato de cálcio foram encontrados. Finalmente, o autor conclui que materiais poliméricos são mais efetivos e menos dispendiosos quando utilizados em sistemas de refrigeração operando com água do mar. Um melhor tratamento para estes sistemas pode ser alcançado com a aplicação de um ácido poliacrílico em particular, de ação multifuncional, ou seja, com controle de depósitos de carbonatos e sulfatos.

Lianhe *et al* (17) estudaram um novo estabilizante para águas subterrâneas de alta dureza e alcalinidade, utilizadas em um sistema de refrigeração industrial específico, na região de Shandong, na China. A Tabela II.11 mostra a qualidade da água de "make-up" deste sistema, a 25°C:

Tabela II.11: Qualidade da água de make-up (17).

pH	Conduct. μS/cm	SS* ppm	Hi** ppm	Al*** ppm	Fe**** ppm	Cu ⁺² ppm	Ca ⁺² ppm	Mg ⁺² ppm	Cl ⁻ ppm	SO ₄ ⁻² ppm	SiO ₂ ppm
7,4	2340	3000	1056	714	0,086	0,05	282	86	108	966	43

* substâncias dissolvidas; ** dureza total; *** alcalinidade total; **** ferro total.

Através dos dados apresentados na Tabela anterior, verifica-se que o problema de incrustação é a tarefa mais difícil a ser solucionada. Basicamente,

as águas podem ser classificadas em três tipos distintos: corrosivo, incrustante e corrosivo-incrustante. Tanto a teoria quanto a prática mostram que águas do tipo corrosivo, por apresentarem mais baixa concentração de íons, tais como Ca^{+2} , Mg^{+2} , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} e SiO_3^{-2} , não causam problemas de incrustação. No caso do sistema estudado pelos autores, a corrosão mostrou-se presente após a prevenção de depósitos com a aplicação do inibidor de incrustação. Daí a necessidade de se estudar um efetivo estabilizante para estas águas.

Sendo assim, diferentes testes foram realizados com amostras de água, aplicando-se o estabilizante denominado comercialmente de ZWW-9810, em ciclos de concentração 2,5, temperatura de 80°C e tempo máximo de ensaio de 100 horas para cada amostra. Este estabilizante apresenta em sua constituição o PBTC (ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico), o EDTMP (ácido etileno-diamino tetrametilenofosfônico), o BTA (benzotriazol), HPMA (anidrido polimaleico hidrolisado) e Zn^{+2} .

O primeiro teste realizado com as amostras de água tinha como objetivo determinar o percentual de inibição à incrustação promovido por diferentes concentrações do tratamento. Este percentual (ϕ) foi calculado da seguinte forma:

$$\phi = ((H_{\text{real}} - H_{\text{branco}})/H_{\text{teórico}}) \times 100\%$$

Onde:

H_{real} → dureza na presença de inibidor;

H_{branco} → dureza na ausência de inibidor;

$H_{\text{teórico}}$ → 2,5 x 1056 ppm.

Os resultados podem ser visualizados na Tabela II.12, a seguir.

Tabela II.12: Inibição de incrustação (ϕ) do ZWW-9810 em diferentes concentrações (mg/L), a 80°C, ciclo de conc. 2,5 e 30 horas de ensaio (17).

C(mg/L)	0	10	20	30	35	40	45	50
ϕ	0	39,5	59,8	73,6	77,7	80,0	81,0	81,6

Observa-se que a partir de 30 ppm de produto já se obtém uma inibição superior a 70%. Isto é muito satisfatório pois, como os ensaios foram realizados estaticamente, apenas a ação complexante do inibidor pode ser efetivamente percebida.

Os resultados dos ensaios de corrosão com as amostras de água, avaliando-se o comportamento de diferentes metais, podem ser observados na Tabela II.13. A percentagem de inibição à corrosão (ϕ_{corr}) foi calculada segundo a expressão:

$$\phi_{corr} = ((\phi_o - \phi) / \phi_o) \times 100\%$$

Onde:

ϕ → taxa de corrosão na presença de inibidor;

ϕ_o → taxa de corrosão na ausência de inibidor.

Tabela II.13: Taxa de Corrosão para diversos materiais em diferentes concentrações de inibidor (mg/L) (17).

C (mg/L)		0	10	20	30	35	40	45	50
Aço-Carbono	Inib. Corr. (mm/ano)	1,483	1,286	0,512	0,077	0,036	0,022	0,006	0,006
	Inib. Corr. (%)	-	13,3	65,5	94,8	97,6	98,5	99,6	99,5
Latão	Inib. Corr. (mm/ano)	0,096	0,054	0,019	0,006	0,002	0,0006	0	0
	Inib. Corr. (%)	-	44,0	80,4	93,4	97,6	99,4	100	100
Bronze	Inib. Corr. (mm/ano)	0,114	0,065	0,021	0,007	0,002	0,0011	0	0
	Inib. Corr. (%)	-	42,9	81,7	93,6	98,2	98,8	100	100
Aço-Inox	Inib. Corr. (mm/ano)	0,075	0,025	0,009	0,004	0,0014	0,0004	0	0
	Inib. Corr. (%)	-	66,6	88,3	94,7	98	99,5	100	100

Pelos resultados da Tabela anterior, observa-se que as amostras apresentavam alto grau de tendência corrosiva, confirmado pelos valores de taxa de corrosão em concentração zero de inibidor. Já a dosagem mais razoável a ser adotada na prática industrial seria a de 40 ppm de inibidor.

Como já se sabe, em sistemas de refrigeração com recirculação de água, sais de zinco são normalmente usados como inibidores de corrosão por serem rápidos formadores de membrana, por apresentarem baixo custo e melhor compatibilidade com outras substâncias. No caso do tratamento estudado pelos autores, apesar de todos os componentes apresentarem razoável estabilidade com íons zinco isoladamente, deve-se levar em consideração a possibilidade do

sinergismo afetar, de alguma maneira, esta estabilidade. Desta forma, testes para determinação de estabilidade à zinco (Ω) foram realizados, onde $\Omega = (C/C_0) \times 100\%$, sendo C a concentração de zinco estável na solução e $C_0 = 3$ ppm (concentração total de cátions zinco inseridos pelo tratamento). Os resultados podem ser observados na Tabela II.14.

Tabela II.14: A concentração estável de inibidor e a estabilidade de íons zinco em diferentes valores de pH à temperatura ambiente (17).

pH		7,5	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0	9,2	9,5
0 mg/L	Zn ⁺² mg/L	2,99	2,93	1,69	0,68	0,28	0,11	0,04	0,01	0,00
	Ω	99,7	97,7	56,3	22,7	9,30	3,67	1,33	0,33	0,00
40 mg/L	Zn ⁺² mg/L	2,99	2,99	2,83	2,70	2,60	2,53	2,45	2,40	2,36
	Ω	99,7	99,6	94,2	90,0	86,6	84,3	81,8	80,0	78,8

Observa-se que a concentração estável de íons zinco, relacionada ao tratamento aplicado, atinge um valor em torno de 2,4 ppm, mesmo para pH elevado (9,5). Conclui-se, assim, que os componentes do tratamento em ação sinérgica, apresentam boa estabilidade ao zinco.

Os autores, após os testes descritos previamente, realizaram uma comparação entre a eficiência do tratamento estudado e a do antigo tratamento aplicado na planta industrial. Concluíram, então, que o composto ZWW-9810 apresenta performance superior quando aplicado em sistemas de alta dureza e alcalinidade.

Já Rajendran e colaboradores (18) propuseram um novo sistema inibitivo a ser aplicado em tratamentos de águas de refrigeração industrial. Este sistema seria constituído basicamente por gluconato de cálcio (GC), na presença ou ausência de Zn⁺². Os gluconatos são considerados uma outra classe de inibidores,

sendo não-tóxicos e bastante aceitáveis ambientalmente. Vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de se determinar a eficiência e o mecanismo de ação destas substâncias como inibidores de corrosão de metais, particularmente para aço-carbono em meio neutro.

A Tabela II.15 mostra os resultados das taxas de corrosão, por perda de massa, para o aço-carbono em meio contendo 60 ppm Cl⁻, na ausência e presença de inibidor em diferentes concentrações. As eficiências do sistema gluconato de cálcio-Zn⁺² também são mostradas na Tabela, assim como os parâmetros sinérgicos (S_i), definidos como:

$$S_i = (1 - I_{1+2}) / (1 - I'_{1+2})$$

Onde:

I_1 → eficiência de inibição da substância 1;

I_2 → eficiência de inibição da substância 2;

I'_{1+2} → eficiência de inibição do sistema consistindo das substâncias 1 e 2;

$$I_{1+2} \rightarrow (I_1 + I_2) - (I_1 \times I_2)$$

Tabela II.15: Taxa de Corrosão para o aço-carbono em meio neutro (60 ppm Cl⁻), na presença e ausência de inibidor, onde as eficiências de inibição foram obtidas através de perda de massa (18).

Zn⁺² (ppm)	Gluconato de Cálcio (ppm)	Taxa de Corrosão (mdd)	Eficiência de Inibição (%)	Parâmetro Sinérgico
0	0	15,54	-	-
50	0	19,11	-23	
50	25	16,6	-4	-43,2
50	50	10,2	34	8,0
50	100	5,75	63	4,7
50	150	2,18	86	14,6
50	200	1,24	92	16,6
50	250	1,25	92	17,1
0	25	13,99	10	
0	50	13,68	12	
0	100	13,52	13	
0	150	6,84	56	
0	200	6,22	60	
0	250	5,28	66	

Observa-se que enquanto a concentração de 200 ppm de GC fornece 60% de eficiência de inibição, apenas 50 ppm de Zn⁺² mostram-se bastante agressivos. Apesar disso, a combinação de ambos demonstra o alto caráter sinérgico, onde a eficiência de inibição chega a 92%. Em determinadas concentrações de GC e Zn⁺² ocorre ainda um efeito antagônico, como pode ser visto para as concentrações de 50 ppm de Zn⁺² e 25 ppm de GC, onde o valor de Si é negativo. Verifica-se identicamente, a partir dos dados da Tabela II.15, que para uma dada concentração fixa de Zn⁺², o parâmetro sinérgico depende basicamente da concentração de GC.

A eficiência de inibição também foi estudada em função do tempo de imersão dos coupons. Foi observado que quando os corpos-de-prova eram

imersos em meio contendo apenas 60 ppm de Cl^- (branco), a sua perda de massa aumentava substancialmente com o tempo de imersão. Já adicionando-se 200 ppm do inibidor GC ao meio, a perda de massa ainda aumenta com o tempo, porém é menor que a do branco. Além disso, os autores observaram que a eficiência de inibição para este sistema decrescia com o tempo de imersão: ao final do primeiro dia ficava em 99% e ao término do 7º dia de ensaio chegava a 59%. Isto pode ser devido à dissolução do filme protetivo com o tempo. Quando são inseridos 50 ppm de Zn^{+2} ao sistema anterior, observa-se uma diminuição na perda de massa e um conseqüente aumento na eficiência de inibição com o tempo de imersão. Chega-se à conclusão de que o filme formado na superfície metálica na presença de Zn^{+2} é bem estável e sua dissolução é baixa, quando comparada a do sistema GC - Cl^- . A Figura II.9, a seguir, mostra estes resultados:

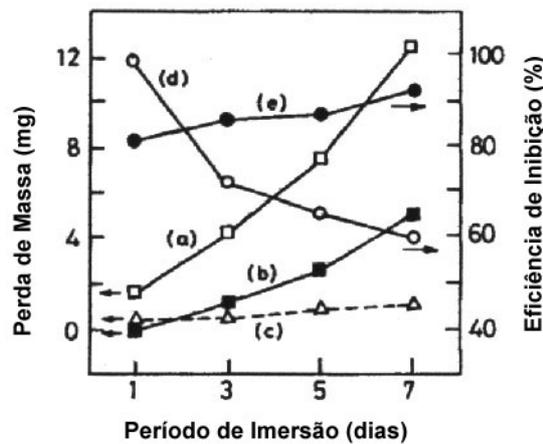


Figura II.9: Perda de massa e eficiência de inibição para o aço carbono, em diferentes meios, em função do tempo de imersão: (a) perda de massa, Cl^- 60 ppm; (b) perda de massa, Cl^- 60 ppm + GC 200 ppm; (c) perda de massa, Cl^- 60 ppm + GC 200 ppm + Zn^{+2} 50 ppm; (d) eficiência de inibição (sistema GC - Cl^-); (e) eficiência de inibição (sistema Zn^{+2} - GC - Cl^-) (18).

Os autores ainda testaram a aplicação de um outro inibidor ao sistema GC- Zn^{+2} : brometo de N-cetil-N,N-trimetilamônio (BCTA). Diferentes concentrações

desta substância foram adicionadas a este sistema. A Tabela II.16 mostra os resultados de eficiência de inibição para as novas misturas.

Tabela II.16: Eficiências de inibição para o aço-carbono, imerso em meio neutro aquoso (60 ppm Cl⁻), em diferentes sistemas inibitivos (18).

GC ppm	Zn⁺² ppm	BCTA ppm	Eficiência de Inibição (%) durante vários tempos de imersão (dias)		
			1	3	5
200	0	0	99	72	65
200	50	0	82	86	87
200	50	25	99	98	98
200	50	50	99	98	98
200	50	100	99	98	98
200	50	150	99	98	98
200	50	200	99	98	97
200	50	250	99	98	97

Na presença de BCTA, observa-se que há um significativo aumento na eficiência de inibição. Isto sugere que o transporte de GC-Zn⁺² do seio da solução à superfície do eletrodo é facilitada na presença do novo inibidor, que é um surfactante catiônico. A reação anódica é controlada pela formação dos complexos ferro-gluconato e ferro-BCTA nos sítios anódicos e a reação catódica é controlada pela formação de Zn(OH)₂ nos sítios catódicos. Através dos resultados da Tabela anterior, identifica-se que a eficiência máxima dos sistemas GC-Zn⁺²-BCTA é obtida no primeiro dia de ensaio e não é significativamente alterada nos dias subsequentes. Isto sugere que há provavelmente a formação de um filme compacto na superfície metálica que se mantém fisicamente inalterado, mesmo em presença de íons agressivos como o cloreto.

Os autores ainda realizaram a análise de três espectros diferentes com o objetivo de determinar como as substâncias envolvidas estariam distribuídas através do filme. Através da comparação dos espectros FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) do GC puro, BCTA puro e do sistema 60 ppm Cl⁻ + 200 ppm GC + 50 ppm Zn⁺² + 50 ppm BCTA, sugere-se a presença de Zn(OH)₂ e dos complexos ferro-gluconato e ferro-BCTA recobrendo a superfície metálica. O espectro de absorção de ultra-violeta propõe a formação de um complexo Fe⁺²-GC em solução. Já o espectro de fluorescência dos filmes formados na superfície do metal imerso nos diferentes meios, concorda com os resultados anteriores. Sendo assim, os autores propuseram um provável mecanismo de inibição para o sistema Cl⁻ + GC + BCTA + Zn⁺²: Quando o meio é preparado com as quatro substâncias anteriores, há imediatamente a formação dos complexos Zn⁺²-BCTA e Zn⁺²-GC em solução, os quais migram para a superfície metálica. Uma vez na superfície metálica, há a troca de Zn⁺² por Fe⁺², portanto Zn⁺² e Ca⁺² são liberados para o seio da solução. Estes, reagindo com a alcalinidade catódica, depositam-se sobre os sítios catódicos da superfície do metal, na forma de seus respectivos óxidos. Enquanto Zn(OH)₂ é depositado na forma de um precipitado insolúvel, Ca(OH)₂ passa à solução, elevando o pH da mesma. Desta forma, conclui-se que o filme inibitivo para este sistema estudado é constituído por complexos Fe⁺²-gluconato de cálcio, Fe⁺²-BCTA e Zn(OH)₂.

Antes de se tentar justificar um mecanismo de inibição viável para o sistema Cl⁻, Zn⁺² e HEDP através de técnicas eletroquímicas, análise de superfície e estudos de modelagem molecular, serão mostrados no próximo item alguns conceitos básicos sobre a passivação metálica em meios contendo substâncias inibidoras, assim como um estudo aprofundado sobre os inibidores orgânicos, dando ênfase ao próprio HEDP.

II.3 – Os Aspectos Principais dos inibidores Orgânicos:

II.3.1 – Introdução:

A maioria das formas de corrosão conhecidas são resultantes de processos de natureza eletroquímica. Portanto, a eficiência de atuação de um inibidor de corrosão ou de um conjunto de inibidores é amplamente determinada pelo potencial do metal a ser protegido. Este potencial, aliado ao pH, parâmetro este que varia de acordo com a composição do meio assim como com quaisquer substâncias adicionadas que apresentem reatividade diferenciada, determinará se reações de oxi-redução podem ocorrer na superfície metálica.

A proposta deste item é mostrar alguns dos principais aspectos eletroquímicos da atuação de substâncias de base orgânica no âmbito da inibição de processos corrosivos. Dentre estas substâncias encontra-se o HEDP (ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico) que receberá atenção especial, por ser o objeto principal de nosso estudo.

II.3.2 – Inibição da Corrosão como uma Consequência de Mudanças na Cinética das Reações Eletroquímicas:

A classificação amplamente conhecida de inibidores como anódicos, catódicos ou mistos, indica uma estreita associação entre os seus mecanismos de atuação e seus efeitos sobre os processos eletroquímicos. Estes processos dependem ainda da natureza do metal e da composição do meio, particularmente do pH. Há casos, porém, que uma aceleração de um processo catódico não consegue promover a passivação de um metal.

Meios contendo ânions formadores de sais ou de complexos solúveis com os metais envolvidos, são um exemplo de como a classificação usual dos inibidores de corrosão deva ser considerada menos “formal”. A introdução de, por exemplo, um ânion A_n^- em uma solução passivadora fatalmente altera o potencial de equilíbrio da reação anódica e facilita a dissolução do metal. Supondo-se que um determinado aumento na taxa de reação catódica não modifique a curva de polarização anódica do metal; o metal estará, portanto, em um estado passivo e a taxa de dissolução do mesmo pode se tornar

invariavelmente baixa. Assim sendo, mesmo considerando-se o íon A_n^- um “estimulador” de dissolução metálica, o mesmo pode levar $E_{p_{ite}}$ (potencial de pite) para valores mais positivos, desacelerando a depassivação metálica ou mesmo a suprimindo até, pelo menos, o potencial de evolução de O_2 . É bom lembrar que o íon A_n^- , neste caso, não seria considerado um agente passivante, já que a corrente crítica de passivação eleva-se em sua presença. Apesar disso, existe uma justificativa para chamá-lo de “estabilizador de estado passivo” ou “inibidor de depassivação local de metais”. Esta adição à classificação de inibidores de corrosão, já bem estabelecida na literatura, implica que inibidores anódicos devam ser classificados desta forma quando apenas previnam a dissolução ativa de um metal. Portanto, qualquer classificação torna-se, como foi previamente citado, menos “formal”, quando tanto a composição quanto o pH são levados em consideração.

Esta situação também é relacionada aos inibidores catódicos, cuja ação é bem conhecida. Muitos compostos, enquanto inibem efetivamente a despolarização do hidrogênio, apresentam nenhum efeito sobre a taxa de redução de oxigênio. Nestas diferenças baseiam-se os inibidores catódicos aplicados em meios ácidos e os aplicados em meios neutros. Porém, existem alguns princípios que, embora mostrem-se mais “aplicáveis” aos inibidores de meios ácidos, são extremamente importantes no entendimento do mecanismo de ação de inibidores de corrosão de um modo geral. A demonstração de um destes princípios baseia-se no efeito da adsorção de diversos compostos e íons sobre a cinética da evolução de hidrogênio que, tem sido um dos assuntos mais amplamente estudados, no âmbito dos processos de eletrodo.

A equação abaixo descreve o sobrepotencial de hidrogênio em meio ácido (baixa descarga), levando-se em consideração a dupla camada elétrica difusa:

$$\eta_H = E_H - E = \alpha_k + ((1-\alpha)/\alpha) \psi_1 - ((1-\alpha)/\alpha) (RT/F) \ln (H_3O^+) + (RT/\alpha F) \ln i_c$$

Onde:

η_H = Sobrepotencial de hidrogênio;

a_k = Constante dependente da natureza do eletrodo e da temperatura da solução;

α = Coeficiente de transferência;

ψ_1 = Potencial no ponto onde os íons hidrogênio são descarregados;

i_c = Corrente catódica.

Se observarmos a equação anterior, segue-se que a adsorção de cátions deve provocar um aumento em η_H , pois estes mudam o potencial ψ_1 para valores mais positivos. Na ausência de adsorção específica, caso adicione-se ao meio íons provenientes da dissociação de sais, novamente o aumento de ψ_1 irá ocorrer, o que promove uma elevação em η_H . Caso o sal contenha um ânion que seja especificamente adsorvido pelo metal, dependendo da natureza do último, um efeito contrário pode ser observado.

O entendimento da adsorção específica de íons é muito importante quando pretende-se estudar a inibição da reação catódica por certos ânions. De acordo com Kolotyrkin (19), as variações no η_H são causadas por uma influência eletrostática na descarga de íons, assim como devido a mudanças na própria adsorção, provocadas pela interação de ânions adsorvidos com o próprio hidrogênio. Isto pode ser resumido na equação a seguir:

$$\Delta\eta_H = (\alpha_1/\alpha) \Delta\psi_1 + \beta f\theta/\alpha$$

Onde:

α e α_1 = Coeficientes de transferência;

β = Coeficiente de assimetria da barreira de potencial de adsorção;

f = Parâmetro da isoterma de Temkin que leva em consideração a heterogeneidade energética da superfície;

θ = fração recoberta da superfície do eletrodo.

Este modelo pode explicar a diferença de ação de, por exemplo, diferentes haletos (I⁻, Cl⁻, Br⁻) que ocorre particularmente em metais sólidos.

Tentando entender o mecanismo de adsorção de inibidores em casos que o metal está sofrendo dissolução ativa em meio ácido, sugeriu-se uma teoria formal baseada em equações da cinética eletroquímica de processos anódicos e catódicos, desconsiderando-se uma polarização externa. A partir dessa teoria, a seguinte equação foi obtida para as taxas de corrosão:

$$I_{\text{corr}} = (i_{o,M})^{(\alpha_H/(\alpha_H + n\beta_M))} (i_{o,H})^{(n\beta_M/(\alpha_H + n\beta_M))} \exp \left(\frac{F}{RT} \frac{(\alpha_H(n-Z_M) - n\beta_M Z_H)}{(\alpha_H + n\beta_M)} \right) \exp \left(\frac{F}{RT} \frac{-(\alpha_H n\beta_M)}{(\alpha_H + n\beta_M)} \{ {}_H E_{\text{eq}} - {}_M E_{\text{eq}} \} \right)$$

Onde:

I_{corr} = Corrente de corrosão;

α_H e β_M = Coeficientes de transferência para as reações de dissolução catódica e anódica, respectivamente;

n = Número de elétrons participantes nas reações;

Z_H e Z_M = Cargas do hidrogênio e dos íons metálicos, respectivamente;

${}_H E_{\text{eq}}$ e ${}_M E_{\text{eq}}$ = Potenciais de equilíbrio para a reação catódica (evolução de hidrogênio) e anódica (dissolução metálica), respectivamente.

Quando se leva em consideração a distribuição não uniforme de um inibidor sobre uma superfície metálica sólida, dois casos limite podem ocorrer: quando a energia de adsorção é comparada com as forças de repulsão entre as moléculas ou íons do inibidor, estas ficam distribuídas aleatoriamente, dando origem a uma estrutura de superfície na forma de "esqueleto", ou seja, há certa dificuldade em se encontrar partículas do adsorbato sobre a superfície devido à alta difusão e troca com o meio. O efeito inibitivo, por sua vez, será devido ao

potencial de adsorção. No segundo caso, que pode ocorrer em mais altos potenciais de adsorção, a formação de “placas” de íons ou moléculas do inibidor torna-se viável, sendo que as áreas cobertas que aparecem na superfície metálica, não mais participam do processo de corrosão. Desta forma, a corrente de corrosão pode ser escrita como sendo equivalente à densidade de corrente de corrosão na superfície que não é ocupada pelo inibidor.

Um fator de extrema importância no estudo da cinética dos mecanismos de inibição seria a influência de moléculas ou íons sobre a reação anódica, como proposto por Lorenz (20). Quando se tratam de reações de dissolução metálica, especialmente para metais do grupo do ferro, é praticamente impossível não serem levados em consideração moléculas de água ou íons hidroxila e outros componentes, como participantes ativos da reação anódica. Vários autores durante décadas vêm estudando os mecanismos de atuação destas estruturas na dissolução de metais, apesar de sempre ocorrerem divergências com relação ao assunto. Kolotyrkin e colaboradores (21) mostraram que a dissolução de metais ocorre passando por um estágio de formação de complexos na superfície metálica. Isto seria possível devido a ligações de natureza covalente entre o ânion envolvido e a superfície do eletrodo. Partindo-se desta teoria, os autores concluíram que o efeito estimulante de determinados íons na dissolução metálica só seria possível caso fosse atingido um certo valor de potencial, no qual a força de ligação entre o metal e o íon adsorvido seja equivalente à força covalente do correspondente composto individual. Originalmente supunha-se que apenas os íons que estivessem fracamente ligados à superfície, neste potencial, funcionariam como inibidores sendo que, em potenciais mais positivos, poderiam atuar como “ativadores” de mecanismos corrosivos, o que é de fato observado em alguns casos. Embora isto possa ocorrer, a inibição à corrosão também pode-se tornar possível a partir do “deslocamento” de moléculas de água da superfície pelo adsorbato: se a ligação do adsorbato com a solução é mais fraca do que a sua ligação com o metal, o mesmo então permanecerá na superfície e inibirá a dissolução do eletrodo.

Quando se tenta demonstrar os efeitos inibitivos de certos compostos durante a dissolução ativa dos metais, alguns conceitos de cinética eletroquímica são introduzidos. Estes conceitos levam em consideração as várias constantes de taxas de reação, assim como a adsorção competitiva de ânions. Como um exemplo, pode-se citar o retardo da dissolução anódica do ferro em solução de H_2SO_4 por ação do íon iodeto. Este retardo supõe-se ser devido a uma diminuição de área ativa de superfície do eletrodo, assim como à ocorrência de reações paralelas envolvendo OH^- e I^- . Na opinião de Bech-Nielsen (22), isto pode ser explicado a partir da formação do complexo $Fe^o(A_n^-)_2$ em centros ativos da superfície metálica, sendo que a concentração de hidroxila e iodeto seria independente da concentração de ânions A_n^- em solução. Este complexo, por sua vez, reage eletroquimicamente com a água através de dois mecanismos distintos e paralelos, com respectivas taxas i_1 e i_2 , as quais são dependentes, de maneiras diferentes, do potencial de eletrodo. Assim, neste caso, aparecem duas regiões de Tafel nas curvas de polarização. A corrente total pode ser descrita como sendo $i = i_1 (1-\theta) + i_2\theta$ (onde θ corresponde ao recobrimento da superfície). Como pode-se tomar a atividade do complexo $Fe^o(A_n^-)_2$ como constante, desta forma tanto i_1 quanto i_2 serão inversamente proporcionais à concentração do ânion inibidor, o que explica a ordem negativa para as tais duas reações propostas no mecanismo. O significado físico de "ordem negativa" de reação com relação ao inibidor, reside no fato do último ter sido "liberado" da superfície por ação de um componente ativo em solução.

Ainda com relação à análise de "ordens de reação" proposta pela cinética eletroquímica, Reshetnikov (23) explica as ordens fracionárias de reação com relação a ânions e inibidores em soluções ácidas. Neste caso, as ordens de reação e as inclinações de Tafel das curvas de polarização são determinadas principalmente pela razão dos graus de cobertura da superfície pelos diferentes produtos, sendo que estes graus de cobertura são descritos basicamente pela isoterma de Langmuir.

Portanto, assim como na teoria da catálise, na teoria da inibição à corrosão, as propriedades individuais dos centros ativos de superfície mostram-se mais importantes do que as propriedades eletrônicas generalizadas da superfície metálica. Deve-se primeiramente tentar entender a química dos processos que ocorrem no eletrodo, onde os mecanismos inibitivos, baseando-se na formação de complexos, são vistos como uma consequência da substituição nucleofílica de ligantes no complexo de superfície. Esta visão permite uma análise quantitativa do papel da natureza química dos componentes da solução, além de determinar como este papel afetaria a própria corrosão metálica, caracterizando-se melhor o efeito de um inibidor na cinética das reações de eletrodo. O próximo item aprofunda este conhecimento e tenta mostrar, com mais detalhes, o efeito inibitivo na passivação metálica, principalmente na passivação do ferro.

II.3.3 – O Efeito de Inibidores na Passivação de Metais:

Os inibidores podem ser classificados diferentemente no que se refere a sua forma de atuação na passivação de metais. O mecanismo de passivação, por si só, depende de vários fatores, incluindo-se a natureza metálica, o potencial de oxidação-redução do meio, a temperatura assim como a possibilidade de formação de compostos do metal corrosivo, dificilmente solúveis, com outros componentes presentes na solução. Várias teorias e trabalhos vêm tentando explicar o mecanismo que envolve a passivação metálica (24) e características dos filmes formados, a partir de diferentes técnicas de análise. Sabe-se que 50% do total de soluções de ensaio, levam à passivação pela formação de um filme de óxido metálico fino, tridimensional e de baixa solubilidade. Evidências para tal fato surgiram com os trabalhos de Evans (25), que em 1927 conseguiu isolar um filme passivo formado sobre o ferro, em meio neutro, por métodos químicos e eletroquímicos, mostrando que este era bem resistente ao ataque. Dando continuidade aos trabalhos de Evans, Itaka *et al* (26) obtiveram o padrão de difração do filme passivo, concluindo ser formado por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 . Mais tarde, outros autores passaram a trabalhar em meios medianamente alcalinos, o que

apresenta vantagens de difícil detecção de dissolução metálica, caso os filmes sejam formados em uma faixa de potenciais bem dentro da região passiva do Diagrama de Pourbaix (27, 28). Esta dissolução levaria à liberação de íons ferro que podem, subsequentemente, ser oxidados dando origem a um depósito de γ -FeOOH na superfície do eletrodo (29-32). Este depósito hidratado veio a mascarar vários dos resultados previamente obtidos na literatura. Técnicas como difração de elétrons, espectroscopia Auger, espectroscopia Raman, XPS e difração de Raios-X, têm sido ostensivamente aplicadas na determinação da estrutura química destes filmes (33-43). Os resultados obtidos servem como a base do esclarecimento dos mecanismos de inibição à corrosão.

Alguns inibidores de corrosão não apresentam características oxidantes. Aqui estão incluídos os carbonatos, os silicatos e principalmente os fosfatos, aplicados em sistemas de refrigeração juntamente ao cálcio e zinco. Em baixas concentrações, estes inibidores proporcionam razoável inibição à corrosão do aço-carbono, apesar de não promoverem completa proteção, pois apenas influenciam levemente a cinética das reações catódicas. Em concentrações acima da crítica para passivação total, ânions não oxidantes (principalmente em soluções aeradas) proporcionam a estabilização do filme de passivação do ferro. Este filme apresenta, então, pequenas inclusões de sais metálicos ou até de sais básicos do ânion inibidor, formadas em regiões anódicas do filme, completando desta forma a inibição da reação anódica.

Vários foram os estudos realizados com o objetivo de determinação do mecanismo de passivação do ferro por fosfatos. Mayne (44) em 1954, concluiu que o filme de passivação formado sobre o ferro em solução 0,1 M de Na_2HPO_4 , sob aeração natural, continha além de óxido de ferro, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sabendo-se que o ferro não é passivado em soluções de fosfato na ausência de oxigênio ou de outros oxidantes, um papel secundário deve ser atribuído aos fosfatos. Mais uma vez, Kolotyrkin e colaboradores (45) estabeleceram que a dependência da taxa de dissolução do ferro em soluções de fosfato é caracterizada por uma passivação salina que precede o estágio de oxidação. Porém, neste caso, a região do diagrama de Pourbaix correspondente à dissolução ativa do ferro

nestas soluções é significativamente menor do que a do mesmo metal em meio tamponado. É importante que a passivação promovida pelos fosfatos seja atingida com densidades de corrente menores que as da passivação por óxido, embora este não seja mais o caso quando a concentração de fosfatos é reduzida e o pH da solução é mudado. Nesta região de potenciais, filmes compactos constituindo-se de uma única camada de cristais de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, formam-se na superfície metálica, enquanto que em potenciais mais negativos e no próprio volume da solução, há a formação de depósitos amorfos. Portanto, a análise de um modelo de monocamada de passivação mostrou que, embora havendo a descrição do efeito básico de uma passivação denominada "primária", ao mesmo tempo não se consegue explicar certos aspectos do comportamento anódico do ferro. Este problema não é diminuído pela possibilidade de adsorção polimolecular de FeHPO_4 . Assim sendo, um modelo de adsorção neste caso torna-se inadequado e é necessário considerar-se o efeito de uma cobertura porosa cristalizando diretamente da solução, além da contribuição do oxigênio e outros componentes da solução (embora isto não fique tão claro na passivação salina).

Outros agentes devem ser mencionados neste grupo de inibidores: os agentes quelantes, principalmente os relacionados a compostos heterocíclicos. Estes agentes formam complexos de baixa solubilidade dando origem a finos filmes passivos sobre as superfícies dos metais. A espessura dos filmes formados depende basicamente da condição de superfície, da temperatura e do pH das soluções.

Até aqui, referiu-se apenas aos inibidores ou agentes de natureza não oxidante. Pode-se passar a idéia de que a efetiva desaceleração de mecanismos de corrosão por estes agentes, por sais de baixa solubilidade e/ou complexos, ainda geraria algumas dúvidas. Apesar disso, sabe-se que ânions de ácidos orgânicos, aminas de cadeia longa, amidas e outros compostos não apresentam características oxidantes e, mesmo assim, inibem significativamente a dissolução anódica de metais, facilitando sua passivação. Nestas soluções, a

passivação não é acompanhada pela formação de sal ou de filmes quelatos de espessuras consideráveis. Tais inibidores podem ser referidos como sendo “passivadores de adsorção”, embora ainda seja um tanto quanto difícil de se entender como a passivação do ferro seja possível, sem que haja a formação de filmes de óxido. Isto pode ser razoavelmente explicado quando se analisa o mecanismo de passivação do respectivo metal na presença de aditivos orgânicos não oxidantes. Neste caso específico, a adsorção de compostos orgânicos sobre a superfície do ferro pode apresentar-se benéfica à passivação do mesmo, quando os ânions envolvidos são razoavelmente hidrofóbicos. Isto pode ser entendido pois, por um lado há uma “ejeção” de ânions presentes no seio da solução para a superfície do eletrodo e, por outro lado, estes ânions ligam-se à superfície como consequência de suas propriedades nucleofílicas. A interação destes inibidores com os íons do metal deve ocorrer mais comumente na superfície, onde a concentração de íons geralmente é maior do que na solução. Os produtos de tal reação são geralmente de baixa solubilidade e proporcionam apenas um bloqueio suplementar, sendo difícil a formação de filmes espessos de sais ou complexos destes ânions.

Uma situação diferente ocorre quando a passivação metálica envolve compostos hidrofílicos, mesmo quando estes são capazes de formar complexos estáveis com os íons do metal. Devido a sua alta afinidade pela água, o que previne sua “entrada” através da parte densa da dupla camada elétrica, estes compostos raramente formam filmes diretamente sobre o metal. Além disso, por serem bastante solúveis, mesmo que formem filmes, não proporcionam uma efetiva ação bloqueadora. Assim, caso se tenha uma concentração destes reagentes orgânicos relativamente alta, é possível haver a formação de sais complexos, em baixo pH, na camada imediatamente próxima à superfície do eletrodo. Estes complexos, então, atingindo certo limite de solubilidade, precipitar-se-ão sobre o metal, levando assim a um mecanismo de passivação salina.

Pouco pode-se falar sobre os agentes inibidores quelantes, os quais formam compostos dificilmente solúveis com íons metálicos. O HEDP encontra-se entre tais inibidores, sendo um quelante organofosfônico, cujo mecanismo de atuação é pouco conhecido. Diversos autores concordam que, sem dúvida, a passivação promovida pelos mesmos está relacionada com a formação de complexos e menos frequentemente, de óxidos na superfície metálica.

Sastri e Packwood (46) tentaram estudar a composição de filmes de superfície formados sobre o aço-carbono, quando em presença do inibidor 8-hidroxiquinolina, através de técnicas como XPS e espectroscopias Mossbauer e Auger. Os autores mostraram que a condição passiva era, na realidade, constituída por duas camadas de filme, sendo a mais externa referente ao inibidor adsorvido e a mais interna constituída de hidroxiquinolato de ferro. Não foi observada pelos autores a formação de óxidos de ferro sob este filme. Também foi verificado que a ação inibitiva da 8-hidroxiquinolina é mais marcante em meios fracamente alcalinos ou neutros, o que pode ser explicado através da dependência de estabilidade dos complexos formados com o pH do meio. Já Voshida *et al* (47) e Klyuchnikov e colaboradores (48) forneceram um outro ponto de vista ao mesmo mecanismo. De acordo com estes autores, não há necessidade de formação de dupla camada de filme, bastando que haja apenas a presença de complexos do inibidor com Fe^{+3} ou Zn^{+2} , para que se atinja o estado passivo. Isto porque a solubilidade mínima dos complexos de hidroxiquinolato com os respectivos íons é atingida em pH 4.

O próximo item traz uma visão geral destes quelantes orgânicos. Como foi visto, devido a diferenças significativas na composição do filme passivo, fica difícil separar os efeitos passivantes provenientes da adsorção do inibidor, da formação de complexos dificilmente solúveis e da oxidação do metal. Sem dúvida, o que fica evidente é que, independentemente do mecanismo de passivação, a estabilidade das camadas de filme frente à depassivação apresenta um papel importante no comportamento metálico com relação a mecanismos corrosivos.

II.3.4 – Inibidores de Corrosão Baseados em Agentes Complexantes:

II.3.4.1 - Uma Breve Introdução à Teoria dos Compostos de Coordenação (49):

Os complexos metálicos também denominados compostos de coordenação, podem ser definidos de modo simples como sendo compostos formados por um ácido e uma base de Lewis. Como já se tem conhecimento, a substância considerada como um “ácido de Lewis” é um receptor de pares eletrônicos, enquanto que uma “base de Lewis” é um doador de pares eletrônicos. Ao serem escritas as fórmulas dos complexos metálicos, por convenção, insere-se o complexo de coordenação completo entre colchetes, como no exemplo $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})\text{Cl}_2$, onde o complexo de coordenação é $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})^{+2}$ ligado a dois contra-íons cloreto.

O número de coordenação (NC) de um íon metálico em um complexo pode ser definido como o número de ligantes ou de átomos doadores aos quais o metal encontra-se diretamente ligado. Esta definição é normalmente adequada para os compostos de coordenação, mas nem sempre se apropria a compostos organometálicos.

Dá-se o nome de **ligantes** às bases de Lewis ligadas ao íon metálico. Estes ligantes podem por sua vez se unir ao íon através de um único átomo doador, dois átomos doadores ou vários átomos doadores, classificando-se como monodentados, bidentados ou polidentados, respectivamente. Quando um ligante bi- ou polidentado utiliza dois ou mais átomos doadores para se ligar a um único íon metálico, diz-se que há a formação de um complexo quelato. Em geral, estes complexos são mais estáveis do que os compostos semelhantes contendo ligantes monodentados, fato explicado através do “efeito quelato”. Pode-se entender tal efeito qualitativamente, imaginando-se que a dissociação de um ligante monodentado leva à perda completa do ligante. Por outro lado, quando

uma das pontas de um ligante quelante se dissocia, o mesmo ainda permanece unido ao íon metálico pelo outro grupo doador, de modo que a probabilidade da ponte dissociada se recoordenar ao íon metálico é maior do que a probabilidade do ligante quelato ser deslocado por um segundo íon. Considerações relativas à termodinâmica de formação destes complexos, revelam que o termo de entropia é a força que efetivamente direciona o efeito quelato.

Os complexos de metais de transição apresentam uma variedade imensa de ligantes, sendo que vários elementos podem funcionar como átomos doadores, porém os mais comumente encontrados são o nitrogênio, fósforo, oxigênio, enxofre e halogênios. No caso dos complexos entre HEDP/zinco e HEDP/ferro, o inibidor funciona como ligante e, tanto os oxigênios das hidroxilas ligadas a seus grupos fosfônicos como o da hidroxila- ∞ funcionam como átomos doadores ao íon metálico.

