

AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO DE FILMES DE INIBIDOR DE CORROSÃO
ATRAVÉS DO ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O SINERGISMO DE Zn^{2+} E Ca^{2+}
COM O ÁCIDO 1,1-HIDROXIETILIDENO DIFOSFÔNICO

Uara Sarmenghi Cabral

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Dr^a. Leila Yone Reznik, D.Sc.

Prof. José Antônio Ponciano Gomes, D.Sc.

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

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2008

CABRAL, UARA SARMENGI

Avaliação da proteção de filmes de inibidor de corrosão através do estudo comparativo entre o sinergismo de Zn^{2+} e Ca^{2+} com o ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico [Rio de Janeiro] 2008

IX, 126 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Inibidores de corrosão
2. Efeito sinérgico

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico este trabalho aos meus pais, Elielson e Terezinha, pelo carinho, dedicação e apoio incondicional, tendo grande responsabilidade no resultado final deste trabalho.

Agradecimentos:

A Deus, principal responsável pela realização deste e de todos os demais trabalhos que chegaram ao final em minha vida e pelos que ainda estão por vir.

A toda minha família, que mesmo longe me apoiou e incentivou para que chegasse ao final com êxito.

Ao professor Lúcio Sathler pela orientação impecável, os ensinamentos e atenção disponibilizada a mim durante este trabalho.

À doutora Leila Yone Reznik pela orientação e incansável disposição para que este trabalho tenha sido realizado com muito cuidado e carinho. Além da companhia em todos estes meses no laboratório, com ensinamentos sobre corrosão e sobre a vida.

Aos professores José Antônio da Cunha Ponciano Gomes e Luiz Roberto Martins de Miranda pelos ensinamentos indispensáveis para o término deste trabalho.

Aos técnicos Flávio Antunes Maia e Alecir Zenaide de Oliveira, por todo tempo e empenho aplicados à realização deste trabalho, sendo indispensáveis na preparação do material utilizado, e também pelos ensinamentos e amizade.

A todos os amigos do laboratório de corrosão, pela colaboração na realização do trabalho estando sempre dispostos a ajudar. E também pelos momentos de descontração, as risadas, os cafés e as confraternizações.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO DE FILMES DE INIBIDOR DE CORROSÃO
ATRAVÉS DO ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O SINERGISMO DE Zn^{2+} E Ca^{2+}
COM O ÁCIDO 1,1-HIDROXIETILIDENO DIFOSFÔNICO

Uara Sarmenghi Cabral

Fevereiro/2008

Orientadores: Lúcio Sathler

Leila Yone Reznik

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Atualmente, os tratamentos químicos mais utilizados para a água de sistemas de refrigeração têm como base compostos orgânicos como os fosfonatos. O HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico) está incluído na classe dos inibidores fosfônicos mais usados no controle da corrosão, principalmente do aço-carbono, nesses sistemas. Esse inibidor, quando em presença de íons bivalentes é capaz de formar complexos pouco solúveis, responsáveis pela formação de filmes protetores na superfície metálica. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a contribuição de $Ca(II)$ e $Zn(II)$ no processo de formação do filme inibitivo através de seu efeito sinérgico com o HEDP, quando estes cátions são introduzidos juntos ou quando são introduzidos após 1 hora de imersão metálica em uma solução contendo 100 ppm de Cl^- e 50 ppm de inibidor, no pH 7,5. As concentrações de zinco estudadas foram 10 e 30 ppm e de cálcio 5 e 25 ppm. Para a avaliação do caráter protetor do filme realizou-se o levantamento de curvas de polarização e ensaios de impedância eletroquímica, além de medidas de potencial a circuito aberto em função do tempo. Observou-se que a solução contendo 30 ppm de $Zn(II)$ e 5 ppm de $Ca(II)$, onde ambos os cátions estão presentes desde o início, foi a que apresentou proteção mais eficiente aos processos de dissolução metálica.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF CORROSION INHIBITOR FILMS PROTECTION THROUGH
THE COMPARATIVE STUDY BETWEEN Zn^{2+} AND Ca^{2+} SYNERGISM WITH 1,1
HYDROXYETHYLIDENE DIPHOSPHONIC ACID

Uara Sarmenghi Cabral

February/2008

Advisors: Lúcio Sathler

Leila Yone Reznik

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

Currently, the most used chemical treatments for cooling water systems are based on organic compounds as the phosphonates. The HEDP (1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid) is enclosed in the class of the most applied phosphonic inhibitors to corrosion control, mainly of carbon-steel, in these systems. This inhibitor, when in presence of bivalent cations is capable to form complexes of little solubility, responsible for the formation of protective films on the metallic surface. Therefore, the objective of this work was to evaluate the contribution of $Ca(II)$ and $Zn(II)$ in the process of formation of inhibitive films through their synergistic effect with HEDP, when these cations are introduced together or when they are introduced after 1 hour of metallic immersion in a solution containing 100 ppm of Cl^- and 50 ppm of inhibitor, at pH 7,5. The studied zinc concentrations were 10 ppm and 30 ppm and calcium concentrations were 5 ppm and 25 ppm. The protective character of the film was evaluated by electrochemical techniques like polarization and impedance spectroscopy, as well as with registration of open circuit potential values with time. It was observed that the solution containing 30 ppm of $Zn(II)$ and 5 ppm of $Ca(II)$, in which both cations are present when the coupons were immersed in solution, was the one that presented more efficient protection to the metallic dissolution processes.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1- Sistemas de refrigeração.....	2
2.2- Tratamento da água de refrigeração.....	3
2.3- Inibidores de corrosão.....	6
2.4- Classificação dos inibidores de corrosão.....	7
2.5- O ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico: HEDP.....	8
2.6- Associação do HEDP com outros inibidores.....	11
2.7- Efeito de fosfonato livre em solução.....	19
2.8- Efeito do zinco e do cálcio na inibição à corrosão do aço-carbono.....	23
2.9- Efeito do pH e do cloreto.....	29
2.10- Complexação do HEDP com cátions bivalentes.....	32
2.11- Diagramas de especiação do HEDP.....	38
CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1- Materiais.....	41
3.2- Preparo do eletrólito.....	42
3.3- Condições dos ensaios.....	44
3.4- Métodos experimentais.....	44
3.4.1- Medidas de potencial a circuito aberto.....	45
3.4.2- Ensaio de polarização anódica e catódica.....	45
3.4.2- Ensaio de impedância eletroquímica.....	46
3.4.3 - Ensaio de perda de massa.....	47

CAPÍTULO 4- RESULTADOS.....	48
4.1- Efeito do tempo de imersão sobre o potencial de eletrodo, as curvas de polarização e a impedância eletroquímica.....	48
4.1.1- Solução 01: 100 ppm Cl^-	48
4.1.2- Solução 02: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP.....	51
4.1.3- Solução 03: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II). Adição de zinco após 1 hora de ensaio.....	54
4.1.4- Solução 04: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II).....	57
4.1.5- Solução 05: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II). Adição de zinco após 1 hora de ensaio.....	59
4.1.6- Solução 06: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II).....	62
4.1.7- Solução 07: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II). Adição de zinco e cálcio após 1 hora de ensaio.....	64
4.1.8- Solução 08: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 25 ppm de Ca(II).....	67
4.1.9- Solução 09: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 5 ppm Ca(II). Adição de cálcio após 1 hora de ensaio.....	69
4.1.10- Solução 10: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 5 ppm Ca(II).....	72
4.1.11- Solução 11: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II). Adição de zinco e cálcio após 1 hora de ensaio.....	74
4.1.12- Solução 12: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II).....	76
4.1.13- Solução 13: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II). Adição de cálcio após 1 hora de ensaio.....	78

4.1.14- Solução 14: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II). Adição de zinco após 1 hora de ensaio.....	81
4.1.15- Solução 15: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II). Adição de zinco e cálcio após 1 hora de ensaio.....	83
4.1.16- Solução 16: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II).....	86
4.1.17- Solução 17: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II). Adição de cálcio após 1 hora de ensaio.....	88
4.1.18- Solução 18: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II). Adição de zinco após 1 hora de ensaio.....	91
4.1.19- Solução 19: 100 ppm Cl^- + 20 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II).....	94
4.2- Efeito da adição de íons.....	97
4.2.1 – Efeito da adição de Zn(II).....	97
4.2.2 - Efeito da adição de Ca(II).....	100
4.2.3 – Efeito da adição de Zn(II) e Ca(II).....	102
4.2.3.1-Soluções contendo 30 ppm de Zn(II) e 5 ppm de Ca(II).....	102
4.2.3.2-Soluções contendo 10 ppm de Zn(II) e 25 ppm de Ca(II).....	104
4.2.4- Efeito da razão molar Zn:HEDP.....	107
4.3 – Ensaio de perda de massa.....	109
CAPÍTULO 5- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	115
CAPÍTULO 6- CONCLUSÕES.....	122
CAPÍTULO 7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
CAPÍTULO 8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos, o uso dos inibidores de corrosão tornou-se indispensável no tratamento de água em sistemas de refrigeração, com o objetivo principal de preservar tubulações e equipamentos. O progressivo aumento na utilização dessas substâncias originou um interesse tanto para áreas de pesquisa em corrosão quanto de questões ambientais, já que inibidores usados no passado, como o cromato, eram extremamente prejudiciais ao meio ambiente. Além disso, existe uma preocupação cada vez maior com o uso racional da água, originando inclusive leis e normas para o gerenciamento deste recurso. Para amenizar essa situação, são usados inibidores que apresentam propriedades compatíveis com as que são determinadas nessas normas.

Dentre os tratamentos mais usuais atualmente estão aqueles cuja base inibitiva envolve misturas de compostos orgânicos de base fosfônica. Estas substâncias juntamente com íons zinco, provenientes do tratamento ou com íons cálcio que já estão presentes na captação da água contribuindo para a sua dureza, formam filmes bastante protetores sobre o aço-carbono e cobre, metais mais comuns no projeto destes sistemas de refrigeração.

Desta forma, este trabalho objetiva o estudo do efeito sinérgico entre o ácido 1-hidroxietilideno 1-1-difosfônico (HEDP) com cátions bivalentes Zn(II) e Ca(II) para proteção do aço-carbono em meio neutro (pH=7,5). Através de ensaios eletroquímicos e de perda de massa, procurou-se verificar a contribuição destes cátions, quando inseridos ao mesmo tempo ou isoladamente, no processo de formação do filme inibitivo sobre a superfície metálica.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Sistemas de refrigeração

Existem basicamente três tipos de sistemas que utilizam água para resfriamento: o sistema aberto sem recirculação, o sistema aberto com recirculação (semi-aberto) e o sistema fechado. O sistema aberto sem recirculação é usado para situações onde existe uma quantidade abundante de água e necessita de baixa temperatura. Sua desvantagem é que não se torna viável a aplicação de tratamento químico, já que a água assim que captada, é bombeada através do equipamento de troca térmica e ao fim do uso retorna à fonte original. Já o sistema fechado é aplicado em operações onde a água deve ser mantida a temperaturas inferiores àquelas conseguidas pelos sistemas semi-abertos. Por ser este um sistema não- evaporativo a perda de água é mínima, sendo requerida uma quantidade menor da mesma que nos sistemas abertos. Já o sistema aberto com recirculação de água, também chamado de sistema semi-aberto, é usado para casos onde a necessidade de água é elevada e não existe disponibilidade suficiente. Após a passagem pelo equipamento de troca térmica, a água circula pela torre de resfriamento para redução da temperatura antes de sua reutilização. As torres de resfriamento possibilitam o contato da água quente com o ar frio, causando evaporação de parte dessa água por conta da liberação do calor latente de evaporação com a conseqüente diminuição da temperatura. A taxa de transferência de calor depende de alguns fatores, como a área, tempo de contato e velocidade relativa entre a água e o ar além da diferença de temperatura entre o ar na entrada da torre e da água quente no retorno [1]. Podem ser classificadas em torres de fluxo cruzado ou de fluxo contracorrente. Para as de fluxo cruzado o ar se desloca na direção horizontal enquanto que o deslocamento da água se dá de forma vertical, cortando transversalmente o fluxo de ar. O fluxo contracorrente se caracteriza pelo movimento ascendente do ar e o movimento descendente da água. Cada tipo de fluxo apresenta vantagens e desvantagens, portanto a seleção deve condizer com as condições das instalações e da capacidade da torre.