II.3.4.2 – O Efeito de Reagentes Formadores de Complexo na Corrosão

Metálica:

Para que se possa entender o efeito agressivo ou inibitivo de certos compostos químicos ou íons, deve-se levar em consideração uma série de propriedades, dentre elas a hidrofobicidade e a formação de complexos. A formação de complexos apresenta papel muito importante nos mecanismos de dissolução metálica: a maior parte dos complexos aquosos e hidroxílicos de metais tecnologicamente importantes, são termodinamicamente muito estáveis, o que confere à água posição de destaque na corrosão e passivação metálica. Vários compostos presentes neste solvente são adsorvidos pelos respectivos metais, essencialmente pela substituição de uma molécula do solvente por uma de adsorbato, através de processos envolvendo coordenação e ligação química com a superfície metálica.

Devido à complexidade das reações que ocorrem na interface eletrodo/solução, sendo a última constituída por reagentes complexantes, pode-se identificar casos mais gerais de classificação e comportamento destes reagentes:

- 1) Ligantes hidrofóbicos onde seus complexos são bastante solúveis no meio corrosivo;
- 2) Ligantes menos hidrofóbicos, sendo seus complexos fracamente solúveis ou completamente insolúveis;
- 3) Comportamento de um metal seria controlado por sua interação com complexos deste ou de outros metais, onde tais complexos são solúveis no meio corrosivo e relativamente estáveis.

Embora pareça que no primeiro caso a inibição à corrosão não deva ocorrer, isto nem sempre é verdadeiro. O potencial de corrosão de um metal pode encontrar-se fora da faixa de potenciais de equilíbrio (E_{eq}), onde a ionização do metal e a formação de um complexo solúvel é

termodinamicamente possível. Caso o potencial de corrosão seja menor que o de equilíbrio, a adsorção do ligante não necessariamente leva à formação de complexo, porém pode bloquear parcialmente a superfície metálica, modificando o potencial de eletrodo e, portanto, afetando as reações de corrosão. Como resultado, haverá algum efeito inibitivo, embora seja fracamente efetivo em meio neutro.

No segundo caso, vários agentes complexantes mesmo sendo bastante solúveis, podem formar complexos de solubilidade variável, tanto mono quanto polinucleares. Os polinucleares são mais insolúveis e sua formação pode inibir a dissolução metálica. O HEDP é um típico exemplo deste tipo de inibidor, desde que é capaz de dar início à corrosão localizada do ferro quando apenas o complexo mononuclear solúvel HEDP-Fe⁺³ se forma. Ao mesmo tempo, a existência de tais inibidores mostra que, mesmo ligantes orgânicos hidrofílicos capazes de formar complexos solúveis sob certas condições, também devem ser considerados no estudo de inibidores de corrosão eficientes. Porém, neste caso, não se pode atribuir a estes compostos um puro mecanismo de adsorção devido ao aumento da atividade superficial em soluções aquosas conforme há a elevação da hidrofobicidade dos compostos ou íons.

A análise da equação $E_{\text{pite}} = E_{\text{eq}} + \eta_{\text{pite}}$ em conjunto com a Figura II.10, mostra o caso mais simples de interação de um ligante com a superfície metálica. Verifica-se que o sobrepotencial de pite (η_{pite}) diminui com o aumento da hidrofobicidade do ligante, porém apenas até certo limite, que depende basicamente das condições e da natureza do metal.

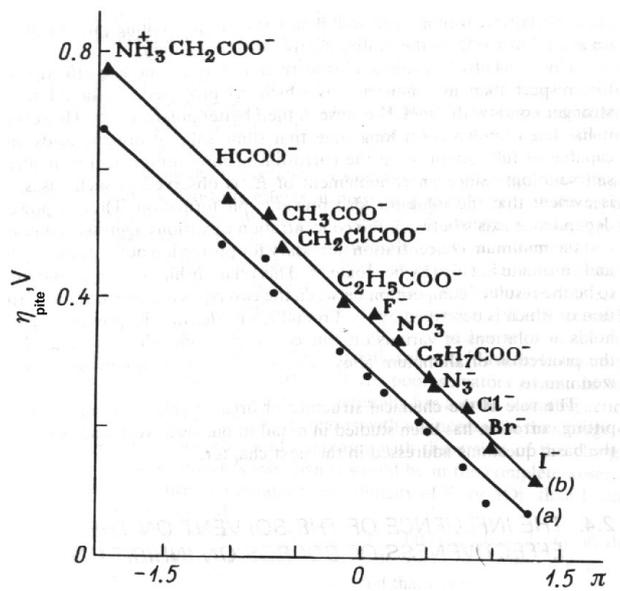


Figura II.10: Dependência de η_{pite} do ferro com a constante de hidrofobicidade (π) do grupo ativador, em meio tamponado contendo 10^{-3} M do respectivo ativador: (a) sem e (b) com adição de inibidor (2).

Assim sendo, os sistemas mais convenientes para examinar o mecanismo de proteção de metais por tais ligantes, são aqueles para os quais as constantes de estabilidade dos complexos com os metais correspondentes são conhecidas. Existem casos em que a efetividade de inibição depende mais da hidrofobicidade do ligante do que da constante de estabilidade do complexo, como é o caso de alguns antranilatos substituídos. Porém, ainda assim, as solubilidades limitadas de tais inibidores ainda são um impedimento à proteção dos metais. Como resultado desta última consideração, reagentes capazes de formar complexos quelantes podem ser usados. Desta forma, ligantes relativamente hidrofílicos podem interagir seletivamente com alguns cátions metálicos formando compostos dificilmente solúveis. O mecanismo de proteção destes reagentes quelantes seria bem diferente do mecanismo dos carboxilatos hidrofóbicos, os quais só adsorvem sobre um metal ou seu óxido.

No terceiro caso, o efeito de ligantes no comportamento corrosivo pode se tornar bem complicado, quando são formados complexos bastante estáveis com cátions metálicos. Caso estes complexos sejam de boa solubilidade, eles podem formar com o metal um sistema complicado, para fins de cálculos de corrosão. Portanto, os complexos estáveis e aquosolúveis de cátions do metal corrosivo, como também de outros metais dissolvidos, apresentam influência significativa na ocorrência de processos corrosivos nestes sistemas.

Enquanto a adsorção de ácidos carboxílicos tem sido extensamente investigada, apenas alguns poucos estudos voltaram-se para os fosfonatos correspondentes, que são agentes complexantes muito eficientes. Propriedades tais como a alta solubilidade em água, a habilidade de complexar metais mesmo em pH elevado, a habilidade de prevenir incrustação e corrosão (50), além de boa estabilidade química, os tornam atraentes para aplicação em diversas áreas industriais, especialmente no tratamento químico de águas de refrigeração. Apresentam uma forte tendência de adsorção sobre uma variedade de superfícies, dentre elas as de calcita, barita, cassiterita, óxidos de alumínio e ferro (51). Embora se saiba de sua forte tendência de adsorção, apenas alguns poucos estudos tentam explicar a adsorção dos fosfonatos utilizando-se um modelo de complexação superficial: a maior parte dos autores aplicam a isoterma de Langmuir, em dado valor de pH. Para melhor entender trabalhos como os de Nowack e Stone (52), que estudaram a adsorção de oito diferentes fosfonatos sobre FeOOH em função do pH, da força iônica e concentração de inibidor, utilizando dados experimentais e um modelo simples de complexação, deve-se tentar avaliar melhor as principais características destes inibidores orgânicos. O próximo item dedica-se especificamente aos fosfonatos, com ênfase ao HEDP, cujo mecanismo pretende-se estudar.

II.3.4.3 – Os Fosfonatos como Inibidores de Corrosão:

Como já se sabe, mesmo os agentes complexantes carboxílicos, tais como o NTA (ácido nitrilo-tris-acético) e o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), sendo de mais baixa solubilidade (comparados aos agentes alquil e aminofosfônicos em meio neutro), são mais hidrofílicos do que os íons ativadores de corrosão (haletos, NO_3^- , SCN^- , etc). Desta maneira, como uma regra, tais substâncias não previnem a nucleação de pites, sendo termodinamicamente ativas, devido aos altos valores de estabilidade de seus complexos. Os complexos formados são evidentemente menos hidrofílicos e podem, portanto, ser mais superficialmente ativos. De acordo com Dyatlova *et al* (53), a precipitação de tais complexos depende mais da razão metal:ligante ($n=(\text{Me}):(\text{L})$) do que da própria natureza do agente complexante, como do cátion formador do complexo em si. Os complexos protonados, isto é, aqueles que contém um agente complexante na forma não completamente dissociada (HL , H_2L , etc), com $n=1:1$, são normalmente menos solúveis do que os complexos não protonados.

Os agentes complexantes fosfônicos, contendo o grupo $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ sozinho ou em conjunto com um grupo carboxila, apresentam uma série de características que são resultantes de sua estereoquímica distinta, sua alta eletronegatividade e um grande potencial de PO_3^{2-} para a formação dentada. Comparados aos quelantes aminocarboxílicos, os organofosfônicos formam complexos protonados MeHL bastante estáveis, geralmente polinucleares de baixa solubilidade, sendo altamente sensíveis a variações no "n".

Não menos interessantes são as características do HEDP (ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico), um dos mais conhecidos e disponíveis quelantes organofosfônicos. Sua diferença para os agentes complexantes aminocarboxílicos clássicos, reside no fato de conseguir formar anéis quelatos com vários cátions simultaneamente, mesmo com $n=1:1$ (53). O pH e a presença de vários tipos de formadores de complexo em solução exercem um papel preponderante, tanto na formação quanto na solubilidade de seus complexos.

Testes com complexos fosfônicos e aminocarboxílicos mostram uma tendência à elevação das taxas de corrosão de metais como as do aço e latão, em soluções não agitadas. A Figura II.11 mostra que há uma inicial redução na densidade de corrente de passivação até determinado nível de concentração destes complexos, a partir do qual ocorre uma estimulação na dissolução do ferro, com potencial de corrosão sendo deslocado de 50-120 mV para valores mais negativos. Isto mostra que o mecanismo de ação destes agentes complexantes é diferente dos do tipo adsorptivo, onde os últimos, em meio tamponado, melhoram seu efeito protetivo com o aumento de sua concentração.

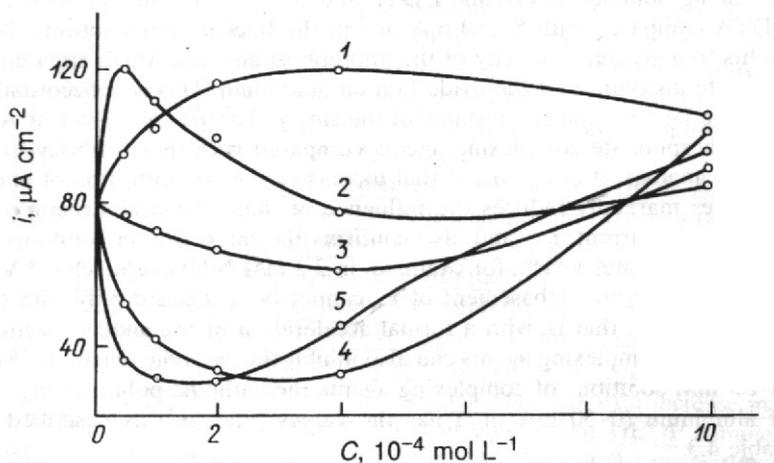


Figura II.11: Dependência da corrente crítica de passivação do ferro com a concentração de diferentes inibidores, em pH 7 e 0,01 M NaCl: (1)IDAMP; (2)NTP; (3)GP; (4)HEDP; (5)EDTP (2).*

Já em soluções agitadas mecanicamente ou aonde há um escoamento contínuo de fluido, o efeito de proteção pode ser obtido em concentrações de agentes complexantes significativamente mais baixas. As Figuras II.12a e II.12b mostram, respectivamente, a dependência da taxa de corrosão (K) do aço e do

* Estas abreviações caracterizam: (1) Ácido imino-N,N-diacético-N-metilenofosfônico; (2) Ácido nitrilo-trifosfônico; (3) Ácido glicino-N,N-dimetileno fosfônico; (4) Ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico; (5) Ácido etilenodiaminotetrafosfônico.

potencial de corrosão, com a concentração de HEDP no meio, em diferentes soluções agitadas:

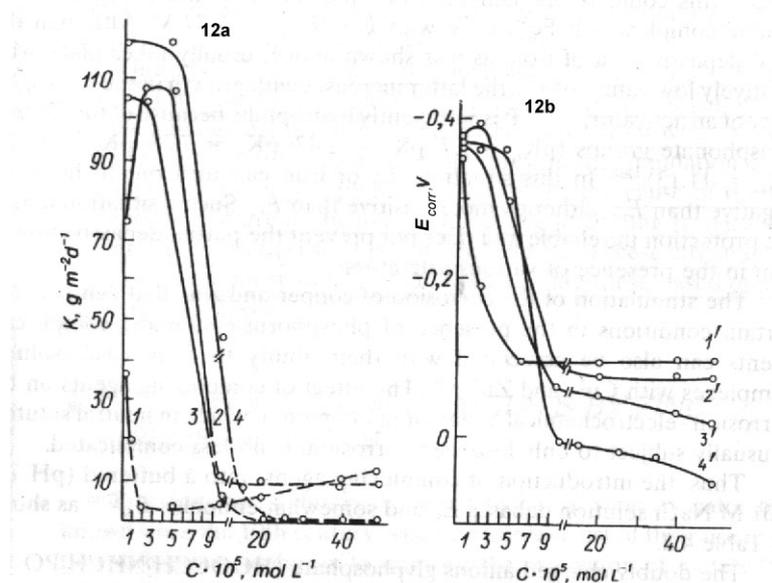


Figura II.12: (a) Dependência da taxa de corrosão K do aço e (b) Dependência do potencial de corrosão com a concentração de HEDP, em água contendo 30 ppm NaCl + 70 ppm Na₂SO₄ em várias temperaturas: (1) 20°C; (2) 40°C; (3) 60°C; (4) 80°C. Duração do teste: 8 horas; velocidade de rotação do eletrodo: 0,8 m/s (2).

Observa-se que a curva de taxa de corrosão a 20°C apresenta um mínimo em 2×10^{-5} M (Figura II.12a). Com o aumento da temperatura, há uma elevação na agressividade, porém apenas até certo ponto, onde só ocorre corrosão localizada e baixa perda de massa (região representada pela linha pontilhada nas respectivas curvas). Este comportamento pode ser explicado a partir de duas características da ação complexante do HEDP: primeiramente, devido à ligação do inibidor aos cátions de ferro, a interação destes cátions com a alcalinidade catódica é impedida na maior parte das vezes. Com o aumento de temperatura há uma elevação na taxa da reação catódica, o que explica a corrosão localizada, devido a um brusco aumento pontual da concentração de OH⁻. Segundo, o valor da razão metal/ligante está diretamente relacionado com a solubilidade dos complexos HEDP-íons metálicos: um valor desta razão maior do que dois, sugere a formação de complexos polinucleares dificilmente solúveis e já

um valor menor do que dois leva ao aparecimento de complexos solúveis. Um aumento na concentração do inibidor gera uma diminuição no valor de "n", próximo à superfície do eletrodo, com a conseqüente formação de complexos solúveis juntamente com os polinucleares, que podem sob condições de alcalinização lenta das áreas catódicas, estimular a corrosão do aço, como pode ser observado na região pontilhada da curva 1 da Figura II.12a. Em temperaturas mais elevadas, onde há um aumento na taxa de redução do oxigênio, o acúmulo de OH⁻ passiva o ferro rapidamente e o decaimento de "n" não apresenta efeito sobre a corrosão do aço, até certa faixa de concentração de HEDP. Observa-se também na Figura II.12a que, quando a concentração de inibidor é maior do que 20x10⁻⁵ M, entre 60 e 80°C, há praticamente nenhuma perda de massa, sendo que os coupons testados apresentavam superfície "espelhada", porém com inúmeros pequenos pites. É muito provável que haja uma competição, neste caso, entre a formação das camadas passivas e os complexos solúveis que causam pites. Portanto, os mesmos não podem ser somente atribuídos à presença de Cl⁻ e SO₄²⁻ no meio, desde que em um meio tamponado a 20°C, a presença de HEDP leva à formação de pites mesmo em potenciais de - 50 mV. De fato, como pode ser observado na Figura II.12b, o potencial do aço em solução não tamponada de HEDP atinge este exato valor.

Assim sendo, a 60°C e após redução catódica do filme formado ao ar, um meio tampão puro conseguiu passivar um eletrodo rotatório ($v = 8\text{m/s}$), deslocando seu potencial para 0V. Quando HEDP em concentração superior a 2x10⁻⁴ M foi introduzido a esta solução no potencial citado, não observou-se pites mesmo após oito horas de exposição do metal. Apesar disso, apenas uma pequena polarização anódica é capaz, neste caso, de promover o aparecimento de pites, indicando-se a natureza instável do estado passivo do ferro em presença de HEDP. Termodinamicamente, pode-se tentar explicar o fato pela possibilidade de formação de um complexo solúvel com Fe⁺³, mesmo com $E < E_{\text{eq}} = -0,27\text{ V}$. Embora a depassivação local do ferro geralmente ocorra em valores relativamente baixos de η_{pite} , conforme o ativador tem sua hidroflicidade aumentada, os valores deste sobrepotencial aumentam identicamente. O HEDP

é suficientemente hidrofílico devido aos seus grupos fosfônicos ionizáveis ($pK_{a1}=1,7$; $pK_{a2}=2,47$; $pK_{a3}=7,28$; $pK_{a4}=10,29$ e $pK_{a5}=11,53$) (53). Nesta situação específica, o potencial de corrosão do ferro pode tornar-se mais negativo que o potencial de pite, embora mais positivo que o de equilíbrio, o que não previne a depassivação parcial do ferro na presença de vários ativadores.

Polifosfonatos dissolvidos, de acordo com o pH das soluções, podem sofrer numerosas variações em seus níveis de protonação, o que afeta a sua adsorção. No modelo estudado por Nowack e Stone (52), sugeriu-se aumentar o número de níveis de protonação de acordo com a elevação no número de grupos fosfônicos e amino na molécula. No caso do HEDP, há a necessidade de um nível quatro de protonação. Isto significa que, em experimentos onde a concentração de HEDP aplicada é da ordem de 4×10^{-5} M, os níveis de protonação variam desde $FeLH_3^0$, em baixo pH, até FeL^{-3} , em alto pH. Cada nível de protonação domina as espécies de superfície até determinada faixa de pH: em mais altos (ou baixos) valores de acidez, estas espécies são substituídas por outras que apresentam maiores ou menores números de prótons de ligação. Embora as concentrações para certas espécies de superfície sejam susceptíveis ao pH da solução, há geralmente um lenta diminuição na soma de todas as espécies fosfônicas adsorvidas, conforme o pH da solução aumenta.

O ponto de carga zero para a goetita é tido em pH 8,5. Neste valor e abaixo do mesmo, observou-se uma adsorção de HEDP considerável, tanto a 1×10^{-5} M quanto a 4×10^{-5} M. Por exemplo, nos dados de adsorção observados pelos autores em concentração de inibidor de 1×10^{-5} M, mostra-se que há ainda 90% de adsorção do mesmo no ponto de carga zero. A Figura II.13 mostra os resultados comentados:

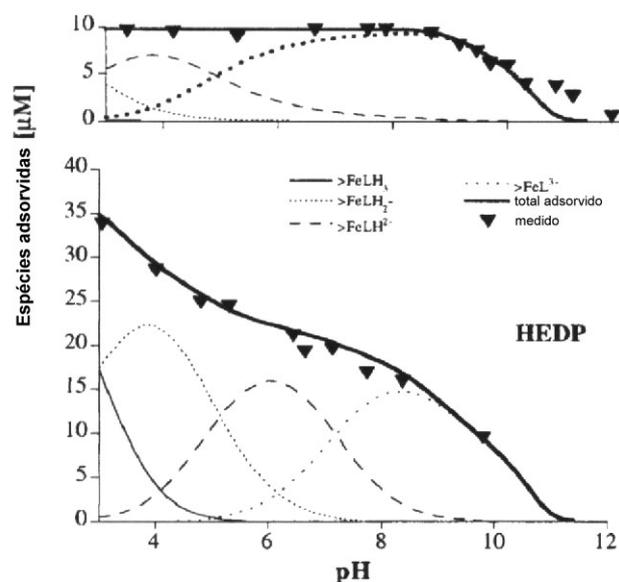


Figura II.13: Adsorção de HEDP sobre goetita como função do pH, utilizando-se um excesso de inibidor (abaixo) e um excesso de sítios de superfície (acima): concentração de inibidor abaixo: 38.7 μM ; concentração de inibidor acima: 9.8 μM ; 0.42 g/L de goetita, 0.01M NaNO_3 (52).

Idealmente, um modelo quantitativo cujo objetivo seria prever a adsorção de fosfonatos deve conseguir descrever uma série de pontos importantes: (a) o comportamento de protonação de sítios de superfície ocupados e desocupados; (b) o gradiente de potencial elétrico e a distribuição iônica através da interface água-óxido e/ou água-hidróxido; (c) o número de ligações feitas entre a molécula de fosfonato e a superfície, levando-se em consideração detalhes como a natureza monodentada do complexo de superfície; (d) o nível de protonação e carga total de superfície. É claro que vários dos atributos listados são tanto inacessíveis experimentalmente quanto podem estar apenas disponibilizados através de medidas indiretas ou inferências feitas sobre a química do sistema. Todos os modelos são provisórios e, a maioria deles contém parâmetros de ajuste suficientes, tais que os dados de adsorção possam ser modelados adequadamente, mesmo que o sistema não tenha sido descrito corretamente.

Os autores verificaram que, tanto em concentrações de fosfonatos de 4×10^{-5} M como abaixo destas, as moléculas de inibidor e sítios de superfície estão presentes em concentrações comparáveis. Conforme o número de grupos fosfônicos aumenta na molécula, a extensão máxima de adsorção destes inibidores diminui. Quando a concentração total de fosfonatos é alta há um desfavorecimento na adsorção de novas moléculas por conta do grande número de sítios ativos já ocupados e da elevada carga negativa na superfície, gerada pela prévia adsorção de inibidor. Através de uma perspectiva de modelagem, ainda não é muito claro se a área ocupada por cada molécula de fosfonato surge a partir de propriedades mono, di ou trinucleares do complexo de superfície ou se a própria carga deste complexo seria afetada pelo seu nível de protonação. Na verdade, a máxima extensão de adsorção de HEDP, por exemplo, indica que a área ocupada, o nível de protonação e a carga do complexo de superfície são parâmetros fortemente interdependentes.

Como já se sabe, dando-se a composição fixa de um composto e o número de coordenação do átomo central do complexo formado (denotado por "A"), é basicamente o tipo de coordenação que influencia substancialmente a topologia do mesmo, refletindo assim em suas propriedades físico-químicas (térmicas e espectroscópicas, solubilidade, etc.) e em sua capacidade adsorptiva. Apesar disso, quando são procuradas correlações entre composição, estrutura e propriedades de compostos de coordenação de uma classe particular, devem ser levados em consideração os dados dos modos de coordenação do ligante, concomitantemente com os números de coordenação dos átomos centrais. Desde que a estrutura de qualquer composto de coordenação é determinada não apenas pelo número de coordenação e pelo poliedro de coordenação do átomo central "A", mas também pelo tipo coordenativo de cada ligante presente na estrutura do complexo, atenção especial deve ser dada aos últimos, para que melhor se defina a estrutura química-cristalina dos complexos.

Sendo assim, Serezkin *et al* (54) estudaram sistematicamente a estrutura química-cristalina de compostos contendo os ânions de HEDP, os quais apresentam tanto sítios ácidos (átomos de oxigênio dos grupos fosfônicos) quanto potencialmente básicos (α -OH). A atomicidade do HEDP ainda é fruto de controvérsias: segundo Popov e colaboradores (55) este ácido seria considerado tetraatômico pois, comumente, o grupo hidroxila não permanece coordenado, ou ainda, coordena-se sem ocorrer dissociação; de acordo com Carrol *et al* (56) o referido inibidor seria identicamente tetraatômico com $pK_1 < 1$, $pK_2 = 2,54$, $pK_3 = 6,97$ e $pK_4 = 11,41$. Porém, segundo Dyatlova *et al* (53) pode também ocorrer a eliminação do quinto próton durante a titulação (como já citado anteriormente). Do ponto de vista cristalográfico, HEDP deve ser considerado pentaatômico porque não somente os íons H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} e L^{4-} , mas também os ânions L^{5-} , no qual dois grupos fosfônicos e a α -hidroxila estão completamente desprotonados, têm sido detectados em estruturas cristalinas. Sendo assim, o HEDP pode ser considerado um ligante heptadentado em potencial, devido à presença de sete átomos ativos de oxigênio.

A análise de mais de quarenta estruturas cristalinas contendo átomos metálicos juntamente com ânions do inibidor foi objeto de estudo e investigação de diferentes autores durante vários anos. Destes resultados cristalográficos, mostra-se que o HEDP apresenta 14 tipos diferentes de coordenação, onde cada uma depende da natureza do átomo central "A", do grau de desprotonação do HEDP, da razão HEDP/A, da presença de ligantes ácidos ou eletricamente neutros, dos cátions da esfera exterior e das ligações de hidrogênio envolvidas. Em alguns compostos, os ânions do inibidor são ligados aos átomos formadores de complexo através de dois a seis átomos de oxigênio, atuando portanto, como ligantes, bi, tri, tetra, penta ou hexadentados, respectivamente. A Figura II.14 mostra uma esquematização dos 14 modos de coordenação do HEDP. Em outro trabalho mais recente de Sergienko (57), dois novos modos de coordenação se somam aos anteriores (não serão mostrados aqui). Para as coordenações mostradas na Figura II.14 as letras B, T, K, P e G caracterizam o tipo de coordenação (se bi, tri, tetra, penta ou hexadentada) e os números expoentes às

coordenações indicam o número de átomos centrais que coordenam o respectivo ligante nas formas monodentada (m), bidentada (b) e tridentada (t), respectivamente:

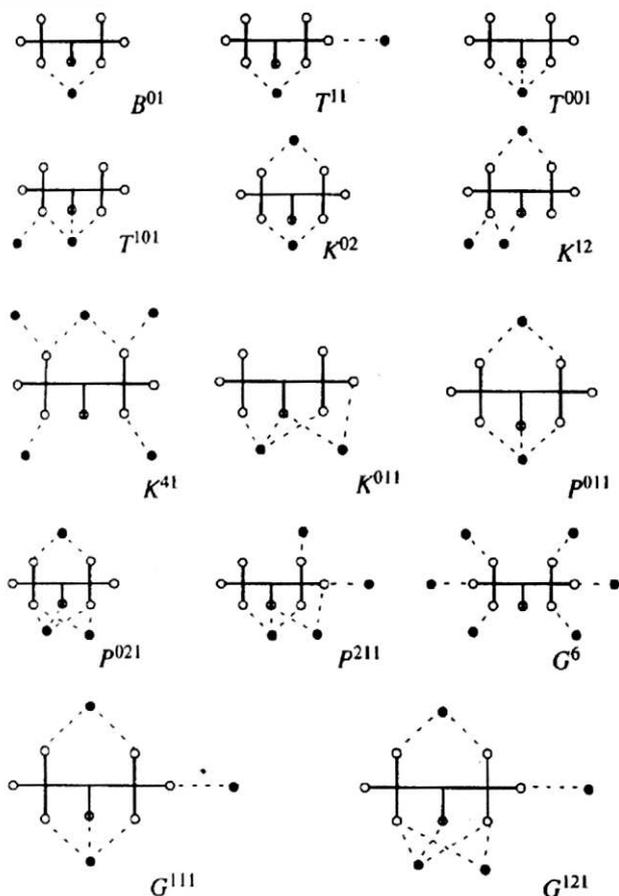


Figura II.14: Esquema dos 14 modos de coordenação dos íons de HEDP (os círculos escuros representam os átomos formadores de complexo "A" e os círculos claros representam os átomos de oxigênio do ligante; o átomo de oxigênio da hidroxila- α está marcado com uma cruz, enquanto que os átomos de fósforo e carbono são omitidos para maior clareza; as linhas sólidas representam as ligações P-O, P-C e C-O, enquanto que as linhas pontilhadas caracterizam as ligações de coordenação O...A) (54).

A soma dos números sobrescritos ($Z=m+b+t$) é igual ao número total de átomos A unidos por apenas 1 ligante. Em outras palavras, a soma nada mais é do que o número de coordenação do ligante em relação a "A". Já o número de ligações de coordenação formado por 1 ligante com átomos A (N_b) é igual a

$m+2b+3t$. A designação do tipo de coordenação também permite que seja determinado o número de anéis que contém o metal (C^n), formados por 1 ligante: $C^n=b+2t$. Por exemplo, o ligante do tipo P^{021} é ligado ao átomo central através de 5 átomos ativos, o que fornece coordenação a 3 átomos "A" ($Z=0+2+1=3$), dois deles coordenados no modo bidentado ($b=2$) e um na forma tridentada ($t=1$). Um ligante P^{021} forma 7 ligações de coordenação ($N_b=0+2x2+3x1=7$) e quatro anéis quelatos ($C^n=2+2x1=4$) com 3 átomos vizinhos. A Tabela II.17 resume os resultados para os 14 tipos de coordenação já mostrados anteriormente.

Pode ser verificado através dos resultados da Figura II.14 e Tabela II.17 que 1 ânion de HEDP utiliza não mais do que 6 ou 7 átomos de oxigênio para formar de 2 à 8 ligações O...A, com os átomos "A" vizinhos. Observa-se que apenas o modo de coordenação G^6 apresenta $Z=6$, sendo o único exemplo onde o íon HEDP é coordenado a cada átomo central apenas como ligante monodentado. Nos outros 13 tipos de coordenação, os íons do inibidor funcionam como ligantes quelatos ou pontes de quelato. O tipo quelato bidentado B^{01} , verificado para H_3L^- , H_2L^{-2} , HL^{-3} e L^{-4} é encontrado mais frequentemente. Neste caso, o ligante é unido a um átomo "A" através de um oxigênio de cada grupo PO_3 . A Tabela II.17 também mostra que os tipos mais raros de coordenação são T^{11} (íons H_3L^- e H_2L^{-2}), P^{211} (H_3L^-), P^{021} e K^{011} (L^* e HL^*).

Tabela II.17: Características dos tipos de coordenação dos ânions de HEDP (o tipo de coordenação é designada geralmente por D^{mbt} , Z representa o número total de átomos "A" ligados por um único ligante; N_b caracteriza o número total de ligações de coordenação com átomos "A" formadas por 1 ligante; C^n representa o número total de anéis quelatos formado por 1 ligante com um tipo específico de coordenação; os valores de C^5 e C^6 correspondem ao número total de anéis de 5 e 6 membros, respectivamente) (54).

Tipo de Coord.	Ligante (HEDP= H_4L)	Z= m+b+t	N_b = m+2b+3t	C^n = b+2t	Tipos de anel		Número de compostos
					C^5	C^6	
B^{01}	H_3L^- , H_2L^{-2} , HL^{-3} , L^{-4}	1	2	1	0	1	18
T^{11}	H_3L^- , H_2L^{-2}	2	3	1	0	1	5
T^{001}	L^{-4} , $L^{-5} = L^*$	1	3	2	2	0	2
T^{101}	H_3L^-	2	4	2	2	0	1
K^{02}	H_2L^{-2}	2	4	2	0	2	2
K^{12}	H_2L^{-2}	3	5	2	1	1	1
K^{41}	H_2L^{-2}	5	6	1	0	1	1
K^{011}	$L^{-5} = L^*$	2	5	3	3	0	4
P^{011}	H_3L^- , H_2L^{-2}	2	5	3	2	1	2
P^{021}	L^* , HL^{*-}	3	7	4	2	2	4
P^{211}	H_3L^-	4	7	3	3	0	4
G^6	L^{-4}	6	6	0	0	0	1
G^{111}	HL^{-3}	3	6	3	2	1	1
G^{121}	H_2L^{-2}	4	8	4	2	2	1

Análises adicionais mostraram que, para os oito tipos de coordenação nos quais os íons HEDP atuam como ligantes quelatos tridentados em relação a um único átomo central (T^{001} , T^{101} , K^{011} , P^{011} , P^{021} , P^{211} , G^{111} e G^{121}), o átomo de oxigênio da hidroxila- α está necessariamente envolvido na coordenação com "A". Além disso, dos 6 tipos de coordenação com $t=0$, esta situação foi observada apenas para K^{12} .

Como ligantes quelatos, os íons HEDP formam anéis de 5 e 6 membros apenas, sendo que o número total e a razão entre eles depende basicamente do tipo de coordenação. O maior número de anéis quelatos formados por 1 ligante é quatro e aparece para os modos de coordenação P^{021} e G^{121} . Da Figura e Tabela anteriores, vê-se que o HEDP não utiliza mais do que 3 dos 7 átomos de oxigênio para se ligar ao mesmo átomo "A", independentemente de seu grau de protonação. Em outras palavras, qualquer íon HEDP seria um ligante tridentado em relação a 1 átomo "A". A ausência de tipos de coordenação nos quais 1 ligante forma mais do que 3 ligações com um átomo metálico, pode ser explicada por conta do impedimento estérico causado pela própria estrutura espacial dos íons HEDP, onde o fragmento O-P-C-P-O existe em uma conformação tipo "W", rígida, estipulada pela hibridização sp^3 dos átomos de carbono e fósforo. A Figura II.15 mostra esta estrutura espacial do HEDP:

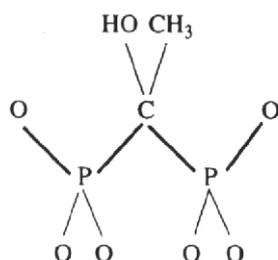


Figura II.15: Estrutura esquemática do ânion L^{-4} de HEDP (as linhas grifadas caracterizam as ligações dos átomos do fragmento molecular em forma de "W". Estes átomos encontram-se no plano da figura) (54).

Uma outra razão mais significativa para a citada ausência de tipos de coordenação nos quais 1 ligante forma mais do que 3 ligações com um átomo metálico, baseia-se no fato de que uma coordenação do quarto, quinto, sexto e sétimo oxigênios ao átomo do metal levaria à formação, necessariamente, de anéis de 4 membros, envolvendo o fósforo e 2 oxigênios do mesmo grupo fosfônico e o próprio metal. Sabe-se, porém, que anéis de quatro membros são energeticamente menos favorecidos dos que os de cinco ou seis membros.

Os resultados obtidos pelos autores concluem, portanto, que qualquer ligante polidentado de composição e estrutura particulares pode fornecer um grupo finito de tipos de coordenação: dentre estes ligantes encontra-se o ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico. Por fim, o desenvolvimento de uma sistematização estrutural e topológica destes compostos de coordenação do referido ácido, pode em muito auxiliar principalmente na caracterização de seus filmes inibitivos, formados sob diferentes condições.

Kálmán e colaboradores (1) estudaram o efeito inibitivo do HEDP sobre aço-carbono em soluções neutras, em função de sua concentração, através de técnica de impedância eletroquímica. Segundo os autores, a concentração ótima de inibidor que oferece as menores taxas de corrosão nas condições avaliadas, é de 1×10^{-4} M, confirmada a partir de experimentos de polarização. Concentrações na ordem de 1×10^{-2} M promovem a remoção de óxidos pré-formados na superfície metálica, pois, verificou-se que a partir de concentração 1×10^{-3} M ocorre uma tendência à formação de complexos inibidor-ferro muito maior do que a de uma camada de óxido superficial. Resultados obtidos previamente na literatura (58), mostram que o HEDP forma uma camada adsorptiva fracamente ligada sobre óxido de ferro, em concentração de inibidor em uma faixa de $3 - 6 \times 10^{-4}$ M, em soluções aquosas de NaClO_4 . Nesta faixa de concentrações, observou-se uma fraca dependência da adsorção com o potencial, além de uma elevação na quantidade de HEDP na superfície do metal, relacionada ao aumento da concentração do inibidor na solução. Estas observações, como já foi dito anteriormente, sugerem uma mudança no mecanismo de ação do inibidor como a elevação de sua concentração no meio.

Diagramas de Nyquist para diferentes concentrações de inibidor são apresentados na Figura II.16. O formato ligeiramente deformado dos semi-círculos é usualmente interpretado como sendo o resultado da formação, sobre a superfície corrosiva, de uma camada tridimensional não-homogênea de óxido

poroso, com a simultânea ocorrência de transferência de carga e processos de transporte, em soluções neutras e aeradas.

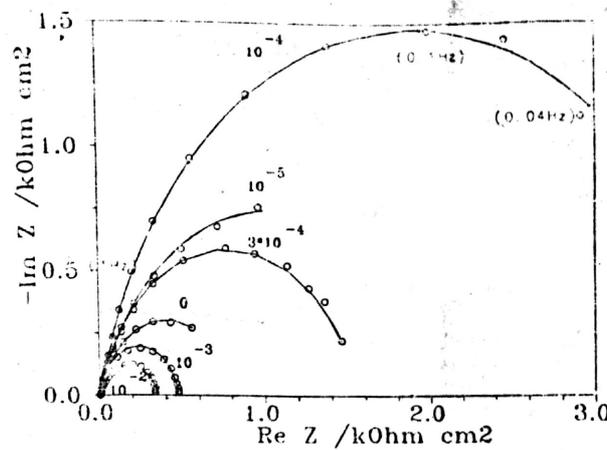


Figura II.16: Diagramas de Nyquist do aço para diferentes concentrações de inibidor (1).

Foi observado também que os processos de eletrodo poderiam ser caracterizados por duas constantes de tempo de relaxação. A constante de tempo correspondente ao pico de região de alta frequência de ângulo de fase ficou por volta de 10^{-4} segundos. Já o pico em baixas frequências pôde ser caracterizado por um tempo de relaxação em ordem de segundos que decresce uma ordem de magnitude com o aumento da concentração de inibidor. É bom lembrar que a região de alta frequência da impedância e do ângulo de fase descreve o comportamento de uma camada de superfície não homogênea, enquanto que as contribuições de baixa frequência mostram a resposta cinética do processo de corrosão. Pode-se verificar a partir da Figura anterior que os valores de resistência de polarização (R_p) primeiramente aumentam com a elevação da concentração do inibidor, atingindo seu valor máximo em 1×10^{-4} M, diminuindo a partir desta concentração.

De modo a analisar os espectros de impedância experimentais, os autores propuseram para o sistema em questão, um circuito equivalente específico o qual melhor se ajustava aos resultados obtidos. Um dos mais famosos modelos de análise de espectros de impedância, conhecido como "modelo de superfície

não homogênea" (59), assume que a dissolução metálica ocorre em partes do metal corroente cobertas por produtos de corrosão enquanto que a redução de oxigênio ocorre em poros do filme de óxido (60). A função de transferência do respectivo modelo consiste em duas partes distintas; a primeira correspondendo à camada tridimensional não-homogênea e a segunda ao próprio processo de corrosão:

$$Z_p^{-1}(j\omega) = Y(j\omega) = Y_L(j\omega) + Y_{\text{Corr}}(j\omega)$$

Onde:

$\omega = 2\pi f$ = frequência angular;

Y_L = admitância da camada tridimensional;

Y_{Corr} = admitância das regiões descobertas do metal, onde ocorre corrosão.

Pode-se ainda dizer que $Y_L = j\omega C_L$ e $Y^{-1}_{\text{Corr}} = R_L + R_p (1 + j\omega R_p C_{dl})^{-1}$, onde C_L caracteriza as propriedades do filme não-homogêneo, R_L seria a resistência do eletrólito por entre os poros e C_{dl} constitui a capacitância da dupla camada elétrica, em paralelo com a resistência de polarização (R_p), caracterizando as reações de superfície. A função de R_p é geralmente bastante complicada, determinada por transferência de carga, transporte de massa e taxas de reação química. O circuito equivalente para a função de transferência anterior é mostrado na Figura II.17.

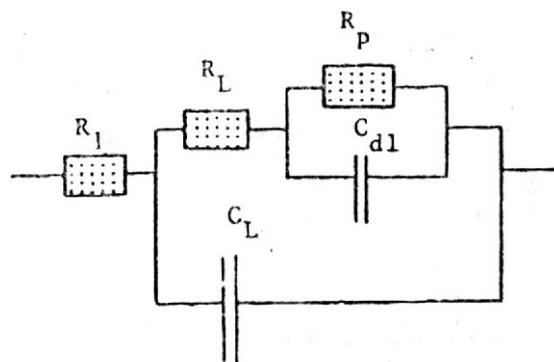


Figura II.17: Componentes do circuito equivalente proposto por Juttner *et al* (59).

Uma outra visão introduzida por Kendig *et al* (61) envolve a modificação da impedância de corrosão, substituindo-se a capacitância de dupla camada por um "elemento de fase constante" (CPE), cuja admitância é dada por $Y = Y_0(j\omega)^\alpha$. O coeficiente Y_0 é uma função simples, acoplando resistência de polarização à capacitância e α caracteriza a medida de desvio do comportamento de um circuito equivalente ideal, devido às não-homogeneidades de superfície. A Figura II.18 mostra este circuito proposto:

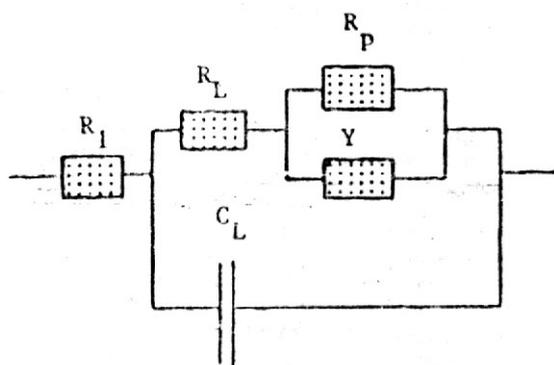


Figura II.18: Componentes do circuito equivalente proposto por Kendig *et al* (61).

A expressão correspondente de impedância de corrosão para este circuito proposto na Figura anterior, pode ser escrita como:

$$Y_{Corr}^{-1} = R_L + R_p (1 + R_p Y_0 (j\omega)^\alpha)^{-1}$$

Onde $R_p Y_0 = (R_p C_{dl})^\alpha$

As duas constantes de tempo, características da função de transferência total neste modelo, são dadas por $\tau_1 = R_L C_L$ e $\tau_2 = R_p C_{dl} = (R_p Y_0)^{1/\alpha}$.

A análise quantitativa da impedância experimental realizada pelos autores, mostrou que o segundo circuito é o que provém o melhor ajuste dos diagramas de impedância, para todas as concentrações de HEDP estudadas. A

Tabela II.18 mostra os valores dos parâmetros de ajuste do modelo em função da concentração de inibidor.

Tabela II.18: Parâmetros do modelo (RY) em função da concentração de inibidor (1).

C (mol/dm ³)	C _L (μF/cm ²)	R _L (Ωcm ²)	R _p (KΩ cm ²)	Y ₀ (mS/cm ²)	α
0	17,7	7,2	0,51	4,31	0,85
10 ⁻⁵	22,9	4,9	1,60	1,47	0,81
10 ⁻⁴	22,4	5,2	2,95	0,46	0,83
10 ⁻³	20,4	5,5	0,43	0,35	0,80
10 ⁻²	16,7	7,1	0,34	0,29	0,89

Observando-se os valores mostrados na Tabela anterior, apenas C_L, R_p e Y₀ apresentam variação significativa com o aumento de concentração de inibidor. Ao contrário de R_p, Y₀ diminui com a elevação da concentração de HEDP no meio, indicando-se desta maneira que a cinética da reação de transferência de carga muda monotonamente. Os resultados de impedância obtidos pelos autores, sugerem que o maior efeito do respectivo inibidor em concentrações inferiores a 1x10⁻³ M seria o de mover o potencial de corrosão para valores menos negativos, reduzindo-se assim a corrente anódica. Além disso foi observado que o inibidor quase não apresenta efeito sobre a reação de redução do oxigênio. Apesar disso, os autores propõem que a inibição na faixa de concentração menor do que 1x10⁻³ M, seria devida a um reparo na camada de óxido, como resultado de uma adsorção de moléculas de HEDP. Para concentrações acima da anterior, a formação de uma camada de óxido é evitada, o que implica no aumento das taxas de corrosão por conta da elevação da taxa de reação de transferência de carga. Os resultados de eficiência calculados por diferentes métodos são mostrados na Tabela II.19, a seguir:

Tabela II.19: Valores de eficiências de inibição obtidos por medidas ac, dc e perda de massa, em função da concentração de inibidor (1).

C (mol/dm ³)	Eficiências (%)		
	Impedância	Polarização	Perda de massa
10 ⁻⁵	68	14	21
10 ⁻⁴	83	56	59
10 ⁻³	-19	-8	-10
10 ⁻²	-50	-35	-29

Observa-se que as eficiências derivadas de medidas de polarização e perda de massa estão de pleno acordo, porém isto não ocorre com os resultados baseados nos parâmetros do modelo de R_p , devido provavelmente à simplicidade do modelo utilizado para a análise de dados de impedância. Desta forma, o elemento " R_p " do circuito não corresponde completamente à resistência de polarização dc. Os autores sugerem, portanto, um estudo mais aprofundado do sistema, na tentativa de se melhorar o modelo proposto.

O efeito dos agentes complexantes, caso em presença de sais de cálcio e magnésio, pode ser bastante diferenciado do efeito dos mesmos em solvente puro. Isto deve-se à possibilidade de formação de complexos com tais cátions, o que afeta diretamente a cinética das reações eletroquímicas responsáveis pela corrosão dos metais. No caso do HEDP, a presença de dureza na água leva a um enobrecimento do potencial de corrosão do aço, tendo como consequência uma sensível inibição a mecanismos corrosivos deste metal. A presença de Mg^{+2} em solução pode promover uma ação estabilizadora do inibidor, porém apenas quando $C_{Mg} > C_{Ca}$, devido a alta estabilidade do complexo solúvel binuclear Mg_2HEDP .

Hubert e colaboradores (62) propuseram uma análise da inibição do aço-carbono por HEDP em águas naturais contendo Ca^{+2} . Apesar do respectivo inibidor ser amplamente reconhecido como sendo um inibidor de incrustação de

carbonatos de cálcio, seu mecanismo para tal não está ainda bem estabelecido. No estudo realizado pelo autores, a corrosão de coupons rotatórios de aço-carbono em meios pouco condutores, foi avaliada através de medidas eletroquímicas, na presença e ausência de HEDP.

Para a realização dos ensaios, dois diferentes tipos de soluções foram utilizadas. A primeira, denominada "Água A", mineral e de baixa condutividade, contendo Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{-2} e NO_3^- . A segunda solução, ("Água B") constituída apenas por NaCl em concentração de 271 ppm, foi escolhida por oferecer condutividade idêntica à primeira, a 30°C. Ensaio de polarização linear, curvas estacionárias de corrente-voltagem e diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono, foram levantados em ambas as soluções. Os resultados mostraram que, devido à formação de uma camada incrustante e protetora, a corrosividade no meio contendo Ca^{+2} é um pouco mais baixa do que na correspondente solução de NaCl e, a utilização de HEDP modifica significativamente o fenômeno corrosivo em ambas as águas.

Os autores também puderam observar que, na água mineral, o efeito inibitivo do HEDP aparece em concentrações tão baixas quanto 1 ppm. Esta eficiência aumenta com a concentração de inibidor atingindo 50 ppm, porém diminui para valores mais elevados. Em concentrações superiores a 100 ppm de HEDP, a taxa de corrosão é ainda maior do que aquela correspondente à solução sem inibidor. Isto pode ser explicado por conta da liberação de algumas espécies previamente adsorvidas na superfície do eletrodo ou a um ataque da incrustação de óxido pelo próprio HEDP. Já na solução sintética de NaCl, embora a máxima eficiência fosse atingida com 50 ppm de inibidor, o poder de inibição do último foi bem mais baixo do que o em água contendo Ca^{+2} . Os autores atribuem o fato à falta do efeito sinérgico entre a molécula do inibidor e os íons cálcio, o que foi observado na Água A.

Como assumido, a inibição da corrosão metálica por ácidos fosfônicos é afetada na presença de certos cátions, devido à formação de filme sobre o

metal a partir de compostos, na maioria das vezes, insolúveis. Apesar disso, a composição do composto que precipita ainda é objeto de estudos de diversos autores. Artíficos importantes que auxiliam na caracterização química de filmes de inibidor de corrosão formados sobre diferentes metais são as conhecidas técnicas de análise de superfície, dentre estas estão as técnicas espectroscópicas.

As espectroscopias eletrônicas são instrumentos utilizados na análise de filmes de inibidor devido a sua alta sensibilidade superficial. A técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) envolve o bombardeamento da amostra com Raios-X, sendo que os elétrons de valência ejetados da mesma devido a este bombardeamento, apresentam uma energia que é característica do elemento químico do qual foram expulsos. Desta maneira, consegue-se obter a "informação química" do sistema em questão. Já XAES (X-Ray Induced Auger Electron Spectroscopy) é uma técnica para medida dos espectros de elétrons Auger emitidos de uma amostra excitada por Raios-X. A vantagem desta última técnica, com a qual se obtém maior sensibilidade analítica para compostos de fósforo, já foi reportada anteriormente na literatura (63).

Em nosso trabalho obtivemos uma razoável avaliação da estrutura do filme de inibidor formado sobre o aço-carbono através da técnica de XPS, como será devidamente mostrado oportunamente. No item que se segue faz-se uma pequena menção à referida técnica, sua caracterização e vantagens.

II.3.4.4 - A Técnica de XPS:

A técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) é uma das técnicas mais comuns para o exame de superfícies sólidas. Também conhecida por ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) começou a ser utilizada a partir dos anos 50, apesar dos estudos de fotoemissão terem sido iniciados no início do século XX. Baseia-se no bombardeamento de uma superfície com Raios-X, objetivando a ejeção de elétrons de orbitais atômicos mais internos. Estes elétrons emitidos apresentam, por sua vez, energias cinéticas discretas, características de

cada átomo como também de seu estado de ligação. Desta maneira, a técnica é capaz de fornecer informação química além de distinguir diferentes arranjos atômicos. São diversas as vantagens e aplicações da técnica: análise de estado químico e elementar, alta resolução de imagem, obtenção do perfil químico em profundidade, avaliação de filmes finos, polímeros, dentre outras.

O sólido a ser analisado através da técnica é inserido na câmara de vácuo de um espectrômetro e um feixe monoenergético de Raios-X (tipicamente de 1253,6 ou 1486,6 eV) irradia a superfície, ocorrendo a penetração dos raios em torno de 1-10 microns para dentro do material. Parte da energia irradiada pelo feixe é absorvida, causando a fotoemissão de elétrons, dando origem a íons monocarregados com uma vacância em um orbital mais interno ou até mesmo de valência. O fotoelétron, então, deixa o íon com uma energia cinética aproximadamente igual à energia do fóton inicial menos a energia de ligação eletrônica. Esta última pode ser considerada como sendo a própria energia de ionização de um átomo em um sólido, para uma subcamada eletrônica particular. É claro que os fotoelétrons não podem ser originados de subcamadas que apresentam energias de ligação mais altas do que a própria energia do fóton. Desde que cada elemento possui um conjunto próprio de orbitais atômicos, a medida da energia cinética dos fotoelétrons pode identificar quais elementos estão presentes, de maneira quantitativa.

Embora os Raios-X penetrem profundamente no sólido analisado, um fotoelétron típico deve percorrer de 5 a 50 Angstroms apenas, sem ser desviado ou sofrer quaisquer perdas de energia, o que corresponde a aproximadamente 10 camadas atômicas. Portanto, elétrons fotoemitidos de camadas inferiores não são contados no espectro, conferindo-se à referida espectroscopia a característica de sensibilidade de superfície.

Kálmán *et al* (64) estudaram a influência de íons cálcio na adsorção do HEDP sobre eletrodos de ferro através, principalmente de técnicas de análise de superfície como o XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) e XAES (X-Ray Induced

Auger Electron Spectroscopy), com o objetivo de se obter informação direta sobre a estrutura da camada de superfície.

As composições atômicas da região próxima à superfície do eletrodo de ferro, foram determinadas através da razão de áreas sob as respectivas linhas fotoeletrônicas e Auger. Já a quantidade de inibidor adsorvido, foi caracterizada pela soma dos sinais P 2p e P KLL, enquanto que a razão molar Ca/HEDP na superfície da amostra foi determinada pela razão Ca/P.

Os autores observaram que, as amostras quando polidas, mergulhadas em água destilada e secadas à vácuo, continham além de ferro metálico, diversos íons e compostos do metal, como Fe^{+2} , Fe^{+3} e FeOOH . Quando a solução continha íons cálcio, a contribuição espectral do componente ferro metálico diminuía ou não era detectada e, ao mesmo tempo, os picos de Fe^0 tornavam-se mais estreitos, sugerindo o domínio de um componente óxido simples. Estes resultados podem ser verificados nos espectros típicos de XPS da Figura II.19:

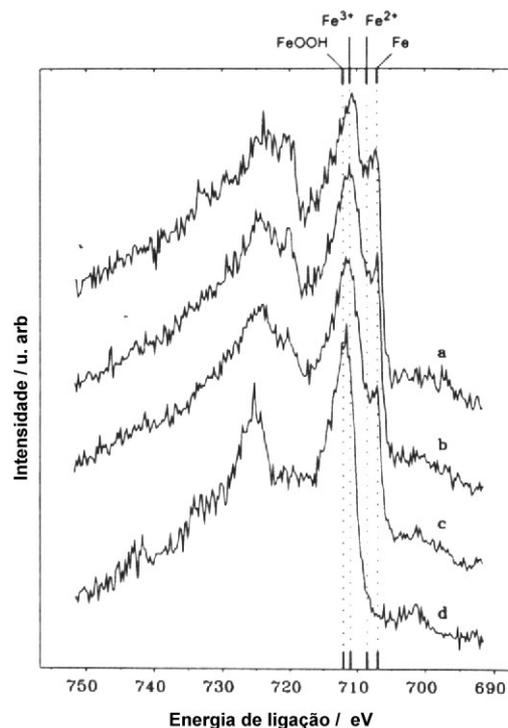


Figura II.19: Espectro Fe 2p de amostras de aço tratadas em diferentes soluções: (a) sem tratamento; (b) $2,4 \times 10^{-3}$ M HEDP em água destilada e deionizada; (c) $2,4 \times 10^{-3}$ M HEDP em solução 0,5 M NaClO₄, “não limpa”, contendo íons Pb⁺² e Ca⁺²; (d) $2,4 \times 10^{-3}$ M HEDP em solução 0,5 M NaClO₄ e $1,2 \times 10^{-3}$ M de Ca(NO₃)₂ (64).

As Figuras II.20 e II.21 mostram a presença de cálcio e fósforo na superfície metálica. Além disso, o efeito sinérgico dos íons Ca⁺² na adsorção de HEDP é observável em ambos os espectros de fósforo na Figura II.21.

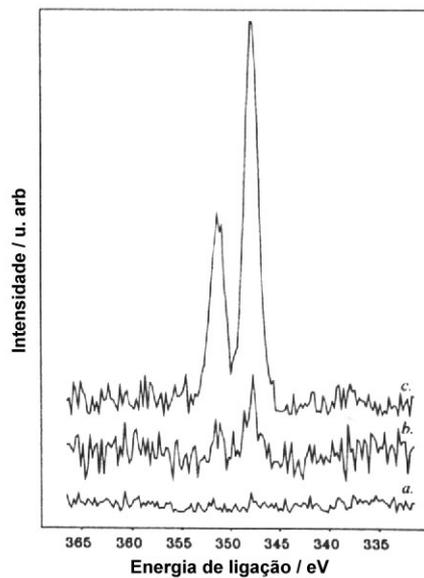


Figura II.20: Espectro Ca 2p de amostras de aço tratadas em diferentes soluções: (a) $2,4 \times 10^{-3}$ M HEDP em solução 0,5 M NaClO₄ “limpa”, não contendo íons Pb⁺² e Ca⁺² (b) $2,4 \times 10^{-3}$ M HEDP em solução 0,5 M NaClO₄, “não limpa”, contendo íons Pb⁺² e Ca⁺²; (c) $2,4 \times 10^{-3}$ M HEDP em solução 0,5 M NaClO₄ e $1,2 \times 10^{-3}$ M de Ca(NO₃)₂ (64).

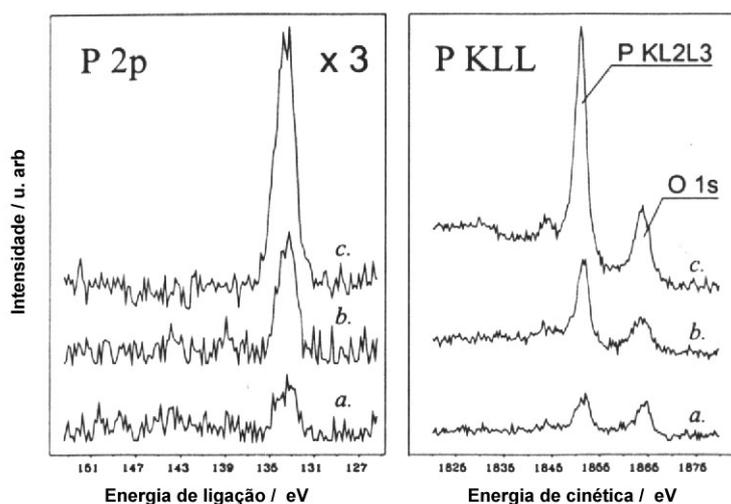


Figura II.21: Espectro P 2p e P KLL de amostras de aço tratadas em diferentes soluções: (a) $2,4 \times 10^{-3}$ M HEDP em solução 0,5 M NaClO_4 "limpa", não contendo íons Pb^{+2} e Ca^{+2} (b) $2,4 \times 10^{-3}$ M HEDP em solução 0,5 M NaClO_4 , "não limpa", contendo íons Pb^{+2} e Ca^{+2} ; (c) $2,4 \times 10^{-3}$ M HEDP em solução 0,5 M NaClO_4 e $1,2 \times 10^{-3}$ M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (64).

Quando a solução não contém cátions Ca^{+2} (Figura II.21a), o espectro Auger KLL para o fósforo mostra um fraco sinal do elemento em comparação com o do oxigênio. Isto indica que a camada de óxido formada sobre a superfície da amostra é apenas parcialmente recoberta pelo inibidor. No caso da adição de Ca^{+2} ao meio (Figura II.21c), o aumento da relação P/O já indica a presença de um filme de inibidor constituído por várias monocamadas.

A Figura II.22 mostra as quantidades de HEDP e de Ca^{+2} adsorvidas, em função da razão molar Ca/HEDP na solução:

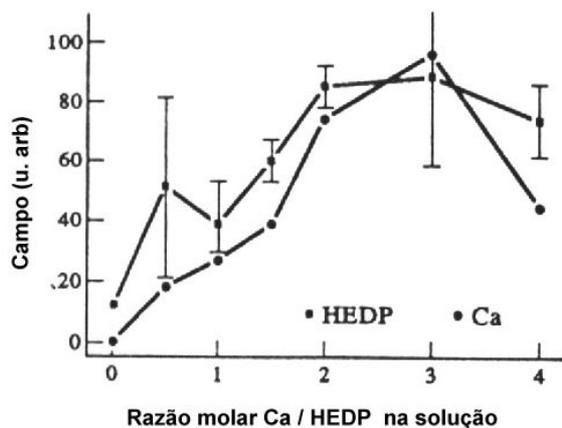


Figura II.22: Adsorção de HEDP e Cálcio como função da razão molar Ca/HEDP na solução utilizada para o tratamento das amostras. A concentração de HEDP foi mantida constante em $2,4 \times 10^{-3}$ M (64).

Observa-se que a quantidade adsorvida de ambos os componentes aumenta similarmente com a elevação da razão Ca/HEDP na solução. As quantidades máximas de inibidor e cálcio adsorvidos são atingidas quando a razão molar entre os dois é 2. Variando-se a razão Ca/HEDP na solução entre 0,5 e 4,0, a mesma também parece mudar na superfície metálica, como verifica-se na Figura II.23.

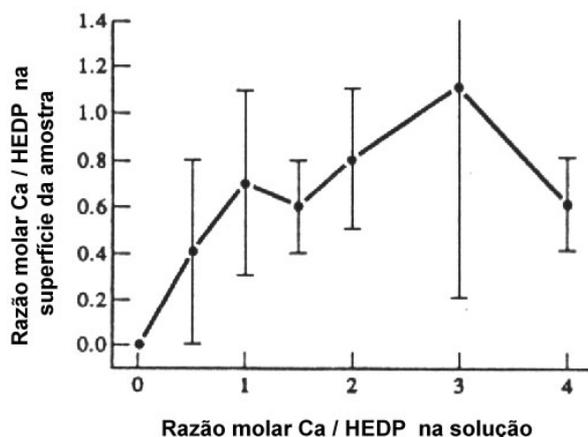


Figura II.23: Determinação experimental da razão molar Ca/HEDP na superfície da amostra como função da razão molar de Ca/HEDP na solução utilizada no tratamento. A concentração de HEDP foi mantida constante em $2,4 \times 10^{-3}$ M (64).

A partir dos resultados mostrados anteriormente, os autores concluem que a presença de cálcio em solução que contenha o inibidor HEDP, melhora a efetividade do processo inibitivo, facilitando a formação de um filme de óxido contínuo, assim como aumenta a quantidade adsorvida de HEDP. Como consequência, a qualidade do filme passivo é otimizada sob o ponto de vista de resistência à corrosão.

O máximo de proteção oferecida pelo HEDP ao aço em presença de íons cálcio, é geralmente atingido quando a concentração molar do inibidor encontra-se de 2 a 3 vezes maior do que, por exemplo, a de CaCl_2 . Isto pode ser provavelmente associado à formação do complexo CaHEDP , mononuclear e de baixa solubilidade. Ao contrário do que se observa para as soluções puras, não ocorre uma melhora na inibição do aço quando estas soluções são agitadas, porém, com o aumento de dureza e com a formação de complexos de HEDP polinucleares, costumam aparecer depósitos sobre a superfície metálica. O valor máximo aceitável de dureza no qual a estabilidade do inibidor é suficientemente alta no volume da solução é muito importante, uma vez que a formação de um filme protetor sobre o metal é o processo de cinética mais lenta. Para uma concentração de Ca^{+2} maior do que 2 mEquiv/L, o HEDP, estando em uma faixa de concentração variável entre 10 e 15 mg/L, é completamente precipitado da solução em um período de 7-12 dias. Para se evitar esta precipitação, assim como quaisquer outras formações de depósitos especialmente não desejáveis em sistemas de refrigeração industrial, procura-se aplicar o HEDP em formulações com sais de zinco, o que gera complexos solúveis do respectivo inibidor no meio. Devido a estas considerações, as formulações de inibidores mais amplamente aplicadas na prática são aquelas baseadas nos complexos zinco-fosfonato.

II.3.4.5 – A Proteção de Metais por Fosfonatos de Zinco:

A ampla utilização de sais de zinco como inibidores de corrosão na prática industrial reside no fato destes serem bastante disponíveis e pouco tóxicos. A

especial combinação entre o HEDP e ZnSO_4 apresenta um bom efeito sinérgico na passivação do ferro, o que pode se observar na Figura II.24.

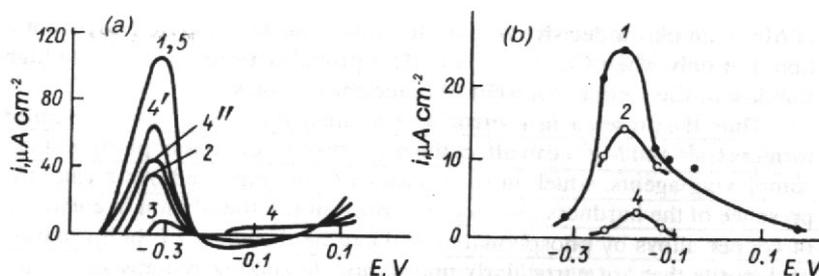


Figura II.24: Curvas de polarização para o aço; (a) potenciodinâmicas em meio com pH 7,4 contendo 0,03 M Na_2SO_4 ; (b) obtidas por polarização “química” em água bidestilada: (1,4',5) em soluções de HEDP, (1,4'') em soluções de ZnSO_4 e (1-4) em soluções de ZnHEDP: (1) 0,0; (2) 20; (3) 40; (4, 4', 4'') 50 e (5) 100 mg/L (2).

Verifica-se que a melhor inibição à dissolução ativa do aço por HEDP puro é atingida apenas em concentração de 50 mg/L de inibidor. Um sal de zinco isoladamente não consegue promover a passivação do respectivo metal; na realidade, apenas o complexo ZnHEDP consegue efetivamente fazê-lo. Este complexo apresenta propriedades passivantes ainda melhores do que as de inibidores oxidantes como o nitrito e cromato de sódio, por conta de sua proteção quando em concentrações superiores a $2,5 \times 10^{-4}$ M (≈ 68 ppm), ser independente da quantidade de oxigênio dissolvido na água. Apesar disso, ainda há um risco de desestabilização do estado passivo promovido por este complexo, caso um ativador esteja presente no meio, pois não há uma alteração no potencial de pite.

É razoável sugerir-se que a passivação do ferro pelo complexo ZnHEDP esteja ligada à formação de filmes os quais diferem de filmes de óxido. A análise de filme de inibidor formado em solução de 200 ppm de ZnHEDP em pH 7,6, através da técnica de XPS, mostra que o inibidor não consegue ser totalmente removido do filme após a lavagem do mesmo com água. Além disso, como pode ser visto na Figura II.25, o filme não é de grande espessura, sendo que

enquanto o fósforo é encontrado apenas na camada mais externa, o zinco está presente e em excesso em todo o filme, mesmo após o bombardeamento das camadas do mesmo com íons argônio.

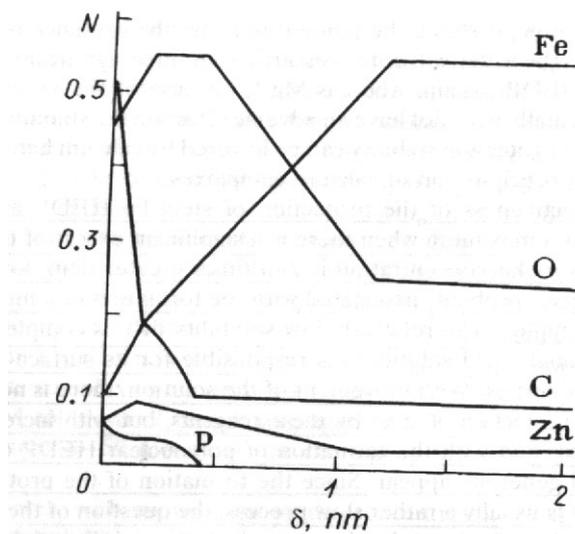


Figura II.25: Composição química do filme de proteção formado por ZnHEDP (200 mg/L) sobre o ferro em função de sua espessura (2).

Provavelmente, nas etapas iniciais de formação do filme de inibidor há uma quebra parcial do complexo ZnHEDP, onde o Zn^{+2} seria substituído por íons ferro, apesar da estabilidade do complexo com o Fe^{+2} ($n = (Fe^{+2})/(HEDP) = 1$) ser menor do que a do análogo com Zn^{+2} . Isto pode ocorrer devido a certas condições, ainda não bem especificadas, que surgiriam na camada próxima ao eletrodo, facilitando a formação de um complexo de Fe^{+2} binuclear ou de um complexo com Fe^{+3} , que é normalmente mais estável. O zinco liberado, desta forma, reagiria com o OH^- gerado pela reação catódica originando seu respectivo hidróxido ($Zn(OH)_2$), que por sua vez, recobriria a superfície inibindo a corrosão. Conforme há o decaimento da taxa de corrosão, a deposição de $Zn(OH)_2$ é atenuada e a adsorção subsequente estaria relacionada apenas ao complexo inibitivo. Analisando-se uma solução de ZnHEDP, observa-se que, uma vez em contato com o metal, a concentração de Zn^{+2} no meio decai muito mais rapidamente do que a de fosfonato. A partir desta afirmativa, verifica-se a importância do papel do referido cátion metálico dissolvido no meio, capaz de formar complexo com o inibidor: o efeito das propriedades de formação de

complexo sobre a eficiência do inibidor variará caso haja um impedimento na liberação de Zn^{+2} do complexo ou até da produção de $Zn(OH)_2$ necessária para a formação de um filme inibitivo estável.

As propriedades protetivas de um complexo dependem identicamente da densidade eletrônica no centro reativo do ligante onde, no caso específico do zinco, um aumento desta densidade melhora a estabilidade do complexo formado com o mesmo. A acentuação da quimiossorção do inibidor se dá devido às ligações mais fortes que ocorrem entre os oxigênios dos grupos fosfônicos com a superfície metálica. Sendo assim, um composto que apresente baixa densidade eletrônica em seus heteroátomos, o que resulta em sua fraca complexação com o zinco, não favorece a uma boa inibição do metal. Portanto, a introdução de um substituinte, sendo este forte doador de elétrons, aumenta a possibilidade de formação de um complexo relativamente estável com o Zn^{+2} , melhorando desta forma, a proteção.

Sabe-se que o pH é o mais importante fator que determina a possibilidade de ocorrência de complexos, particularmente em processos de substituição com ligantes. As condições ótimas de proteção do aço em meio contendo HEDP, em eletrólito estagnado, ficam na faixa de pH 5-6, sendo que qualquer variação desta faixa pode acarretar em uma diminuição na eficiência do inibidor. Uma elevação no pH do meio pode ser associada a uma redução de atividade dos átomos formadores de complexo, explicada através da formação de hidróxidos, especialmente de Zn^{+2} , que podem surgir inclusive no seio da solução. A ionização dos grupos fosfônicos, a habilidade dentada de um ligante, assim como a composição de um complexo são propriedades que também dependem do pH. Portanto, considerando-se suas duas primeiras constantes de dissociação, o HEDP em pH 5 já encontra-se duplamente dissociado, o que torna possível a formação de compostos dificilmente solúveis com Fe^{+2} , favorecendo a performance inibitiva do composto. Uma elevação no pH leva às subseqüentes ionizações da molécula, a qual irá gradualmente se transformar em um ânion

trivalente, aumentando a hidrofiliçidade do inibidor e dos respectivos complexos, diminuindo-se o efeito de inibiçãõ.

Quando se promove a movimentaçãõ da soluçãõ, observa-se uma elevaçãõ da açãõ protetiva do HEDP sobre o aço-carbono. Este efeito pode ser explicado devido a um suprimento mais eficiente do inibidor para a superfície do metal, pois, sua hidrofiliçidade faz com que as forças necessárias para "retirá-lo" da soluçãõ para a fronteira de separaçãõ de fase sejam bastante reduzidas. Além disso, a remoçãõ de compostos de Fe^{+3} fracamente adsorvidos na superfície do eletrodo, também proporciona uma elevaçãõ na efetividade de açãõ do HEDP em soluções agitadas. Estes compostos, particularmente, sãõ dificilmente solúveis, desfavorecendo assim o recobrimento metálico.

O complexo $ZnHEDP$, por sua vez, consegue baixar as taxas de corrosãõ do aço em ampla faixa de pH, mesmo sob movimentaçãõ limitada da soluçãõ e a uma concentraçãõ de 20 ppm. Em pH 8, na concentraçãõ citada, por exemplo, nãõ verifica-se inibiçãõ. Impingindo-se uma velocidade de rotaçãõ de 0,3 m/s, a taxa de corrosãõ cai para $2 \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$.

Vários trabalhos na literatura vêm tentando demonstrar a relaçãõ sinérgica existente entre os fosfonatos, em especial o HEDP, e cátions de metais bivalentes, como é o caso do Zn^{+2} . Recentemente, estudos eletroquímicos realizados com uma mistura de um ácido fosfônico e um sal de zinco, em soluçãõ 0,5 M de NaCl (65) mostraram que o inibidor forma uma camada compacta, impermeável à difusãõ molecular e iônica, onde a corrosãõ ocorre apenas em pequenos defeitos do filme. Neste meio, a eficiênciã de inibiçãõ foi estimada em 98% e, através da análise química do filme utilizando-se a técnica de XPS, revelou-se que o mesmo era composto essencialmente por Zn, P e O. Além disso, foi observada a formaçãõ de um óxido de ferro sob a camada inibitiva e, o espectro de infravermelho do filme obtido, em incidênciã vertical, mostrou a reaçãõ do ácido fosfônico com o sal de zinco e o óxido de ferro, com a formaçãõ de sais metálicos.

O trabalho de Gonzalez, Lafont e Pebere (66) objetivou obter um melhor entendimento a respeito do modo de ação de uma mistura inibitiva de ATMP (ácido aminotrimetil fosfônico), pequenas quantidades de polifosfatos e $ZnCl_2$, sobre o aço-carbono, através do conhecimento da estrutura do filme de superfície e do estudo da atuação de cada constituinte. Todas as medidas foram realizadas em uma concentração total de 500 ppm de solução. Para os ensaios realizados com os compostos separadamente houve a necessidade de aumentar a concentração dos mesmos para garantir idêntica proteção. De acordo com os resultados levantados a partir de ensaios de polarização e impedância eletroquímica, os autores concluíram que o ATMP fornece proteção relativa à corrosão do aço-carbono, sendo que sua ação inibitiva é otimizada em soluções mais básicas. Isto seria devido à formação de um complexo quelante entre o inibidor e o Fe^{+2} , que retardaria a dissolução metálica. Também puderam observar que o cloreto de zinco não consegue efetivamente proteger a superfície metálica em pH acima de 9. Sabe-se que a ação inibidora do respectivo sal de zinco, é atribuída à precipitação de hidróxido de zinco sobre as áreas catódicas, causada por um aumento local de pH por conta da redução do oxigênio. Para pH 9 e 10, as densidades de corrente catódica aumentam significativamente levando à dissolução do hidróxido de zinco formado (67), originando um zincato solúvel segundo a reação:



Já para a mistura de inibidores, os resultados mostram que a eficiência de inibição é maior do que para ATMP isoladamente. Isto significa que o $ZnCl_2$ apresenta um papel importante neste aumento de eficiência, porém definitivamente não o mesmo quando está sozinho no meio. Isto porque observou-se um ligeiro deslocamento dos potenciais do aço para o lado anódico, com correntes de corrosão bastante baixas, o que faz com que as condições de pH não sejam capazes de precipitação do $Zn(OH)_2$. Este composto aparecerá apenas em uma maior sobrevoltagem catódica, na forma de um

segundo platô de corrente nas curvas de polarização, pouco sensível a condições hidrodinâmicas.

A análise de XPS, realizada pelos autores, indicou a existência de uma concentração constante de zinco na camada de proteção, enquanto que a espectroscopia de infravermelho mostrou a existência de ligações entre o zinco e o ATMP. Assim sendo, os resultados eletroquímicos e de análise de superfície explicaram o efeito sinérgico através da formação de um complexo de zinco sobre a superfície metálica. A representação esquemática da camada protetora formada sobre a superfície do aço-carbono sugerida pelos autores, nas condições do trabalho, é mostrada na Figura II.26 a seguir:

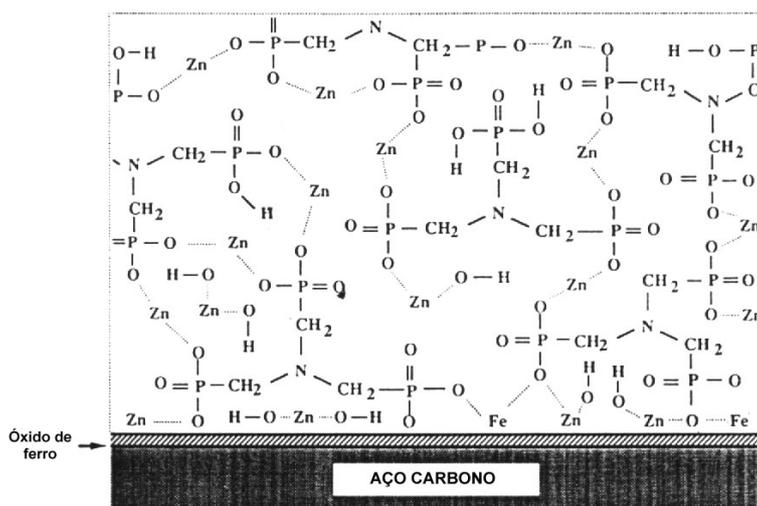


Figura II.26: Representação esquemática do filme inibitivo formado sobre a superfície do aço (66).

A formação de quelatos com íons zinco leva a uma melhora na proteção do aço devido à construção de um sistema denso que previne a penetração de espécies agressivas. O mecanismo de ação proposto pelos autores está de pleno acordo com os valores de constante de estabilidade ($\log K_e$, onde K_e é a própria constante de equilíbrio) dos complexos formados entre o ATMP e diferentes íons metálicos. Estes valores podem ser vistos na Tabela II.20:

Tabela II.20: Valores de constantes de estabilidade entre ATMP e vários íons metálicos (66).

<i>Íons metálicos</i>	<i>log Ke</i>
Ca ⁺²	7,05
Mg ⁺²	7,20
Fe ⁺³	14,60
Zn ⁺²	16,37

Uma comparação entre as constantes de estabilidade, fornece uma indicação da quantidade de íon metálico que é complexada. Quanto maior a constante de estabilidade, menor é a quantidade de espécie livre em solução.

Da Tabela anterior, observa-se que o ATMP é mais facilmente capaz de formar quelatos com uma quantidade significativa de Zn⁺², o que corrobora com os resultados previamente mostrados.

Em um de seus trabalhos, Rajendran *et al* (68) propuseram a análise da eficiência de inibição do sistema HEDP-Zn⁺² em ampla faixa de concentrações de inibidor e zinco (10, 50, 100, 150, 200 e 300 ppm) para o controle da corrosão do aço, em meio contendo 60 ppm de cloreto, através de estudos de perda de massa. A Tabela II.21 mostra os resultados obtidos para as eficiências de inibição das diversas concentrações do sistema em estudo. As taxas de corrosão são mostradas em função da concentração de inibidor na Figura II.27:

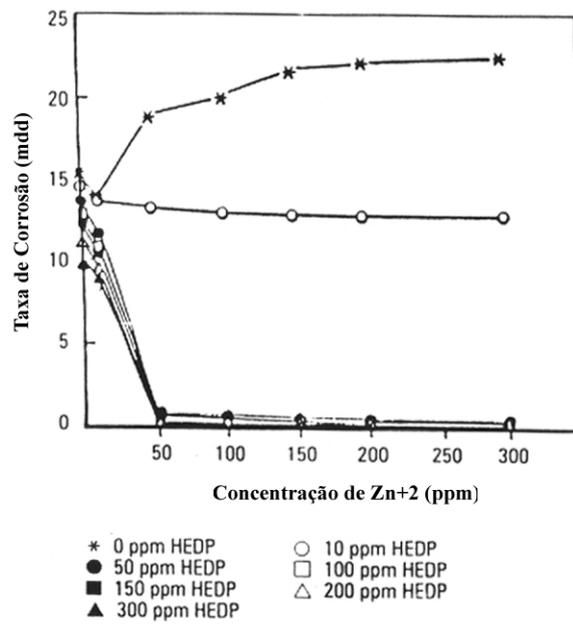


Figura II.27: Taxas de corrosão do aço em função da concentração de inibidor (68).

Tabela II.21: Valores de eficiências de inibição (%) oferecidas por várias concentrações do sistema Zn⁺²-HEDP ao aço imerso em solução contendo 60 ppm de Cl⁻ (os parâmetros sinérgicos são apresentados entre parênteses*)(68).

HEDP (ppm)	Zn ⁺² (ppm)						
	0	10	50	100	150	200	300
0	-	10	-23	-35	-40	-43	-45
10	5	10 (-4)	13 (8)	15 (10,3)	15 (11,7)	16 (11,7)	16 (12,3)
50	11	22 (-4,3)	98 (2,5)	98 (3,7)	98 (4,2)	98 (4,5)	98 (4,7)
100	15	30 (-4,3)	98 (3,5)	98 (5,2)	98 (5,9)	99 (6,3)	99 (6,6)
150	18	35 (-4,4)	98 (4,2)	98 (6,3)	98 (7,2)	99 (7,6)	99 (8,0)
200	25	38 (-5,8)	98 (5,9)	98 (8,9)	98 (10,1)	99 (10,8)	99 (11,3)
300	35	40 (-7,9)	99 (8,3)	99 (12,5)	99 (14,2)	99 (15,3)	99 (16,0)

Como pode ser visto na Tabela II.21 anterior, tanto o inibidor quanto Zn⁺² aplicados no meio isoladamente apresentam eficiência muito baixa na inibição dos processos corrosivos do metal em estudo. Já a combinação de ambos mostrou-se bastante eficiente na proteção do aço. Os autores observaram que formulações contendo baixas concentrações de HEDP e íons zinco oferecem uma elevada eficiência de inibição sendo que, a mesma não é afetada caso haja adição posterior de qualquer uma das duas substâncias. As curvas mostradas na Figura II.27 corroboram os resultados da Tabela anterior, onde, as menores taxas de corrosão do aço são observadas para concentrações de HEDP

* Os parâmetros sinérgicos foram calculados utilizando-se a seguinte relação: $S_{1+2} = (1 - I_{1+2}) / (1 - I_1 - I_2 + I_{1+2})$, onde $I_{1+2} = (I_1 + I_2) - (I_1 \cdot I_2)$; I_1 = eficiência de inibição da substância 1; I_2 = eficiência de inibição da substância 2 e I_{1+2} = eficiência combinada de inibição (substâncias 1 e 2).

maiores do que 50 ppm. Verifica-se também para concentrações de zinco muito baixas (em torno de 10 ppm) uma eficiência de inibição pouco significativa sendo que o parâmetro sinérgico, neste caso, apresenta-se com valor negativo. Já em concentrações ≥ 50 ppm de Zn^{+2} observa-se valores deste parâmetro positivos e maiores do que 1, indicando a evolução de processos de inibição à corrosão.