Os sistemas semi-abertos de refrigeração utilizam, portanto, a água repetidamente para resfriamento de seus equipamentos [2]. Possuem grandes vantagens econômicas, entretanto podem apresentar diversos problemas por conta do aumento da concentração de sólidos dissolvidos na água (devido à evaporação) e da temperatura operacional, além do crescimento microbológico (caso haja um grande tempo de retenção) que juntos geram um ambiente propício à instalação de mecanismos de corrosão e de incrustação. Problemas como esses podem causar grandes prejuízos, como a deterioração da superfície metálica, a diminuição da capacidade de troca térmica ou até danos irreversíveis sendo necessárias paradas não previstas para manutenção. Por isso é importante que seja feito um rigoroso controle de corrosão, que pode ser realizado através de tratamentos químicos com a introdução de inibidores de corrosão.

Além de estar de acordo com o projeto do sistema e sua metalurgia, para que o tratamento químico seja eficiente é necessário que haja constante monitoramento das condições operacionais, como os índices de evaporação e os ciclos de concentração. Na escolha do tratamento deve-se levar em consideração a concentração dos produtos a serem aplicados.

2.2- Tratamento da água de refrigeração

A água é o fluido mais comum usado para resfriamento de superfícies térmicas. Atualmente existe uma preocupação para que o uso da água, em geral, seja feito de maneira racional e limitada. Então, sistemas de refrigeração de circuito aberto com reuso da água são freqüentemente utilizados em grandes estações centrais de utilidades. Para que esse aproveitamento seja eficiente sem afetar o processo industrial, há uma preocupação com a realização de pesquisas para a melhoria dos processos de tratamento de água de refrigeração [3].

O tratamento básico de águas de refrigeração consiste no uso de inibidores de corrosão, dispersantes e biocidas. As misturas mais efetivas são constituídas geralmente por uma associação de inibidores. Os dispersantes são importantes para evitar a deposição inorgânica, capazes de gerar pilhas de aeração diferencial. Diversos tipos de dispersantes sintéticos são utilizados, polimerizando monômeros de uma mesma natureza ou de naturezas diferentes, formando dímeros ou trímeros. Muitos dispersantes

têm atividade específica sobre diferentes depósitos. Os biocidas mais utilizados são os oxidantes, cloro gás, hipoclorito de sódio e de cálcio, que hidrolisados originam o ácido hipocloroso, ou então uma associação do ácido hipocloroso com brometo de sódio, em dosagem de choque, uma ou duas vezes ao dia, sempre ao abrigo da luz solar [1]. O controle da água dos sistemas de refrigeração se dá através dos parâmetros:

- Analítico: analisando variáveis como pH, concentração de CaCO_3 , concentração de alumínio, concentração de amônia, concentração de zinco, entre outros.
- Microbiológico: analisando a quantidade total de bactérias e a contagem de bactérias sésseis.
- Operacional: analisando variáveis tais como a vazão de água, temperatura e pressão.

Sistemas de distribuição de água são compostos principalmente de tubulações constituídas de ferro que estão inevitavelmente sujeitas à corrosão. O processo corrosivo, assim como o processo de incrustação, causa nos tubos impactos que terão reflexos econômicos, hidráulicos e até mesmo estéticos. O mesmo acontece em equipamentos de troca térmica, havendo uma diminuição na sua eficiência. Para amenizar estes problemas são necessários estudos sobre a qualidade da água e do material das tubulações. Estes estudos definem qual o tratamento mais adequado para a água, permitindo que haja menores perdas tanto em eficiência quanto econômicas, reduzindo paradas inesperadas dos equipamentos.

A incrustação causada por depósitos minerais como carbonatos e fosfatos ou produtos de corrosão e de microorganismos podem levar a sérios problemas operacionais. Depósitos causam uma redução considerável na taxa de troca térmica em equipamentos como torres de resfriamento, evaporadores, unidades de destilação e trocadores de calor. Podem ser usados diversos métodos para evitar alterações indesejáveis causadas pelo acúmulo de substâncias nos equipamentos como limpeza química, uso de inibidores de incrustação ou de corrosão, geralmente uma associação de íons zinco com fosfonatos [4].

Nos últimos anos houve uma substituição no uso de certos inibidores oxidantes devido a preocupações com problemas ambientais. Até a década de 80, substâncias contendo metais pesados, como os cromatos, eram as mais utilizadas como inibidores de corrosão por serem muito eficientes e, além da ótima proteção, podiam ser aplicados a diversos metais. Devido a seu custo relativamente baixo além da facilidade de aplicação e de sua ação prolongada, seu uso foi muito difundido, principalmente em sistemas de refrigeração semi-abertos. Entretanto, atualmente têm sua aplicação restringida devido a problemas ambientais causados por despejos industriais e também por exercer ação tóxica sobre seres humanos.

Por essas razões, houve uma substituição gradativa do cromato por molibdatos e por outros inibidores orgânicos, como ésteres de fosfatos e fosfonatos. O molibdato, inibidor anódico, forma uma mistura protetora de óxido de ferro e molibdênio, não é poluente e pode ser usado em baixas concentrações em misturas sinérgicas com Zn(II), Ca(II), fosfatos, fosfonatos e azóis [5].

O uso de zinco também está previsto em normas regulamentadoras ligadas a atividades industriais, em relação à preservação do meio ambiente. Uma dessas normas, tomada como base para este estudo, é a Norma técnica T. 187/2, tendo como referências normas ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) sobre lançamento de efluentes líquidos não-domésticos na rede pública coletora de esgotos e tem como objetivo estabelecer condições e critérios para o descarte desses efluentes na rede da COPASA (Companhia de Saneamento de Minas Gerais) [6]. Também podem ser vistas restrições aos compostos de zinco através da Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 23, de 12 de dezembro de 1996 sobre resíduos perigosos. Para as duas citações é previsto que os parâmetros físico-químicos dos efluentes líquidos do estabelecimento que contenham zinco deverão apresentar a concentração limite deste metal é de 5,0 mg/L em resíduos que tenham como elemento constitutivo o zinco [7].

A presença de zinco é comum nas águas naturais. O zinco é um elemento essencial para o crescimento, porém, em concentrações acima de 5,0 mg/L, confere sabor à água e uma certa opalescência a águas alcalinas. O efeito tóxico do zinco sobre os peixes é muito conhecido, assim como sobre as algas. Este elemento pode precipitar

a secreção da mucosa produzida pelas brânquias dos peixes, que morrem por asfixia [8].

2.3- Inibidores de corrosão

Inibidores são compostos químicos que quando em meios agressivos, mesmo em pequenas quantidades, inibem a corrosão modificando as condições do metal. Na maioria dos casos os meios agressivos apresentam pH próximo do neutro [9]. Problemas ambientais, principalmente em sistemas de suprimento de água, estimulam o desenvolvimento de reagentes multifuncionais. O uso destas substâncias mostra-se um método extremamente eficiente na redução da degradação metálica. Estas atuam diretamente sobre a cinética da corrosão, retardando as reações anódicas e/ou catódicas, além de ser um dos métodos mais econômicos na prevenção da corrosão em metais. Podem ser usados em conjunto com outras técnicas, como a proteção catódica, para que haja um aumento na eficiência de proteção metálica.

Segundo Frumkin, citado por Kuznetsov [9], a passivação dos metais está mais diretamente ligada às mudanças de natureza química que ocorrem na superfície e menos à estrutura da dupla camada. Este estado é alcançado com a adsorção de ânions que, com fortes ligações na superfície do metal, deslocam o potencial para valores mais positivos. Desta forma, inibidores aniônicos com tendência a quimiossorção podem promover a passivação do ferro em meio neutro.

Compostos orgânicos têm sido testados e aplicados industrialmente como inibidores de corrosão devido a sua não-toxicidade. Nas últimas décadas, as pesquisas na área de corrosão eram direcionadas com prioridades de custo, eficiência e por último aos gastos relacionados às questões ambientais [10]. Devido a recentes recomendações para a eliminação do uso de inibidores inorgânicos tóxicos houve um aumento significativo nos estudos de compostos orgânicos como substitutos, sendo substâncias com baixa toxicidade. Muitos inibidores orgânicos agem por meio de adsorção na superfície metálica e a combinação destas substâncias com íons metálicos gera em solução compostos complexos bastante estáveis, responsáveis por melhorar a eficiência de inibição. Os compostos contendo fósforo, são termicamente estáveis e têm baixa

toxicidade, são capazes de prevenir tanto a corrosão quanto incrustação, daí explica-se sua ampla utilização nos sistemas de refrigeração industrial [9,11].

2.4- Classificação dos inibidores de corrosão

Os inibidores podem ser classificados quanto ao comportamento, como anódicos, catódicos ou de ação mista. Inibidores que atuam anodicamente reagem com o produto de corrosão inicialmente formado resultando num filme insolúvel e aderente à superfície do metal. A aplicação desse tipo de inibidor deve ser acompanhada com cuidado em relação à quantidade adequada a ser utilizada, pois existe um valor crítico de concentração no qual abaixo deste não há formação do filme protetor que garanta a cobertura de toda a superfície. Para tanto, devem ser analisadas tanto a agitação dos sistemas quanto a velocidade de escoamento de fluido garantindo-se assim uma distribuição uniforme de inibidor através da solução. Para assegurar a uniformidade da camada, a aplicação do inibidor é feita geralmente de forma contínua, a fim de corrigir falhas que venham a ocorrer durante o processo de formação do filme [12].

O cromato foi um dos inibidores oxidantes de maior aplicabilidade na indústria por formar uma camada passivante uniforme sobre a superfície metálica e, em sistemas com níveis de cloreto controlados, garantindo excelente proteção. O nitrito de sódio é um inibidor muito usado em sistemas fechados formando uma camada aderente de magnetita sobre a superfície metálica, entretanto tende a sofrer ação de bactérias perdendo sua atividade inibidora. Portanto, com o passar do tempo houve uma substituição por compostos menos agressivos. O molibdato é uma opção que também pode ser utilizado em sistemas de refrigeração com a vantagem de ser pouco poluente. Entretanto, é um oxidante fraco e necessita de uma associação com oxigênio ou outro oxidante para que a passivação seja eficaz, além de apresentar custo relativamente alto. Já os silicatos são muito usados para proteção do ferro, zinco, alumínio e cobre, principalmente em temperaturas altas já que diminuem consideravelmente a taxa de corrosão.

Por outro lado, os inibidores catódicos inibem as reações catódicas fornecendo íons metálicos capazes de reagir com as substâncias alcalinas produzindo compostos insolúveis. Esses produtos formados envolvem a área catódica e impedem a difusão de

oxigênio e a condução de elétrons, provocando assim acentuada polarização catódica. Os mais usados são sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel que formam hidróxidos insolúveis dos respectivos metais desacelerando o processo corrosivo.

Inibidores como carbonatos, silicatos e fosfatos, por proporcionarem a estabilização do filme de passivação do ferro, são boas opções para aplicação em sistemas de refrigeração. Quando em baixas concentrações esses inibidores formam um filme sobre a superfície metálica, mas a proteção não é completa, pois influenciam levemente a cinética das reações catódicas.

Em alguns casos é empregado mais de um tipo de inibidor, o mais comum é a associação de sais de zinco e polifosfonatos. Os polifosfonatos são agentes antiincrustantes e dispersantes que possuem uma estabilidade elevada. Para a escolha dos inibidores alguns fatores devem ser levados em consideração, como as causas da corrosão, o custo da utilização, propriedades e mecanismos de ação.

A classificação dos inibidores em anódicos, catódicos e mistos já indica seus mecanismos com efeitos nos produtos eletroquímicos. Entretanto, o caráter das reações depende significativamente da natureza do metal, da composição do meio e principalmente do pH [9].

2.5- O ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico: HEDP

Agentes quelantes, destacando-se os heterocíclicos, podem ser mencionados como inibidores que passivam metais. A formação de complexos pouco solúveis destes agentes com metais ou óxidos na forma de um filme contínuo ou pouco defeituoso, e muitas vezes fino, pode recobrir a superfície de metais proporcionando propriedades anti-corrosivas pouco usuais aos metais. Uma supressão efetiva da corrosão obtida por compostos que formam sais ou complexos de baixa solubilidade ainda não tem o mecanismo de passivação muito bem definido na literatura. Entretanto, é conhecido que ânions de ácidos orgânicos, aminas de cadeias longas e alguns compostos que possuem propriedades oxidantes podem inibir a dissolução anódica dos metais facilitando a passivação [9].

Fosfonatos são empregados no tratamento de água em sistemas de refrigeração por apresentarem um bom desempenho inibitivo aliado a um comportamento adequado em relação ao meio ambiente. Originalmente usados na prevenção de incrustação em processos industriais envolvendo soluções com alta salinidade, são muito estáveis sob determinadas condições de temperatura e pressão [13]. Atualmente esses compostos estão sendo muito usados como inibidor de corrosão devido à sua capacidade de formar compostos complexos com íons metálicos em soluções aquosas [3].

O HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico), que tem a estrutura mostrada na Figura 2.1, é um agente quelante de ação anódica, que segundo Awad [14] é o organofosfonato que mais tem sido estudado, além de ser o inibidor de maior aplicação industrial. Quando associado a cátions bivalentes forma compostos complexos pouco solúveis, uma das principais características que está relacionada com a capacidade de proteção do aço-carbono. A adição do zinco e do cálcio aumenta consideravelmente a ação inibitiva do HEDP melhorando a eficiência na proteção ao metal, atribuído a um comportamento sinérgico entre o fosfonato e esses cátions.

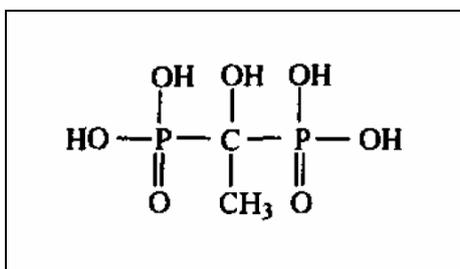


Figura 2.1: Estrutura da molécula do ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico (HEDP) [14].

A habilidade de um inibidor do tipo metal-fosfonato aderir sobre a superfície do substrato indica um papel essencial na eficiência da proteção. Por outro lado, a precipitação do complexo no seio da solução acarreta na perda de atividade do inibidor, que conseqüentemente estará em quantidade insuficiente ao chegar à superfície do metal. A aderência do filme sobre a superfície é uma propriedade que não pode ser precisamente pré-determinada, entretanto, é uma condição necessária para a formação de um filme uniforme com características protetoras [4].

A concentração do inibidor é um fator crucial para o bom desempenho do processo inibitivo. Para o HEDP, concentrações muito baixas não são suficientes para proteger o metal, enquanto que em altas concentrações o HEDP apresenta natureza agressiva. A razão metal/ligante está diretamente relacionada com a solubilidade dos complexos formados pelo HEDP. Quando essa razão é maior do que dois há uma tendência à formação de complexos polinucleares pouco solúveis, e caso a razão seja menor que dois há geração de complexos solúveis.

Vários estudos foram realizados por diversos autores [2, 14, 15, 16] a respeito do efeito inibidor do HEDP sobre aço-carbono em soluções neutras em função da concentração, utilizando-se técnicas eletroquímicas. De acordo com estes estudos existe uma concentração ótima de inibidor, que oferece as menores taxas de corrosão nas condições avaliadas é de 1×10^{-4} M, utilizando-se ensaios de polarização. Para concentrações maiores, como 1×10^{-2} M, há remoção de óxidos pré-formados na superfície metálica, iniciando-se a formação de complexos inibidor-ferro muito maior que a formação da camada de óxido de ferro superficial, diminuindo-se a eficiência inibitiva.

2.6- Associação do HEDP com outros inibidores

Uma mistura de ácido cítrico, fosfonatos (HEDP), copolímero acrilato e isotiazolona na razão de 2:4:4:1 em pH 8,0 e temperatura 30°C, foi estudada por Choi e colaboradores [3], onde o seu comportamento foi determinado com a análise dos resultados obtidos por ensaios eletroquímicos e de perda de massa. Os autores verificam que a mistura teve uma ação anódica, reduzindo a dissolução metálica. A natureza protetora do filme formado foi estudada por técnicas como SEM (Scanning Electron Microscopy) e AES (Auger Electron Spectroscopy). Os testes foram realizados para situações sem a presença do inibidor e posteriormente esses resultados foram comparados com as análises feitas com a mistura em questão.

Os resultados obtidos pelos ensaios de perda de massa, com 5 dias de imersão, mostram que a aplicação do inibidor na água leva a taxa de corrosão a valores consideravelmente menores, como observado na Tabela 2.1. Os cálculos indicam que a eficiência inibitiva chega a 96%. A diferença entre os corpos-de-prova pode ser vista na Figura 2.2.

Tabela 2.1: Valores de perda de massa e taxa de corrosão para o aço-carbono com e sem inibidor [3].

	Sem inibidor	Com inibidor
Perda de massa (mg)	231,4	9,2
Taxa de corrosão (mm/ano)	38,72	1,54

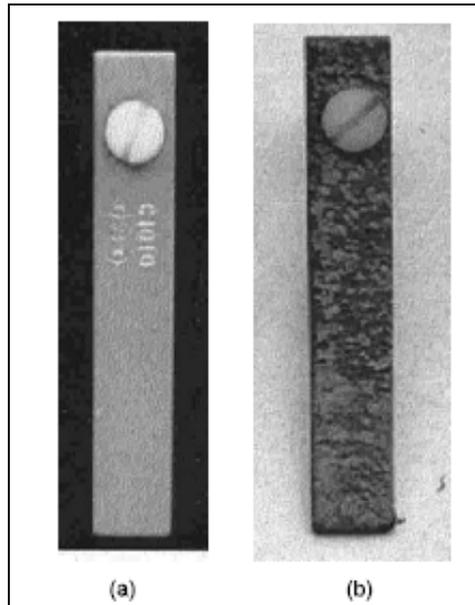


Figura 2.2: Visualização dos corpos-de-prova de aço-carbono após teste de perda de massa: (a) meio com inibidor e (b) meio sem inibidor [3].

A análise de microscopia eletrônica de varredura mostra a formação de um filme aderente à superfície. De acordo com a morfologia, sem o inibidor, o produto de corrosão é de alta granulometria, irregular e com vários “vazios”, como mostra a Figura 2.3. Já na presença do inibidor, o filme se mostra uniforme e aderente, o que reflete na redução da taxa de corrosão. Esta observação sugere que a inibição foi devido à formação de um filme estável durante o processo de adsorção das moléculas orgânicas na superfície do metal.

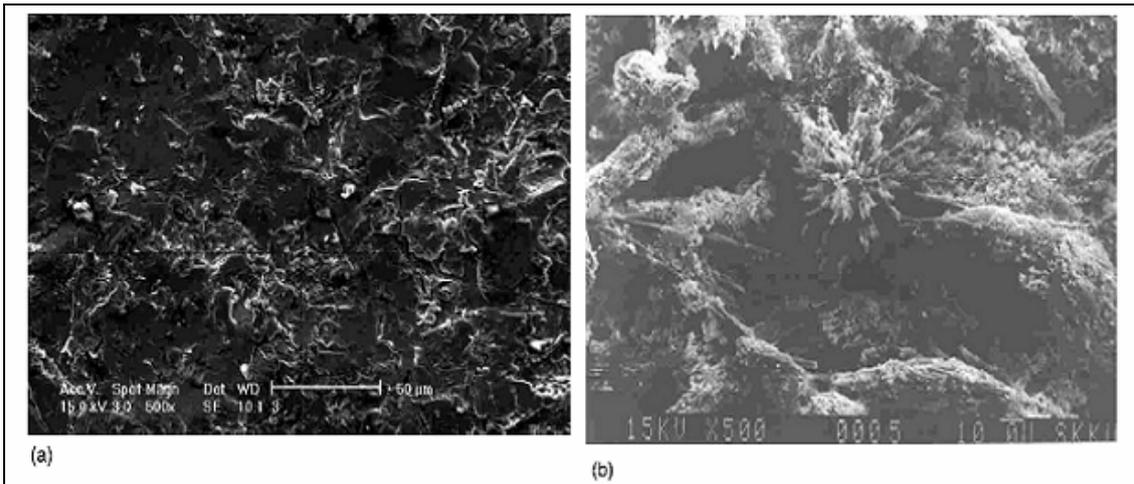


Figura 2.3: Análise por SEM do aço-carbono depois de 5 dias de teste (a) meio com inibidor e (b) meio sem inibidor [3].

As análises da composição da camada protetora, através de EAS, detectaram a presença de ferro, cálcio e fósforo após da adição do inibidor, que pode indicar a presença de fosfonato de cálcio e óxido de ferro. O composto de cálcio cria uma barreira que impede a redução do oxigênio. O filme protetor formado é fino e previne a corrosão do aço-carbono, fato que é comprovado pelo resultado da curva de perfil de profundidade, vista na Figura 2.4, onde após um tempo de dois minutos o fósforo e o cálcio, que são os componentes principais do filme, desaparecem. O filme tem espessura entre 400-500 Å, que está de acordo com o mecanismo sugerido pelos autores.

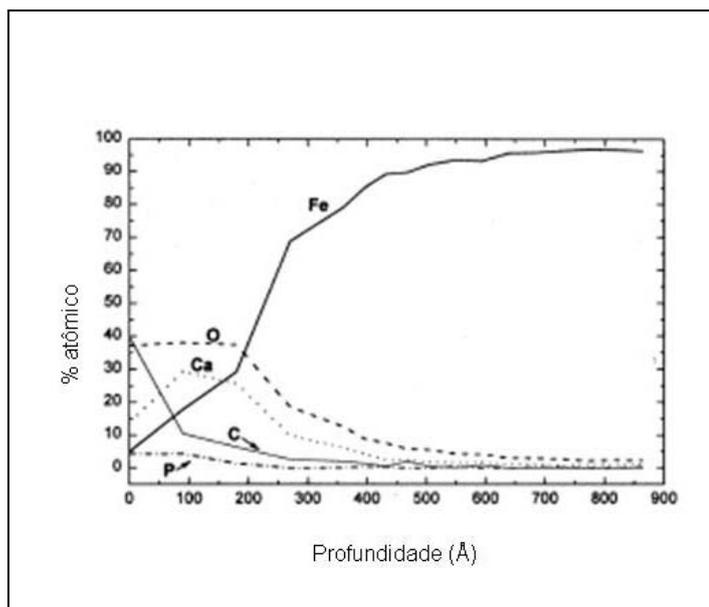


Figura 2.4: Perfil de profundidade auger para aço-carbono na presença do inibidor [3].

Dentre os testes eletroquímicos realizados, estão as curvas de polarização do aço-carbono em água de refrigeração sintética com e sem a mistura de inibidores. A Figura 2.5 indica que para a mistura inibidora há uma substituição do potencial de corrosão por valores mais positivos, sendo esta substituição devido ao efeito de inibição anódica provocado pelo ácido cítrico e pelo HEDP. Além disso, a curva de polarização anódica mostra maior tendência de passivação para o caso com inibidor. Pela curva de polarização catódica percebe-se uma limitação na corrente para redução do oxigênio, como resultado da inibição catódica. A densidade de corrente diminui consideravelmente com a adição do inibidor o que reflete nos valores da taxa de corrosão.