Os autores também levantaram curvas relacionando o grau de cobertura das superfícies com o filme de inibidor em função das diversas concentrações de zinco analisadas. Para a concentração de 50 ppm de HEDP observaram uma reta, cujo coeficiente de correlação é 1, indicando desta forma, que neste caso há a formação de um filme protetor ideal na superfície do aço. Outras retas similares foram obtidas para concentrações mais elevadas de inibidor. Muito interessante, foi verificado que o ponto relacionado à concentração de 10 ppm de Zn^{+2} nestas retas, sofre um leve desvio, sugerindo que concentrações baixas de zinco devem ser evitadas para tais sistemas.

Através das curvas de polarização levantadas neste mesmo trabalho concluiu-se que o sistema HEDP- Zn^{+2} funciona como um inibidor de característica mista, controlando a reação anódica através da formação do complexo Fe^{+2} -HEDP e a reação catódica através da formação de hidróxido de zinco. Os potenciais de corrosão do aço, neste caso são levados para valores intermediários (≈ -470 mV_{ECS}) aos obtidos em soluções de HEDP e cloreto (-350 mV_{ECS}) ou Zn^{+2} e cloreto (-489 mV_{ECS}).

As Figuras II.28 e II.29 mostram, respectivamente, os espectros de refletância e os padrões de difração de Raios-X obtidos para diferentes meios:

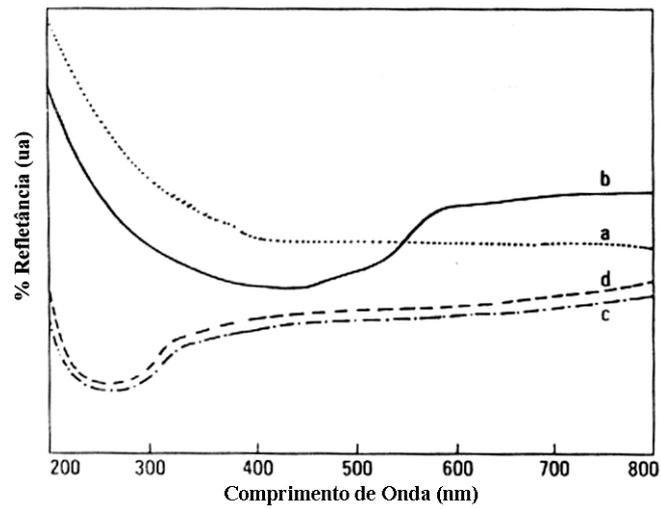


Figura II.28: Espectro de Refletância para a superfície do aço, imerso em diferentes meios: (a) metal polido não imerso em solução; (b) meio contendo 60 ppm de Cl⁻; (c) meio contendo 60 ppm de Cl⁻ + 50 ppm HEDP e (d) meio contendo 60 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP + 50 ppm de Zn⁺² (68).

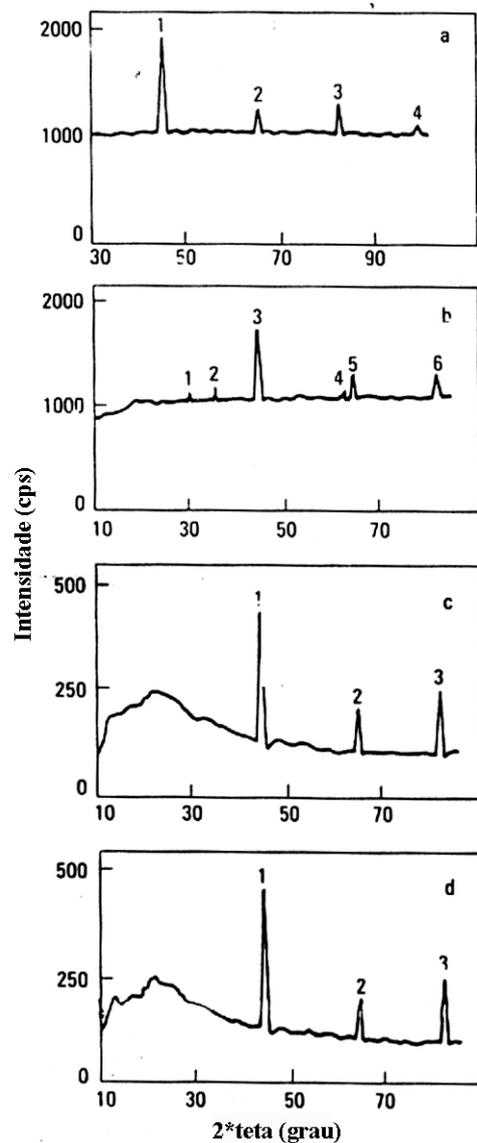


Figura II.29: Padrões de difração de Raios-X para o aço imerso em diferentes meios: (a) metal polido não imerso em solução; (b) meio contendo 60 ppm de Cl⁻; (c) meio contendo 60 ppm de Cl⁻ + 50 ppm HEDP e (d) meio contendo 60 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP + 50 ppm de Zn⁺² (68).

Verifica-se na Figura II.28 que há uma transição em torno de 550 nm para a curva referente ao meio contendo apenas cloreto. Isto pode caracterizar a presença de óxidos de ferro na superfície, apresentando propriedades semicondutoras. As curvas que representam o metal polido, a solução contendo HEDP e cloreto assim como a solução contendo HEDP e zinco não mostraram qualquer transição no comprimento de onda previamente citado, indicando a

ausência de quaisquer tipos de óxidos de ferro sobre o substrato metálico. Porém, para as duas últimas, os picos de absorção em aproximadamente 260 nm indicam a presença de complexo Fe^{+2} -HEDP.

A análise dos padrões de difração de Raios-X mostra, para a superfície do metal polido, quatro picos de ferro em $44,8^\circ$, $65,1^\circ$, $82,4^\circ$ e 99° . Já os padrões para o metal imerso em solução contendo apenas cloreto mostrou picos em $30,1^\circ$, $35,5^\circ$ e $62,5^\circ$, referentes à magnetita, além dos picos de Fe^0 . Para os sistemas contendo, além de Cl^- , HEDP e HEDP + Zn^{+2} , observou-se novamente apenas os picos relacionados ao metal de base, indicando a ausência de produtos de corrosão. Isto pode caracterizar a melhor proteção fornecida por estes dois últimos meios ao aço.

Em um outro trabalho, Rajendran *et al* (69) avaliaram, isoladamente, o mecanismo de inibição da mistura consistindo de 300 ppm de HEDP e 50 ppm de Zn^{+2} , já caracterizada como bastante eficiente na inibição da corrosão do aço. Para tal, os autores realizaram ensaios de polarização, levantaram espectros de luminescência, de absorção atômica, espectroscopia de infravermelho e difração de Raios-X, além de estimar as quantidades de zinco e ferro presentes nas soluções de teste, durante 7 dias de ensaio. A análise acurada dos resultados de infravermelho mostrou que tanto o complexo Fe^{+2} -HEDP quanto $\text{Zn}(\text{OH})_2$ estão presentes no filme formado sobre a superfície do metal, o que foi confirmado pelos espectros de luminescência. Os padrões de difração de Raios-X mostraram que o filme protetor não continha quaisquer tipos de óxidos de ferro e os resultados de absorção atômica revelaram que a dissolução metálica foi contida na presença de íons Zn^{+2} . Os autores concluíram, portanto, que o mecanismo mais provável para esta mistura é exatamente o proposto por Kuznetsov (2).

Felhösi e colaboradores (70) também estudaram a influência tanto de Ca^{+2} quanto de Zn^{+2} no efeito de inibição da corrosão do aço-carbono por HEDP. Aqui mais uma vez aliadas às técnicas eletroquímicas, foram realizadas análises superficiais dos filmes de inibidor, através de XPS e microscopia de força atômica.

Através da última, é possível acompanhar-se mudanças morfológicas da superfície durante a adsorção de inibidor. Outros trabalhos da literatura também propõem o estudo de filmes de inibidores orgânicos através desta técnica, como é o caso de Akao *et al* (71) que observaram a estrutura dos filmes formados por alquilaminas, alquil-mercaptans, ácido ortoaminobenzóico e benzotriazol, sobre ferro e cobre.

Com a adição de íons cálcio e zinco à solução de HEDP, Felhösi observou um aumento na eficiência de inibição de maneira sinérgica, caracterizada por um elevado valor do parâmetro sinérgico. O parâmetro sinérgico (s) e o percentual de eficiência de inibição ($\eta_{DC} \times 100\%$) foram definidos pelos autores da seguinte forma:

$$s = (i_1 i_2) / (i_{1,2} i_0) \text{ e } \eta_{DC} = (1 - (i_{1,2} / i_0)) \times 100\%$$

Onde:

i_1 = densidade de corrente de corrosão na solução de HEDP;

i_2 = densidade de corrente de corrosão para o cátion envolvido na reação;

$i_{1,2}$ = densidade de corrente de corrosão para a solução HEDP + cátion;

i_0 = densidade de corrente de corrosão para o branco.

Desta maneira, um parâmetro sinérgico maior do que 1, caracteriza o efeito sinérgico existente entre os compostos. Caso seu valor seja menor do que 1, prevalece uma interação antagônica dos inibidores, o que fisicamente significa que está ocorrendo uma "adsorção competitiva" entre eles. A Tabela II.22 mostra os principais parâmetros levantados pelos autores nas diferentes soluções de ensaio:

Tabela II.22: Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), eficiência de inibição (η_{DC}) e parâmetro sinérgico (s) em diferentes soluções* (70).

Razão molar $Me^{+2}/HEDP$		E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	η_{DC} (%)	s
Branco		-572	244	-	-
HEDP (3×10^{-4} mol/dm ³)		-487	117	52	-
Ca ⁺²	0,5	-490	33,2	86,4	3,4
	1	-538	62,5	74,4	1,8
	2	-570	76,7	68,6	1,5
	4	-620	87,1	64,3	1,3
Zn ⁺²	0,5	-454	44,4	81,8	1,4
	1	-520	41,2	83,1	1,5
	2	-552	9,27	96,2	6,7
	3	-546	5,86	97,6	10,5
	4	-572	11,9	95,1	5,2

* 3×10^{-4} mol/dm³ Ca(NO₃)₂: $i_0 = 234 \mu A/cm^2$; 3×10^{-4} mol/dm³ ZnSO₄: $i_0 = 129 \mu A/cm^2$

Através dos dados mostrados na Tabela anterior, verifica-se que a maior eficiência de inibição foi obtida para uma razão molar Ca/HEDP = 0,5. Uma maior inibição promovida pela adição de Ca⁺² pode ser atingida em tratamentos de águas industriais caso o ajuste de dureza seja realizado corretamente. Um sinergismo ainda mais significativo foi verificado quando aplicou-se Zn⁺² à solução de inibidor. A máxima eficiência ($\eta_{DC} = 97,6\%$) foi observada para uma razão molar de Zn/HEDP = 3, com um parâmetro sinérgico igual a 10,5.

Diferentemente do que foi proposto por Kálmán *et al* (1) que, na avaliação do efeito inibitivo do HEDP sobre o aço-carbono em soluções neutras, sugeriram que o melhor ajuste dos dados de impedância eletroquímica do sistema estudado por eles seria dado por um circuito equivalente proposto por Kendig e colaboradores (61), onde a capacitância de dupla camada era substituída por um CPE (elemento de fase constante), Felhösi sugere que a corrosão dos metais, cuja superfície esteja coberta por uma camada tridimensional porosa, deva ser

descrita por uma função de transferência mais complicada (59, 72). Isto porque os autores verificaram que o modelo proposto por Kendig, apesar de promover perfeito ajuste dos dados para baixas frequências, geralmente desviava para frequências intermediárias. Portanto, o novo modelo de impedância, já corrigido para a resistência do eletrólito, pode ser escrito como:

$$Y(j\omega) = \theta Y_L(j\omega) + (1-\theta) Y_{\text{Corr}}(j\omega)$$

Onde:

Y_{Corr} = admitância do processo de corrosão de metal "limpo" que ocorre na "base" dos poros de óxido;

Y_L = admitância da camada de óxido;

θ = grau de cobertura da superfície pelo óxido.

A admitância da camada de superfície (Y_L) pode ser dada por uma combinação em paralelo de uma resistência desta camada (R_L) e sua capacitância (C_L). O processo de corrosão nos poros pode ser identicamente dividido em uma combinação paralela de uma capacitância de dupla camada (C_{dl}), a impedância da dissolução anódica do ferro (que é controlada por transferência de carga – $R_{ct,a}$) e a impedância do processo catódico de redução do oxigênio (que é controlado por transferência de carga – $R_{ct,c}$ – e por difusão – Z_{diff}). A impedância de difusão do oxigênio já foi amplamente discutida por Juttner *et al* (59,72) que afirmam ser esta subdividida em 3 diferentes regimes: difusão linear de Nernst (Z_N), difusão não-linear na superfície (Z_s) e difusão linear por entre os poros (Z_{por}). O modelo proposto, consiste portanto, em uma resistência de solução dentro dos poros ($R_{\Omega \text{ por}}$) conectada em série com os processos de corrosão. Apesar de bem especificado, o modelo citado, que pode ser visualizado na Figura II.30, é ainda muito complicado sendo que a acurácia e reprodutibilidade dos resultados experimentais não foram suficientes para a determinação de todos os parâmetros.

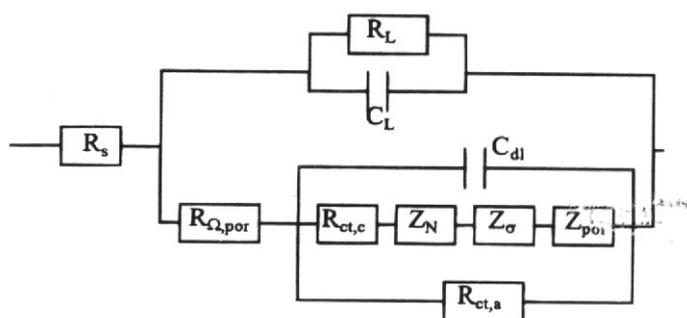


Figura II.30: Modelo de circuito equivalente da corrosão de metais cobertos por uma camada de superfície porosa (70).

Desta maneira, algumas simplificações foram feitas, a saber:

- a) A camada tridimensional de óxido foi considerada como isolante ($R_L \rightarrow \infty$), portanto pode-se omitir R_L do modelo;
- b) A difusão nos poros (Z_{por}) foi considerada como o processo de transporte determinante;
- c) Em baixas frequências, como $\omega \rightarrow 0$, $Z_{por} \rightarrow R_{por}$;
- d) R_{por} , $R_{ct,a}$ e $R_{ct,c}$ foram substituídos por apenas uma única resistência: a de polarização (R_p).

Sendo assim, o circuito final representativo do sistema HEDP-cátions seria caracterizado por uma função de transferência contendo duas constantes de relaxação ($\sigma_1 = (R_p Q_{dl})^{1/\alpha}$ e $\sigma_2 = (R_{\Omega\ por} Q_L)^{1/\alpha}$), correspondendo respectivamente ao processo de transferência de carga e às características da camada porosa de óxido. A equação a seguir descreve a função de transferência característica e a Figura II.31 mostra o modelo do circuito já simplificado:

$$Y_{Corr}^{-1}(j\omega) = R_{\Omega\ por} + R_p (1 + R_p Q_{dl}(j\omega)^\alpha)^{-1}$$

Onde:

$R_{\Omega\ por}$ = resistência do eletrólito por entre os poros;

Q_L (visualizado no modelo do circuito) = caracteriza as propriedades da capacitância de uma camada de superfície não homogênea, por uma CPE;
 R_p = resistência de polarização, determinada por etapas de transferência de carga e transporte de massa.

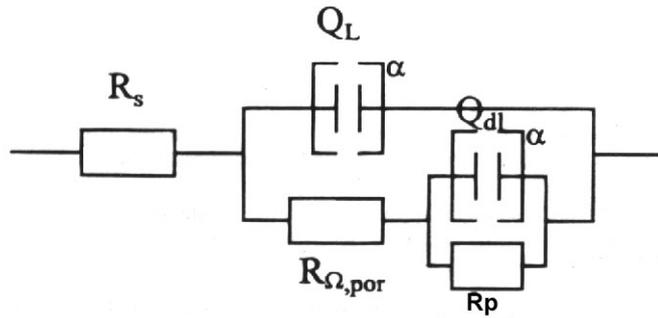


Figura II.31: Modelo de circuito equivalente da corrosão do aço-carbono contendo duas constantes de tempo (70).

Os autores levantaram diagramas de Nyquist e Bode para diferentes razões molares de Ca/HEDP e Zn/HEDP. As Figuras II.32 e II.33 mostram os resultados de impedância já com o ajuste, utilizando o modelo de duas constantes de tempo. Os parâmetros de ajuste e as eficiências de inibição calculadas para a impedância, em função das razões molares, são apresentados na Tabela II.23:

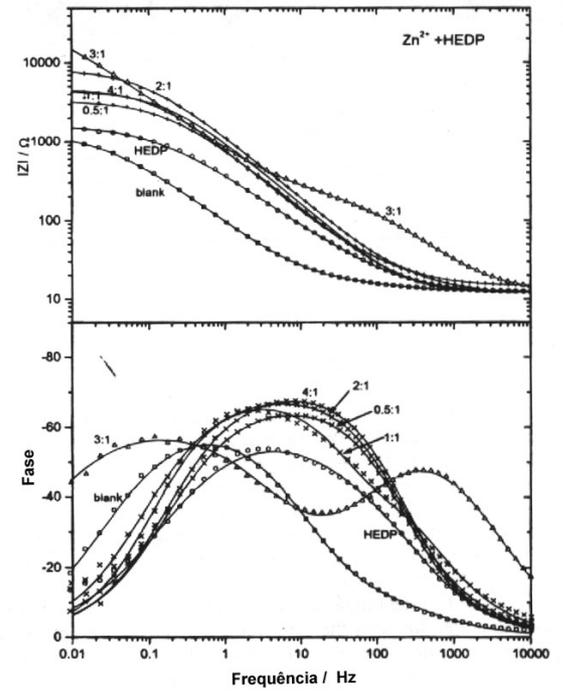
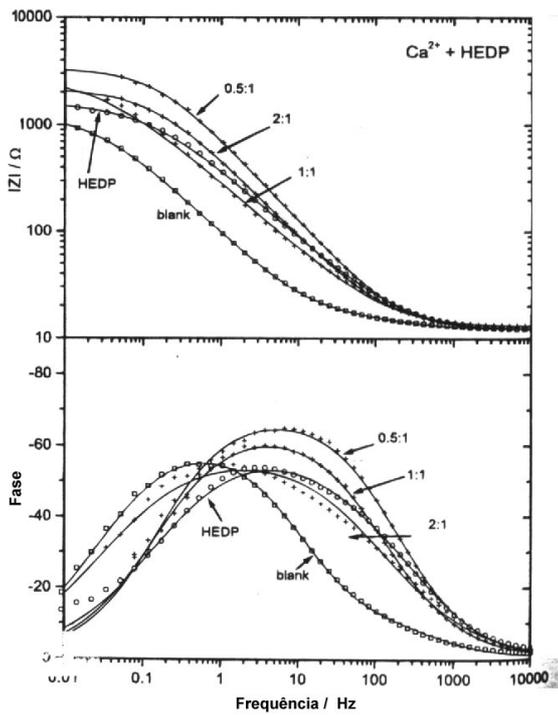
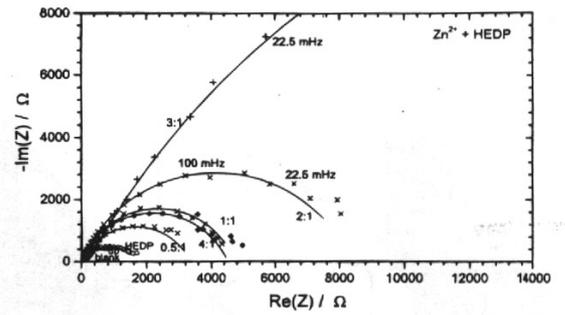
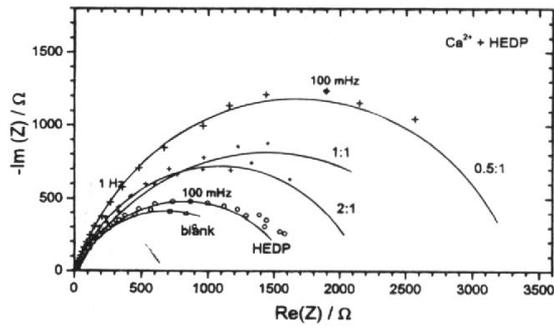


Figura II.32: Diagramas de Nyquist (topo) e Bode (abaixo) da resposta em frequência para o aço-carbono em várias soluções $\text{Ca}^{2+}/\text{HEDP}$ (branco: 0,5 M NaClO_4 , pH 7 e $C_{\text{HEDP}} = 3 \times 10^{-4}$ M) (70).

Figura II.33: Diagramas de Nyquist (topo) e Bode (abaixo) da resposta em frequência para o aço-carbono em várias soluções $\text{Zn}^{2+}/\text{HEDP}$ (branco: 0,5 M NaClO_4 , pH 7 e $C_{\text{HEDP}} = 3 \times 10^{-4}$ M) (70).

Tabela II.23: Parâmetros de ajuste de impedância do aço-carbono na presença de diferentes misturas de inibidor (função de transferência com duas constantes de tempo) (70).

Razão molar Me ⁺² /HEDP	R _p (Ω)	Q _{dl} (mS.s ^α)	α _{dl}	σ ₁ (s)	R _{Ω por (Ω)}	Q _L (mS.s ^α)	α _L	η _{ac} (%)	
Branco	1265	1,411	0,74	2,19	9,23	1,423	0,71	-	
HEDP	1617	0,502	0,61	0,71	33,55	0,247	0,80	21,8	
Ca ⁺²	0,5	3773	0,202	0,63	0,65	19,73	0,145	0,88	66,5
	1	2469	0,342	0,73	0,79	95,37	0,647	0,70	48,9
	2	2089	0,402	0,76	0,79	1,053	0,104	0,74	39,4
Zn ⁺²	0,5	3330	0,037	0,93	0,11	2,94	0,265	0,73	62,0
	1	4579	0,161	0,81	0,79	29,3	0,157	0,80	72,4
	2	8372	0,182	0,73	1,78	6,31	0,028	0,97	84,9
	3	44150	0,330	0,68	51,4	243	0,051	0,75	97,1
4	4495	0,137	0,69	0,49	6,48	0,098	0,89	71,8	

Foi observada a mesma tendência para as eficiências de inibição calculadas através das medidas ac, quando comparadas às obtidas por polarização dc. Os resultados da Tabela anterior mostram também um significativo aumento nos valores de R_p para as soluções contendo os cátions, em relação ao inibidor puro. Os valores mais elevados de R_p são obtidos para as razões molares de Ca/HEDP e Zn/HEDP de 0,5 e 3, respectivamente, estando estes resultados de acordo com os obtidos nos ensaios de polarização. Q_{dl}, parâmetro que caracteriza a interface metal-óxido, baixa 1 ordem de magnitude em relação à solução livre de inibidor. Os valores mais baixos de Q_L obtidos na presença tanto de Ca⁺² quanto de Zn⁺², indicam a formação de um filme de inibidor mais espesso sobre a superfície metálica, se comparados aos do tratamento com HEDP puro.

Finalmente, tanto a técnica de XPS quanto a de AFM, revelaram a formação de uma camada protetora lisa e densa na presença de uma efetiva combinação de inibidores. A composição da superfície obtida por XPS, em função da razão Zn/HEDP em solução, pode ser vista na Figura II.34.

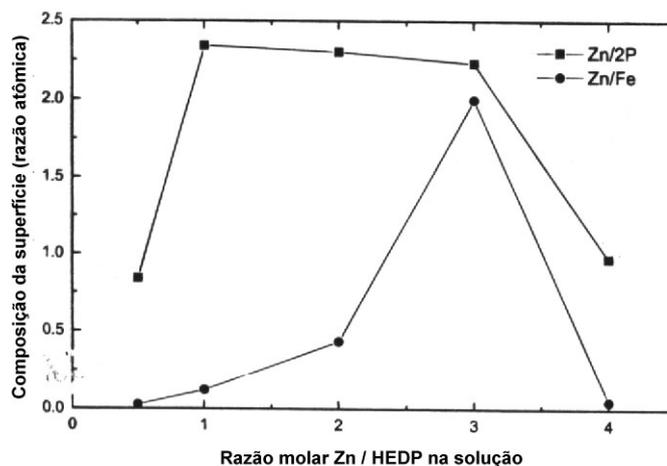


Figura II.34: Concentração de superfície da camada que contém inibidor em função da razão Zn/HEDP na solução (70).

Observa-se que, com um aumento da concentração de zinco até a razão molar Zn/HEDP em solução igual a 1:1, um aumento monótono de zinco e fósforo é visualizado na superfície do metal. Com Zn/HEDP = 4:1, as quantidades de zinco e de fósforo caem para uma razão atômica de aproximadamente 1,8. É bom enfatizar que a razão Zn/P permanece praticamente constante na faixa de razão Zn/HEDP entre 1 e 3. Isto sugere uma formação preferencial e a adsorção de um complexo 2:1 Zn-HEDP. Com Zn/HEDP = 4 ocorre uma queda na razão Zn/P, resultando em uma diminuição na espessura do filme de inibidor devido a uma possível mudança na composição da superfície do complexo, que ocorreria em concentrações mais elevadas de Zn^{+2} em solução.

Os autores sugerem, a partir dos resultados obtidos, que uma significativa formação de complexo ocorre entre o HEDP e Zn^{+2} : 98% de HEDP (H_4A) estão na forma de complexo quando a razão metal ligante é 1:1. O sistema HEDP/ Zn^{+2}

pode ser descrito assumindo-se espécies tais como ZnA , $ZnAOH$, ZnA_2 , Zn_2A e Zn_4A_3 . O aumento da concentração de Zn^{+2} em solução, seria responsável pela formação de Zn_4A_3 e Zn_2A , que possuem um tipo de coordenação monodentada. Isto está de acordo com os resultados de XPS para uma faixa de razão molar de $Zn/HEDP$ entre 1-3 em solução, sugerindo a formação de um complexo $Zn | HEDP = 2:1$ na superfície do aço. Presumidamente, a formação destes complexos multinucleares seria responsável por uma boa proteção do aço, porém ainda existem, provavelmente complexos heteropolinucleares que podem ser também originados e devem ser considerados, tornando-se mais difícil a perfeita caracterização dos filmes de inibidor.

Em novo artigo, Rajendran e colaboradores procuraram estudar a ação de substâncias tais como a carboximetilcelulose (CMC) (73) em um sistema $HEDP/Zn^{+2}$ sobre a corrosão do aço-carbono. Observaram que a adição da referida substância ao sistema, aumenta a eficiência de inibição até determinado nível de concentração da mesma. Em concentrações elevadas de CMC (maiores do que 100 ppm) há um decaimento nesta eficiência, explicado por uma elevação na resistência à difusão dos inibidores do seio da solução até a superfície metálica. Portanto, é importante que se leve em consideração a química e a estereoquímica molecular, antes de se inserir quaisquer aditivos a um tratamento químico.

A Tabela II.24 mostra as taxas de corrosão do aço-carbono e as eficiências de inibição de diferentes misturas de $HEDP/Zn^{+2}/CMC$, em meio neutro, obtidas a partir de perda de massa:

Tabela II.24: Taxas de corrosão para o aço em meio aquoso neutro ($\text{Cl}^- = 60 \text{ ppm}$) na presença e ausência de inibidor; eficiências de inibição obtidas a partir de perda de massa (73).

<i>HEDP (ppm)</i>	<i>Zn²⁺ (ppm)</i>	<i>CMC (ppm)</i>	<i>Taxa de Corrosão (mdd)</i>	<i>Eficiência de inibição (%)</i>
0	0	0	15,54	-
10	50	0	13,52	13
50	50	0	0,37	98
100	50	0	0,31	98
150	50	0	0,31	98
200	50	0	0,31	98
300	50	0	0,16	99
300	0	0	10,10	35
300	0	50	9,32	40
0	50	0	19,11	-23
0	10	0	13,99	10
0	0	50	15,52	0
0	10	50	14,92	4
10	10	0	13,99	10
50	10	0	12,12	22
100	10	0	10,88	30
150	10	0	10,10	35
200	10	0	9,63	38
300	10	0	9,32	40
300	10	10	6,84	56
300	10	50	3,10	80
300	10	100	8,50	45
300	10	200	8,40	46

Através do levantamento de curvas de polarização anódicas e catódicas, os autores observaram que, tanto a carboximetilcelulose quanto o HEDP isoladamente, mudam o potencial de corrosão do aço para o lado anódico,

enquanto que sua mistura faz o mesmo variar para região mais negativa. Como pode-se verificar na Figura II.35, o cátion Zn^{+2} parece controlar predominantemente a reação catódica. Além disso, a formulação consistindo de 300 ppm de HEDP, 10 ppm de Zn^{+2} e 50 ppm de CMC faz o potencial de corrosão do aço variar para valor intermediário daquele que o inibidor apresenta com os mesmos compostos isoladamente. Estes resultados sugerem que o sistema HEDP/ Zn^{+2} /CMC funciona como um inibidor misto, controlando tanto a reação anódica de dissolução metálica quanto a catódica de redução do oxigênio.

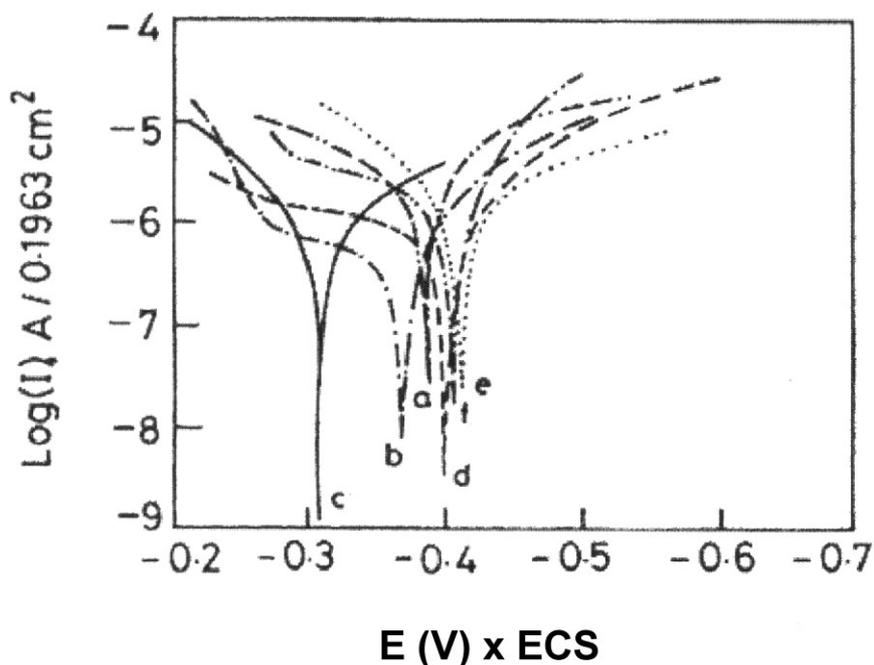


Figura II.35: Curvas de polarização para o aço imerso em diferentes meios: (a) 60 ppm Cl^- ; (b) 60 ppm Cl^- + 300 ppm HEDP; (c) 60 ppm Cl^- + 50 ppm CMC; (d) 60 ppm Cl^- + 300 ppm HEDP + 50 ppm CMC; (e) 60 ppm Cl^- + 10 ppm Zn^{+2} ; (f) 60 ppm Cl^- + 300 ppm HEDP + 50 ppm CMC + 10 ppm Zn^{+2} (73).

Também procurou-se neste trabalho obter dados relevantes a respeito da estrutura do filme formado sobre a superfície do aço. O espectro FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) do filme formado em um meio consistindo de 60 ppm de Cl^- , 300 ppm de HEDP e 50 ppm de CMC, revelou que a frequência de vibração da ligação P-O do HEDP decaiu de 1119 cm^{-1} para $1018,7\text{ cm}^{-1}$, sugerindo

que o átomo de oxigênio do grupo fosfônico do HEDP estaria coordenado com Fe^{+2} , resultando na formação de um complexo Fe^{+2} -HEDP sobre a superfície do metal. Verificou-se também que a frequência de ligação de C=O do grupo carboxila da CMC, diminuiu de um valor de $1611,6 \text{ cm}^{-1}$ para $1573,7 \text{ cm}^{-1}$, caracterizando, da mesma forma, que há a formação do complexo Fe^{+2} -CMC. Quando introduz-se Zn^{+2} à mistura em concentração de 10 ppm, também verifica-se o decaimento tanto da frequência da ligação P-O do HEDP quanto de C=O da carboximetilcelulose. O pico observado em $1352,5 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à formação de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na superfície do aço. A Figura II.36 mostra os respectivos espectros FTIR:

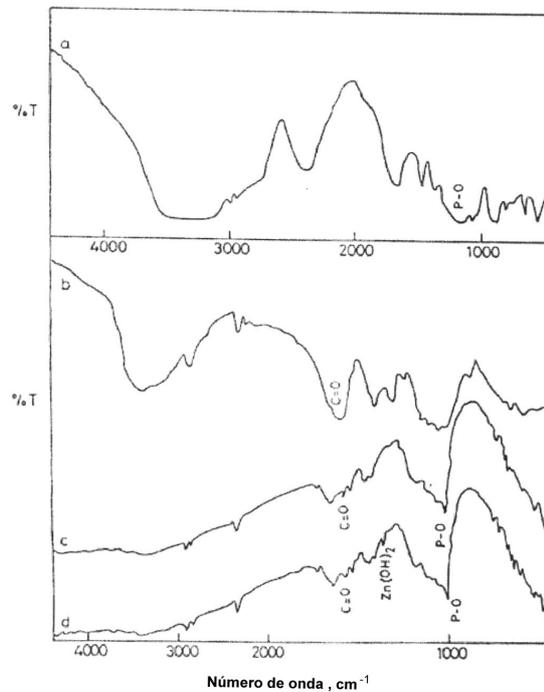


Figura II.36: Espectros FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy): (a) HEDP; (b) CMC; (c) aço-carbono imerso em solução 60 ppm Cl^- + 300 ppm HEDP + 50 ppm CMC; (d) aço-carbono imerso em solução 60 ppm Cl^- + 300 ppm HEDP + 50 ppm CMC + 10 ppm Zn^{+2} (73).

Baseados nos resultados anteriores, os autores propuseram o seguinte mecanismo de inibição da corrosão para o aço-carbono: quando o meio preparado consiste de Cl^- , HEDP, CMC e Zn^{+2} , há a formação dos complexos Zn^{+2} -

HEDP e Zn^{+2} -CMC em solução. Imergindo-se um corpo-de-prova de aço-carbono neste meio, os complexos formados difundem do seio da solução para a superfície metálica. Uma vez na superfície, estes complexos são convertidos a complexos Fe^{+2} -HEDP e Fe^{+2} -CMC respectivamente, enquanto que o Zn^{+2} liberado combina-se com o OH^- gerado nas áreas catódicas, dando origem ao hidróxido de zinco. Conclui-se, portanto, que o filme protetivo é constituído, neste caso, por complexos Fe^{+2} -HEDP, Fe^{+2} -CMC e por $Zn(OH)_2$.

Os mesmos autores realizaram um estudo parecido com o previamente relatado, porém substituindo o HEDP pelo ácido 2-clorometil fosfônico (2CL-EPA) (74). O objetivo aqui seria determinar a ação de Zn^{+2} sobre o aço, no sistema 2CL-EPA/ Cl^- . Os resultados obtidos mostraram que, em presença de Zn^{+2} , o 2CL-EPA mostra-se bastante eficiente na inibição da corrosão, confirmando a existência de efeito sinérgico entre ambos. A formulação consistindo de 300 ppm do ácido e 300 ppm de Zn^{+2} foi a que apresentou o melhor percentual de inibição à corrosão do aço (95%). O sistema, assim como o reportado anteriormente, funciona como um inibidor misto, atuando tanto nas áreas anódicas quanto nas áreas catódicas do metal.

A análise da solução contendo 300 ppm de ácido e 300 ppm de Zn^{+2} através de espectro de absorção de UV-visível, sugere a formação de um complexo Zn^{+2} -2CL-EPA em solução. Já o espectro de refletância de UV-visível do metal imerso em uma solução 60 ppm de Cl^- e 300 ppm de 2CL-EPA mostra um "gap" de 2,48 eV, caracterizando óxidos de ferro que apresentam propriedade semi-condutora. A absorção verificada no espectro em 230 a 350 nm é devida ao complexo Fe^{+2} -2CL-EPA, entranhado na malha óxida.

A partir do que foi verificado pelos autores, mais uma vez sugeriu-se um provável mecanismo de inibição, de modo a melhor explicar o efeito sinérgico existente entre 2CL-EPA e Zn^{+2} :

- (1) Quando o meio consistindo de 60 ppm de Cl^- , 300 ppm de 2CL-EPA e 300 ppm de Zn^{+2} é preparado, há a imediata formação do complexo Zn^{+2} -2CL-EPA em solução;
- (2) Este complexo é levado do seio da solução à superfície do metal (previamente oxidada), quando o aço é imerso neste meio;
- (3) Já na superfície metálica, o complexo Zn^{+2} -2CL-EPA é convertido em Fe^{+2} -2CL-EPA sobre os sítios anódicos, enquanto que Zn^{+2} é liberado;
- (4) Este Zn^{+2} liberado reage com o OH^- formando seu respectivo hidróxido sobre os sítios catódicos, controlando-se desta maneira a reação catódica;

Portanto, conclui-se que, o filme protetor que se forma sobre o aço-carbono nas condições estudadas pelos autores é constituído basicamente pelo complexo Fe^{+2} -2CL-EPA, por $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e óxidos de ferro.

Com o objetivo de trazer um maior esclarecimento a respeito dos mecanismos de inibição dos ácidos fosfônicos, em especial do ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico (HEDP), algumas novas "ferramentas" podem ser introduzidas no auxílio a esta pesquisa. Dentre estas encontra-se a modelagem molecular. Alguns trabalhos na literatura (75) já utilizaram conceitos cristalográficos para modelar estruturas, tentando explicar melhor sua ação inibitória, tomando como base características químicas e estereoquímicas das mesmas. O próximo item traz uma breve descrição da modelagem molecular assim como uma rápida amostra de como seria empregada no auxílio à determinação de um mecanismo de inibição à corrosão.

II.4 – Uma Introdução à Modelagem Molecular:

A modelagem molecular, aliada às técnicas eletroquímicas convencionais e à análise de superfície, pode servir como um artifício útil no estudo e compreensão da ação de efeitos estruturais nas propriedades e performance de substâncias inibidoras de corrosão. Baseia-se no ajuste de estruturas observadas experimentalmente, através de Raios-X, estudos de difração, espectroscopia, além de estudos de mecânica quântica (76). Na utilização da modelagem, encontra-se implícita a habilidade de se transferir parâmetros descritivos de átomos, de um meio para outro. Para tal, várias funções matemáticas de certa complexidade são necessárias, sendo que a transferência destes parâmetros torna-se mais acurada conforme a metodologia aplicada melhor captura a física e a química de sistemas moleculares e iônicos.

Quando se trata de inibidores orgânicos de corrosão, parte-se do pressuposto de que o metal estaria protegido por um complexo superficial ou por um emaranhado de complexos superficiais, dependendo da constituição do meio e do tipo de inibidor aplicado. De modo a provar a existência de um filme quimiossorvido e ao mesmo tempo caracterizá-lo, vários dos métodos aplicados são aqueles comumente utilizados por químicos interessados em catálise heterogênea. Radioisótopos, elipsometria (77), LEED, XPS, espectroscopia Auger, dentre outras técnicas, fornecem informações relevantes de simetria e geometria de espécies adsorvidas. Os resultados, na maior parte das vezes são reproduzíveis, porém, as determinações estruturais não são capazes de permitir a escolha entre duas ou mais geometrias diferentes. Logo, parece ser um tanto complicado definir completamente uma estrutura superficial somente através destes métodos.