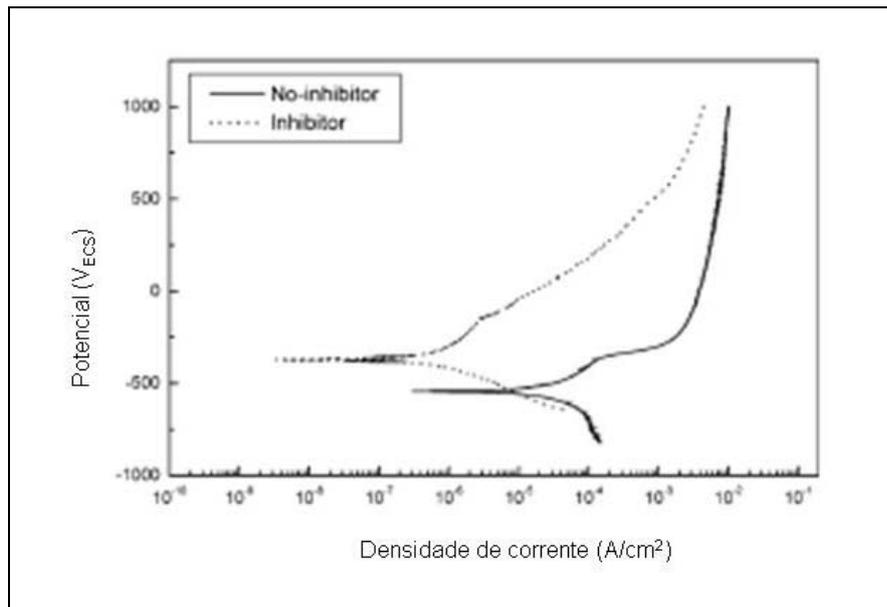


Figura 2.5: Curvas de polarização do aço-carbono em solução sem inibidor e com inibidor [3].

A interface aço-carbono/água foi estudada por Martin-Cruz *et. al.* [18] usando a técnica de impedância eletroquímica. Esse estudo teve como objetivo avaliar a camada de corrosão formada ou produtos de incrustação e a sua relação com o tempo. Quanto à natureza da camada, foi descoberto que é dependente da natureza do inibidor utilizado. Nesse estudo foram usados o HPA (ácido hidroxifosfônicoacético) e o HEDP (ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfônico). A Figura 2.6 mostra os diagramas de Nyquist para os sistemas estudados indicando que o maior valor de R_p é referente à mistura de inibidores. Os resultados indicam que o composto formado entre HPA e $Ca(II)$ gera uma camada com propriedades resistivas que promovem boa ação inibitiva contra a corrosão. Por outro lado, o HEDP causa uma modificação na estrutura do carbonato de cálcio, que se incorpora aos cristais presentes na superfície metálica, promovendo um efeito de proteção satisfatório. O autor atribui esse bom resultado à formação de uma camada resistiva homogênea devido ao efeito sinérgico entre esses inibidores e o cálcio promove uma boa proteção ao aço contra a corrosão e incrustação em sistemas de refrigeração.

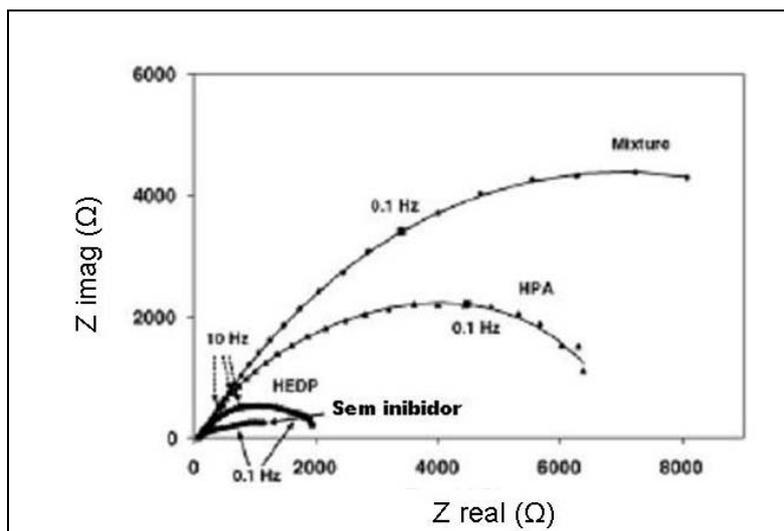


Figura 2.6: Comparação entre os diagramas de impedância obtidos para 5 horas de imersão na ausência e na presença de inibidores [18].

As técnicas eletroquímicas são muito úteis na avaliação dos processos de corrosão e incrustação sendo que em muitos sistemas estes fenômenos ocorrem simultaneamente. Dentre estas técnicas, a impedância eletroquímica destaca-se por ser considerada não destrutiva, permitindo que o estudo do fenômeno seja realizado sem comprometer seu desenvolvimento natural e sua evolução com o tempo.

A adição de CMC (carboximetilcelulose) em sistema HEDP/Zn(II) foi estudada por Rajendran e colaboradores e citado por Reznik [2], para analisar os efeitos da inibição da mistura sobre aço-carbono. Até certo ponto, foi observado um aumento na eficiência de inibição com a elevação da concentração de CMC no meio. Em concentrações acima de 10 ppm a eficiência diminui devido à resistência à difusão dos inibidores do seio da solução até a superfície do metal. A Tabela 2.2, a seguir, mostra a relação entre a taxa de corrosão e da eficiência de inibição com as concentrações de HEDP/Zn(II)/CMC usando testes de perda de massa:

Tabela 2.2: Relação entre taxa de corrosão e eficiência de inibição para diferentes razões de concentrações HEDP/Zn(II)/CMC para aço-carbono em meio neutro com $[Cl^-]= 60ppm$ [2].

HEDP (ppm)	Zn(II) (ppm)	CMC (ppm)	Taxa de corrosão (mdd)	Eficiência de inibição (%)
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

As curvas de polarização levantadas pelos autores, que podem ser vistas na Figura 2.7, mostram que o potencial de corrosão do aço é alterado anodicamente tanto pela adição do HEDP quanto do CMC, quando inseridos isoladamente. Já a mistura leva à mudança de potencial no sentido catódico, sendo controlada principalmente pelo

Zn(II). Então, pode-se dizer que a mistura estudada funciona como um inibidor misto, pois controla tanto a reação anódica de dissolução do metal quanto a reação catódica de redução do oxigênio.

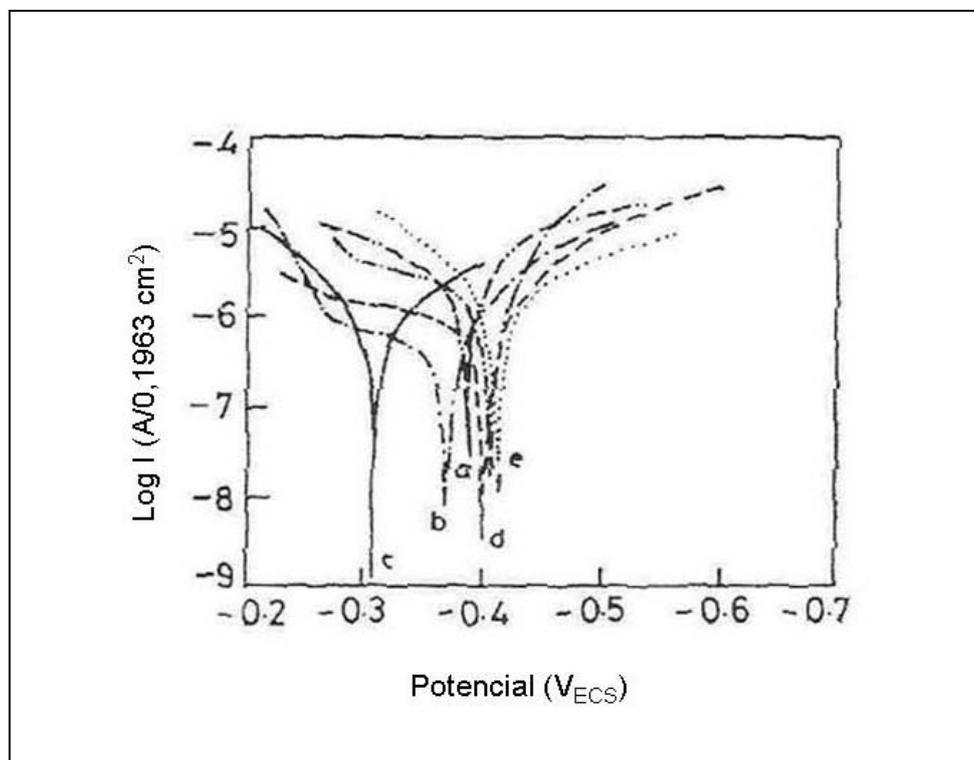


Figura 2.7: Curvas de polarização para o aço imerso em diversos meios: (a) 60 ppm de Cl^- , (b) 60 ppm de Cl^- + 300 ppm de HEDP, (c) 60 ppm de Cl^- + 50 ppm de CMC, (d) 60 ppm de Cl^- + 300 ppm de HEDP + 50 ppm de CMC, (e) 60 ppm de Cl^- + 10 ppm de Zn(II), (f) 60 ppm de Cl^- + 300 ppm HEDP + 50 ppm de CMC + 10 ppm de Zn(II) [2].

Pelos mesmos autores, citados em [2] foi desenvolvido um estudo similar onde substituíram o HEDP pelo ácido 2-clorometil fosfônico (2CL-EPA), de forma a determinar a influência do íon zinco na inibição à corrosão do aço-carbono, para soluções contendo cloreto. Com os resultados foi possível mostrar que na presença de Zn(II), o inibidor em questão torna-se muito eficiente no combate à corrosão, concluindo-se que ocorre um sinergismo entre esses compostos. O melhor resultado de eficiência foi de 95% para uma mistura de 300 ppm do ácido e 300 ppm de Zn(II). Como no caso anterior, a mistura se comporta como inibidor misto.

Na avaliação do filme formado foi detectada a presença de um complexo Zn-2CL-EPA, como também foi verificada a presença dos complexos Zn(II) -HEDP e Zn(II)-CMC. Esses compostos são os principais constituintes do filme protetor no uso do zinco com os referidos fosfonatos em solução contendo cloreto. Também se observou a formação de óxido de ferro na superfície do metal.

A ação de uma mistura inibidora de ácido fosfônico com pequenas quantidades de ZnCl₂ sobre aço-carbono foi estudada por Gonzalez *et. al.*, e citada por Reznik [2], sendo que o fosfonato em questão foi o ATMP (ácido aminotrimetil fosfônico). Ao final do estudo os autores puderam verificar, através de ensaios de polarização e impedância eletroquímica, que o ATMP fornece uma proteção relativa à corrosão do aço-carbono, sendo otimizada em soluções básicas. A formação de um complexo quelante entre o inibidor e o Fe (II) melhora a proteção, diminuindo a dissolução metálica. Esse mesmo estudo mostra a ineficiência do cloreto de zinco como inibidor em soluções com pH maiores que 9,0, pois a ação inibitiva deste sal está ligada à precipitação de hidróxido de zinco sobre as áreas catódicas. Quando o pH aumenta devido à redução do oxigênio atingindo valores entre 9,0 e 10,0 a densidade de corrente aumenta significativamente transformando o hidróxido de zinco formado em zincato, que é um composto solúvel.

Portanto, a eficiência do ATMP isolado foi menor que a obtida após a mistura com o sal de zinco. Esses resultados mostraram a importância do ZnCl₂ na melhoria do desempenho do inibidor. A concentração de zinco se manteve constante na camada de proteção, de acordo com análise de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), enquanto que a espectroscopia de infravermelho mostrou ligações entre o zinco e o ATMP. Então, os resultados de ensaios eletroquímicos podem explicar o efeito sinérgico com a formação do complexo entre o zinco e o ATMP na superfície metálica.

2.7- Efeito de fosfonato livre em solução

A conversão de um metal ou liga para o estado passivo pode ser feita através de diversos métodos e a efetividade de cada um dependerá de vários fatores, como a natureza do metal, o potencial de oxi-redução do meio, temperatura e a possibilidade de formação de compostos oriundos da reação catódica com substância presentes na

solução. Análises de dados termodinâmicos e cinéticos dos diagramas de corrosão oferecem uma base teórica para o uso de inibidores que na prática confirmam a efetividade obtida em experiências [9]. As substâncias presentes em solução são de grande interesse para a análise dos resultados, pois além das que influenciam no pH (H^+ e OH^-) estão cloreto, HEDP, zinco e cálcio. A seguir é feita uma descrição de como o sistema se comporta com a presença de cada uma destas substâncias. Deve-se considerar que um requisito importante para a escolha do inibidor é que o cátion em questão deva formar um composto pouco solúvel próximo à superfície metálica, mas não na solução. Essas características são reconhecidas no tratamento químico com zinco e HEDP.