II.4.1 – Os Métodos de Química Computacional:

Vários aspectos da estrutura molecular podem ser modelados utilizando-se métodos clássicos, na forma de mecânica e dinâmica molecular. Nestes casos, o campo de força é baseado em resultados empíricos, correspondendo a uma média de um grande número de moléculas. Isto faz com que estes resultados sejam bons no estudo de determinados sistemas, porém caso se queira definir mais do que a estrutura ou outras propriedades derivadas somente da superfície de energia potencial, em particular propriedades que dependam diretamente da distribuição de densidade eletrônica, deve-se tomar como base um tratamento mais geral: a mecânica quântica. Seus princípios são geralmente utilizados em casos onde a mecânica molecular não é aplicável.

A mecânica molecular descreve as moléculas como um conjunto de átomos ligados uns aos outros (78), onde a geometria molecular é descrita em termos de distorções relativas a distâncias de ligação, ângulos de ligação e de torção (diédricos) ideais, levando-se em consideração ainda as interações não ligantes como as de Coulomb e de van der Waals. Através da mecânica molecular consegue-se um alto grau de transferência de parâmetros geométricos de uma molécula para outra, além da caracterização da dependência destes parâmetros na hibridização atômica. Neste contexto, a energia de uma molécula é descrita em termos da soma de uma série de contribuições, provenientes do afastamento das distâncias ideais de ligação, dos ângulos de ligação e de torção além das forças de Coulomb e de van der Waals. Os modelos da mecânica molecular, denominados campos de força, diferem tanto no número e na natureza específica dos termos por eles incorporados, quanto nos detalhes de parametrização. Campos de força mais simples como o SYBYL podem ser aplicados a diversos sistemas, porém, geralmente, não retornam resultados muito acurados. Por outro lado, campos de força como o MMFF94, apesar de ser ainda relativamente limitado para sistemas orgânicos simples, é um dos melhores, caso se queira obter caracterização mais precisa de conformação e geometria moleculares.

A mecânica quântica descreve as moléculas em termos de interações entre seus núcleos e os respectivos elétrons, onde a geometria molecular é descrita em função dos arranjos de menor energia do núcleo. O sistema é normalmente definido por uma função de onda gerada a partir da resolução da equação de Schrödinger. Esta equação relaciona os estados estacionários do sistema e suas energias a um operador Hamiltoniano, o qual pode ser entendido como a forma de ser obtida a energia associada a uma função de onda, descrevendo-se as posições dos núcleos e dos elétrons dentro do sistema. Na prática, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente para átomos com mais de um elétron, sendo assim, várias aproximações são necessárias para que sejam obtidos resultados representativos.

As aproximações conhecidas como aproximação de Born-Oppenheimer, de Hartree-Fock e de LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) quando aplicadas em conjunto à equação de Schrödinger, levam às equações denominadas de Roothaan-Hall e os métodos resultantes da resolução destas equações são conhecidos como métodos Hartree-Fock. Os métodos *ab initio* (79) referem-se aos cálculos que utilizam as equações completas Hartree-Fock/Roothaan-Hall, sem ignorar ou aproximar quaisquer das integrais ou termos do Hamiltoniano. Justamente por este motivo, a maior desvantagem destes métodos é a sua grande demanda computacional.

Por razões práticas, os métodos Hartree-Fock utilizam um conjunto básico de funções denominadas gaussianas. Várias destas séries gaussianas são amplamente documentadas e aplicadas nos cálculos de química quântica, dentre elas estão as representações denominadas por STO-3G, 3-21G, 6-31G* e 6-311G. Dependendo do nível de cálculo desejado, estas funções podem ainda ser complementadas por grupos de funções polarizadas e/ou difusas. Atualmente os métodos que aplicam a série 6-31G* são considerados muito bons na determinação de geometria de moléculas orgânicas e relativamente bons na determinação de barreiras de energias conformacionais. Em vários casos, bases

menores tais como 3-21G ou STO-3G podem fornecer resultados razoáveis, exceto para metais de transição e compostos organometálicos.

Os métodos semi-empíricos, por outro lado, também utilizam as equações Hartree-Fock/Roothaan-Hall, mas simplificam entretanto estes cálculos, utilizando parâmetros (empíricos ou *ab initio*) para algumas das integrais ou ignorando termos do Hamiltoniano, além de usarem mais uma aproximação, levando em consideração nos cálculos eletrônicos apenas os elétrons das camadas de valência. Os mais populares métodos semi-empíricos utilizados pelos químicos são os denominados MNDO, AM1 e PM3, cada qual diferindo em detalhes de aproximações e, particularmente nos valores de seus parâmetros. Podem ser ainda otimizados para diferentes objetivos, especificamente para melhor reproduzirem os calores de formação e as estruturas de um grande número de moléculas orgânicas. Para a caracterização de estrutura molecular e calores de formação moleculares, AM1 e PM3 são os métodos mais recomendados. Em particular, o método PM3 é parametrizado para um grande número de elementos, porém, em geral os respectivos parâmetros são baseados em um grupo muito pequeno de dados.

II.5 - A Aplicação dos Conceitos de Química Quântica na Determinação de Mecanismos de Inibição: Alguns Estudos Relacionados ao Ácido 1,1-Hidroxietilideno Difosfônico (HEDP):

Os mecanismos de inibição à corrosão são frequentemente estudados através de técnicas eletroquímicas já bastante conhecidas. Em adição a estes estudos, uma quantidade significativa de publicações vêm sendo exibidas, tentando correlacionar a estrutura dos inibidores de corrosão, seu estado de adsorção na interface metal/solução e a sua eficiência (80). A utilização de um método semi-empírico no cálculo de propriedades macroscópicas ou de química quântica, permite a correlação dos dados obtidos com a eficiência inibitiva. Trabalhos como os de Vosta e Eliasek (81), Abdul-Ahad e Al-Madfai (82), Growcock *et al* (83), Costa e Lluch (84) e Lukovitz *et al* (85) são alguns exemplos

de estudos realizados sobre a relação existente entre a estrutura molecular de aditivos orgânicos e seu efeito inibidor na corrosão dos metais. Nestes trabalhos investigou-se as propriedades eletrônicas de inibidores, o efeito de energias HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) assim como a natureza lipofílica e hidrofílica destes compostos orgânicos. Várias equações aproximadas foram obtidas para diversos compostos e são justificadas devido aos diferentes tipos de quimiossorção, dependentes basicamente do tipo de substituinte do composto analisado.

O mecanismo de inibição por compostos orgânicos pode envolver tanto interações eletrostáticas (de Coulomb) quanto a adsorção destes, e outros compostos, na superfície do metal. Quanto maior a carga total de uma molécula e menores o raio iônico do adsorbato, a distância entre o inibidor e a superfície do eletrodo e a constante dielétrica local, maiores serão as atrações de Coulomb. Acredita-se que, no caso da adsorção orgânica em soluções aquosas, a contribuição iônica do adsorbato à energia de ligação é praticamente negligenciável, devido a sua pequena carga e seu amplo raio. Desta maneira, para que um composto orgânico efetivamente iniba a corrosão metálica, a formação de ligações químicas com os átomos da superfície do metal é necessária.

Duas formas diferentes de inibição à corrosão podem ser caracterizadas, dependendo do tipo de camada protetora formada. Quando há a formação de uma camada monomolecular, considera-se a inibição como sendo "interfacial", sendo a adsorção, neste caso, dependente do potencial. Este tipo de inibição é mais observado em sistemas onde um metal de superfície limpa fica em contato com um meio corrosivo, geralmente ácido. Já a inibição de "interfase" gera uma camada de filme mais espessa entre o substrato metálico e o eletrólito. O filme formado, geralmente consiste de óxidos e/ou moléculas de inibidor. Este tipo de inibição é também observado quando substâncias dissolvidas no eletrólito formam precipitados sobre o substrato metálico, devido à ocorrência de reações secundárias. Esta camada de interfase funciona como um isolante elétrico, assim

como uma barreira física ao transporte de massa, tanto para dentro quanto para fora do filme.

Como já foi citado anteriormente, uma das principais linhas de estudo de inibidores de corrosão é a relacionada aos compostos de base fosfônica. Os fosfonatos, como são também conhecidos, são considerados inibidores de interfase para o aço, em soluções neutras ou ligeiramente alcalinas, sob aeração natural. Um inibidor orgânico amplamente aplicado na indústria, principalmente nos sistemas abertos de refrigeração de água, é o ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico (HEDP) cujo mecanismo de ação envolve a formação de diferentes complexos. Um grande número de investigações foram já realizadas por diversos autores (86 - 90) para a determinação das constantes de complexação do HEDP com vários cátions bivalentes, como Ca^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} e Zn^{+2} , e alguns trivalentes como Al^{+3} , Cr^{+3} e Fe^{+3} (89). O HEDP é um ácido tetraprótico (H_4L) e forma complexos de coordenação protonados com os diversos cátions citados anteriormente (90). Estes complexos, como se sabe, são estáveis em soluções cujo pH é superior a 2 (91).

Juntamente às espécies comuns, onde a razão metal/ligante é igual a 1, tais como ML e MHL, complexos de ordem mais elevada (M_2L , ML_2 , etc.) também são passíveis de existir em solução. A determinação exata da composição destas espécies no meio é normalmente mascarada, devido à existência de interferências provenientes de complexos binários hidróxido-cátion e ternários como HEDP-hidróxido-cátion.

Apesar de existirem diversos trabalhos na literatura que retratam as propriedades inibitivas do HEDP, vários pontos ainda não foram bem esclarecidos. Por exemplo, a interpretação adequada das propriedades inibitivas do referido ácido requer um estudo mais sistemático de como se dão os processos de adsorção e desorção das moléculas de inibidor na interface metal/eletrólito. A adsorção de HEDP sobre a superfície de metais ferrosos, como é o caso do aço-carbono, é bastante complexa e dependente de uma série de

parâmetros, como a composição de espécies dissociadas na solução, a composição e estrutura da camada de óxido/hidróxido formada na superfície do eletrodo, o gradiente de pH próximo à interface e as interações entre as moléculas do inibidor e os componentes da camada oxidada.

Várallyai e colaboradores (92) realizaram um estudo dos processos de adsorção e desorção de HEDP em aço de baixa liga através de marcação radioativa da molécula do inibidor com o isótopo de ^{14}C . Este isótopo apresenta uma radiação β discreta (159 keV) que pode ser medida, por exemplo, em solução através de método cintilográfico e sobre as paredes do eletrodo através de um tubo Geiger-Muller. A medida da radioatividade de ambas as fases (solução e eletrodo) é necessária para que sejam evitados erros, por conta da adsorção eventual de inibidor e complexos de sódio e ferro que ocorre sobre as paredes de vasos experimentais. As soluções de ensaio continham basicamente $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de NaClO_4 e HEDP variando entre $2,4 \times 10^{-5}$ e $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^2$. Em todos os casos, o pH de trabalho era ajustado para 7,0 com NaOH. Os autores verificaram que a quantidade de moléculas de HEDP adsorvidas foi a mesma em cada potencial estudado, porém variável com a concentração de inibidor. Por essa razão, todos os experimentos foram realizados no potencial de corrosão do aço ($-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$). Foi observada uma distribuição uniforme de inibidor na superfície do eletrodo, sendo que a adsorção molecular pôde ser estudada através de isothermas simples, como a de Langmuir. A desorção da molécula de inibidor foi caracterizada a partir de quatro séries de experimentos: nas primeiras três séries, as superfícies dos eletrodos foram recobertas com a mesma quantidade de inibidor "marcado". Na quarta série, um eletrodo de aço foi recoberto com a mesma quantidade de inibidor das três primeiras, porém não marcado. Após isso, o metal foi colocado em contato com o inibidor "marcado" (de mesma concentração). Na primeira série, o eletrodo com o inibidor marcado isotopicamente foi posto em contato com água destilada, enquanto que na segunda série foi posto em contato com inibidor ativo de mesma concentração. Já na terceira série, o eletrodo entrou em contato com o inibidor inativo de mesma concentração. Na segunda série, como era de se esperar, a

radioatividade da superfície não sofreu modificação devido ao equilíbrio de adsorção que o sistema se encontrava. Na terceira e quarta séries, o coeficiente de distribuição de HEDP entre a fase líquida e a superfície do metal foi a mesma, se comparada com as medidas originais de adsorção. Os autores também verificaram que, na primeira série de experimentos de desorção, o inibidor adsorvido não pôde ser dissolvido em água bidestilada, portanto, a radioatividade do eletrodo não apresentou variações. Na terceira série de ensaios, a radioatividade na superfície do eletrodo tendeu a cair devido às moléculas de HEDP participarem de uma reação de troca molecular heterogênea, que pode ser simplificada através da reação:



onde * caracteriza a molécula marcada.

Os autores observaram para esta reação reversível anterior os mesmos coeficientes de equilíbrio e distribuição que os obtidos para os ensaios de adsorção das moléculas de HEDP. Concluiu-se então, que a troca de moléculas de inibidor é reversível na superfície de um aço de baixa liga.

A utilização de um eletrodo metálico bem definido como substrato pode auxiliar no entendimento do papel exercido por componentes inibitivos em um meio, além de esclarecer melhor a inibição sinérgica de interfase promovida pelos mesmos. Assim, evita-se inserir um parâmetro complicador ao sistema, relativo ao efeito da estrutura instável da camada de óxido de ferro formada na superfície do aço, nos sistemas aço/HEDP. Felhösi *et al* (93) realizaram um estudo voltamétrico da adsorção de HEDP sobre um eletrodo inerte, como é o caso do ouro. Para a avaliação quantitativa do fenômeno de adsorção, os autores definiram a área projetada ocupada por uma única molécula de inibidor. Esta estimativa foi baseada em um método *ab initio*, utilizando-se a base de cálculo 6-31G*, onde a geometria otimizada do ácido foi determinada na fase de solução.

Os cálculos realizados neste trabalho basearam-se em uma série de hipóteses, inicialmente ditadas pelos autores. Primeiramente, assumiu-se que o HEDP pode não ser ocasionalmente adsorvido por moléculas de água, assim como negligencia-se que a geometria molecular possa diferir no seio da solução e na interface metal/meio. Além disso, propõe-se que as moléculas estejam ligadas à superfície através de seus átomos de oxigênio. Considerando-se o fato de que a força adsorptiva depende do número de átomos ligados à superfície, presume-se que a posição mais provável energeticamente é aquela onde o HEDP é ligado à mesma através de quatro átomos de oxigênio de seus grupos fosfônicos, onde estes átomos estariam posicionados a um ângulo de torção de 4 graus. De acordo com todas estas considerações, a projeção de área da molécula do ácido resultou em $36,3 \text{ \AA}^2$, enquanto que a cobertura da monocamada corresponde a uma "concentração superficial" de $4,6 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, assumindo-se que as moléculas de HEDP estejam situadas bem próximas umas das outras. No caso dos complexos Zn^{+2} -HEDP, o conhecimento relativo às respectivas geometrias é ainda insuficiente. Os valores de recobrimento da superfície metálica foram, portanto, relacionados às projeções de área calculadas para o HEDP puro, com a ressalva de que os valores de cobertura obtidos desta maneira seriam subestimados. O exame do acúmulo simultâneo de Zn^{+2} e HEDP sobre a superfície metálica é muito importante, pois possibilita a revelação do mecanismo de inibição à corrosão promovido por misturas de inibidores.

A dependência da adsorção de HEDP com o pH, revelou que esta característica é predominantemente influenciada pelo grau de dissociação da molécula. As curvas de distribuição de espécies dissociadas em função do pH, podem ser observadas na Figura II.37.

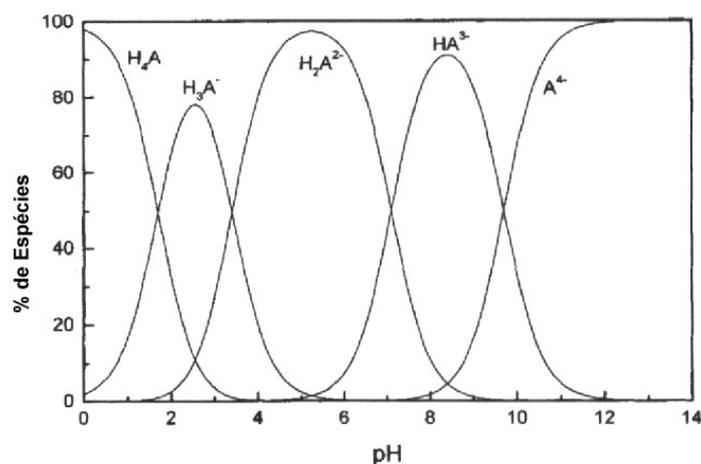


Figura II.37: Espécies dissociadas de HEDP em função do pH, onde a espécie representada por H_4A corresponde ao HEDP não dissociado (93).

Foi observado que os valores de “concentração superficial” são maiores em pH 9 do que em soluções neutras ou ácidas. É muito provável que as espécies HA^{3-} e A^{4-} , formadas em meio alcalino, apresentem a maior força adsorptiva. Em potenciais acima de 200 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, ocorre uma leve diminuição da adsorção de HEDP na presença de zinco, o que pode ser devido à diferença entre as áreas projetadas do inibidor e de complexos $HEDP-Zn^{+2}$. Durante a deposição de Zn^{+2} em um potencial menor ou igual a 100 mV_{H2}, uma adsorção induzida de HEDP ocorre de modo a cobrir a superfície do eletrodo de ouro, com uma camada de HEDP e zinco. Os valores de “concentração superficial” foram bem maiores nesta faixa de potenciais do que na faixa superior a 200 mV_{H2}. Esta adsorção induzida de HEDP leva à formação de uma camada polimolecular, onde a mobilidade das espécies é bem mais facilitada.

Sendo assim, os resultados experimentais obtidos pelos autores levaram ao surgimento de alguns novos dados sobre a adsorção e o comportamento redox da molécula do inibidor, o que contribui para um melhor entendimento do mecanismo de inibição promovido pelo HEDP, sozinho ou na presença de íons zinco, sobre metais ou ligas de interesse industrial. Observou-se também que a

modelagem molecular pode ser considerada uma boa técnica, auxiliando na interpretação de resultados de laboratório.

Um dos principais objetivos do trabalho de Bakó, Várhegyi e Kálmán (94) foi o de calcular as estruturas de HEDP isoladamente e na forma de complexos com moléculas de água, utilizando o método de química quântica PM3. Eles identicamente investigaram a estrutura da primeira camada de hidratação da molécula de HEDP em soluções 1 M do referido inibidor, através de experimento de difração de Raios-X. A Tabela II.25 traz os resultados calculados de calores de formação, momentos de dipolo, potencial de ionização além de outros parâmetros geométricos importantes obtidos através dos cálculos semi-empíricos:

Tabela II.25: Resultados PM3 para geometria completamente otimizada da molécula de HEDP (94).

Propriedades Cálculos PM3	
Calor de Formação (Kcal/mol)	-415,7
Potencial de Ionização (eV)	9,7
Momento de Dipolo (D)	1,82
Distribuição de Carga Cálculos PM3	
C(CH ₃)	-0,1
C	-0,7
P	2,1
O(P=O)	-0,85
O(P-O)	-0,67
O(C-O)	-0,29
H(P-O-H)	0,24
Resultados Geométricos (distâncias em Angstroms e ângulos em graus) Cálculos PM3	
CH ₃ -C	1,54
C-P	1,88
P=O	1,50
P-O	1,60
C-P=O	116
C-P-O	107
O-P-O	110
P-O-H	116

Como não há na literatura informação direta sobre a geometria da molécula de HEDP relativa a valores cristalográficos, os autores investigaram estruturas cristalinas de séries de ácidos aminometilfosfônicos e seus respectivos complexos com alguns metais bivalentes (95-97). As distâncias intramoleculares

destas estruturas concordaram perfeitamente com os cálculos mostrados na Tabela II.25 anterior.

A Tabela II.26 mostra os resultados PM3 para três diferentes complexos HEDP-água. As distâncias entre o oxigênio proveniente da molécula de água e aquele ligado através de uma ligação simples ao fósforo do grupo fosfônico do HEDP, são 2,76 Å, 2,77 Å e 2,76 Å nos 3 complexos A, B e C, respectivamente. Estas distâncias caracterizam ligações de hidrogênio bastante fortes.

Tabela II.26: Propriedades características dos complexos H₂O-HEDP calculadas através do método PM3: Distâncias em Å, Ângulos em graus, $\Delta H_{\text{lig.H}}$ (kJ/mol), ΔQ (unidades de carga), Momento de Dipolo (Debye) (94).

	O _{água} ...O	O...H	ΔOHO	$-\Delta H_{\text{lig.H}}$	ΔQ	Dipolo
A	2,76	1,82	164,4	-2,6	0,02	3,3
B	2,77	1,82	174,5	2,2	-0,02	2,8
C	2,76	1,80	177,0	3,8	0,03	4,1

Os autores observaram que nos complexos A e C a molécula de água funcionou como "doadora", enquanto que no complexo B como "aceptora" de elétrons. Por outro lado, a ligação de hidrogênio mais forte ocorre no complexo C, onde o acceptor é o próprio grupo fosfônico.

Através de análises estruturais por difração de Raios-X, os autores conseguiram estimar o número médio de moléculas de água ligadas para cada sítio de oxigênio da molécula de HEDP. Assim sendo, para a solução estudada, cada átomo de oxigênio de HEDP interage com 2 moléculas de água e cada fósforo presente no inibidor é rodeado por 6 moléculas de água. Os parâmetros destas interações, segundo os autores, estão em boa concordância com as distâncias obtidas pelo método PM3.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – Introdução:

O presente trabalho tem por objetivo estudar e avaliar o mecanismo de inibição do ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico (HEDP) em presença de íons zinco, em meios levemente básicos (pH 7,5) e à temperatura ambiente, para a proteção de aço-carbono ASTM 1020. Assim sendo, corpos-de-prova com aproximadamente 1 cm² de área do referido metal foram imersos e ensaiados em 3 diferentes soluções contendo 50 mg/L de HEDP, 30 mg/L de Cl⁻ e concentrações variáveis de íons zinco. A Tabela III.1 resume as composições das soluções de ensaio:

Tabela III.1: Composição química das soluções de ensaio.

Solução	Composição Química (mg/L ou ppm)		
	HEDP	Zn ⁺²	Cl ⁻
1	50	14	30
2	50	20	30
3	50	30	30

As técnicas eletroquímicas empregadas neste trabalho consistiram em medidas de potencial a circuito aberto, polarização anódica e catódica e impedância eletroquímica, empregando-se um eletrodo rotatório. Paralelamente a estes experimentos foram realizados ensaios de perda de massa e análises de superfície dos filmes formados sobre o aço nas 3 soluções de ensaio citadas na Tabela III.1 anterior, a partir da técnica de XPS (X-Ray Photoelectron

Spectroscopy). Com o objetivo de se tentar compreender melhor a ação inibitiva do HEDP, foi identicamente proposta a realização da modelagem da molécula do referido ácido, sozinho e na presença de íons zinco e ferro através do programa computacional PC SPARTAN PRO (98). Este programa é capaz de realizar cálculos simples de mecânica molecular, assim como cálculos mais complexos relativos a métodos semi-empíricos para os quais, a maioria dos átomos, mesmo os metais de transição, estão parametrizados. A obtenção e análise de dados tais como calores de formação, áreas superficiais, cargas e momentos de dipolo das moléculas, podem confirmar ou sugerir uma tendência maior ou menor de ocorrência de certas reações, assim como fornecem uma idéia de como estas respectivas moléculas sofrem sua adsorção na superfície metálica.

III.2 – Preparo das Soluções de Ensaio:

Todas as soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2 litros de capacidade, a partir de água destilada e reagentes P.A. O inibidor utilizado foi adquirido da empresa MONSANTO em frascos de polietileno opacos apresentando aproximadamente 60% do princípio ativo no total da solução, de densidade igual a 1,45. O cloreto inserido nas soluções foi proveniente de NaCl, enquanto que $ZnCl_2$ proveu os meios com íons Zn^{+2} . O pH de todas as soluções foi medido e ajustado com o auxílio de um pHmetro digital Cole Parmer, modelo 05669-20. A Tabela III.2 mostra as quantidades em gramas de cada reagente, pesadas através de balança analítica eletrônica JS-110 (com resolução de 0,0001 unidades), de modo a fornecer as concentrações desejadas dos respectivos íons em solução. Todos os valores foram calculados para o preparo de 2 litros das respectivas soluções. A referida Tabela traz identicamente o valor, em unidade de volume, de HEDP inserido nas 3 soluções de ensaio:

Tabela III.2: Quantidades dos reagentes utilizadas.

Solução	HEDP	ZnCl ₂	NaCl
1	0,1 mL	0,0586 g	0,0484 g
2	0,1 mL	0,0836 g	0,0270 g
3	0,1 mL	0,126 g	-

III.3 – Métodos Aplicados, Características dos Materiais e Equipamentos Utilizados:

III.3.1 – Ensaio de Potencial x Tempo e Polarização:

Os ensaios Potencial x Tempo de imersão assim como os de Polarização Anódica e Catódica foram ambos realizados no Laboratório de Corrosão da COPPE. Para a aquisição das medidas de potencial x tempo de imersão e de polarização anódica e catódica, 6 corpos-de-prova de aço-carbono do tipo ASTM 1020 embutidos com resina em um molde de vidro foram introduzidos em uma célula simples, na presença de um agitador magnético. Para cada ensaio em particular, a célula utilizada consistia em uma pequena cuba de vidro de 500 mL de volume e de uma tampa de acrílico, apresentando furos, onde foram presos tanto os corpos-de-prova quanto o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), para ambos os ensaios, e um contra-eletrodo de platina, para os ensaios de polarização. Todos os corpos-de-prova tiveram suas superfícies previamente polidas até lixa de granulometria 600. No caso dos ensaios de polarização, os corpos-de-prova permaneceram imersos nas soluções de ensaio por um período máximo de 48 horas, enquanto que a aquisição das medidas de potencial a circuito aberto com o tempo de imersão foi realizada durante 150 minutos. Com relação a este último ensaio, procurou-se apenas determinar a tendência dos potenciais dos corpos-de-prova, uma vez inseridas à solução contendo apenas 50 ppm de HEDP e 30 ppm de cloreto (“branco”), as respectivas soluções de 14, 20 e 30 ppm de Zn⁺², separadamente.

Para a aquisição de dados dos ensaios potencial x tempo e polarização, foi utilizado um potenciostato-galvanostato OMNIMETRA PG-05.

III.3.2 – Ensaios de Impedância Eletroquímica:

Para os ensaios de impedância eletroquímica, corpos-de-prova cilíndricos de aço-carbono, com área exposta de 0,5 cm² e de mesma especificação, foram imersos separadamente nas 3 soluções de inibidor e ensaiados em 1 hora, 24 horas e 48 horas de imersão. As células para imersão dos corpos-de-prova consistiram em um copo de vidro com volume aproximado de 400 mL e uma tampa de acrílico onde, além do metal em estudo, eram presos o eletrodo de referência de calomelano saturado e um contra-eletrodo de platina, na forma de uma malha cilíndrica. Para estes ensaios, realizados no Laboratório de Corrosão, os corpos-de-prova consistiram em um tarugo de aço-carbono, rosqueado em uma das extremidades e embutido em teflon, sob alta pressão. Os experimentos se deram em 3 velocidades distintas de rotação do eletrodo (500, 1000 e 1500 rpm) com o objetivo de se avaliar a influência do transporte de massa para cada uma das soluções contendo inibidor. Todos os experimentos foram realizados entre $2,0 \times 10^3$ e $1,0 \times 10^{-2}$ Hz de frequência, sendo que para cada um, 50 pontos foram levantados de modo que fosse obtida melhor resolução dos espectros, principalmente para as frequências mais baixas.

Os equipamentos empregados para a aquisição dos dados de impedância eletroquímica foram um analisador de funções de transferência Solartron SI 1280, um RDE EG&G modelo 616 e um microcomputador 486 DX266.

III.3.3 – Ensaios de Perda de Massa:

Para a aquisição dos valores de taxas de corrosão do aço-carbono, 16 corpos-de-prova de dimensões médias 7,7 cm x 1,25 cm, tiveram suas superfícies preparadas a partir de jateamento com areia. Após o preparo, cada qual foi cuidadosamente pesado e identificado, para que fossem imersos posteriormente

nas soluções de ensaio. Além das soluções contendo 14, 20 e 30 ppm de zinco, foi preparada uma solução contendo apenas HEDP e íons cloreto nas mesmas concentrações utilizadas (50 e 30 ppm, respectivamente), de modo que se pudesse caracterizar e comparar a perda de massa de cada solução contendo zinco com uma solução isenta do referido cátion. Desta maneira, três corpos-de-prova foram imersos em cada uma das soluções, sendo que, dos 16 corpos-de-prova previamente preparados, quatro foram separados com o objetivo de servirem como “testemunhas” durante a decapagem, após retirada das soluções. Assim sendo, após 100 horas imersos nos respectivos meios, mantidos sob agitação contínua, os corpos-de-prova foram retirados, decapados em solução de “Clark” (mistura de 1 litro de HCl com 20 gramas de Sb_2O_3 e 50 gramas de $SnCl_2$), secos e pesados novamente em balança analítica.

III.3.4 – Otimização de Estruturas Através de Modelagem Molecular:

Os trabalhos computacionais de otimização de estruturas moleculares, citadas no mecanismo proposto por Kuznetsov (2), realizados no Laboratório de Físico-Química Orgânica & Modelagem Molecular (LabMMol) do Departamento de Química Orgânica/ IQ/UFRJ, iniciou-se com uma pesquisa na literatura de seus dados cristalográficos. A grande dificuldade de serem obtidos estes dados levaram à utilização de estruturas similares de ácidos fosfônicos para a montagem das respectivas estruturas de interesse. Este foi o caso dos compostos $Zn(O_3PCH_2Cl).H_2O$ e $NH_3(CH_2)_4NH_3)Fe_2(CH_3C(OH)(PO_3)(PO_3H))_2.2H_2O$ (99-101). Isto é necessário, pois facilita a transposição de uma determinada geometria, com a conseqüente substituição de parte de uma molécula já conhecida (102), objetivando-se desenhar o modelo geométrico de maior representatividade do HEDP. Isto significa que, dessa forma, a estrutura do respectivo inibidor e de quaisquer moléculas ou complexos derivados do mesmo, apresentaria valores de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e de torção mais próximos aos valores experimentais.

Primeiramente, os dados cristalográficos obtidos na literatura foram transferidos para um editor de texto no computador (como o bloco de notas) onde, após serem salvos com a extensão txt, uma cópia dos mesmos com extensão xyz foi gerada. Este arquivo pôde, portanto, ser lido pelo software MOPAC 6.0 (106), onde as estruturas foram corrigidas (no caso de algumas ligações não aparecerem na tela) e salvas com a própria extensão do programa. Por fim, estes últimos arquivos .mop foram editados de modo que pudessem ser transferidos para o programa PC SPARTAN PRO (98), onde realizou-se sua otimização pelo método semi-empírico PM3. O equipamento utilizado na modelagem das estruturas foi um microcomputador PENTIUM III 350 MHz, 64 Mb RAM.

III.3.5 – Análises de Superfície Através da Técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy):

Corpos-de-prova de aço-carbono ASTM 1020 com 1cm² de área tiveram suas superfícies preparadas para imersão nas 3 diferentes soluções contendo o inibidor. Todos os espécimes foram lixados até lixa 600 e furados em um de seus vértices para que fossem devidamente mantidos em suspensão através de uma haste de polietileno e um fio delgado de teflon, nos meios estudados. Três corpos-de-prova foram imersos em cada uma das soluções que eram mantidas, por sua vez, sob a agitação contínua de um agitador magnético sendo que, após 48 horas de imersão, foram retirados das mesmas e apenas 1 espécime de cada meio foi seco e inserido no espectrômetro, com o objetivo de se recolher os respectivos espectros de XPS.

Os espectros de XPS foram obtidos no Laboratório de Análise de Superfícies/CENPES/PETROBRAS, em um Espectrômetro de Fotoelétrons Excitados por Raios X (107,108), modelo Escalab MKII, fabricado pela VG Scientific. As amostras foram montadas como recebidas e, após secagem sob jato de N₂, as mesmas foram excitadas com radiação Al Ka com energia de 1482,6 eV. A aquisição de dados, por sua vez, foi efetuada sob vácuo de 5 x 10⁻⁹ mbar, sendo

a energia de passagem do analisador mantida constante em 20 eV. Foram obtidos espectros gerais (de baixa resolução), como também espectros de alta resolução na região das linhas Zn2p, Zn3s, Fe2p, Cl2p, P2s, P2p, O1s e C1s, dos respectivos elementos. A análise quantitativa foi efetuada após subtração da linha base utilizando-se o método de Shirley (109) e normalização das áreas das linhas estudadas através da correção do livre caminho médio dos fotoelétrons ($KE^{1/2}$), da função transmissão do espectrômetro ($KE^{-1/2}$) e da seção de choque dos elétrons calculada por Scofield (110). As energias de ligação foram corrigidas através da linha C1s, cujo valor de energia de ligação foi fixado em 285,0 eV. Foram determinadas as áreas normalizadas de cada um dos picos de fotoelétrons, sua largura de linha (FWHM (eV)) e sua energia de ligação (BE (eV)), além de calculadas as composições superficiais em percentagem atômica e também as razões atômicas entre as espécies presentes. As condições experimentais de aquisição de dados utilizadas nestes experimentos estão descritas na Tabela III.3:

Tabela III.3: Condições experimentais de aquisição de dados de XPS:

Região	1	2	3	4	5	6	7
Nome	Espectro	C1s	Cl2p	Fe2p	O1s	P2p	Zn2p
Início	1200	300	220	740	550	150	1065
Término	0	280	170	705	520	125	1015
Energia (K/B)	B	B	B	B	B	B	B
Step	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tempo/canal (MS)	50	100	300	100	100	100	100
Pass Energy	50	50	50	50	50	50	50
Scans	3	30	30	30	30	30	30

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos a partir dos ensaios eletroquímicos realizados em laboratório, além dos resultados teórico-computacionais provenientes da modelagem molecular, assim como os relacionados às análises de superfície dos filmes inibitivos formados sobre o aço-carbono. Em todas as soluções de ensaio, as concentrações do ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico e de íons cloreto foram mantidas sempre constantes (50 e 30 ppm, respectivamente), havendo apenas variação nas concentrações de Zn^{+2} : 14, 20 e 30 ppm. O pH das soluções oscilou em torno de 7,5 e todos os ensaios eletroquímicos em laboratório foram realizados à temperatura ambiente.

IV.1 – Ensaios Potencial x Tempo:

A Figura IV.1 mostra os resultados de potencial em função do tempo de imersão para o aço-carbono, nas 3 soluções contendo 50 ppm de HEDP, 30 ppm de Cl^- e concentrações diferenciadas de íons zinco. Este ensaio foi realizado até a primeira hora de imersão em soluções padrão, contendo apenas o inibidor e íons cloreto (“branco”). Após este tempo foi introduzida, em cada uma delas, solução contendo o sal de zinco em quantidade tal que, uma vez promovida a mistura, se obtivessem as desejadas concentrações do referido íon. O objetivo deste ensaio foi verificar a tendência de direcionamento dos potenciais do aço-carbono, indicando-se assim, a ação mais ou menos oxidante do zinco em função de sua concentração no meio. Para a primeira hora de ensaio, observa-se uma clara diferença no comportamento das curvas para as três soluções, o que teoricamente não deveria ser esperado, pois os meios são constituídos apenas por HEDP e íons cloreto. Essas diferenças, portanto, devem ser simplesmente atribuídas ao próprio polimento dos corpos-de prova antes de sua imersão, que

pode gerar superfícies mais ou menos ativas, fato esse que deve influir nos potenciais do metal, quando em contato com as soluções inibidoras.

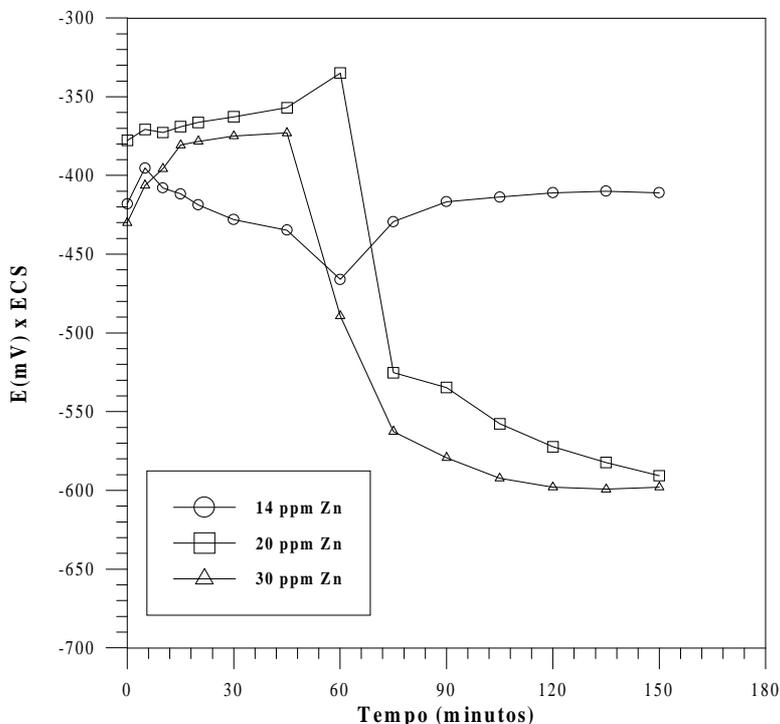


Figura IV.1: Curvas de variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para o aço-carbono nas três soluções ensaiadas: \ominus 50 ppm HEDP +30 Cl⁻ +14 Zn⁺²; \boxplus 50 ppm HEDP +30 Cl⁻ +20 Zn⁺²; \triangle 50 ppm HEDP +30 Cl⁻ +30 Zn⁺².

As curvas referentes às soluções contendo 20 e 30 ppm de zinco apresentaram comportamento muito similar após a primeira hora de imersão dos corpos-de-prova. Os potenciais tendem a sofrer uma queda para valores mais ativos e se estabilizam aproximadamente em torno de -600 mV. Situação diferente foi observada para a curva relativa à solução contendo 14 ppm de íons Zn⁺²: os potenciais sofrem uma elevação a partir da primeira hora de imersão dos coupons de aço.

Foram também realizados ensaios de potencial a circuito aberto para um eletrodo inerte, como é o caso da platina, com o objetivo de se verificar o comportamento do potencial, em ausência de dissolução ativa do metal. A Figura IV.2 mostra os resultados citados:

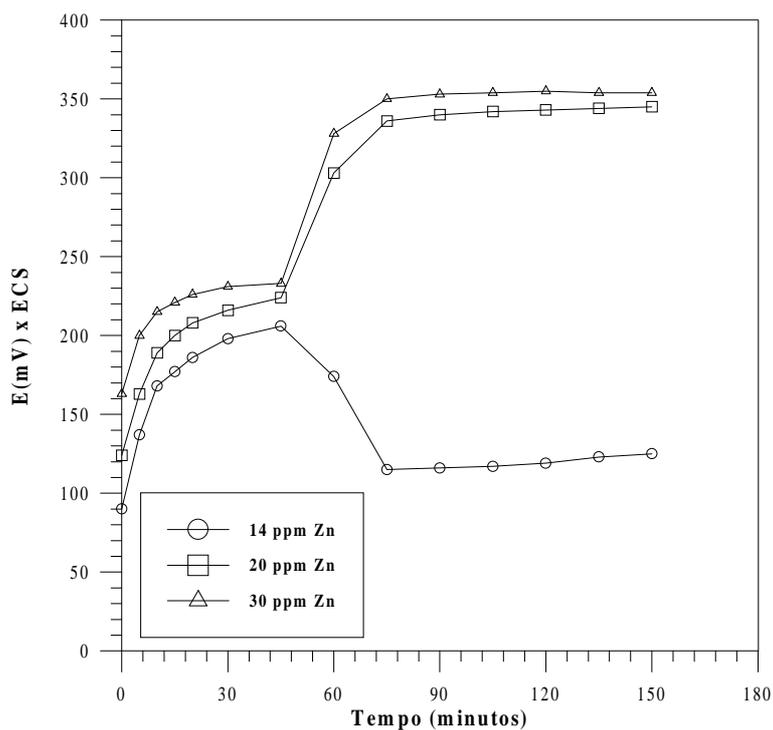


Figura IV.2: Curvas de variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para a platina nas três soluções ensaiadas: ○ 50 ppm HEDP +30 Cl⁻ +14 Zn²⁺; □ 50 ppm HEDP +30 Cl⁻ +20 Zn²⁺; △ 50 ppm HEDP +30 Cl⁻ +30 Zn²⁺.

Observa-se um comportamento bastante similar das curvas até a primeira hora de imersão, havendo apenas pequenas variações entre os valores de potencial das mesmas, para cada tempo onde estes valores foram levantados. Isto pode ser explicado por uma provável diferença de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de platina. A partir da primeira hora, as curvas referentes às concentrações de 20 e 30 ppm de zinco apresentaram comportamento mais oxidante, com a elevação e estabilização dos potenciais em torno de +350 mV. Já a curva para a platina imersa em solução contendo 14 ppm de Zn²⁺ mostrou que os potenciais apresentaram uma queda a partir da primeira hora até aproximadamente +110 mV, com subsequente estabilização em +120 mV.

IV.2 – Ensaios de Polarização:

As Figuras IV.3, IV.4, IV.5 e IV.6 mostram os resultados de polarização anódica e catódica para uma solução contendo apenas 50 ppm de HEDP e 30

ppm de íons cloreto (“branco”) e para as três soluções de inibidor contendo Zn^{+2} nas concentrações já citadas anteriormente. É bom lembrar que durante o levantamento de dados referentes à polarização dos eletrodos, as soluções foram mantidas em ausência de agitação.

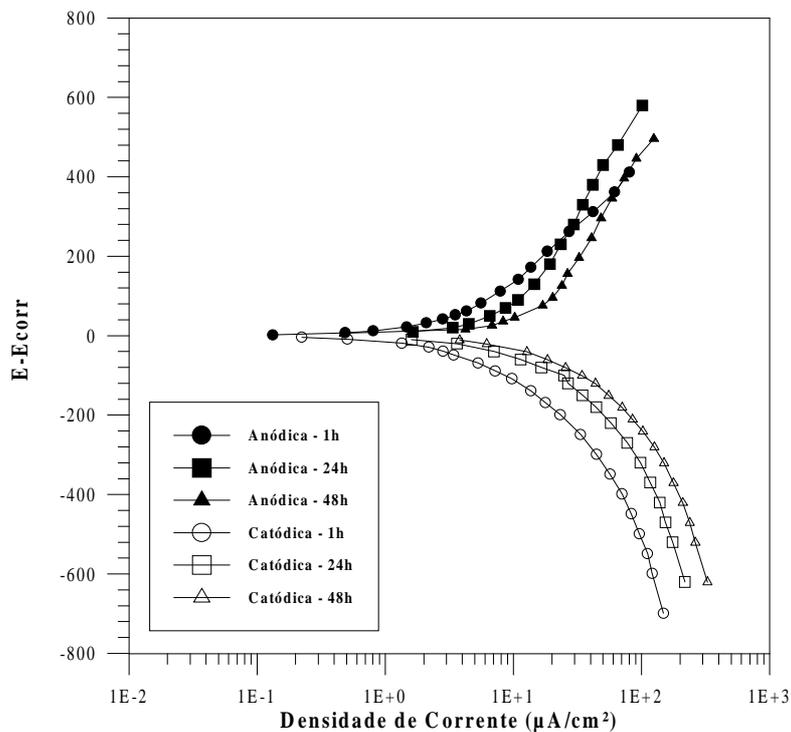


Figura IV.3: Curvas de polarização anódica e catódica para o aço-carbono na solução contendo 50 ppm de HEDP e 30 ppm de Cl (“branco”): ● curva anódica para 1 hora de imersão; ■ curva anódica para 24 horas de imersão; ▲ curva anódica para 48 horas de imersão; ○ curva catódica para 1 hora de imersão; □ curva catódica para 24 horas de imersão; △ curva catódica para 48 horas de imersão.

Como pode se observar na Figura anterior, as curvas catódicas mostram nitidamente uma ineficiência desta solução em promover a proteção do aço-carbono, por conta da elevação dos valores de densidades de corrente com o tempo de imersão do metal no meio. Já a caracterização do efeito protetor da solução a partir da observação do comportamento das curvas anódicas não ficou tão evidente, demonstrando desta forma, um caráter mais catódico da mistura do inibidor e íons cloreto.

A Figura IV.4 a seguir, mostra os resultados de polarização para a solução contendo 14 ppm de ions Zn^{+2} :

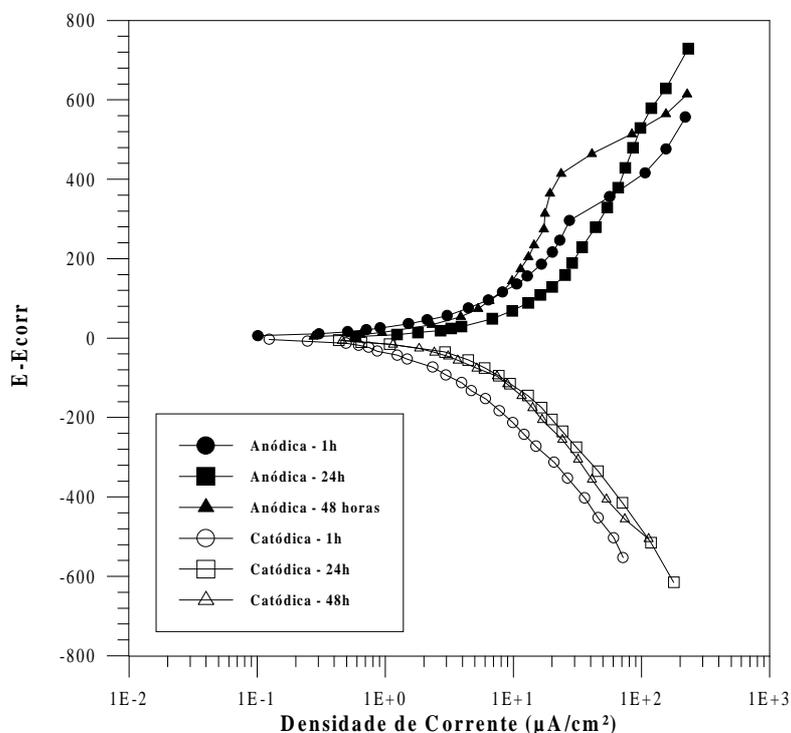


Figura IV.4: Curvas de polarização anódica e catódica para o aço-carbono na solução contendo 50 ppm de HEDP +30 ppm de Cl^- +14 ppm de Zn^{+2} ● curva anódica para 1 hora de imersão; ■ curva anódica para 24 horas de imersão; ▲ curva anódica para 48 horas de imersão; ○ curva catódica para 1 hora de imersão; □ curva catódica para 24 horas de imersão; △ curva catódica para 48 horas de imersão.

Observando-se a evolução das curvas catódicas com o tempo de imersão do aço, verifica-se que o deslocamento das mesmas para valores maiores de densidade de corrente ocorre apenas entre 1 hora e 24 horas de imersão. A curva relativa a 48 horas de imersão é praticamente coincidente com a de 24 horas, podendo demonstrar uma desaceleração do processo catódico. Aqui as densidades de corrente são claramente menores, quando comparadas com as obtidas para os mesmos tempos de imersão do "branco": para, por exemplo, -200 mV de potencial, a curva catódica para 1 hora de imersão do branco, mostra corrente de aproximadamente $23 \mu A/cm^2$, enquanto que para o mesmo potencial e tempo de imersão, a curva catódica para solução contendo 14 ppm

de Zn^{+2} mostra densidade de corrente de aproximadamente $9 \mu A/cm^2$. As curvas anódicas, mais uma vez, não conseguiram caracterizar o efeito que a referida concentração de zinco exerce sobre o substrato metálico.

A Figura IV.5 traz os resultados de polarização anódica e catódica para a solução contendo 20 ppm de ions Zn^{+2} :

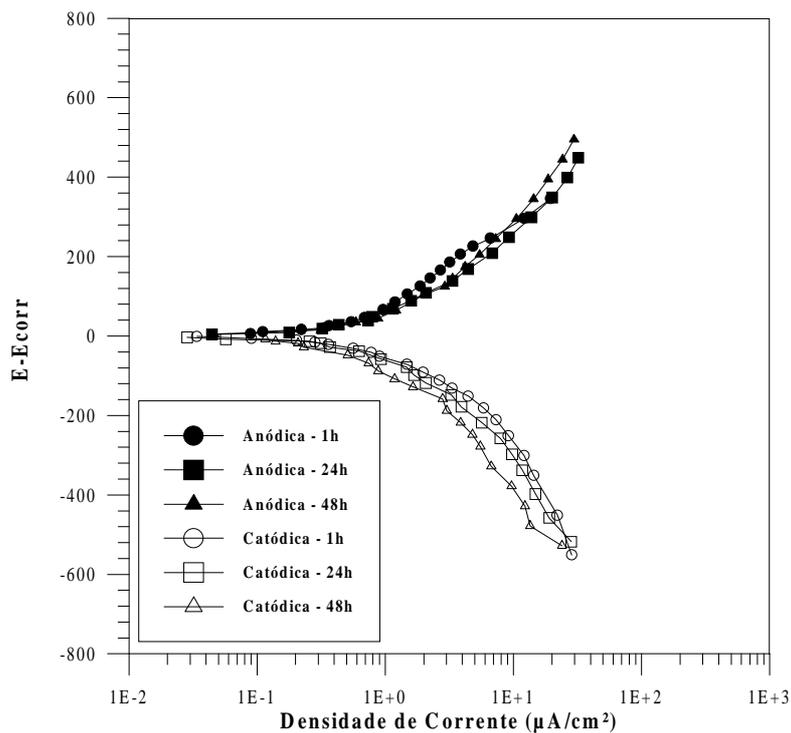


Figura IV.5: Curvas de polarização anódica e catódica para o aço-carbono na solução contendo 50 ppm de HEDP +30 ppm de Cl^- +20 ppm de Zn^{+2} ● curva anódica para 1 hora de imersão; ■ curva anódica para 24 horas de imersão; ▲ curva anódica para 48 horas de imersão; ○ curva catódica para 1 hora de imersão; □ curva catódica para 24 horas de imersão; △ curva catódica para 48 horas de imersão.

No caso da concentração de 20 ppm de Zn^{+2} em solução, observa-se uma ligeira melhora no efeito protetor com o tempo de imersão, o que pode ser observado pela evolução das curvas catódicas, que mostram uma visível diminuição nas densidades de corrente, em comparação com as observadas nas Figuras IV.3 e IV.4 anteriores. As curvas anódicas mostraram-se coincidentes, o que pode caracterizar uma maior ação catódica da mistura HEDP- Zn^{+2} .

Já a Figura IV.6 traz os resultados de polarização para a solução contendo 30 ppm de ions Zn^{+2} :

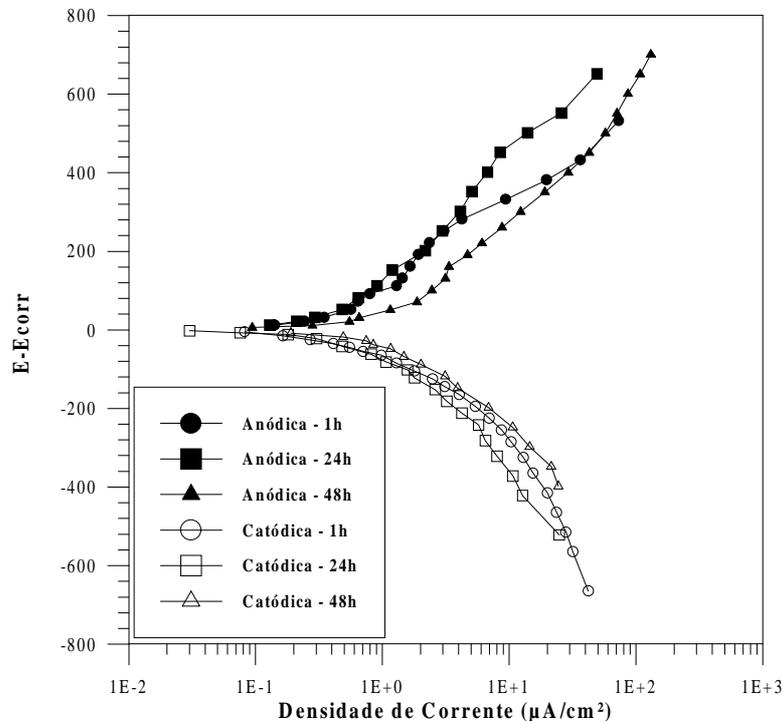


Figura IV.6: Curvas de polarização anódica e catódica para o aço-carbono na solução contendo 50 ppm de HEDP +30 ppm de Cl^- +30 ppm de Zn^{+2} ● curva anódica para 1 hora de imersão; ■ curva anódica para 24 horas de imersão; ▲ curva anódica para 48 horas de imersão; ○ curva catódica para 1 hora de imersão; □ curva catódica para 24 horas de imersão; △-curva catódica para 48 horas de imersão.

Comportamento muito similar às curvas catódicas da Figura anterior é observado para o meio com concentração de 30 ppm de Zn^{+2} , com exceção da curva referente à 48 horas de imersão. Existe uma pequena melhora na proteção do metal até 24 horas de imersão, porém aqui, ocorre uma reversão no comportamento das mesmas a partir deste tempo, com elevação nos valores de densidade de corrente das curvas catódicas, tornando a curva para 48 horas de imersão do metal praticamente coincidente com a de 1 hora de imersão. Apesar disso, a comparação das curvas de 1 hora de imersão para as concentrações de 20 e de 30 ppm de zinco, mostram que, para o potencial de -200 mV a densidade de corrente referente à curva catódica para 30 ppm de zinco fica em

torno de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto que a corrente verificada na curva catódica para concentração de 20 ppm de zinco foi ligeiramente maior, por volta de $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

IV.3 – Impedância Eletroquímica:

As Figuras IV.7 à IV.15 mostram a variação da concentração de zinco para cada tempo de imersão, nas três velocidades de rotação do eletrodo, respectivamente:

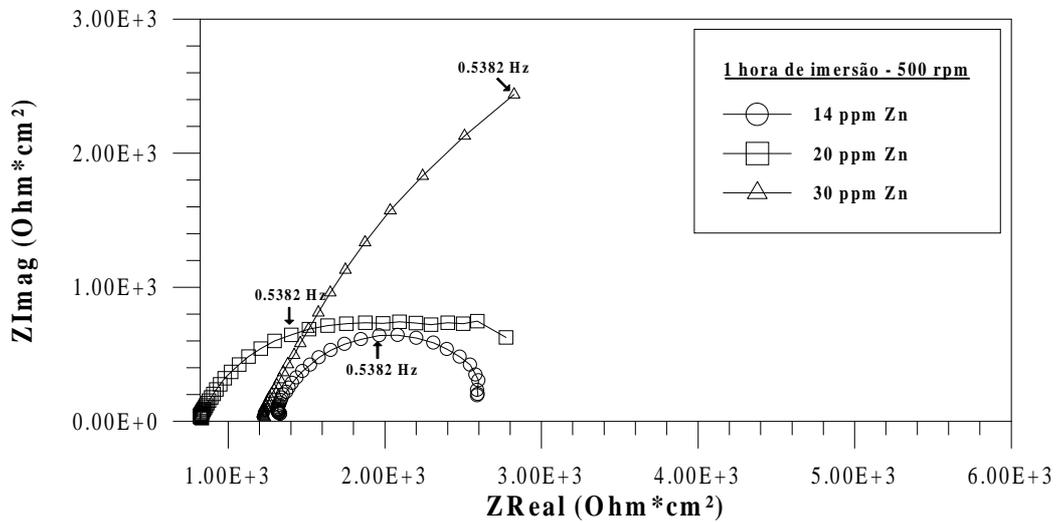


Figura IV.7: Diagramas de Nyquist para o aço-carbono em 1 hora de imersão e 500 rpm de rotação do eletrodo, em função da concentração de íons zinco em solução: \ominus 14 ppm de Zn^{+2} ; \boxplus 20 ppm de Zn^{+2} ; \triangle 30 ppm de Zn^{+2} .

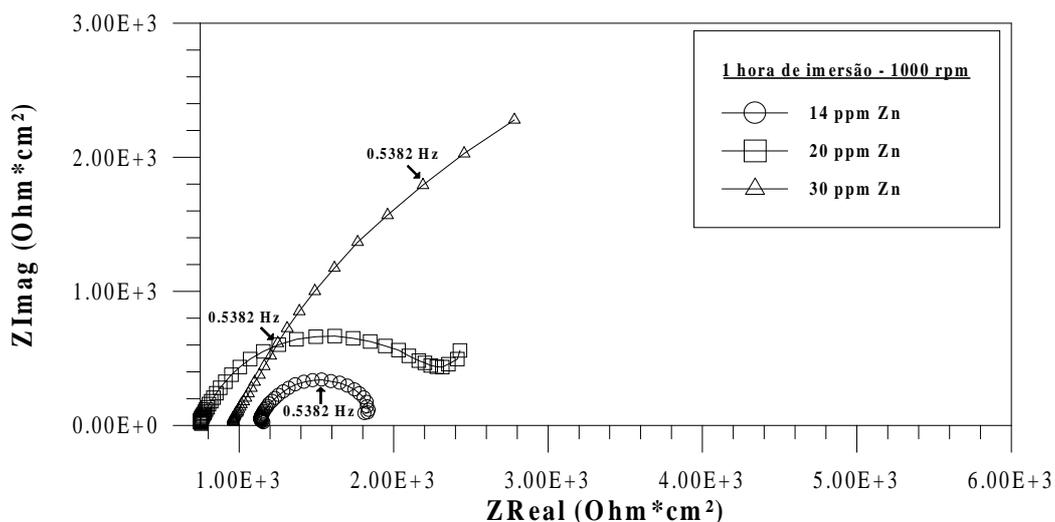


Figura IV.8: Diagramas de Nyquist para o aço-carbono em 1 hora de imersão e 1000 rpm de rotação do eletrodo, em função da concentração de íons zinco em solução: \ominus 14 ppm de Zn^{+2} ; \boxplus 20 ppm de Zn^{+2} ; \triangle 30 ppm de Zn^{+2} .

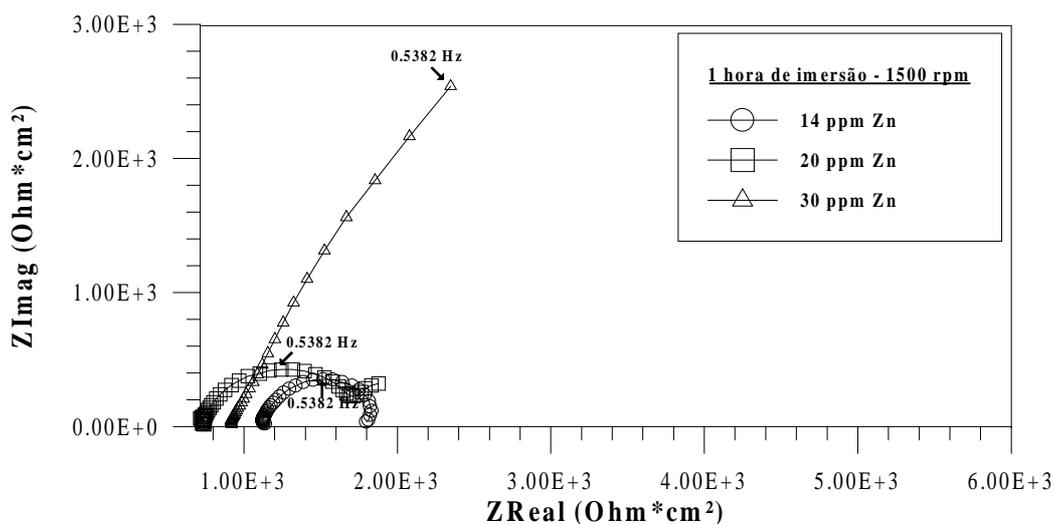


Figura IV.9: Diagramas de Nyquist para o aço-carbono em 1 hora de imersão e 1500 rpm de rotação do eletrodo, em função da concentração de íons zinco em solução: \ominus 14 ppm de Zn^{+2} ; \boxplus 20 ppm de Zn^{+2} ; \triangle 30 ppm de Zn^{+2} .

Para 1 hora de imersão dos corpos-de-prova, observa-se que a solução mais concentrada em zinco apresentou uma resistência de eletrólito intermediária aos valores obtidos nas outras soluções. Os valores de R_p para a solução mais concentrada são claramente mais elevados para quaisquer uma das três velocidades de rotação estudadas. Observa-se também que, para a solução

contendo 20 ppm de íons zinco ocorre o aparecimento de um segundo arco capacitivo, principalmente para rotações de eletrodo mais elevadas, caracterizando-se dessa maneira a instalação de processos de deterioração do filme formado nestas condições.

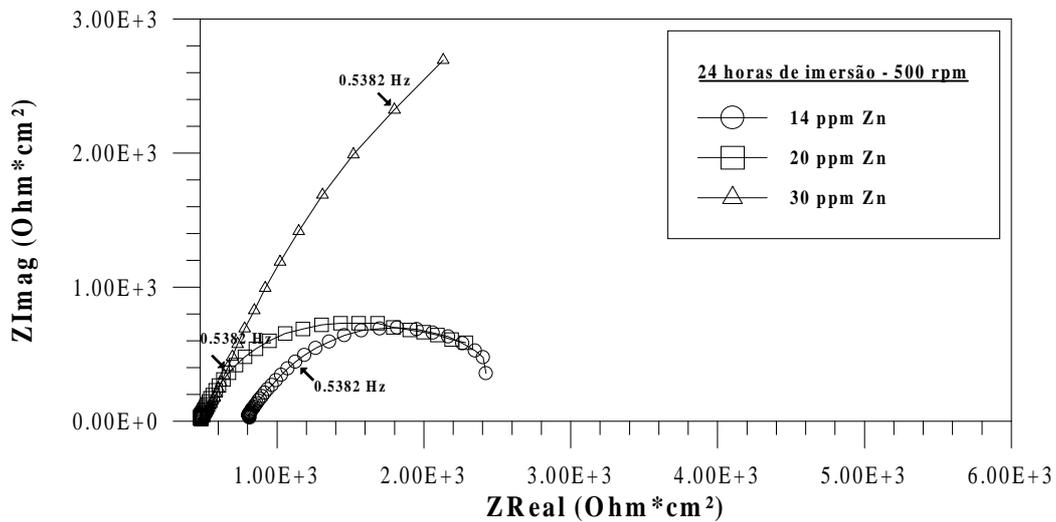


Figura IV.10: Diagramas de Nyquist para o aço-carbono em 24 horas de imersão e 500 rpm de rotação do eletrodo, em função da concentração de íons zinco em solução: \ominus 14 ppm de Zn^{+2} ; \boxplus 20 ppm de Zn^{+2} ; \triangle 30 ppm de Zn^{+2} .

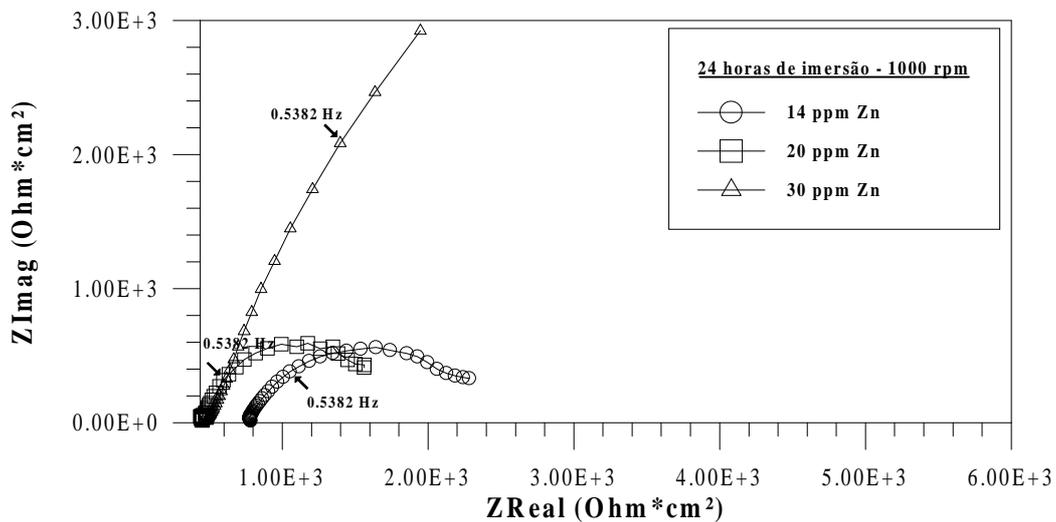


Figura IV.11: Diagramas de Nyquist para o aço-carbono em 24 horas de imersão e 1000 rpm de rotação do eletrodo, em função da concentração de íons zinco em solução: \ominus 14 ppm de Zn^{+2} ; \boxplus 20 ppm de Zn^{+2} ; \triangle 30 ppm de Zn^{+2} .

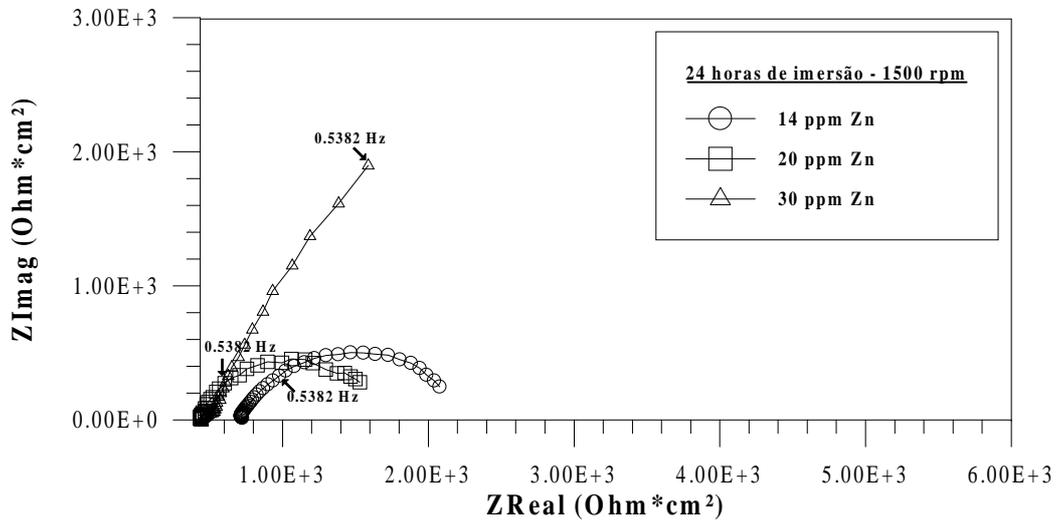


Figura IV.12: Diagramas de Nyquist para o aço-carbono em 24 horas de imersão e 1500 rpm de rotação do eletrodo, em função da concentração de íons zinco em solução: \ominus 14 ppm de Zn^{+2} ; \boxplus 20 ppm de Zn^{+2} ; \triangle 30 ppm de Zn^{+2} .

Para 24 horas de imersão dos eletrodos de aço-carbono, os valores de R_p são observadamente maiores do que os verificados na primeira hora de imersão, para as três soluções de ensaio. Isto pode caracterizar a evolução da formação de filme protetor na superfície dos corpos-de-prova. Além disso, para velocidade intermediária de rotação do eletrodo (1000 rpm) é caracterizada a tendência ao aparecimento de um segundo arco capacitivo para a solução com concentração de 14 ppm em íons zinco. Para velocidade superior a esta, o mesmo fato é observado para a concentração de 20 ppm de Zn^{+2} .

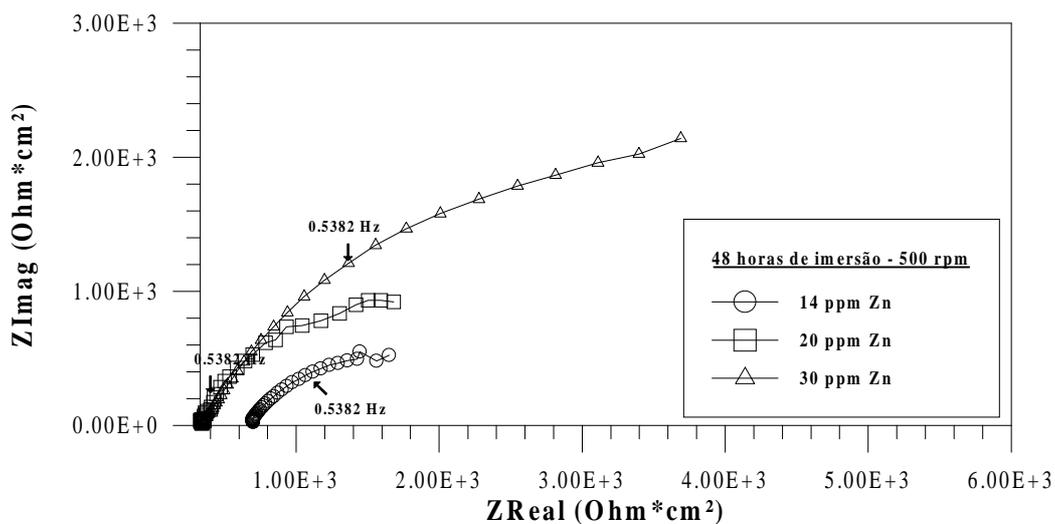


Figura IV.13: Diagramas de Nyquist para o aço-carbono em 48 horas de imersão e 500 rpm de rotação do eletrodo, em função da concentração de íons zinco em solução: ○ 14 ppm de Zn^{+2} ; □ 20 ppm de Zn^{+2} ; △ 30 ppm de Zn^{+2} .

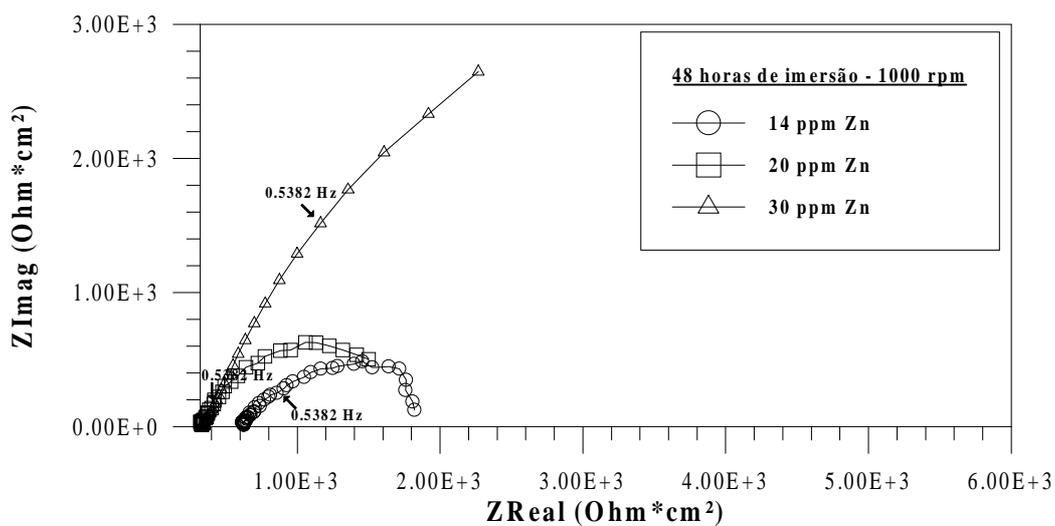


Figura IV.14: Diagramas de Nyquist para o aço-carbono em 48 horas de imersão e 1000 rpm de rotação do eletrodo, em função da concentração de íons zinco em solução: ○ 14 ppm de Zn^{+2} ; □ 20 ppm de Zn^{+2} ; △ 30 ppm de Zn^{+2} .

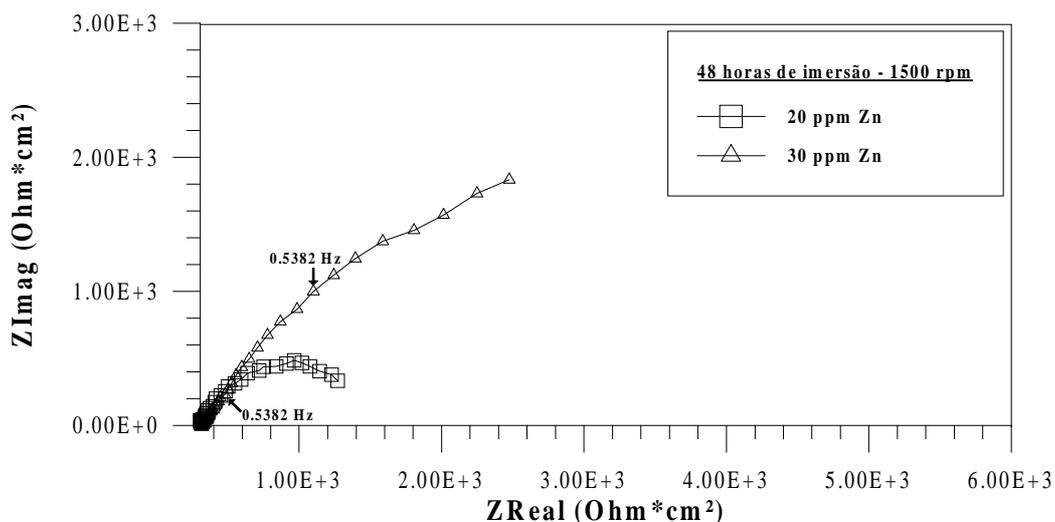


Figura IV.15: Diagramas de Nyquist para o aço-carbono em 48 horas de imersão e 1500 rpm de rotação do eletrodo, em função da concentração de íons zinco em solução: \ominus 14 ppm de Zn^{+2} ; \boxplus 20 ppm de Zn^{+2} ; \triangle 30 ppm de Zn^{+2} .

No caso do maior tempo de imersão dos corpos-de-prova, pode-se observar uma ligeira diminuição dos valores de resistência de polarização, principalmente para as concentrações mais baixas de Zn^{+2} , com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo.

Como exemplo, a Tabela IV.1 fornece os valores de resistência de polarização para a concentração de 14 ppm de Zn^{+2} em solução:

Tabela IV.1: Valores de R_p para cada tempo de imersão e velocidade de rotação do eletrodo, para a solução contendo 14 ppm de íons zinco.

Tempo	Resistência de Polarização ($Ohm \cdot cm^2$) – 14 ppm Zn^{+2}		
	500 rpm	1000 rpm	1500 rpm
1 hora	1285	700	710
24 horas	1616	1675*	1487
48 horas	1606	1209	-

* obtido por extrapolação da curva.

Através dos resultados mostrados na Tabela anterior, observa-se que os mais altos valores de resistência de polarização para a solução contendo a menor concentração de íons zinco, ocorrem para 24 horas de imersão dos corpos-de-prova. A partir de 48 horas de imersão há uma leve tendência à diminuição destes valores, por conta da instalação de processos de corrosão na superfície dos eletrodos. Mesmo assim, estes últimos ainda são mais elevados que os obtidos para a primeira hora de ensaio.

IV.4 – Perda de Massa:

A Figura IV.16 mostra os resultados de perda de massa para os corpos-de-prova de aço-carbono imersos nas três soluções de ensaio e no “branco” por um período de 100,2 horas:

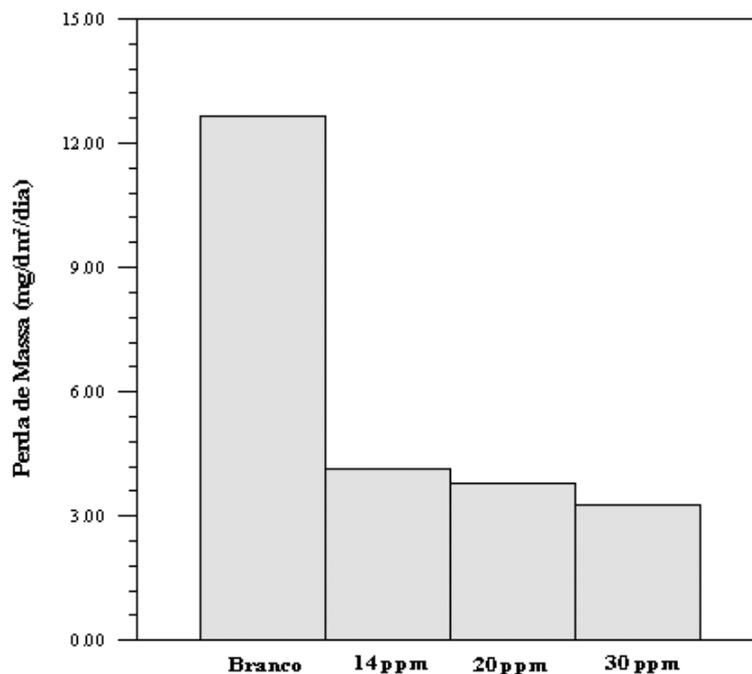


Figura IV.16: Perda de massa dos corpos-de-prova de aço carbono nas diferentes soluções de ensaio.

Como se pode observar na Figura anterior, a solução contendo 30 ppm de íons zinco foi a que apresentou a menor perda de massa, em torno de 3,2

mg/dm²/dia, enquanto que os coupons imersos no “branco” apresentaram as maiores taxas de corrosão (em torno de 0,06 mm/ano ou 2,31 mpy), como era de se esperar. Entre as três soluções contendo íons zinco, a maior diferença de perda de massa ficou entre as soluções de 20 ppm e 30 ppm. As taxas de corrosão destas últimas ficaram por volta de 0,018 e 0,015 mm/ano, respectivamente (0,69 e 0,59 mpy). Já a solução contendo a menor concentração de zinco apresentou taxa de corrosão ligeiramente mais elevada, em torno de 0,02 mm/ano (0,76 mpy).

IV.5 – Modelagem Molecular:

Como já se sabe, o modelo de inibição aqui avaliado é o proposto por Kuznetsov (2), onde a adição de inibidor a um meio contendo íons Zn⁺² favorece à formação inicial de um complexo HEDP-Zn⁺² que, em se aproximando da superfície do aço-carbono, realiza a troca com o átomo de ferro existente na forma oxidada, liberando Zn⁺² para a solução. Este, por sua vez, deposita-se sobre as áreas catódicas do metal como Zn(OH)₂. Assim, a camada protetora formada sobre o aço seria constituída, basicamente, por HEDP-Fe⁺³/Zn(OH)₂/ HEDP-Zn⁺². As reações sugeridas são as seguintes:



Realizou-se, portanto, a montagem e otimização de todas as estruturas anteriores utilizando-se o programa Spartan Pro (98). A Tabela IV.1 mostra os valores de calor de formação ($\Delta_f H_f$), momento de dipolo (μ_f) e área superficial calculados pelo método semi-empírico PM3 do referido programa para todas as espécies envolvidas nas equações (1) e (2). Observa-se que todos os estereoisômeros dos referidos sistemas foram calculados, pois ambos os complexos metálicos apresentam quiralidade, devido à presença de dois centros estereogênicos em cada estrutura definidos pelo átomo de fósforo. De acordo

com o procedimento sistemático para a atribuição da configuração absoluta dos centros estereogênicos, citado por Allinger e Cava (104), um dos centros é representado pela letra *R* (do latim, *rectus*, direita) e a sua imagem especular pela letra *S* (idem, *sinister*, esquerda) (103, 104). No caso específico do complexo HEDP-Fe⁺³, que inicialmente tinha suas valências completas com moléculas de água, houve a necessidade de substituição de uma molécula de água por uma hidroxila, pois sabe-se que todas as valências atômicas devem estar completas para que o programa consiga realizar a otimização das estruturas.

Tabela IV.2: Valores de calor de formação ($\Delta_f H_f$), momentos de dipolo (μ) e área superficial (Área) das estruturas das espécies referentes às equações (1) e (2) otimizadas pelo método semi-empírico PM3 do programa PC Spartan Pro.

Espécie	$\Delta_f H_f$ (Kcal/mol)	μ (Debye)	Área (Å ²)
(R,R)HEDP-Fe(OH).3H ₂ O	-904,70	3,95	246,70
(S,R)HEDP-Fe(OH).3H ₂ O	-908,66	0,90	245,67
(R,S)HEDP-Fe(OH).3H ₂ O	-893,66	3,32	251,32
(S,S)HEDP-Fe(OH).3H ₂ O	-903,93	4,00	246,17
(R,R)HEDP-Zn.4H ₂ O	-547,58	3,75	299,29
(S,R)HEDP-Zn.4H ₂ O	-548,70	4,99	298,99
(R,S)HEDP-Zn.4H ₂ O	-544,57	2,54	300,01
(S,S)HEDP-Zn.4H ₂ O	-547,25	3,47	299,22
Fe(OH) ₃ .3H ₂ O	-496,74	1,40	180,36
Zn(OH) ₂ .4H ₂ O	-261,71	1,13	191,41
HEDPH ₂	-417,47	3,04	212,81
H ₂ O	-53,43	1,74	44,70

A Tabela anterior mostra que as estruturas (*S,R*) são as que apresentam a maior estabilidade termodinâmica, por conta de seus mais baixos valores de calor de formação. A proposta inicial seria tratar o provável modelo de inibição de HEDP como um conjunto de reações química simples, na forma **reagentes** \rightleftharpoons **produtos**. Não serão utilizados diretamente, para fins de cálculo, os valores de energia de formação das moléculas, porém diferenças destes valores (ΔG°).