Para avaliação do efeito do fosfonato livre, Awad *et. al.* [16] selecionaram uma solução com 20 ppm de zinco e isenta de cloreto. Os resultados variam para diversas concentrações de HEDP: para 32 ppm de HEDP não existem fosfonato e Zn(II) livres em solução sendo que a mistura apresenta boa proteção e há indicação de valores elevados de R_p e E_{corr} , como pode ser observado na Tabela 2.3. A curva de polarização anódica mostra uma região passiva para valores de potencial acima de 0 V e neste ponto uma densidade de corrente menor que $3 \mu A/cm^2$. A curva catódica, contudo, não é afetada com o aumento de fosfonato livre em solução.

Tabela 2.3: Valores de R_p e E_{corr} para diferentes concentrações de HEDP em solução contendo 20 ppm de Zn(II) [16].

Concentração total de HEDP (ppm)	Concentração de HEDP livre (ppm)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
32	0	77000	-305
35	0,99	69000	-320
37	2,41	67000	-347
42	5,83	41000	-420
55	15,7	19000	-500
70	28,6	11000	-545

O aumento na concentração de HEDP deixa em solução fosfonato livre, diminuindo a região passiva e conseqüentemente aumentando a densidade de corrente, o que pode ser visualizado na Figura 2.8. Para quantidades menores que 10 ppm de fosfonato livre a mistura ainda exibe boa proteção, porém para concentração acima de 16 ppm há um aumento considerável na taxa de corrosão.

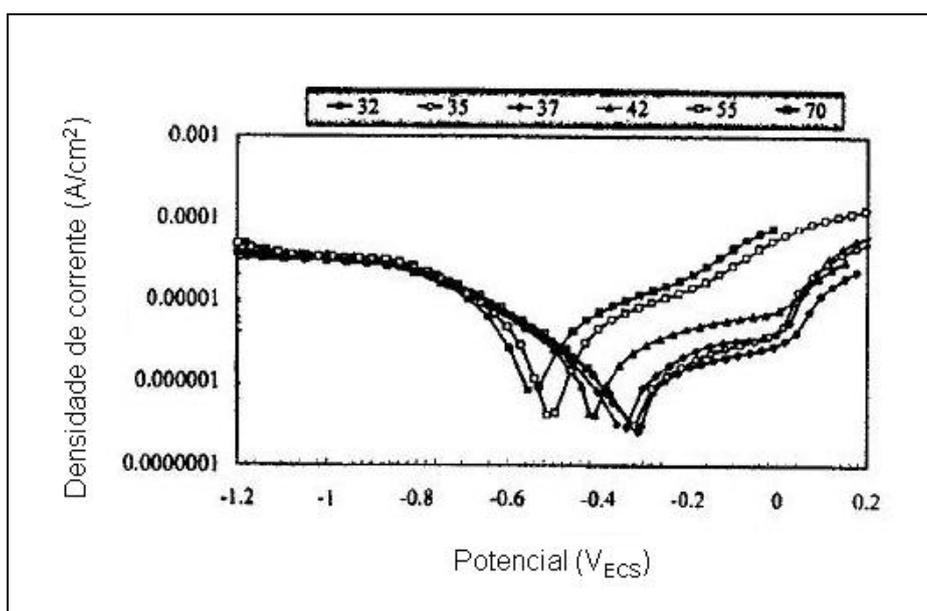


Figura 2.8: Curvas de polarização para meio isento de cloreto contendo 20 ppm de zinco e diferentes concentrações de HEDP [16].

O ácido HEDP é um ligante polidentado que quando combinado com diversos metais forma compostos solúveis. Entretanto na presença de íons zinco forma-se o composto Zn(II)-HEDP sendo que a grande estabilidade apresentada por este composto desempenha um papel fundamental no processo inibitivo. Para o estudo de especiação, o HEDP é definido como H_4L , onde a hidrólise de cada hidrogênio em solução aquosa é caracterizada pelo valor da constante de dissociação, pK_a , referente a cada dissociação, como representado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Valores de pK_a para as espécies derivados da especiação do HEDP [16].

Espécie	pK_a
H_4L	1,7
H_3L^-	2,37
H_2L^{2-}	7,28
HL^{3-}	10,24
L^{4-}	11,13

O HEDP também forma um complexo razoavelmente estável com o íon cálcio, e por isso recebe destaque especial na área biológica onde é conhecido como um importante bifosfonato utilizado no tratamento de doenças degenerativas que atingem os ossos, como a osteoporose. O ácido tem a capacidade de se ligar ao osso devido à presença de uma hidroxila no grupo P-C-P. Esta interação é tridentada e bem definida, já que o grupo OH^- melhora a quimissorção no mineral. O estudo de Cukrowki *et. al.* [18] teve como principal objetivo investigar a reação que ocorre entre o HEDP e três materiais: o osso, a hidroxiapatita (HA) e o CaHPO_4 .

Muitos estudos realizados citam a agressividade do HEDP quando em concentrações acima de 70 ppm. De acordo com Awad [16] a agressividade do HEDP se deve à tendência de formar um complexo solúvel com íons ferrosos, não permitindo assim que se forme uma camada protetora insolúvel. O complexo $\text{Fe}_2\text{H}_1\text{L}^-$, na razão 2:1, seria o complexo mais estável formado entre o HEDP e o ferro. Mesmo sendo estável, é preciso que a concentração de ferro seja elevada para que haja uma substituição pelo íon zinco do complexo $\text{Zn}_2\text{H}_1\text{L}^-$, já que esta substância possui constante de estabilidade três ordens de grandeza maior que o complexo de ferro.

2.8- Efeito do zinco e do cálcio na inibição à corrosão do aço-carbono

O zinco é um conhecido inibidor de corrosão com reduzida toxicidade, quando comparado aos sais contendo cromo. O efeito sinérgico com o HEDP é excelente para a proteção do ferro. Essa proteção é afetada pelo pH, pois esta propriedade está diretamente relacionada à formação dos complexos e suas reatividades. As condições ótimas de proteção do aço em meio contendo HEDP, em eletrólito estagnado, ficam na faixa de pH 5-6, sendo qualquer variação desta faixa motivo para diminuição da eficiência do inibidor. Se o pH aumenta pode haver uma redução na atividade dos átomos formadores do complexo, podendo favorecer à formação de hidróxidos no caso do íon zinco. Também são dependentes do pH a composição do complexo, a ionização dos grupos fosfônicos e a habilidade dentada de um ligante. Para meios agitados a ação protetora do HEDP, juntamente com o Zn(II) , sobre o aço-carbono sofre um aumento, pois se facilita a chegada do inibidor à superfície do metal e também a remoção de compostos de Fe(III) que são fracamente adsorvidos.

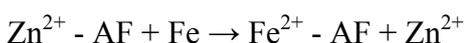
Estudos realizados por Rajendran *et. al.* [20] mostraram o efeito sinérgico entre Zn(II) e fosfonatos no controle da corrosão do aço-carbono em soluções neutras contendo até 60 ppm de íons cloreto. Usando a técnica de microscopia de força atômica é possível acompanhar mudanças morfológicas durante a adsorção do inibidor. Os autores dizem que os fosfonatos têm o papel de auxiliar o transporte de íons zinco do seio da solução até a superfície do metal, uma função muito importante para o bom desempenho do processo. Foi investigado o tamanho do complexo Fe(II)-fosfonato e a capacidade de transporte do Zn(II) usando técnica de polarização e ensaio de perda de massa.

O mecanismo proposto pelos autores para o processo de inibição em aço-carbono foi o seguinte:

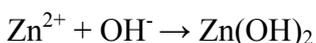
- Quando o corpo-de-prova de aço-carbono é introduzido em solução aquosa neutra contendo 60 ppm de Cl^- , as seguintes reações acontecem:



- É preparada uma solução com Zn(II) e ácido fosfônico (AF) e se forma num complexo Zn(II) – AF;
- O complexo difunde do seio da solução até a superfície do metal.
- Na superfície do metal o Zn(II) - AF é convertido a Fe^{2+} - AF nas regiões onde acontecem as reações anódicas. Essa troca é possível, pois o complexo de ferro é mais estável que o de zinco:



- O Zn^{2+} pode formar hidróxido de zinco com a hidroxila resultante das reações catódicas:



- Então, o filme protetor é composto por Fe (II) - AF e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (para AF sendo HEDP, ATMP ou ácido 2-carboxietil fosfônico).

Os estudos realizados por Reznik [2] mostram a influência do cátion zinco no sistema contendo cloreto (30 ppm), zinco e HEDP (50 ppm). É clara a variação do potencial com o tempo de imersão para as diferentes concentrações de zinco (14, 20 e 30 ppm). Para o uso de aço-carbono houve formação de óxido de ferro na superfície

metálica e adsorção de íons zinco nas áreas catódicas. Tanto para 20 ppm quanto para 30 ppm de zinco houve um deslocamento do potencial para valores mais ativos, enquanto que para 14 ppm, por ocorrer uma diminuição na formação do complexo HEDP-Zn(II) no seio da solução, uma quantidade menor de zinco é liberada quando este composto se aproxima do metal, prejudicando assim a troca com o íon férrico pré-existente na superfície. Todo este processo é percebido com o aumento nos valores do potencial referentes a essa menor concentração de zinco. Pelos resultados de polarização observou-se que a mistura entre os inibidores HEDP e zinco não apresenta características anódicas, por isso diz-se que a mistura é mista com maior caráter catódico. Essa predominância no comportamento catódico se deve ao fato de os íons bivalentes apresentarem alta capacidade redutora [9]. Os valores de densidade de corrente são menores quanto maior a concentração de zinco, sendo que há uma grande variação entre os resultados encontrados para 14 e 20 ppm, e a diferença não é tão significativa quando a concentração de zinco aumenta para 30 ppm. Os diagramas de Nyquist mostram os menores valores de resistência de polarização para a solução contendo 14 ppm de zinco, sendo que esses valores aumentam com a elevação da concentração de zinco.

As análises de superfície realizadas pela autora apresentam resultados bastante distintos para as diferentes soluções estudadas. O filme formado em solução contendo 14 ppm de Zn(II) é espesso e não aparenta boa proteção, enquanto que para 20 ppm o filme também é espesso, entretanto mostra-se eficiente na proteção do aço-carbono. Na solução contendo 30 ppm de Zn(II) o filme possui um poder protetor superior aos anteriores e é mais fino devido à diminuição da quantidade de óxidos presentes na malha protetora havendo, neste caso, uma concentração maior de HEDP. Usando como referência para estes resultados, foi determinado que no filme havia ferro na forma de Fe(III). Por esse motivo, suporemos neste trabalho que no filme há presença de Fe(III) resultado da reação de oxidação do metal, e o complexo formado com o inibidor será do tipo Fe(III)-HEDP.

Em águas contendo sais de cálcio e magnésio há a possibilidade da formação de complexos que afetam a cinética das reações eletroquímicas responsáveis pela corrosão, aumentando a eficiência de inibição do HEDP. Entretanto, para o caso do cálcio, a proteção não é totalmente garantida. Uma relação Ca(II)/HEDP igual a 1:2 ou 1:3 está

associada à formação de um complexo mononuclear pouco solúvel. O aumento da dureza favorece a formação de compostos polinucleares que se depositam prejudicando o processo. Portanto é importante obter-se sempre informações sobre a dureza da água e também o conhecimento de valores aceitáveis para cada processo [15].

No trabalho realizado por Ximenes [15], estudando as soluções contendo HEDP (50 ppm), com adição de $ZnCl_2$ para Zn(II) (0 e 30ppm), adição de NaCl para variação das concentrações de Cl^- (50, 69 e 106 ppm) e de $CaCO_3$ para Ca(II) (0,12,16,25,50 e 100 ppm) em pH 7,5, com 72 horas de imersão dos corpos-de-prova, pôde ser verificado que não houve mudança significativa na proteção do filme para as diferentes concentrações de cloreto e que houve uma melhora considerável em soluções contendo 30 ppm de zinco. Para resultados de medidas de potencial a circuito aberto percebe-se uma dificuldade em definir o efeito da concentração de cálcio no comportamento do potencial. Entretanto, observa-se que para o meio isento de zinco, a presença de pouco cálcio torna o metal mais ativo. Quando na presença de concentrações maiores de cálcio, o potencial tende a valores mais nobres que em meio isento de cálcio, efeito que pode ser atribuído a provável precipitação de $CaCO_3$ na superfície metálica.

Os resultados de polarização anódica e catódica, corroborando com os resultados de medidas de potencial a circuito aberto, mostram claramente a diferença entre as soluções com e sem a presença do íon zinco. Os meios contendo zinco apresentam valores baixos de densidade de corrente, mostrando a importância deste cátion como intensificador da proteção causada pelo HEDP. Pelos diagramas de impedância para soluções contendo 50 ppm de HEDP, 50 ppm de Cl^- , 30 ppm de Zn(II) com a adição de cálcio, nas concentrações de 0, 50 e 100 ppm, há a indicação de que os valores estimados de R_p são muito superiores ao meio isento de zinco, e o seu aumento é proporcional à quantidade de cálcio presente na solução.

Assim como no trabalho de Reznik [2], também foram realizadas análises de superfície, através de XPS, indicando a formação de um filme de HEDP sobre o aço-carbono e que a adição do zinco resulta numa variação da camada protetora. Na presença de zinco o filme forma-se de maneira contínua e com espessura maior que na ausência do íon. Essa proteção melhora com o aumento na concentração de cálcio na

solução, de onde se conclui que a presença deste cátion favorece a adsorção de HEDP na superfície metálica.

A combinação do HEDP (70 ppm) com íons zinco (40 ppm) e íons cálcio (40 ppm) foi estudada também por Awad [21] em solução contendo cloreto (106 ppm) através de análises de curvas de polarização e de valores de R_p e potencial de corrosão (E_{corr}) em relação ao tempo (Figura 2.9). As soluções contendo zinco apresentam valores de R_p maiores que as soluções isentas deste cátion. Foi verificado também que o HEDP sozinho em solução não demonstra características inibitivas, chegando a apresentar um comportamento mais agressivo que em soluções contendo apenas cloreto.

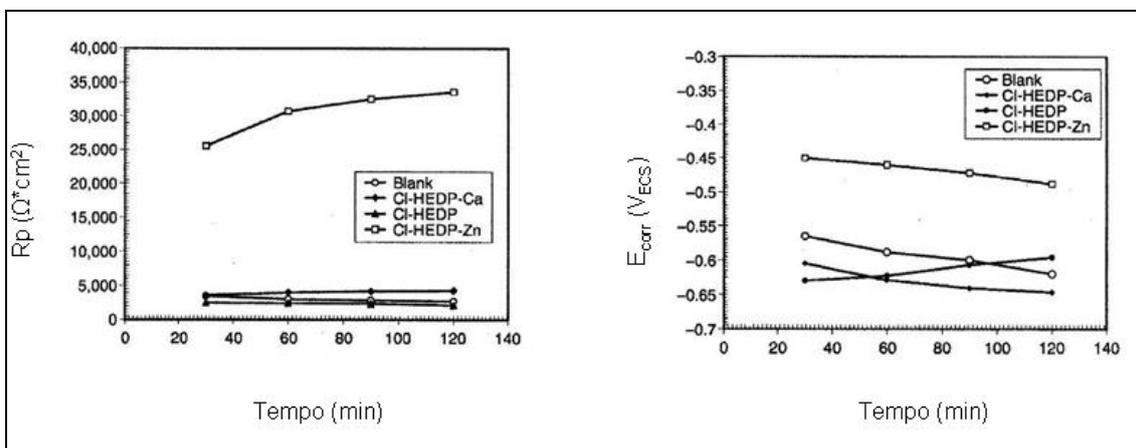


Figura 2.9: Variação de R_p e E_{corr} como tempo para solução contendo 70 ppm de HEDP, 40 ppm de Zn(II) e 40 ppm de Ca(II) [21].

Através da Figura 2.9, observa-se que para o cálcio não há aumento relevante do valor de R_p durante os 90 minutos do ensaio, mantendo-se em torno de $2500 \Omega^*cm^2$. Já para o zinco a variação no mesmo intervalo foi de $25000 \Omega^*cm^2$ no início para $35000 \Omega^*cm^2$ ao final dos 90 minutos. Pelas curvas de polarização também há um destaque do resultado para a solução contendo zinco, sendo que para as soluções somente com cloreto, com cloreto e HEDP e a que continha cloreto, HEDP e cálcio não se percebe alteração considerável.

Neste mesmo estudo [21] verificou o efeito do íon cálcio, comparando resultados de polarização (Figura 2.10) para solução contendo apenas uma mistura de HEDP e zinco e outra com a introdução de 20 ppm de cálcio. Percebe-se claramente que o potencial de corrosão é deslocado no sentido anódico em aproximadamente 200 mV na presença de Ca(II). Também há uma variação nos valores de densidade de corrente, com nítida diminuição principalmente de corrente anódica, quando comparado com a curva para solução isenta de cálcio.

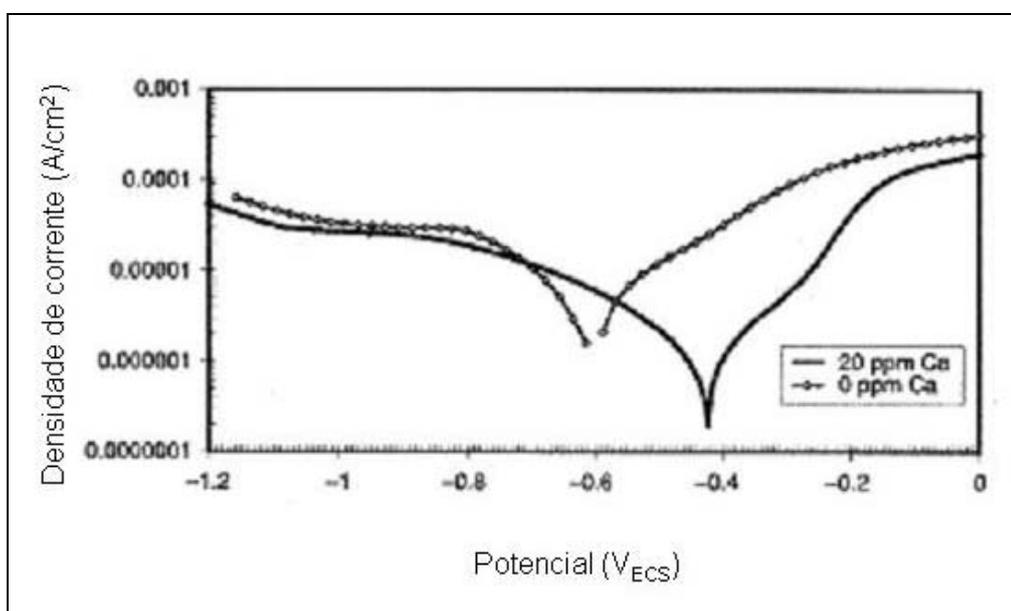


Figura 2.10: Curvas de polarização para solução contendo cloreto, 20 ppm zinco e 50 ppm de HEDP com e sem cálcio [21].

A reação do cálcio com o HEDP evita que o inibidor adsorva na superfície metálica na forma livre, diminuindo-se o comportamento agressivo do mesmo e melhorando assim a eficiência da mistura. É importante mencionar que não é prevista a formação do complexo de cálcio antes do complexo de zinco. Isto se deve ao fato da constante de estabilidade do $Zn_2H_1L^-$ ser sete ordens de grandeza maior que a do $Ca_2H_1L^-$. Assim, pode-se concluir que a presença do íon Ca(II) em solução contendo Zn(II) e HEDP possui o efeito de eliminar o excesso de fosfonato livre em solução com a formação do complexo $Ca_2H_1L^-$ e com isso obter uma melhor inibição.

Alguns resultados deste trabalho também indicam que a combinação de Ca(II)-HEDP apresenta baixa eficiência para a proteção do aço-carbono em meio contendo 106 ppm de cloreto. Entretanto quando o cálcio é adicionado à mistura Zn(II) - HEDP, com a presença de fosfonatos livre, é esperado que se combine formando o complexo Ca(II)-HEDP.

2.9- Efeito do pH e do cloreto

O papel do pH na inibição da corrosão é importante, pois caracteriza a atividade de dissociação dos produtos que ocorre na maioria dos solventes em meios corrosivos e aquosos podendo ser considerada uma primeira aproximação da composição química deste meio. Quando se conhece o potencial do metal e o pH do eletrólito pode ser feita uma avaliação da agressividade do meio. A melhor representação da importância deste parâmetro para o estudo da corrosão é o Diagrama de Pourbaix (Figura 2.11), que mostra a dependência $E \times \text{pH}$ das reações eletroquímicas [22]. Considerando que o efeito do pH na ação de corrosão sobre os metais pode ser prejudicial devido a alteração da cinética das reações anódicas que pode resultar em um aumento na concentração de OH^- , que além de participar da dissolução do metal, também afeta o efeito de proteção dos outros ânions com função inibidora presentes em solução [9].

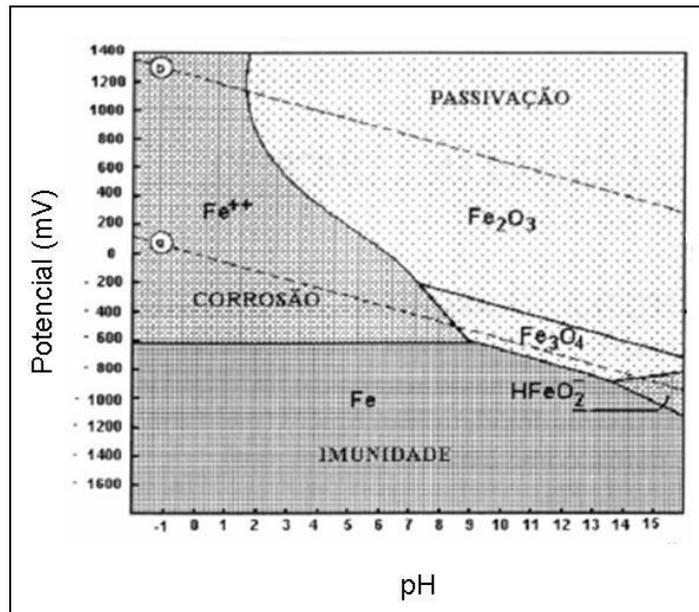


Figura 2.11: Diagrama de Pourbaix para o ferro [12].

Para análise do pH e do cloreto, Awad *et. al.* [16] avaliaram uma solução contendo 20 ppm de zinco e 32 ppm de HEDP, mantendo-se a mistura utilizada no estudo do pH isenta de cloreto e sendo que a variação do pH se deu na faixa de 4,5 a 9,5. Os resultados mostram um bom desempenho do inibidor para valores acima de pH 7,5. No intervalo entre 7,5 e 9,5 a corrente média foi de $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Já a redução do pH influenciou significativamente o comportamento do inibidor, ocorrendo um aumento considerável na densidade de corrente anódica e uma queda no potencial de corrosão. Para $\text{pH} = 4,5$ a corrente chega a $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Pelo diagrama de especiação com variação do pH percebe-se que a concentração de $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{L}_2^-$ não varia muito acima de pH 6,5 (Figura 2.12). A redução na eficiência da proteção para pH abaixo de 6,5 se deve à presença de fosfonato livre, que em solução ácida causa a dissolução da camada protetora formada sobre a superfície do aço-carbono.