Sabe-se que quanto mais negativo o valor de ΔG° , mais espontânea é a reação e, como consequência, favorecida termodinamicamente. Desta forma pode-se dizer que:

$$\Delta G^\circ_{\text{total}} = \Delta H^\circ_{\text{total}} - T\Delta S^\circ_{\text{total}} \quad (3)$$

A primeira aproximação da equação (3) anterior está na consideração da entropia do sistema ser pequena, já que em nosso caso, esta variação deve ser equivalente em ambos os lados das equações (1) e (2) dos sistemas em estudo. Assim, o termo $T\Delta S^\circ$ pode ser desprezado e desta maneira chega-se à segunda aproximação: $\Delta G^\circ_{\text{total}} \approx \Delta H^\circ_{\text{total}}$. Portanto, pode-se dizer que $\Delta H^\circ_{\text{total}} \approx \Delta H^\circ_{\text{produtos}} - \Delta H^\circ_{\text{reagentes}}$.

Assim, para a reação da equação (1) tem-se que:

$$\Delta H^\circ_{\text{total}} \approx -23,63 \text{ Kcal/mol}$$

Já para a reação da equação(2):

$$\Delta H^\circ_{\text{total}} \approx -101,30 \text{ Kcal/mol}$$

As Figuras IV.17 (a) e (b), mostram as estruturas otimizadas de reagentes e produtos descritos, respectivamente, nas equações (1) e (2). Pode-se observar a distribuição da densidade de carga de cada molécula, assim como o direcionamento dos momentos de dipolo (representados por uma seta). As regiões mais vermelhas de cada superfície caracterizam uma maior concentração de carga negativa.

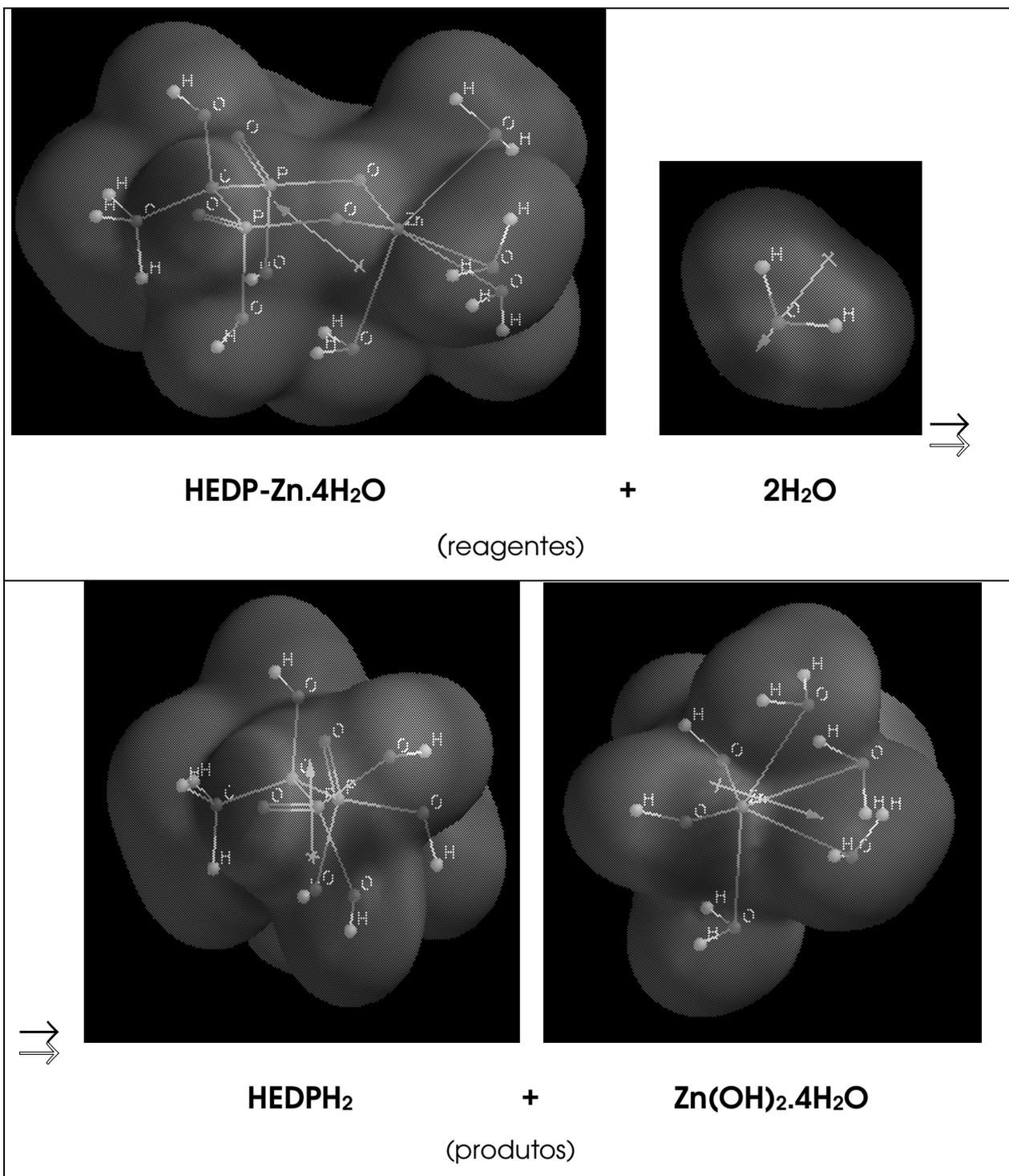


Figura IV.17: (a) Representação das espécies calculadas da reação da equação (1).

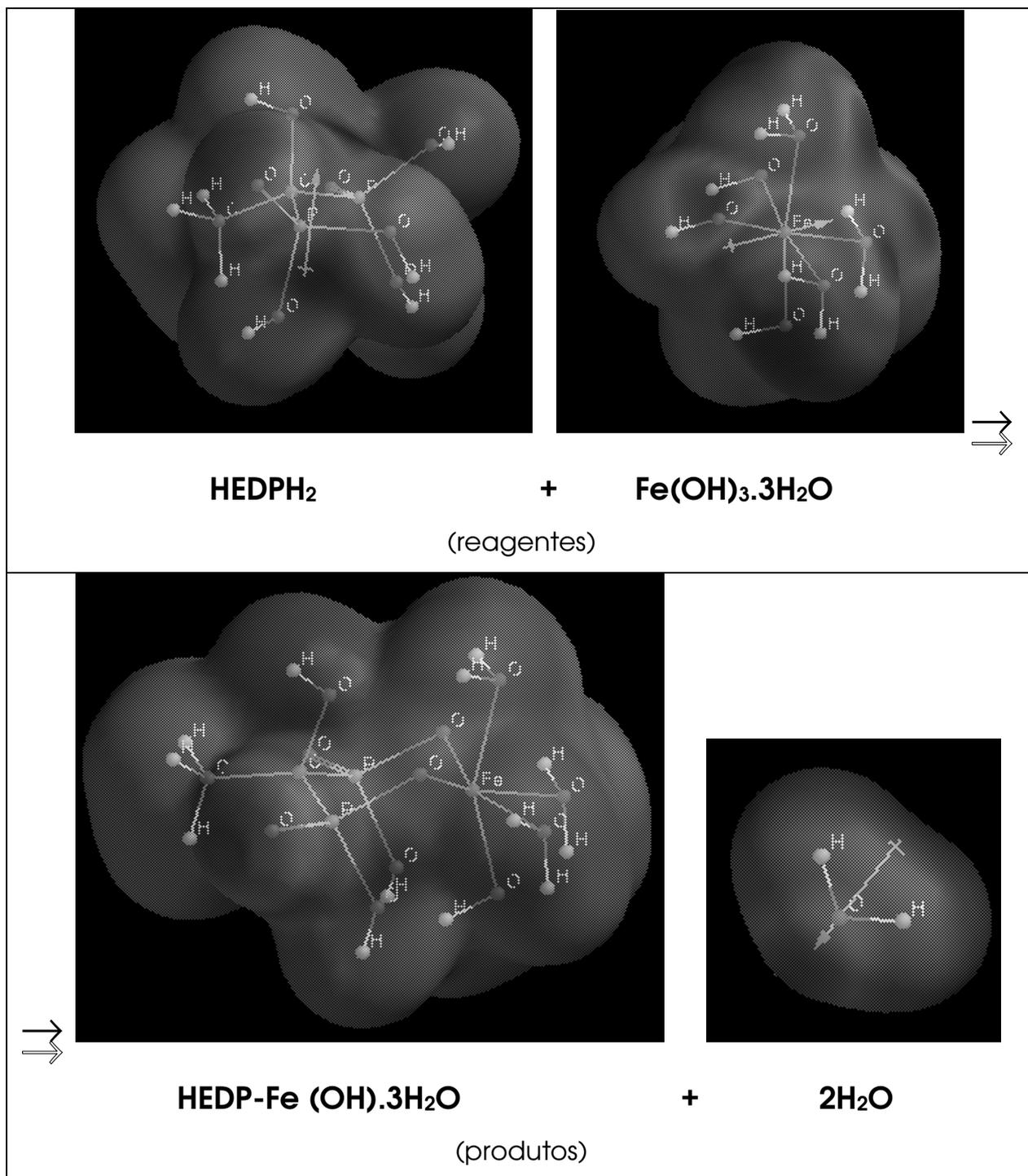


Figura IV.17: (b) Representação das espécies calculadas da reação da equação (2).

Observa-se que as estruturas dos complexos HEDP-Zn⁺² (Figura IV.17 (a)) e HEDP-Fe⁺³ (Figura IV.17 (b)) são estruturas do tipo cadeira, em analogia às conformações mais estáveis da molécula do ciclohexano, comportando melhor as moléculas do solvente. Dentre os quatro possíveis estereoisômeros de cada complexo, os de configuração (*S,R*) são os mais estáveis, apresentando os menores valores de calor de formação. Observando-se as estruturas dos complexos de HEDP com os átomos de ferro e zinco, verifica-se que o último apresenta uma geometria mais distorcida do que o primeiro, acarretando em uma razoável diferença numérica entre suas áreas superficiais ($\approx 53,32 \text{ \AA}^2$), onde o complexo com o Zn⁺² apresenta a maior área superficial. De fato, isto pode ser explicado por conta da diferença entre os raios iônicos cristalinos de Zn⁺² e Fe⁺³ que fica em torno de 0,1 Å (onde o Zn⁺² é o cátion de maior raio) (105), o que corrobora com os resultados apresentados na Tabela IV.1. Esta diferença de área pode, por sua vez, dificultar a ocorrência de hidratação do complexo de zinco, por simples impedimento estérico. Sendo assim, a tendência desta estrutura, quando se aproxima da superfície metálica, seria a de expulsar moléculas de água ali presentes para o seio da solução, na tentativa de se ligar ao metal, tendência esta confirmada pelo seu alto valor de momento de dipolo calculado.

Verifica-se através dos valores de ΔH_f° , que a reação mais termodinamicamente favorável é a que origina o complexo HEDP-Fe⁺³. Sendo assim, a sugestão de que ocorre a troca entre Zn⁺² e Fe⁺³ na superfície do metal pode ser considerada válida. Parte do zinco que é liberado do complexo quando há a troca com o ferro da superfície, reage com a alcalinidade gerada nas áreas cátodicas no metal gerando Zn(OH)₂ que por sua vez, deposita-se e recobre estas áreas, promovendo uma desaceleração do processo corrosivo. O HEDP livre no meio deve então reagir com qualquer excesso de zinco, devido ao deslocamento do equilíbrio da reação (1) para a direita e assim, deposita-se sobre o filme anteriormente formado na superfície metálica.

IV.6 – Análises de Superfície por XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy):

As Figuras IV.18, IV.19 e IV.20 a seguir mostram os espectros gerais de XPS obtidos para os corpos-de-prova imersos nas três soluções de ensaio:

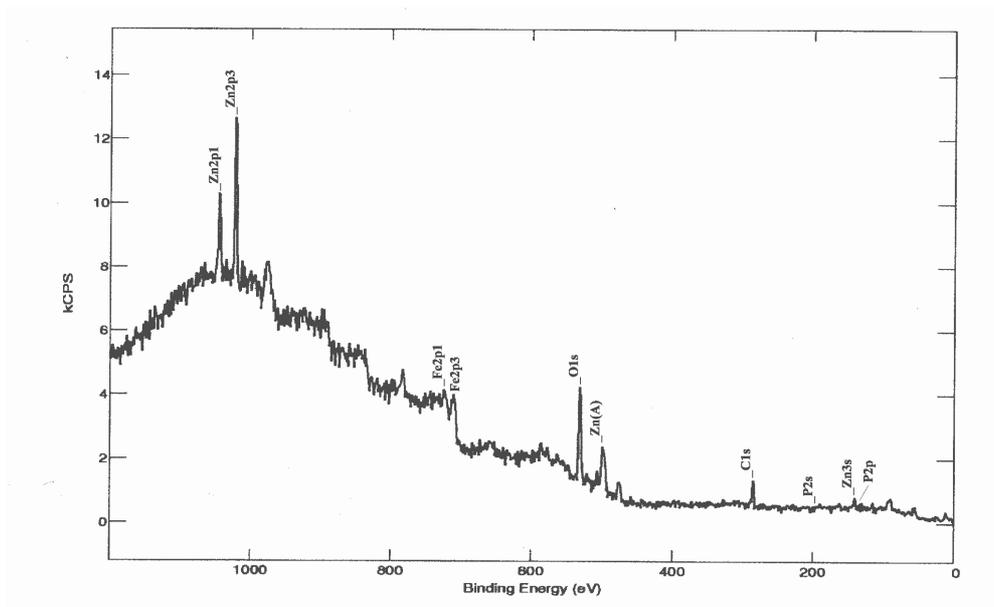


Figura IV.18: Espectro de XPS para o aço-carbono na solução de 50 ppm HEDP, 14 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl^- .

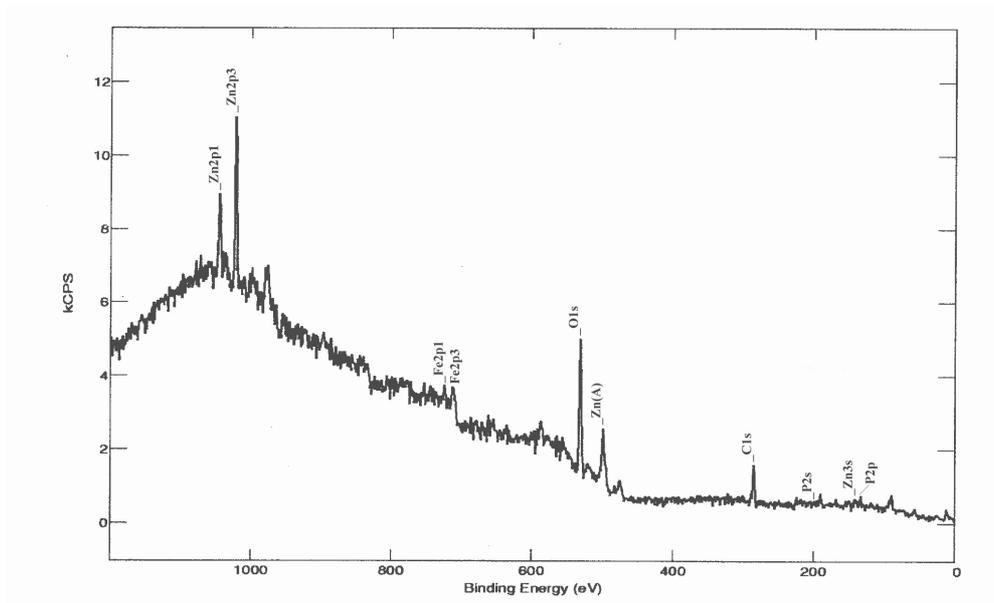


Figura IV.19: Espectro de XPS para o aço-carbono na solução de 50 ppm HEDP, 20 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl^- .

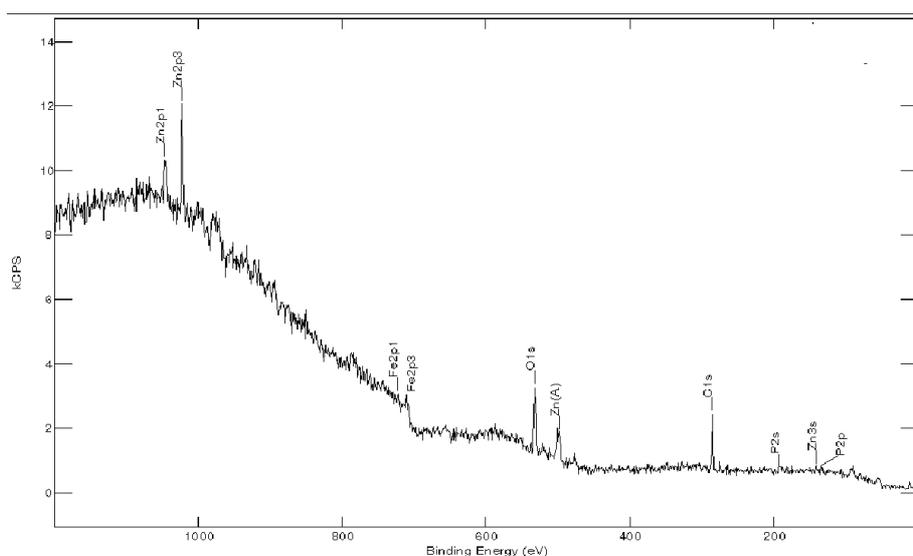


Figura IV.20: Espectro de XPS para o aço-carbono na solução de 50 ppm HEDP, 30 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl⁻.

Como pode-se verificar nas Figuras anteriores, as linhas espectrais de baixa resolução denotam a presença de ferro, zinco, fósforo, oxigênio e carbono. Uma comparação gráfica mais detalhada para cada um dos elementos presentes através dos espectros de alta resolução, mostra que há variações pertinentes de largura de linha, energias de ligação, razões atômicas assim como de composições superficiais atômicas para cada mistura, como pode ser verificado quantitativamente nas Tabelas IV.3 à IV.10 a seguir e nos espectros de alta resolução do ferro, oxigênio e carbono exemplificados para a amostra contendo a maior concentração de zinco. A discussão detalhada destes resultados será realizada no próximo capítulo deste trabalho. É bom lembrar que nas referidas Tabelas, as amostras 1, 2 e 3 são correspondentes às soluções 1, 2 e 3 citadas anteriormente (amostra 1: corpo-de-prova imerso em solução de 50 ppm HEDP, 14 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl⁻; amostra 2: corpo-de-prova imerso em solução de 50 ppm HEDP, 20 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl⁻; amostra 3: corpo-de-prova imerso em solução de 50 ppm HEDP, 30 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl⁻).

Tabela IV.3: Áreas Normalizadas dos elementos.

Amostra	O1s	C1s	Zn2p3	P2p	P2s	Fe2p3
1	403,6	231,1	101,7	42,0	34,7	71,3
2	407,5	293,3	85,5	75,2	57,6	37,1
3	261,0	390,6	55,4	42,8	38,4	44,2

Tabela IV.4: Larguras de linha FWHM (eV).

Amostra	O1s	C1s*	Zn2p1	Zn2p3	Zn3s	P2p	P2s	Fe2p1	Fe2p3	Cl2p
1	3,2	1,9	2,5	2,2	3,0	2,0	2,7	4,4	4,9	-
2	2,4	2,0	2,3	2,1	2,9	2,1	2,8	4,0	4,1	2,8
3	2,6	1,8	2,1	2,2	3,0	2,3	2,8	6,0	6,7	1,3

*C1s total

Tabela IV.5: Energias de ligação (eV).

Amostra	O1s	C1s	Zn2p1	Zn2p3	Zn3s	P2p	P2s	Fe2p1	Fe2p3	Cl2p
1	531,3	285	1044,9	1021,9	140,5	133,3	190,9	723,5	710,5	-
2	531,7	285	1045,0	1022,2	140,3	133,4	191,0	723,8	710,8	200,9
3	531,8	285	1045,4	1022,3	140,5	133,7	191,2	719,7	706,9	199,0

Tabela IV.6: Razões atômicas dos elementos (com relação ao Fe).

Amostra	O	C	Zn	P	Fe	Cl	HEDP
1	5,7	3,2	1,4	0,6	1	0	0,3
2	11,0	7,9	2,3	2,0	1	0,028	1,0
3	5,9	8,8	1,3	1,0	1	0,008	0,5

Tabela IV.7: Razões atômicas dos elementos (com relação ao Zn).

Amostra	O	C	Zn	P	Fe	Cl	HEDP
1	4,0	2,3	1	0,41	0,70	0	0,2
2	4,8	3,4	1	0,88	0,43	0,012	0,4
3	4,7	7,0	1	0,77	0,80	0,006	0,4

Tabela IV.8: Razões atômicas dos elementos (com relação ao P).

Amostra	O	C	Zn	P	Fe	Cl	C/O
1	9,6	5,5	2,4	1	1,7	0	0,6
2	5,4	3,9	1,1	1	0,5	0,014	0,7
3	6,1	9,1	1,3	1	1,0	0,008	1,5

Tabela IV.9: Razões atômicas dos elementos (com relação à molécula do inibidor).

Amostra	O	C	Zn	Fe	HEDP	Cl
1	19,2	11,0	4,8	3,4	1	0
2	10,8	7,8	2,3	1,0	1	0,03
3	12,2	18,2	2,6	2,1	1	0,02

Tabela IV.10: Composição superficial atômica (% at.).

Amostra	O	C	Zn	Fe	P	Cl
1	47,5	27,2	12,0	8,4	4,9	0
2	45,3	32,6	9,5	4,1	8,4	0,11
3	32,9	49,2	7,0	5,6	5,4	0,04

É bom lembrar que para a Tabela IV.5, as energias de ligação do máximo dos envelopes das linhas foram corrigidas através do máximo do envelope da linha C1s, cujo valor de energia de ligação foi fixado em 285,0 eV. As Figuras IV.21, IV.22 e IV.23 mostram exemplos de espectros de alta resolução para Fe2p, O1s e C1s para a amostra contendo 50 ppm de HEDP, 30 ppm de Cl⁻ e 30 ppm de Zn⁺²:

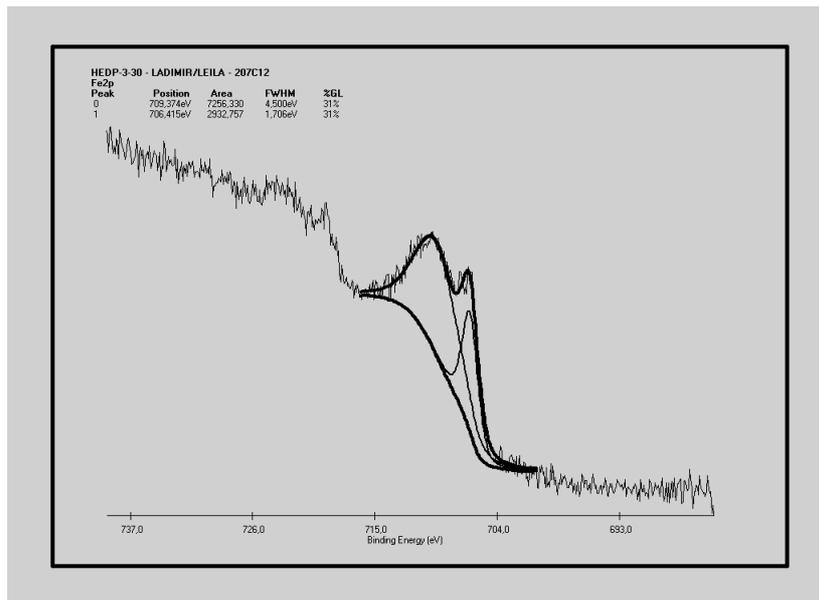


Figura IV.21: Deconvolução do espectro de XPS para para o ferro (solução de 50 ppm HEDP, 30 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl^{-}).

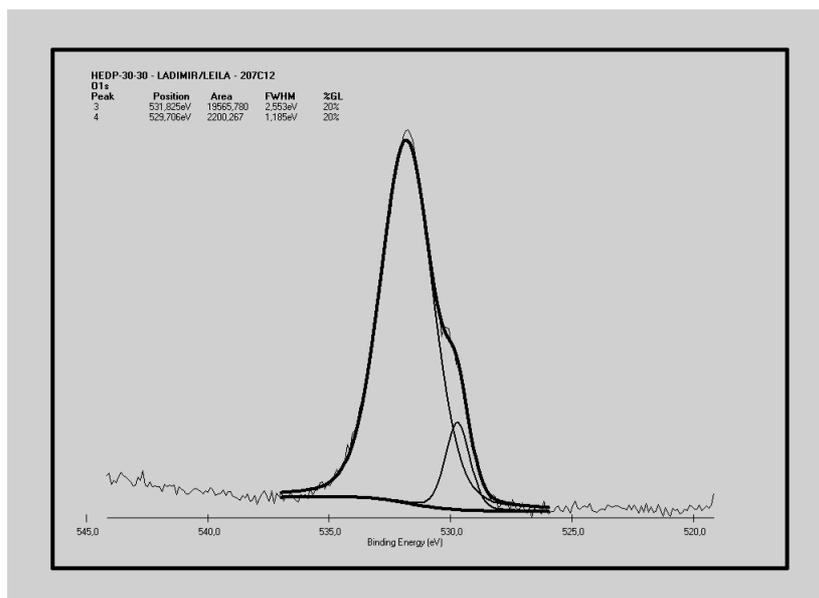


Figura IV.22: Deconvolução do espectro de XPS para para o oxigênio (solução de 50 ppm HEDP, 30 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl^{-}).

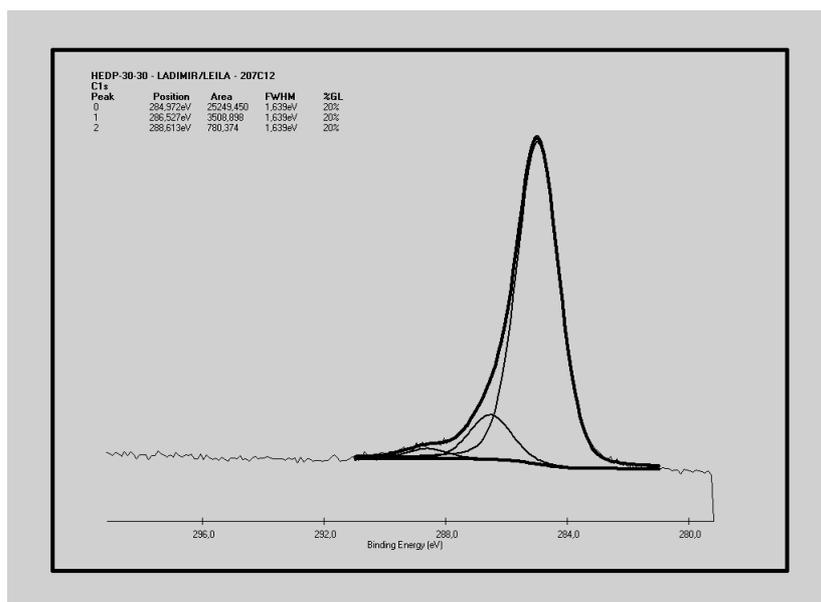


Figura IV.23: Deconvolução do espectro de XPS para para o carbono (solução de 50 ppm HEDP, 30 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl^{-}).

Na deconvolução do espectro do ferro mostrada na Figura IV.21, pode ser observada a existência de mais de um estado de oxidação do referido metal: em aproximadamente 710,7 eV caracteriza-se maior quantidade de Fe^{+3} , em 709,2 eV caracteriza-se um ombro mais largo proveniente de Fe^{+2} e, por fim, visualiza-se um pico estreito em 706,2 característico de Fe^0 . Já a Figura IV.22 mostra que a deconvolução do espectro de XPS para o oxigênio caracteriza em aproximadamente 531,6 eV uma região dominada por grupos funcionais como C-O e C=O, hidróxidos de modo geral, $FeOOH$ e OH^{-} . Na mesma Figura, o pico visualizado em 529,5 eV é característico da presença de O^{-2} , $Fe-O-Fe$ e diferentes óxidos metálicos. Na Figura IV.23, onde observa-se a deconvolução do espectro do carbono, o pico de mais alta energia (288,6 eV) pode ser atribuído a espécies C=O. Já os picos verificados em 286, 5 eV e 284,9 eV podem indicar, em nosso caso, a presença de espécies C-P (mais prováveis) e/ou C-O (menos prováveis) (286,5 eV), $(C-C)_n$ e/ou $(C-H)_n$ (284,9 eV). Pode-se verificar identicamente um ligeiro alargamento de linha no espectro de $C1s$, característico da presença de várias espécies de carbono. O sinal do referido elemento é maximizado por conta de uma contaminação residual, nas camadas mais externas do filme, com

espécies de carbono adventício, da atmosfera, da solução como também da câmara de vácuo do espectrômetro.

A Tabela IV.11 mostra resultados de composição superficial atômica, em valores percentuais, para a amostra de maior concentração de íons zinco, obtidos a partir da deconvolução do pico de C1s. Na referida Tabela também são observados valores de composição superficial atômica total para o carbono e fósforo, provenientes da Tabela IV.10 anterior:

Tabela IV.11: Razões atômicas de diferentes espécies de carbono presentes.

<i>Amostra</i>	C_{total}	$(C-C)_n$ e/ou $(C-H)_n$ (284,9 eV)	$C-P$ e/ou $C-O$ (286,5 eV)	$C=O$ (288,6 eV)	P_{total}	$C_{(286,5\text{ eV})}/P$
3	49,2	42,1	5,9	1,2	5,4	1,1

Como pode ser verificado pelos valores apresentados na Tabela anterior, a relação entre a razão atômica obtida do sinal proveniente de 286,5 eV e a do fósforo total indica uma correspondência estequiométrica tal qual é observada na molécula de HEDP, levando a crer que a ligação mais provável de ser encontrada neste valor de energia seria C-P, como já citado anteriormente.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A partir do cruzamento das informações obtidas através dos ensaios eletroquímicos, análises de superfície e modelagem molecular, pôde-se definir diferentes filmes inibitivos, com características particulares, formados sobre a superfície dos eletrodos de aço-carbono, nas três soluções estudadas.

Nos ensaios que mostram a variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão do aço (Figura IV.1), verifica-se claramente uma diferença de comportamento para a curva que representa a menor concentração de íons zinco em solução. Fato similar foi observado na Figura IV.2, onde realizou-se ensaios com um eletrodo plano de platina nas mesmas soluções, com o objetivo de se eliminar o parâmetro “complicador”, referente à formação de óxidos na superfície do eletrodo. Sugere-se, para ambos os casos, a possibilidade de ocorrência de uma mudança significativa na característica das espécies adsorvidas, em algum valor de concentração entre 14 ppm e 20 ppm de zinco. No caso específico do eletrodo de platina, as diferenças existentes entre as curvas até a primeira hora de imersão do eletrodo podem ser explicadas por conta de uma provável variação na agitação das soluções, realizada por um agitador magnético. A possibilidade das referidas diferenças serem relacionadas a variações de concentração dos meios pode ser descartada, uma vez que até a primeira hora de imersão todas as soluções apresentavam concentrações de HEDP e cloreto similares. As diferenças de concentração das soluções só passaram a vigorar após a inserção de meios com diferentes quantidades de sal de zinco, de modo a respeitar as concentrações finais estudadas. A elevação dos potenciais a partir da primeira hora de imersão do eletrodo de platina, nas soluções de concentrações de 20 e 30 ppm de zinco, com sua consequente estabilização em torno de 350 mV_{ECS}, poderia ser explicada a partir da existência de substâncias com características oxidantes nos referidos meios. Este fato só

poderia ser verdadeiro caso houvesse a oxidação da própria molécula de HEDP, situação esta que não é passível de ocorrer na faixa de potenciais estudados, como já foi reportado anteriormente na literatura (93). Desta maneira, em concentrações maiores de zinco no meio reacional, a adsorção na superfície da platina se dá apenas por complexos HEDP-Zn⁺², não havendo possibilidade de quaisquer adsorções individuais de íons redutores, por impedimento estérico e preenchimento de sítios ativos pelo próprio inibidor, caracterizando-se assim a natureza oxidante dos potenciais obtidos. Para a solução contendo 14 ppm de íons zinco, menor quantidade de complexos inibitivos é formada, havendo desta forma a possibilidade de existência de sítios na superfície da platina onde íons zinco estariam adsorvidos, levando assim os potenciais de óxido-redução para valores mais baixos.

Para o aço-carbono (Figura IV.1), raciocínio similar pode ser inferido, apenas com a ressalva de que neste caso, haverá a formação de óxidos de ferro na superfície metálica e adsorção de íons zinco na forma de Zn(OH)₂, principalmente nas áreas catódicas da superfície do eletrodo. Além disso, as diferenças observadas para as curvas até a primeira hora de imersão dos corpos-de-prova, pode ser explicada por conta de pequenas variações no preparo das superfícies dos eletrodos como também pelo tempo de exposição à atmosfera anteriormente à imersão dos mesmos, em cada ensaio. A partir da primeira hora de imersão, nas concentrações mais elevadas de zinco em solução (20 e 30 ppm), observou-se um deslocamento dos potenciais do aço para valores mais ativos, caracterizando a grande presença de hidróxidos de zinco em sua superfície. Já para a concentração de 14 ppm de Zn⁺², como ocorre uma diminuição na formação de complexos HEDP-Zn⁺² no seio da solução, uma menor quantidade de zinco é liberada destes complexos quando os mesmos se aproximam do metal, para que ocorra a “troca” com o Fe⁺³ pré-existente na superfície. Desta maneira, a formação de hidróxido de zinco é dificultada, fato este que reflete amplamente nos valores de potencial, que tendem a sofrer elevação neste caso.

Segundo Turgoose *et al* (111), quando se tem uma razão molar de 2:1 Zn^{+2} -HEDP, a espécie predominante e mais estável em solução no pH 7,5 seria o complexo $Zn_2H_{-1}L^-$. Em nosso caso, as soluções de ensaio apresentam razões molares de 1, 1,28 e 2, respectivamente para 14, 20 e 30 ppm de zinco em presença de 50 ppm de HEDP. Nas soluções de 14 ppm e 20 ppm de zinco observa-se a presença decrescente de HEDP livre e ZnL^{-2} e a presença crescente de $Zn_2H_{-1}L^-$, respectivamente. Já em 30 ppm de Zn^{+2} , a espécie mais estável seria $Zn_2H_{-1}L^-$. Os autores também verificaram que para razões molares Zn^{+2} -HEDP menores do que dois ocorre uma diminuição na eficiência de inibição do aço, o que foi por nós confirmado através dos resultados de polarização e impedância eletroquímica, cuja discussão é mostrada a seguir.

Através dos resultados de polarização mostrados nas Figuras IV.3 a IV.6, observa-se que a mistura HEDP- Zn^{+2} não apresenta características anódicas, havendo apenas coerência dos resultados adquiridos para as curvas catódicas. Isto mais uma vez corrobora o fato de que o sinergismo existente entre a molécula do inibidor e Zn^{+2} leva ao surgimento de uma mistura inibitiva "mista", porém com uma maior ação catódica, por conta da alta capacidade redutora do referido cátion bivalente (2). As curvas catódicas para a solução contendo apenas HEDP e íons cloreto (Figura IV.3) mostraram uma elevação nos valores de densidade de corrente com o tempo de imersão dos corpos-de-prova, o que é absolutamente coerente pois, neste caso, o inibidor isoladamente não apresenta características protetoras. No caso da solução contendo 14 ppm de zinco, mais uma vez a ausência do efeito protetor com o tempo de imersão pôde ser observada, contudo, as densidades de corrente para esta concentração de Zn^{+2} apresentaram-se ligeiramente menores se comparadas com a solução isenta do referido cátion, caracterizando assim o efeito sinérgico promovido pelo zinco nos meios contendo HEDP. Como já foi comentado anteriormente, a curva potencial versus tempo referente à menor concentração de íons zinco no meio caracterizou potenciais, a partir da primeira hora de imersão dos corpos-de-prova, na mesma faixa média daqueles observados até a primeira hora de imersão, quando só havia HEDP e cloreto em solução. Isto corrobora o fato de

que o nível de proteção metálica no meio contendo baixa concentração de zinco é maior ao obtido em soluções isentas do mesmo, pois, em 1 hora de imersão dos corpos-de-prova ainda não é possível serem caracterizados processos corrosivos significativos na superfície metálica. A tendência dos potenciais para a curva isenta de zinco seria de elevação com o tempo de imersão a valores cada vez mais anódicos em comparação às médias obtidas para a solução contendo 14 ppm de Zn^{+2} , a partir de 1 hora de imersão dos eletrodos.

Em se elevando a concentração de Zn^{+2} no meio para 20 ppm observa-se uma leve diminuição das densidades de corrente das curvas catódicas com o tempo de imersão, caracterizando-se desta maneira uma melhora na ação protetora da mistura. As diferenças nos valores de densidade de corrente para as curvas catódicas das soluções contendo 20 e 30 ppm de Zn^{+2} para os mesmos valores de potencial, são observadamente bem pequenas, sendo que os valores obtidos para 30 ppm foram os menores encontrados. No caso das curvas potencial versus tempo para estas duas soluções, observou-se uma estabilização dos potenciais para as últimas horas de ensaio em valores ativos bem próximos uns dos outros, o que tenderia a justificar as pequenas diferenças nas densidades de corrente obtidas a partir das curvas de polarização. Observou-se também que, a curva catódica da solução de 30 ppm de Zn^{+2} para 48 horas de imersão, mostra densidades de corrente mais elevadas em comparação com os outros dois tempos, o que não seria esperado. Mesmo assim, estes valores não distanciam-se muito dos obtidos para a primeira hora de ensaio.

Os diagramas de Nyquist adquiridos para as três concentrações de zinco e velocidades de rotação do eletrodo, em função do tempo de imersão no meio, mostram resultados bem interessantes: para 1 hora de imersão, conforme há uma elevação na velocidade de rotação do eletrodo, observou-se um segundo arco capacitivo, principalmente para solução de concentração intermediária de zinco. Isto pode caracterizar uma pronta formação de filme na superfície nesta concentração, devido a maior quantidade de íons zinco e de HEDP que atingem

o eletrodo em mais altas velocidades de rotação, sendo que, em frequências de 10 mHz já é possível se observar o início de mecanismo de deterioração deste filme. Este mecanismo pode ser explicado por conta da elevada presença de óxidos de ferro não aderentes, sobre os quais ocorreu a adsorção do inibidor, constituindo-se assim uma barreira mecânica que é “arrancada” da superfície do eletrodo nestas velocidades de rotação. Para tempos maiores de imersão tal fato é atenuado, pois uma maior quantidade de inibidor e zinco é adsorvida sobre as áreas onde previamente havia óxidos de ferro. Sendo assim, processos de deterioração destes filmes formados na presença de 20 ppm de Zn^{+2} poderiam ser verificados para frequências cada vez menores àquela aplicada nos experimentos, conforme há elevação no tempo de imersão. O mesmo comportamento não foi verificado para 14 ppm de zinco, onde, através dos resultados das curvas de polarização observa-se uma pequena ação inibidora com o tempo de imersão. Os diagramas de impedância para esta concentração mostram nitidamente os menores valores de resistência de polarização com o tempo de imersão, comparando-se às duas outras soluções. Além disso, a presença de uma menor concentração do cátion bivalente proporciona uma pequena adsorção de camada inibidora, o que corrobora o fato de ter sido verificado um segundo arco capacitivo para 24 horas de imersão, em velocidade intermediária de rotação do eletrodo. Já para a concentração de 30 ppm de Zn^{+2} os arcos capacitivos apresentam valores de R_p muito elevados, caracterizando-se assim, a formação de um melhor filme protetor na superfície do aço. Apesar disso, os diagramas de Nyquist referentes à maior concentração de zinco em 48 horas de imersão dos corpos-de-prova, mostram-se ligeiramente mais “achatados”, o que pode indicar que para esta concentração e tempo de imersão, os valores de R_p estariam em patamares um pouco mais baixos, caracterizando uma tendência dos mesmos de estarem em acordo com os respectivos valores de densidade de corrente obtidos através da curva de polarização.

Outra característica muito interessante observada através dos diagramas de impedância eletroquímica seria relacionada ao aparecimento de uma

resistência do eletrólito (R_e) que diminui com o tempo de imersão e com a elevação da concentração das soluções de 14 para 20 ppm de zinco. Observa-se, porém que não há muita diferença nos valores de R_e para os tempos de 24 e 48h de imersão, por conta do transporte de massa já encontrar-se plenamente em regime. A diminuição dos valores de resistência do eletrólito com o tempo de imersão do eletrodo pode ser atribuída à queda na quantidade de HEDP presente no meio, por conta de sua contínua adsorção na superfície metálica. Conforme se aumenta a concentração de zinco no meio, mais íons ficam disponíveis para o transporte de carga, o que também favorece à diminuição dos valores de resistência do eletrólito. Para a concentração de 30 ppm de Zn^{+2} em solução o decaimento da resistência do eletrólito só foi observado para tempos maiores de imersão explicado pela grande dificuldade inicial dos complexos do inibidor atingirem a superfície metálica por conta de sua alta concentração no meio da solução, fato este que pode dificultar sua mobilidade.