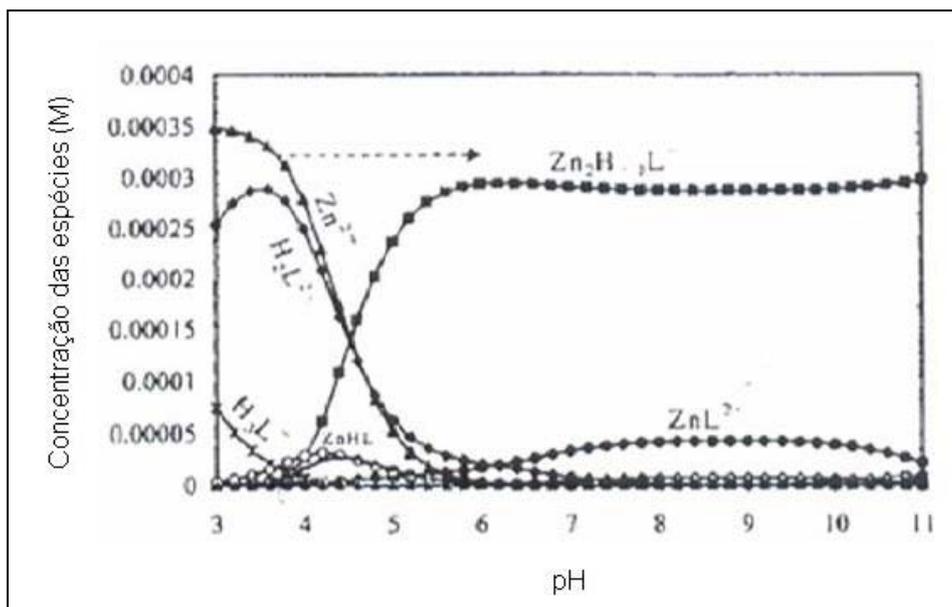


Figura 2.12: Efeito da variação do pH na formação das espécies em solução contendo 20 ppm de Zn(II) e 32 ppm de HEDP [16].

O cloreto, por sua vez, foi analisado em duas diferentes concentrações: 53 ppm e 106 ppm (Figura 2.13). Os autores observaram que a mistura Zn(II)-HEDP é bastante sensível à presença de cloreto, pois as curvas de polarização mostram claramente como o aumento da concentração de cloreto promove elevação na corrente de corrosão e no potencial de corrosão. Entretanto, a solução contendo 53 ppm de cloreto (0,0015 M) apresenta bom desempenho quando a concentração do complexo $Zn_2H_3L^-$ é 0,00015 M. Este resultado mostra que a proteção é eficaz para níveis de cloreto até 10 vezes maiores que a do inibidor. Esta tolerância é considerada elevada por Awad [16], sendo comparado ao cromato, nitrito e outros inibidores de alta eficiência.

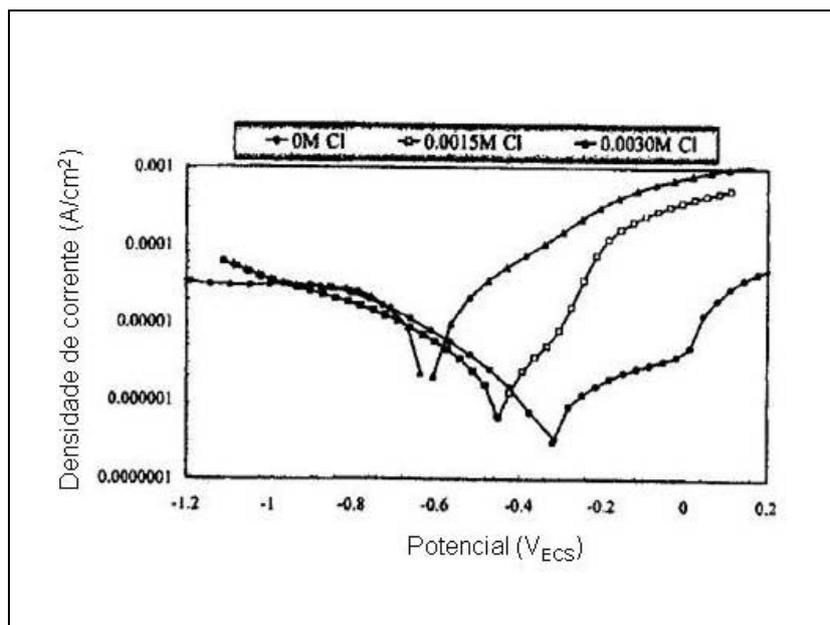


Figura 2.13: Curvas de polarização para solução contendo diferentes concentrações de cloreto, 20 ppm de Zn(II) e 35 ppm de HEDP [16].

2.10- Complexação do HEDP com cátions bivalentes

Nos estudos realizados por Cukrowski *et. al.* [19], sobre a interação entre fosfonatos e o osso, foram usadas as técnicas de espectroscopia RAMAN, RMN e cristalografia a fim de investigar o complexo HEDP-Ca(II). Os resultados mostram que quando o HEDP reage com o cálcio forma-se um complexo. Tendo como base os diagramas de distribuição de espécies da Figura 2.14 que assume a solubilidade total de todas as espécies, o complexo poderia ser do tipo Ca_2L , entretanto, o ligante H_2L^{2-} existe numa faixa maior de pH tornando-se assim a espécie de ligante dominante presente na solução dando origem ao CaH_2L .

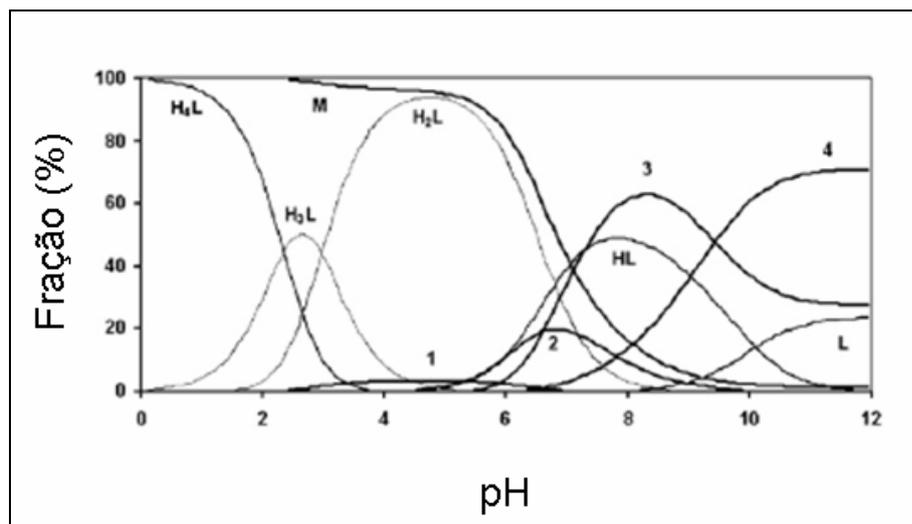


Figura 2.14: Diagrama de distribuição das espécies complexadas computado para o HEDP [19].

Foi usada pelo autor [19] a espectroscopia Raman para a análise dos sistemas. Os resultados indicam que o HEDP reage com os materiais estudados formando complexos de cálcio semelhantes, que pode ser percebido pelas bandas do espectro Raman na Figura 2.15, onde o autor faz um estudo para diferentes substâncias utilizadas na substituição do uso de osso por materiais sintéticos, dentre eles CaHPO_4 e hidroxiapatita (HA). Para pequena quantidade de HEDP no ensaio com HA foi verificado que se forma inicialmente um complexo do tipo $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{L}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na interface líquido-sólido. Com a adição de uma quantidade suficiente de HEDP forma-se o $\text{CaH}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (monitorado pelas bandas 641, 963, e 1072 cm^{-1} da espectroscopia Raman). Comportamento similar for observado para ensaio com CaHPO_4 . Já para o ensaio usando osso há formação simultânea dos dois complexos: $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{L}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaH}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Estes resultados mostram que a complexação do cálcio é função do pH na zona de reação, sendo que condições ácidas favorecem a formação de $\text{CaH}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

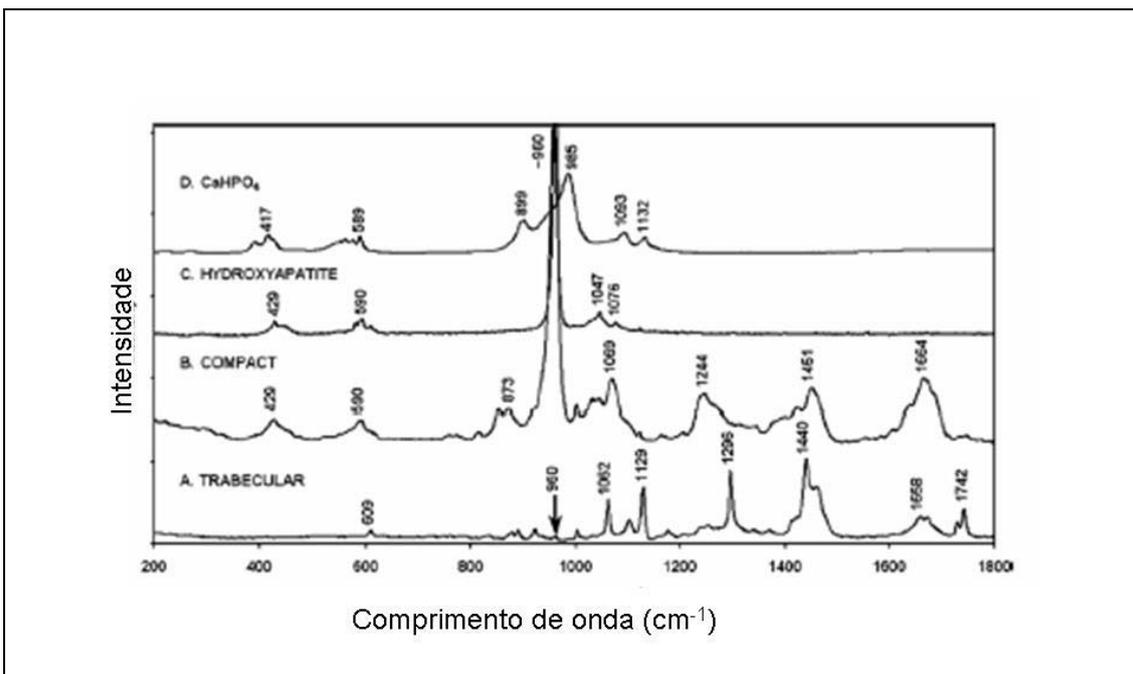


Figura 2.15: Comparação do espectro Raman para região entre 200-1800 cm⁻¹ para a reação do HEDP com: (A) osso trabecular, (B) osso compacto, (C) hidroxiapatita e (D) CaHPO₄ [19].

Os estudos de cristalografia foram realizados para o CaH₂L.2H₂O. A Figura 2.16 é um desenho de um cristal do complexo, que mostra a coordenação geométrica para o átomo de cálcio e as ligações de hidrogênio na estrutura. A molécula de HEDP totalmente protonada tem seu plano definido pelos átomos C (2) – C (1) – O (7).

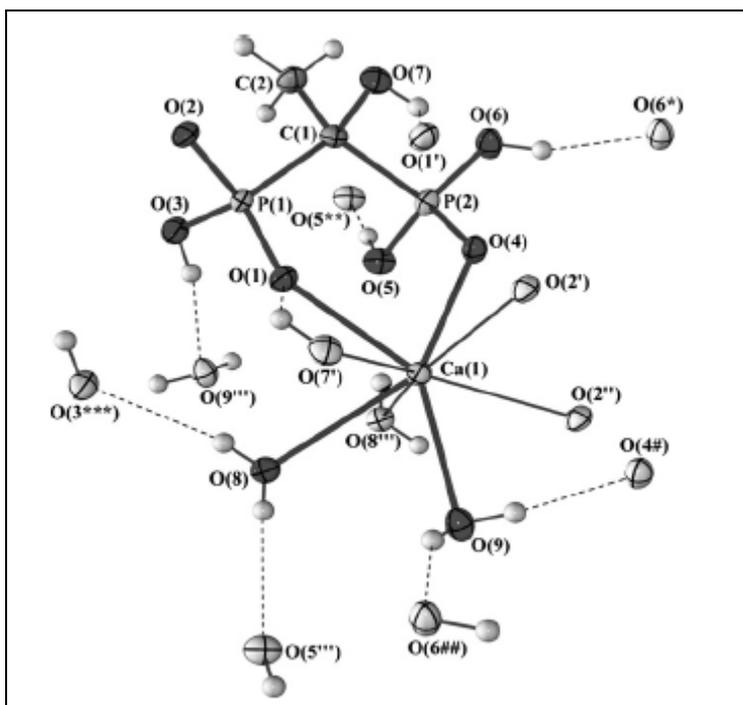


Figura 2.16: Estrutura de uma unidade assimétrica de $\text{CaH}_2\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com adição de O para completar a coordenação em torno do átomo de Ca [19].