Os resultados de perda de massa mostrados na Figura IV.16, mostraram-se muito similares àqueles levantados nos trabalhos realizados por Rajendran *et al* (68,69). Como pode ser observado, os valores de perda de massa diminuem com o aumento da concentração de íons zinco em solução, justificando-se desta maneira, a melhor proteção do aço no meio contendo 30 ppm de Zn^{+2} .

Para complementar a discussão dos resultados eletroquímicos descritos anteriormente, analisar-se-á concomitantemente os valores adquiridos através da técnica de XPS e da modelagem molecular dos compostos envolvidos no sistema inibitivo aço-carbono/HEDP/zinco/água:

Observando-se os valores da relação atômica O/Fe mostrados na Tabela IV.6, verificou-se uma elevação inicial do valor seguida de uma diminuição para a amostra 3. O valor baixo da relação em presença de 14 ppm de zinco pode sugerir o recolhimento do espectro em região onde há maior visualização de ferro metálico. Apesar disso, a inspeção visual do espécime e da solução mostra que o corpo-de-prova já apresentava pontos de corrosão e a solução possuía uma

coloração amarelada característica da existência de óxidos de ferro dissolvidos. A visualização de menor quantidade de oxigênio em relação a ferro na solução 1 é possível por conta da não homogeneidade do filme, sendo constituído por “ilhas” com diferentes características de adsorção dos elementos. A maior parte do oxigênio é proveniente de óxidos predominantemente de Fe^{+3} e de algum hidróxido de zinco adsorvido nas áreas catódicas do aço-carbono, porém, aqui pouco inibidor é adsorvido, como pode ser confirmado a partir da razão atômica C/Fe, que é a mais baixa de todas.

No caso da relação Zn/Fe, verifica-se que o valor desta relação para 14 ppm de Zn^{+2} é muito próximo ao valor recolhido para 30 ppm de Zn^{+2} , sugerindo que há formação de hidróxido de zinco em quantidades similares, porém 2 fatores atuam diferentemente nestes casos: em solução contendo 14 ppm de Zn^{+2} , menor quantidade do cátion mantém-se complexada com o HEDP, logo, há na realidade um menor “volume” de inibidor que é disponibilizado para trocar com o ferro sobre o substrato. Por outro lado, para 30 ppm de Zn^{+2} , um número maior de moléculas de HEDP se complexa com o cátion, portanto, o recobrimento da superfície pelo inibidor é mais eficiente, diminuindo o volume de zinco adsorvido sobre as áreas catódicas do metal.

Observa-se também que, para a amostra contendo 20 ppm de Zn^{+2} , o tempo de 48 horas de imersão já foi suficiente para caracterizar um filme mais espesso e mais poroso, onde tanto a molécula do inibidor quanto o zinco proveniente da solução estão espalhados pela malha do recobrimento. Isto pode ser confirmado através das relações de todos os elementos com o ferro.

A análise da relação P/Fe é muito interessante: verifica-se que o valor atinge um máximo para 20 ppm de Zn^{+2} , tornando a cair para 30 ppm de Zn^{+2} . A passagem por esse máximo sugeriria a ocorrência de uma “migração” de átomos de fósforo na direção do substrato metálico, já que o fósforo é proveniente exclusivamente da molécula do inibidor e, para as três soluções de ensaio, a concentração de HEDP é a mesma (50 ppm). Este fenômeno indica que poderia

estar ocorrendo uma mudança no mecanismo de inibição em função da concentração de Zn^{+2} , devido a uma modificação sofrida pela molécula de inibidor. Esta modificação poderia ser uma deterioração ou até mesmo uma fotooxidação (112), gerando fosfatos de ferro. Porém, como as três amostras sofreram o mesmo tratamento e mantiveram-se expostas a luz por tempo igual, não justifica-se a afirmativa anterior. Como já reportado na literatura (93) produtos de oxidação de HEDP em meio aquoso, quando ensaia-se voltametricamente um eletrodo de ouro em sua presença, só apareceriam em potenciais maiores do que 1,00 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Através de ensaios de polarização dos corpos de prova de aço-carbono imersos nas mesmas soluções 1, 2 e 3, os potenciais mais elevados aplicados (imediatamente anteriores ao início de deterioração do filme) ficam em torno de 0,6 V em relação ao eletrodo de calomelano saturado, o que corresponde a aproximadamente 0,84 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Uma explicação provável para o fenômeno observado seria a ocorrência de uma variação no arranjo espacial das moléculas na malha inibidora, ou seja, as moléculas de HEDP estariam posicionadas de forma que, para a solução contendo 20 ppm de Zn^{+2} , mais átomos de fósforo se voltariam para posições mais externas do filme, enquanto que para 30 ppm de íons zinco em solução, o fósforo estaria voltado para o substrato metálico, favorecendo a ligação dos oxigênios dos grupos fosfônicos com a superfície do aço-carbono. Isto justifica o fato do filme, neste caso, apresentar-se mais aderente e compacto, promovendo uma maior inibição aos processos de corrosão do referido metal. Acompanhando o arranjo espacial adotado pelos átomos de fósforo, estariam identicamente posicionados ferro e/ou zinco por estarem ligados aos oxigênios dos grupos fosfônicos, quando na forma complexada com a molécula de inibidor. Como já reportado por Rizkalla *et al* (113), o mais provável arranjo espacial dos grupos doador e ligante nos quelatos MH_nL é aquele onde o íon metálico estaria localizado entre 2 átomos de oxigênio (negativamente carregados) dos grupos fosfônicos e o átomo de oxigênio do grupo hidroxila, em uma posição aproximadamente tetraédrica, tendo a água como o quarto ligante. Em termos eletrostáticos, para este arranjo, é esperada uma maior estabilidade para íons metálicos de menor raio, o que

corrobora com os resultados de modelagem molecular obtidos para os complexos HEDP-Fe⁺³ e HEDP-Zn⁺². Desta maneira, confirma-se a tendência da troca entre os dois cátions, quando o complexo HEDP-Zn⁺² se aproxima da superfície do aço-carbono.

A relação Fe/P, observada na Tabela IV.8, mostra valor elevado para 14 ppm de Zn⁺² devido a visualização de uma maior quantidade de ferro metálico, apesar disso, a relação O/P mostra que a solução contendo a menor concentração de Zn⁺² é a que apresenta a maior quantidade de óxidos em sua superfície. A queda do valor da relação ferro/fósforo para 20 ppm de Zn⁺² pode ser atribuída a uma visualização de mais átomos de fósforo externamente no filme, ficando os átomos de carbono das moléculas de inibidor por entre a malha de óxidos de ferro, o que é justificado pela menor relação C/P. Isto mais uma vez, justifica o fato de que o filme formado em solução contendo 20 ppm Zn⁺² se caracteriza por espessura e porosidade maiores, oferecendo menor proteção ao metal. Já para a amostra 3, diminuem-se as regiões oxidadas sobre o aço-carbono e a maior quantidade de ferro visualizado é proveniente do sinal do próprio Fe⁰, o que pode ser corroborado pela relação C/O que é a maior de todas. Isto sugere que o filme formado sobre o corpo-de-prova imerso em uma solução contendo 30 ppm de íons zinco é mais compacto e delgado, fornecendo uma melhor proteção ao metal. Observa-se a partir dos espectros do ferro que para a maior concentração de zinco, a espécie oxidada predominante é Fe⁺² (ao contrário das menores concentrações). Isto sugere que pode estar ocorrendo uma “desaceleração” do processo corrosivo, por conta da presença de um filme superficial continuamente bem formado. Por outro lado, segundo os resultados de modelagem molecular reportados no capítulo anterior, a otimização das estruturas de Zn(OH)₂.4H₂O e Fe(OH)₃.3H₂O, mostra que a termodinâmica favorece à formação da última. Na realidade, para a faixa de potenciais estudada no pH de trabalho (7,5), observa-se pelos Diagramas de Pourbaix respectivos, que espécies de Fe⁺³ e hidróxido de zinco são as mais prováveis de serem encontradas nos filmes inibidores formados sobre o aço-carbono, nas três soluções contendo zinco. Apesar disso, para a solução

contendo a maior concentração de zinco foi verificada, como já citado anteriormente, uma larga concentração de Fe^{+2} no filme superficial. Este fato justifica a grande importância da cinética dos processos de oxidação e de inibição à corrosão frente à estabilidade termodinâmica dos compostos envolvidos em ambos: quanto menor a quantidade de íons ferro presentes na superfície metálica, maior será a área livre para a adsorção de Zn^{+2} que por sua vez promove, junto às moléculas de HEDP a proteção necessária aos processos de corrosão do aço-carbono. Para que o processo corrosivo seja desacelerado, a velocidade com que as respectivas adsorções ocorrem sobre o substrato metálico deve ser mais elevada do que a cinética da oxidação do metal. Através dos resultados eletroquímicos e de XPS, observa-se que a variação na concentração de Zn^{+2} nas soluções de ensaio pode afetar a cinética adsorptiva dos compostos envolvidos na proteção do metal estudado.

As razões atômicas dos elementos observadas na Tabela IV.8, podem explicar a discrepância na relação C/P, por exemplo. Sendo tanto o fósforo quanto o carbono átomos provenientes unicamente da molécula de HEDP, estas relações mostram que é clara a ocorrência de contaminações das amostras com diferentes espécies de carbono e oxigênio, o que realmente foi verificado em seus espectros de alta resolução (como exemplificado nas Figuras IV.22 e IV.23, para a maior concentração de zinco). Porém, para que não se invalidem todas as análises anteriores referentes a estes elementos, parte-se do pressuposto de que a contaminação para as 3 amostras possa ser considerada constante, uma vez que foram preparadas com a mesma água e os espécimes foram mantidos fora de solução, antes de sua inserção no espectrômetro, pelo mesmo tempo.

Existe uma larga discussão na literatura a respeito dos óxidos de ferro formados sobre o substrato metálico na presença de inibidores de corrosão, especialmente os inibidores fosfônicos. Em um de seus trabalhos, Eswaran e Mathur (114) fizeram uma avaliação físico-química de inibidores de corrosão do aço-carbono, utilizados em sistemas de refrigeração de água. Todos os meios estudados continham água desmineralizada (DMW), NaOH (para ajuste da

solução em pH 9) e um determinado tipo de inibidor. Os diferentes inibidores testados foram o HEDP e Hidrazina (N_2H_4), em faixas de concentração 10-200 e 2-50 ppm, respectivamente. Testes comparativos com $Na_2Cr_2O_7$ também foram realizados. Para o HEDP, a melhor atuação do inibidor foi verificada na faixa de 20-50 ppm, com taxa de corrosão de 177 $\mu m/ano$ (0,177 mm/ano).

A Tabela V.1 a seguir mostra os prováveis produtos de corrosão formados nas diferentes condições de ensaio. A Tabela V.2 indica os valores obtidos de áreas de pico e energias de ligação para o aço-carbono imerso em solução de HEDP por 30 dias, em pH 9, $T=55^\circ C$.

Tabela V.1: Produtos de corrosão para as diferentes soluções estudadas (114).

	γFe_2O_3	$\gamma FeOOH$	$\alpha FeOOH$	Fe_3O_4	$FePO_4$
DMW	sim	sim			
DMW + 20 ppm N_2H_4		sim		sim	
10 ppm HEDP		sim			
50 ppm HEDP		sim			traços
100 ppm HEDP		sim			sim
$Na_2Cr_2O_7$				sim+ Cr_2O_3	

Tabela V.2: Valores de área de pico e energias de ligação para coupon de aço-carbono imerso por 30 dias em solução de HEDP (pH=9, T=55°C) (114).

Amostra	Elemento	BE (eV)	Área de Pico
(DMW + 10 mg/kg HEDP) superfície	Fe2P3/2	712	36774
	Fe2P3/2	714.5	29888
	O1S1/2	531.8	86944
	P2P3/2	136	muito baixa
(DMW + 50 mg/kg HEDP) superfície	Fe2P3/2	711.5	6871
	Fe2P3/2	714.5	31618
	O1S1/2	530.9	15203
	O1S1/2	533.2	38747
	P2P3/2	134.5	6009
	P2S1/2	192	4083
(DMW + 50 mg/kg HEDP) 15 min sputter	Fe2P3/2	710.7	55224
	Fe2P3/2	714.2	34061
	O1S1/2	530.6	24645
	O1S1/2	532	27126
	P2P3/2	134.1	6075
	P2S1/2	191.5	4333
(DMW + 50 mg/kg HEDP) 30 min sputter	Fe2P3/2	710.9	70773
	Fe2P3/2	715	15918
	Fe2P3/2	716.8	3236
	O1S1/2	530.6	28786
	P2P3/2	133.9	5253
	P2S1/2	191.4	4658
(DMW + 200 mg/kg HEDP) superfície	Fe2P3/2	711.1	287
	Fe2P3/2	714.3	19558
	O1S1/2	531	5505
	O1S1/2	533.9	32451
	P2P3/2	136	10680
	P2p3/2	193.2	9828

Sabe-se que os espectros de Fe2p de óxidos férricos e ferrosos são extremamente complexos devido ao elevado acoplamento entre a lacuna criada a partir da fotoemissão e o alto spin do ferro. Os autores verificaram que, para a amostra contendo água desmineralizada e 10 ppm de HEDP, o "shift" de 1,5 eV de Fe2p_{3/2}, de 1,8 eV de O1s_{1/2} e a pequena área de pico de P2p_{3/2} demonstram a presença de FeOOH na superfície. No caso de 50 ppm de HEDP e DMW, há indícios da presença de FeOOH na superfície e de FePO₄ na interface. O pico de Fe2p em 711,5 mostrou uma elevação na área da superfície para dentro e o de 714,5 mostrou efeito contrário em 15 minutos de sputtering, concluindo-se que pouco fosfonato sofreu dissociação. No caso de 200 ppm de HEDP, as variações nas energias de ligação (BE) e valores elevados de áreas de

picos Fe2p (em 714,3 eV), O1s (em 533,9 eV) e P2p (em 136 eV), indicam que o oxigênio está fortemente associado ao ferro e ao fósforo, sendo o produto de corrosão FePO_4 . Os autores concluíram, portanto, que para o aço-carbono, o filme primário é formado basicamente por lepidocrocita (γFeOOH), acima do qual outras camadas de inibidor são aderidas. Dependendo das condições, pode haver identicamente a formação de magnetita (Fe_3O_4), porém este composto não fornece proteção necessária por ser não aderente.

Em nosso caso, os valores de energias de ligação assim como os de áreas normalizadas para as três soluções de ensaio são bem distintos aos obtidos pelos autores para ferro, oxigênio e fósforo. Desta forma, não podemos afirmar que é possível a existência de FePO_4 em quaisquer uma de nossas interfaces metal/filme. Por outro lado, sabe-se que o aumento na concentração de Zn^{+2} torna o meio mais redutor havendo uma tendência à estabilidade de compostos de Fe^{+2} , o que pode ser realmente confirmado a partir do espectro de XPS de alta resolução para o ferro, na solução contendo 30 ppm de Zn^{+2} :

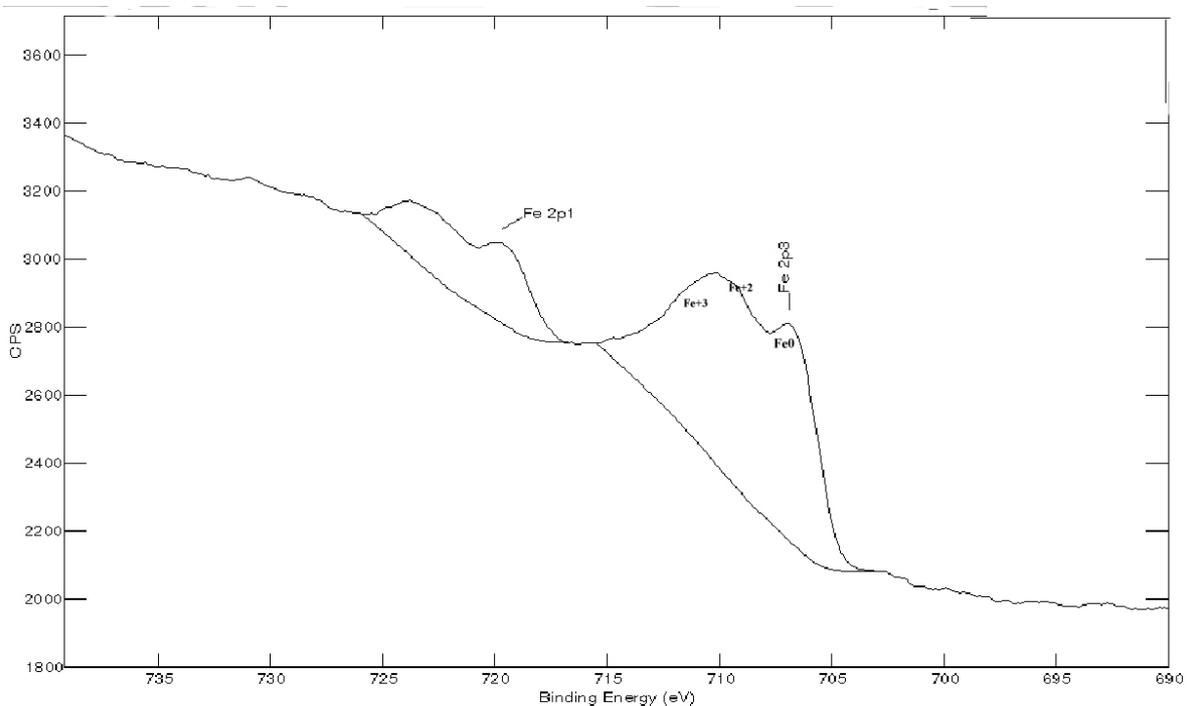


Figura V.1: Espectro de alta resolução de Fe2p para o aço-carbono na solução de 50 ppm HEDP, 30 ppm Zn^{+2} e 30 ppm Cl^- .

As composições superficiais atômicas que podem ser observadas na Tabela IV.10, corroboram toda a discussão realizada anteriormente:

- Para a menor concentração de zinco em solução verifica-se uma maior quantidade de oxigênio, por conta da elevada oxidação do metal. Este valor por sua vez diminui, sendo menor para 30 ppm de Zn^{+2} devido ao oxigênio, neste caso, ser proveniente em sua maioria da molécula de HEDP e do hidróxido de zinco adsorvido nas áreas catódicas.
- Com a elevação da concentração de zinco em solução tem-se uma maior adsorção de inibidor, portanto verifica-se um aumento na quantidade de carbono no filme.
- A quantidade de zinco na superfície tende a baixar por conta da diminuição de áreas catódicas disponíveis.
- O fósforo apresenta inicialmente um valor baixo, passando por valor intermediário para 20 ppm de Zn^{+2} e caindo novamente devido ao redirecionamento espacial do referido átomo no sentido da superfície do aço-carbono.

Pode-se inferir, a partir dos resultados que a característica dos filmes formados nas soluções estudadas é bem diferente. A presença de 14 ppm de Zn^{+2} leva à formação de filmes espessos com baixo poder protetor; por outro lado em solução contendo 20 ppm de íons zinco tem-se filmes ainda bastante espessos, porém com poder protetor um pouco superior por conta de uma mais elevada adsorção de hidróxido de zinco. O filme formado em 30 ppm de Zn^{+2} é caracterizado por um poder protetor superior, sendo mais fino devido a diminuição na quantidade de óxidos presentes na malha inibidora. Além disso, observa-se neste último a mais elevada concentração de HEDP na malha diminuindo-se, desta forma, a presença de zinco no filme.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da avaliação dos filmes formados sobre o aço-carbono nos meios contendo 50 ppm de HEDP, 30 ppm de Cl^- e diferentes concentrações de íons zinco (14, 20 e 30 ppm) conduziram às seguintes conclusões:

- É extremamente necessária a utilização de um conjunto de técnicas eletroquímicas, juntamente a ensaios de perda de massa e análises de superfície para se obter uma melhor caracterização dos filmes de inibidor formados sobre o aço-carbono ASTM 1020;
- A modelagem molecular mostrou ser uma técnica complementar no estudo dos filmes inibitivos, caracterizando as respectivas estabilidades termodinâmicas dos compostos envolvidos nos processos de corrosão/inibição do metal em estudo. Não é possível, porém, apenas através desta técnica definir quais compostos são formados, de antemão, sobre o substrato metálico. Para, por exemplo, a caracterização de um inibidor até então não conhecido, partindo-se de uma gama de substâncias “base”, a modelagem poderia auxiliar apenas na eliminação prévia de certas estruturas por conta da obtenção de parâmetros termodinâmicos especialmente não significativos;
- Os resultados adquiridos a partir da técnica de XPS revelam o cuidado que se deve ter ao concluir, apenas avaliando-se os percentuais referentes às eficiências de inibição, que um determinado filme não seria suficientemente protetor. Em nosso caso, segundo os resultados de perda de massa, as eficiências de inibição para o branco e para as soluções contendo 14 ppm de Zn^{+2} , 20 ppm de Zn^{+2} e 30 ppm de Zn^{+2} foram, respectivamente, 22%, 67%, 70% e 74%. Apesar dos baixos valores, como era de se esperar, pequenas diferenças percentuais já são

responsáveis por grandes diferenças físico-químicas dos filmes formados nestes meios;

- Dependendo da razão molar entre Zn^{+2} e HEDP, no pH de trabalho (7,5), diferentes compostos mostram-se presentes no seio das soluções e na interface metal/meio: Para a concentração de 14 ppm de zinco (razão molar $\approx 1:1$), ZnL^{-2} seria o complexo mais estável presente no seio da solução, juntamente com moléculas de HEDP livre, o que caracteriza uma menor adsorção de HEDP. Esta diminuição no número de moléculas de inibidor adsorvidas pode ser explicada devido a menor quantidade de zinco complexada e portanto disponível para a troca com o ferro existente no substrato metálico, na forma oxidada. Em concentrações de zinco da ordem de 20 ppm (razão molar $\approx 1,28:1$), tem-se o aparecimento de complexos bimetálicos com HEDP, como é o caso de $Zn_2H_{-1}L^{-}$, além de HEDP livre e ZnL^{-2} , o que caracteriza melhor proteção metálica. Neste caso haverá mais zinco livre para se depositar nas áreas catódicas do metal, retardando o processo corrosivo do mesmo. Mesmo assim, a proteção ainda não é satisfatória, uma vez que grande quantidade de óxidos de ferro foi visualizada neste caso, a partir dos ensaios de XPS. O progressivo aumento da quantidade do complexo bimetálico de zinco conforme se eleva a concentração de zinco no meio justifica o aparecimento de filmes mais compactos e finos, como foi o caso do filme formado na solução de 30 ppm de zinco (razão molar $\approx 2:1$). O efeito protetor dos filmes formados nesta concentração de zinco é razoavelmente bom, sendo que a característica visual dos corpos-de-prova mostra superfície espelhada, sem pites aparentes, ao contrário do que foi observado para as outras concentrações. O filme neste caso se forma muito rapidamente, fato este corroborado pela grande presença de Fe^{+2} , visualizado no espectro de alta resolução do ferro (Figura V.2);

- A cinética dos processos de inibição parece ser afetada pela variação da concentração de íons zinco nos meios contendo 50 ppm de HEDP e 30 ppm de Cl^- ;

- Através dos ensaios de XPS e dos ensaios eletroquímicos, principalmente os de polarização anódica e catódica, não foi possível se evidenciar uma mudança no mecanismo de inibição da corrosão do aço-carbono em meios contendo 50 ppm de HEDP e diferentes concentrações de zinco. As variações encontradas neste trabalho se referem apenas a diferenças nas adsorções de diferentes espécies em cada um dos meios avaliados.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) KÁLMÁN, E., VÁRHEGYI, B., BAKÓ, I., KÁRMÁN, F.H., SHABAN, A., *Journal of the Electrochemical Society.*, **141**, 3357, (1994).

(2) KUZNETSOV, Y.I., *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, New York, Plenum Press, (1996).

(3) BETZDEARBORN, *Betz Handbook of Industrial Water Conditioning*, 9ª ed., (1991).

(4) SELBY, K.A., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper nº 655, Houston, TX., (2000).

(5) ROZENTAL, L.Y., "*Avaliação de Tratamentos de Água de Sistemas de Refrigeração Semi-Abertos por Meio de Medidas Eletroquímicas*", Tese de Mestrado, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (1999).

(6) SANTOS FILHO, M.A., "*Avaliação de Inibidores de Corrosão à Base de Fósforo para Águas de Refrigeração Industrial*", Tese de Mestrado, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (1998).

(7) FREEDMAN, A.J., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper nº 273, Houston, TX., (1983).

(8) IMAI, T., VCHIDA, T., ANO, S., TSUNEKI, T., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper nº 423, Houston, TX., (1988).

(9) PATEL, S., NICOL, A.J., *Materials Performance*, pp 41-46, Junho, (1996).

(10) BANERJEE, G., BANERJEE, A., SHAH, C.S., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper n° 100, Houston, TX., (1999).

(11) QURAIISHI, M.A., FAROOQI, I.H., SAINI, P.A., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper n° 95, Houston, TX., (1999).

(12) MAYER, B., HATER, W., SCHWEINSBERG, M., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper n° 105, Houston, TX., (1999).

(13) FAROOQI, I.H., SAINI, P.A., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper n° 332, Houston, TX., (2000).

(14) MOORE, M.A., MAHROUS, A.I., FRAZER, P., AL-JUTAILY, S., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper n° 438, Houston, TX., (2000).

(15) TALBOT, R.E., DOWNWARD, B.L., FOWLER, P.R., "A New, Environmentally Benign Corrosion Inhibitor for Cooling Water Systems", Proceedings of the European Symposium on Corrosion, Eurocorr, (1999).

(16) KESSLER, S.M., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper n° 352, Houston, TX. (2000).

(17) LIANHE, Y., MINGZHU, X., WU, L., DEHONG, Y., FENGYUN, W., *9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Proc. 9th SEIC, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl. N. 11, p. 907, (2000).

(18) RAJENDRAN, S., APPARAO, B.V., PALANISWAMY, N., "A Corrosion-Inhibitor System for Cooling Water Systems", from <http://preprint.chemweb.com/physchem/0103008>, Março, (2001).

- (19) KOLOTYRKIN, Y. M., POPOV, Y.A., ALEKSEEV, Y.V., *Elektrokhimiya*, **8**, 1725, (1972); **9**, 629, (1973), citado em (2).
- (20) YAMAOKA, H., LORENZ, W., FISHER, H., *Extended Abstracts of 2nd International Congress on Metallic Corrosion*, NACE, Houston, TX., p.17, (1963), citado em (2).
- (21) KOLOTYRKIN, Y.M., *Tr. Mosk. Inst. Khim. Mashinostr.*, nº 67, (1975), citado em (2).
- (22) BECH-NIELSEN, G., *Electrochimica Acta*, **21**, 627, (1976).
- (23) RESHETNIKOV, S.M., *Inhibitors of the Acid Corrosion of Metals*, Leningrado, Khimiya, (1986).
- (24) FARADAY, M., *Experimental Researches in Electricity*, New York, Dover, Vol. 2, (1965).
- (25) EVANS, U.R., *Journal Chem. Soc.*, **127**, 1020, (1927).
- (26) IITAKA, I., MIYAKE, S., IIMORI, T., *Nature*, **139**, 156, (1937).
- (27) DAVENPORT, A.J., SANSONE, M., *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 725, (1995).
- (28) OBLONSKY, L.J., DAVENPORT, A.J., RYAN, M.P., ISAACS, H.S., NEWMAN, R.C., *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 2398, (1997).
- (29) NAGAYAMA, M., COHEN, M., *Journal of the Electrochemical Society*, **110**, 670, (1963).
- (30) MARKOVAC, V., COHEN, M., *Journal of the Electrochemical Society*, **114**, 678, (1967).

- (31) COHEN, M., HASHIMOTO, K., *Journal of the Electrochemical Society*, **121**, 42, (1974).
- (32) BÜCHLER, M., SCHMUKI, P., BÖHNI, H., *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 609, (1998).
- (33) NAGAYAMA, M., COHEN, M., *Journal of the Electrochemical Society*, **109**, 781, (1962).
- (34) FOLEY, C.L., KRUGER, J., BECHTOLDT, C.J., *Journal of the Electrochemical Society*, **114**, 994, (1967).
- (35) KURODA, K., CAHAN, B.D., NAZRI, G., YEAGER, E., MITCHELL, T.E., *Journal of the Electrochemical Society*, **129**, 2163, (1982).
- (36) REVIE, R.W., BAKER, B.G., BOCKRIS, J.O.M., *Journal of Electrochemical the Society*, **122**, 1460, (1975).
- (37) TJONG, S.C., YEAGER, E., *Journal of the Electrochemical Society*, **128**, 2251, (1981).
- (38) MITCHELL, D.F., SPROULE, G.I., GRAHAM, M.J., *Applied Surface Science*, **21**, 199, (1985).
- (39) RUBIM, J.C., DUNNWALD, J., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **258**, 327, (1989).
- (40) LONG, G.G., KRUGER, J., BLACK, D.R., KURIYAMA, M., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **150**, 603, (1983).
- (41) ROBINSON, J., WALSH, F.C., *Corrosion Science*, **35**, 791, (1993).
- (42) SCHMUKI, P., BÜCHLER, M., VIRTANEN, S., ISAACS, H.S., RYAN, M.P., BÖHNI, H., *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 2097, (1999).

- (43) DAVENPORT, A.J., OBLONSKY, L.J., RYAN, M.P., TONEY, M.F., *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 2162, (2000).
- (44) MAYNE, J.E.O., MENTER, J.W., *Journal Chem. Soc.*, **103**, 1954, (1954).
- (45) KOLOTYRKIN, Y.M., KONONOVA, M.D., FLORIANOVICH, G.M., *Zashch. Met.*, **2**, 609, (1966), citado em (2).
- (46) SASTRI, V.S., PACKWOOD, R.H., *Werks. Korros.*, **38**, 77, (1987), citado em (2).
- (47) VOSHIDA, T., SATO, Y., SAWADA, S., *Journal Chem. Soc. Jpn.*, **11**, 2031, (1975), citado em (2).
- (48) KLYUCHNIKOV, N.G., USHENINA, V.F., BARABASH, I.A., *Uchebn. Zap. MGPI*, (340), p.278, (1971), citado em (2).
- (49) JONES, C.J., *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*, Porto Alegre, Editora Bookman, pp 63-64, (2002).
- (50) DAVIS, R.V., CARTER, P.W., KAMRATH, M.A., JOHNSON, D.A., REED, P.E., *Mineral Scale Formation and Inhibition*, New York, Plenum Press, pp 33-46, (1995).
- (51) DAY, G.M., HART, B.T., McKELVIE, I.D., BECKETT, R., *Environ. Technology*, **18**, 781, (1997).
- (52) NOWACK, B., STONE, A.T., *Journal of Colloid and Interface Science*, **214**, 20, (1999).
- (53) DYATLOVA, N.M., TEMKINA, V.Y., POPOV, K.I., *Complexones and Complexonates of Metals*, Moscow, Khimiya, (1988).
- (54) SEREZHKIN, V.N., SEREZHKINA, L.B., SERGIENKO, V.S., *Russian journal of Inorganic Chemistry*, **45**, nº 4, 521, (2000).

- (55) POPOV, K., RÖNKKÖMÄKI, H., LAJUNEN, L.H.J., *Pure Appl. Chem.*, **73**, nº 10, 1641, (2001).
- (56) CARROL, R.L., IRANI, R.R., *Inorganic Chemistry*, **6**, nº 11, 1994, (1967).
- (57) SERGIENKO, V.S., *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **27**, nº 10, 681, (2001).
- (58) KÁRMÁN, F.H., KÁLMÁN, E., VÁRALLYAI, L., KÓNYA, J., *Z. Naturforsch.*, **46a**, 183, (1991), citado em (1).
- (59) JÜTNER, K., LORENZ, W.J., KENDIG, M.W., MANSFELD, F., *Journal of the Electrochemical Society*, **135**, 332, (1988).
- (60) MANSFELD, F., *Corrosion*, **44**, 856 (NACE), (1988).
- (61) KENDIG, M.W., ALLEN, E.T., MANSFELD, F., *Journal of the Electrochemical Society*, **131**, 935, (1984).
- (62) HUBERT, L., GARCIA, C., KOHLER, N., ROPITAL, F., FIAUD, C., *9th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Proc. 9th SEIC, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl. N. 11, p. 835, (2000).*
- (63) KÖVÉR, L., NÉMETHY, A., CSERNY, I., VARGA, D., *Surf. Interface Anal.*, **20**, 659, (1993).
- (64) KÁLMÁN, E., KÁRMÁN, F.H., CSERNY, I., KÖVÉR, L., TELEGDI, J., VARGA, D., *Electrochimica Acta*, **39**, 1179, (1994).
- (65) GONZALEZ, Y., LAFONT, M.C., PEBERE, N., CHATAINIER, G., ROY, J., BOUISSOU, T., *Corrosion Science*, **37**, 1823, (1995).

- (66) GONZALEZ, Y., LAFONT, M.C., PEBERE, N., *Journal of Applied Electrochem.*, **26**, 1259, (1996).
- (67) HITCHMAN, M.L., MELDRUM, G., TSAI, W.T., WALSH, F.C., *Corrosion Science*, **36**, 1237, (1994).
- (68) RAJENDRAN, S., APPARAO, B.V., PALANISWAMY, N., *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **46**, n° 1, 23, (1999).
- (69) RAJENDRAN, S., APPARAO, B.V., PALANISWAMY, N., *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **47**, n° 2, 83, (2000).
- (70) FELHÖSI, I., KERESZTES, Z., KÁRMÁN, F.H., MOHAI, M., BERTÓTI, I., KÁLMÁN, E., *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 961, (1999).
- (71) AKAO, S., HANEDA, R., MOTOYAMA, K., KAWANOBE, H., GOTO, T., KAWAKITA, J., KOBAYASHI, K., *9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Proc. 9th SEIC, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl. N. 11, p. 237, (2000).
- (72) JÜTTNER, K., *Electrochimica Acta*, **35**, 1501, (1990).
- (73) RAJENDRAN, S., APPARAO, B.V., PALANISWAMY, N., "Influence of Carboxymethyl Cellulose on the Inhibition Efficiency of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic Acid-Zn⁺² System", Proceedings of the European Symposium on Corrosion, Eurocorr, (1999).
- (74) RAJENDRAN, S., APPARAO, B.V., PALANISWAMY, N., "Corrosion Inhibition by 2-Chloroethyl Phosphonic Acid-Zn⁺² System", Proceedings of the European Symposium on Corrosion, Eurocorr, (1999).
- (75) JEANNIN, S., *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Proc. 5th SEIC, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl. N. 7, p. 1125, (1980).

(76) RAMACHANDRAN, S., JOVANCICEVIC, V., WARD, M.B., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, paper n° 7, Houston, TX., (1999).

(77) KUZNETSOV, Y.I., ANDREEVA, N.P., *9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Proc. 9th SEIC, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl. N. 11, p. 191, (2000).

(78) HEHRE, W.J., YU, J., KLUNZINGER, P.E., LOU, L., *A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction Inc., (1998).

(79) GRANT, G.H., RICHARDS, W.G., *Computational Chemistry*, New York, Oxford University Press Inc., (1995).

(80) SZEPTYCKA, B., KWIATKOWSKI, L., *9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Proc. 9th SEIC, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl. N. 11, p. 161, (2000).

(81) VOSTA, J., ELIASEK, J., *Corrosion Science*, **11**, 223, (1971).

(82) ABDUL-AHAD, P.G., AL-MAFDAL, S.H.F., *Corrosion*, **45**, n° 12, 978, (1989).

(83) GROWCOCK F.B., FRENIER, W.W., ANDREOZZI, P.A., *Corrosion*, **45**, n° 12, 1007, (1989).

(84) COSTA, J.M., LLUCH, J.M., *Corrosion Science*, **24**, 929, (1984).

(85) LUKOVITS, I., KOSZTOLANYI, T., KÁLMÁN, E., PALINKAS, G., *Corrosion*, The Annual Conference and Corrosion Show Sponsored by NACE International, Houston, TX., (1999).

(86) SAWADA, K., ARAKI, T., SUZUKI, T., *Inorganic Chemistry*, **26**, 1199, (1987).

(87) RIZKALLA, E.N., ZAKI, T.M., *Talanta*, **27**, 715, (1980).

- (88) DELUCHAT, V., BOLLINGER, J-C., SERPAUD, B., CAULLET, C., *Talanta*, **44**, 897, (1997).
- (89) LACOUR, S., DELUCHAT, V., BOLLINGER, J-C., SERPAUD, B., *Talanta*, **46**, 999, (1998).
- (90) MARTELLO, P., D'OLIESLAGER, W., GÖRLLER-WALRAND, C., *Inorganic Chemistry*, **37**, 3111,(1998).
- (91) NASH, K.L., HORWITZ, E.P., *Inorg. Chim. Acta*, **169**(2), 245, (1990).
- (92) VÁRALLYAI, L., KÓNYA, J., KÁLMÁN, E., KÁRMÁN, F., *Ach-Models in Chemistry*, **132 (4)**, 551, (1995).
- (93) FELHÖSI, I., ÉKES, R., BARADLAI, P., PÁLINKÁS, G., VARGA, K., KÁLMÁN, E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **480**, 199, (2000).
- (94) BAKÓ, I., VÁRHEGYI, B., KÁLMÁN, E., *Ach- Models in Chemistry*, **132 (1-2)**, 149, (1995).
- (95) DOBROWOLSKA, W.S., GLOWIAK, T., *Acta Crist.*, **C39**, 345, (1983).
- (96) FENOT, P., DARRET, J., GARRIGAN-LAGRANGE, G., CASSAIGNE, A., *Journal of Molec. Struc.*, **43**, 49, (1978).
- (97) GLOWIAK, T., DOBROWOLSKA, W.S., TREBIATOWSKA, B.J., ANTONOV, A., *Journal of Crystal and Molec. Struc.*, **10**, 1, (1980).
- (98) SPARTAN, MaC SPARTAN e PC SPARTAN, Wavefunction Inc., Irvine, CA.
- (99) DRUMEL, S., JANVIER, P., BARBOUX, P., BUJOLI-DOEUFF, M., BUJOLI, B., *Inorganic Chemistry*, **34**, 148, (1995).

- (100) BHARDWAJ, C., HU, H., CLEARFIELD, A., *Inorganic Chemistry*, **32**, 4294, (1993).
- (101) ZHENG, L-M., SONG, H-H., LIN, C-H., WANG, S-L., ZHENG, H., Yu, Z., XIN, X-Q., *Inorganic Chemistry*, **38**, 4618, (1999).
- (102) LUKOVITS, I., KÁLMÁN, E., *9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Proc. 9th SEIC, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl. N. 11, p. 173, (2000).
- (103) MAHAN, B.M., MYERS, R.J., *Química, um Curso Universitário*, tradução da 4^o edição americana, São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA, (1995).
- (104) ALLINGER, N.L., CAVA, M.P., DE JONGH, D.C., JOHNSON, C.R., LEBEL, N.A., STEVENS, C.L., *Organic Chemistry*, New York, Worth Publishers Inc., (1976).
- (105) Handbook of Chemistry and Physics, 49th Edition (1968-1969).
- (106) STEWART, J.J.P., *QCPE*, 455, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, (1990).
- (107) BRIGGS, D; SEAH, M.P., *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, New York, (1985).
- (108) CARDOSO, M.J.B., *Caracterização de Catalisadores por XPS; 2^o Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, SP; Apostila Cytel/CNPq/UFSCar; Eds. D. Cardoso, M.H. Jordão, F. Machado; 170-200, (2001).
- (109) SHIRLEY, D.A., *Phys. Rev. B*, **5**, nº 5, 4709, (1972).
- (110) SCOFIELD, J.H., *Journal of Electron Spectroscopy*, **8**, 129, (1976).
- (111) TURGOOSE, S., AWAD, H.S., *British Corrosion Journal*, **37**, nº 2, 147, (2002).
- (112) NOWACK, B., STONE, A.T., *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4759, (2000).

(113) RIZKALLA, E.N., ZAKI, M.T.M., ISMAIL, M.I., *Talanta*, **27**, 715, (1980).

(114) ESWARAN, M.S., MATHUR, P.K., *Corrosion Science*, **38**, nº 10, 1783, (1996).