Nos estudos realizados por Awad [16], para mistura contendo 106 ppm de cloreto e 70 ppm de HEDP os resultados obtidos pelas curvas de polarização com a variação da concentração de zinco há uma melhora significativa na eficiência de inibição para concentração de Zn(II) maiores que 20 ppm, Figura 2.17. A mistura mostra a melhor proteção metálica para 60 ppm de Zn(II). A partir de 60 ppm há uma queda extraordinária na eficiência, resultado observado tanto pelos valores baixos de R_p quanto pelas curvas de polarização, onde se observa um aumento acentuado na corrente de corrosão. A Tabela 2.5 mostra o comportamento da mistura com a variação da concentração de zinco. Estes resultados indicam que uma camada protetora é formada tendo como características a impermeabilidade para a difusão dos produtos da reação anódica e também funciona como uma barreira eletrônica.

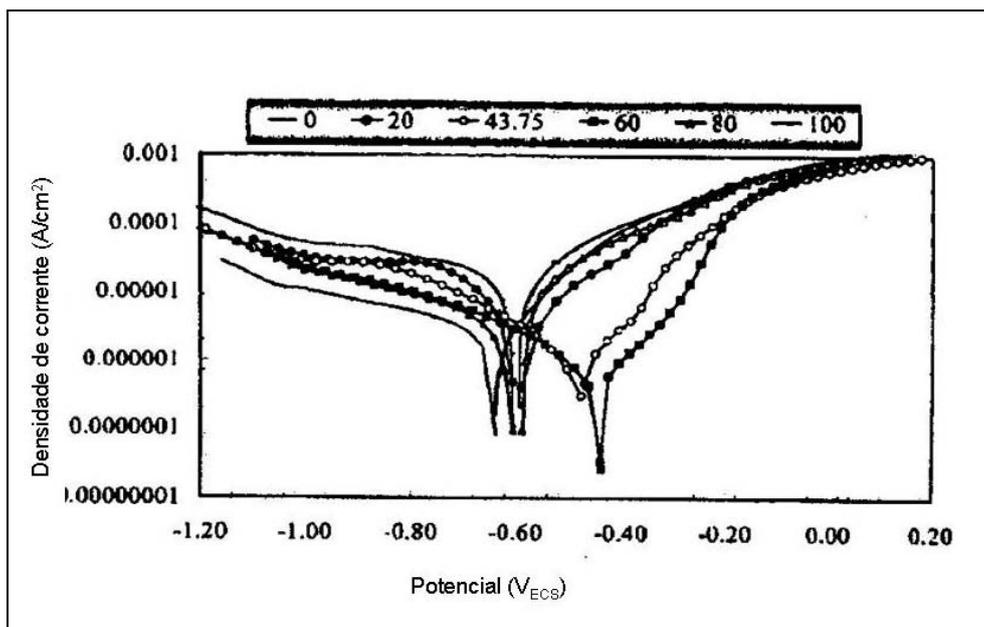


Figura 2.17: Curvas de polarização para solução contendo diferentes concentrações de Zn(II), 70 ppm de HEDP e 0,003M de cloreto [16].

Tabela 2.5: Eficiência do inibidor de corrosão com a variação da concentração de zinco [16].

Razão molar	Concentração de zinco (ppm)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Ecorr (mV)	Eficiência (%)
0,9	20	7000	-565	72
1,6	35	20000	-495	90
1,8	40	30000	-486	93
2,0	43	35000	-476	95
2,3	50	40000	-463	95
2,7	60	55000	-439	96
3,7	80	5000	-596	63
4,6	100	7500	-635	73
5,5	120	7500	-638	62

A maior eficiência (96%) é obtida para uma concentração de 70 ppm de HEDP e 60 ppm de zinco. O efeito da mistura é percebido com maior intensidade sobre a reação anódica. Com esses valores pode-se verificar que a espécie com maior influência na ação inibitiva é a $\text{Zn}_2\text{H}_1\text{L}^-$ na presença de 2:1 do ânion complexo, que é um inibidor

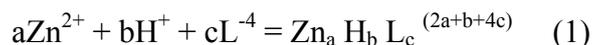
anódico. Para concentrações muito baixas de zinco foi observada uma inibição pouco eficiente, pois existe muito fosfonato livre e alta relação cloreto/inibidor, acima do valor crítico.

Awad [16] também fez um estudo para investigar a influência das espécies presentes na solução para a complexação do fosfonato com o zinco para a eficiência da inibição à corrosão do aço-carbono. Ele mostra que além da protonação que leva ao composto L^{-4} , um quinto valor de pK_a pode ser determinado para o HEDP. Essa outra dissociação corresponde à perda do próton da hidroxila originando um íon do tipo H_1L^{-5} . Em solução há ainda a presença de ligantes não-complexados e cátions metálicos, além de vários complexos metal-ligante. Considerando que o sistema zinco-HEDP seja composto por três componentes, Zn(II) (íon metálico), HEDP (ligante) e H^+ , são determinadas onze espécies possíveis, que estão apresentadas na Tabela 2.6. Das onze espécies apresentadas na tabela abaixo, apenas cinco são encontradas em $pH=7,5$.

Tabela 2.6: Constantes de estabilidade para as espécies em solução no sistema Zinco-HEDP [16].

Espécie	Log K	Constante de estabilidade (Log β_{abc})
H_1L^{-5}	11,13	-11,13
HL^{-3}	10,29	10,29
H_2L^{-2}	7,28	17,57
H_3L^{-}	2,47	20,04
H_4L	1,7	21,74
ZnL^{-2}	10,73	10,72
ZnH_1L^{-1}	5,66	15,95
$Zn_2H_1L^{-}$	22,26	11,23
Zn_2L^0	15,03	15,03
Zn_2HL^+	8,13	18,42
$ZnOH^+$	-9,75	-9,75

Seguindo a reação que representa o sistema:



Pode-se definir a constante de estabilidade (β_{abc}) das espécies apresentadas na Tabela 2.6 pela equação mostrada abaixo.

$$\beta_{abc} = \frac{[\text{Zn}_a \text{H}_b \text{L}_c]^{(2a+b+4c)}}{[\text{Zn}^{2+}]^a [\text{H}^+]^b [\text{L}^{-4}]^c} \quad (2)$$

Para a solução do sistema descrito acima resulta nos valores de pH, concentração de zinco e concentração de fosfonatos.

$$L_{\text{total}} = \sum c [\text{Zn}]^a [\text{H}]^b [\text{L}]^c \cdot \beta_{abc} \quad (3)$$

$$M_{\text{total}} = \sum a [\text{Zn}]^2 [\text{H}]^b [\text{L}]^c \cdot \beta_{abc} \quad (4)$$

Estas equações podem fornecer a concentração de cada espécie presente na solução, onde o termo L_{total} representa a concentração total de ligante e M_{total} a concentração total de íons metálicos.

Na razão molar 2:1 Zn/HEDP, o composto $\text{Zn}_2\text{H}_1\text{L}^-$ é o mais estável e não há em solução fosfonato ou zinco livre. Fosfonato livre é predominante em meio ácido e também pode existir em pH neutro, mas somente para razão molar Zn/HEDP menor que 2:1. Já para valores acima de 2:1 existe Zn(II) livre numa quantidade considerável em solução.

2.11- Diagramas de especiação do HEDP

Os cálculos de especiação são considerados uma importante ferramenta para o entendimento do processo de inibição obtida pela mistura Zn–HEDP, pois podem auxiliar na análise dos resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas convencionais.

Os diagramas de especiação podem ser levantados para uma variação determinada de pH mantendo-se constante as concentrações dos compostos a serem analisados, ou ainda se houver mais de um composto na mistura, fixando a concentração de um deles. Um estudo realizado por Awad [21] mostra a estabilidade das espécies do sistema Zn-HEDP e o seu comportamento diante da variação na concentração de zinco (Figura 2.18).

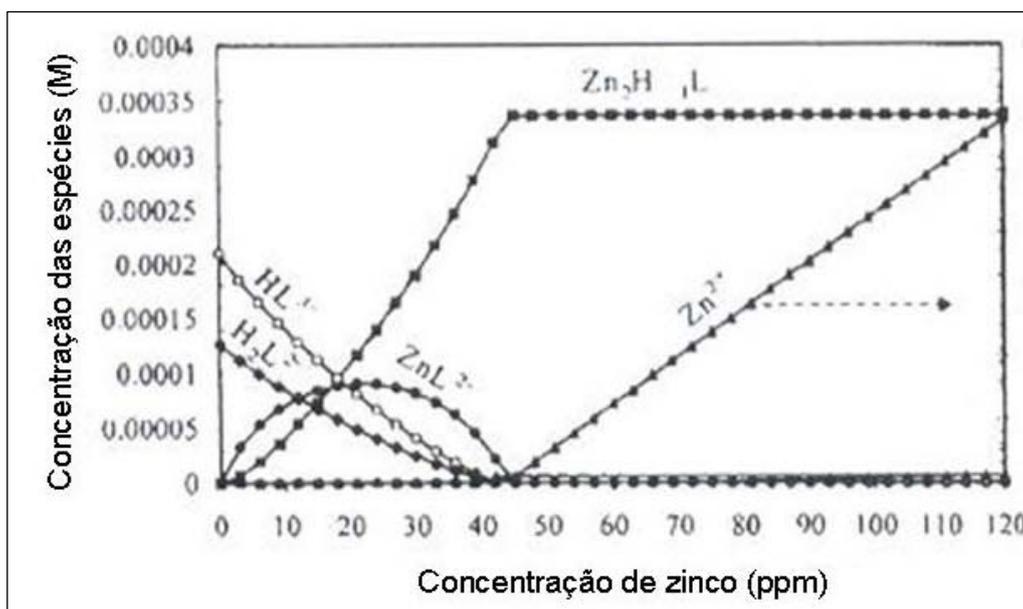


Figura 2.18: Efeito da concentração de zinco na especiação da solução contendo 70 ppm de HEDP em pH 7,5 [21].

Com a concentração de zinco=20 ppm e de HEDP=32 ppm, isto é, para uma razão molar Zn:HEDP de 2:1 o pH variou numa faixa de 3 a 11. Para valores baixos de pH existe uma pequena quantidade de H_3L^- , porém há predominância de cátions Zn(II) livres e do fosfonato na forma H_2L^{2-} . A concentração destas espécies diminui gradativamente chegando a zero em pH neutro. Para meio neutro e alcalino, na faixa entre 7 e 11, não há variação significativa na concentração das diferentes espécies. O complexo $Zn_2H_1L^-$ é a espécie predominante nesta faixa.

Quando o valor do pH é constante igual a 7,5 e a concentração de HEDP em 70 ppm, o diagrama de especiação para razão molar 2:1 Zn(II)-HEDP é alcançada para a concentração de 43,75 ppm de zinco. O composto mais estável é o $Zn_2H_1L^-$, que

começa a se formar desde o início da adição de zinco e atinge o valor máximo na concentração de 43,75 ppm, permanecendo constante a partir deste valor. Este complexo é o único em quantidade significativa em solução. Para concentrações maiores de zinco há um acúmulo de Zn(II) livres em solução e a quantidade de $Zn_2H_1L^-$ se mantém constante. Por outro lado, para concentrações de zinco abaixo de 43,75 ppm a quantidade do complexo estável diminui e várias formas livres do fosfonatos, como HL^{2-} , H_2L^{2-} , além de ZnL^{2-} são encontradas na solução.

Assim, com o que foi reportado anteriormente, observa-se a importância do entendimento da constituição das soluções para que seja caracterizado um filme de inibidor. O objetivo principal deste trabalho é verificar como os cátions Zn(II) e Ca(II) atuam na formação do filme inibitivo, na presença de HEDP e de íons cloreto. O próximo capítulo traz os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo visa apresentar os materiais, soluções, procedimentos e equipamentos empregados na avaliação experimental do efeito sinérgico entre os cátions Zn(II) e Ca(II) em soluções de HEDP (ácido 1,1-hidroxietileno difosfônico), objetivando-se a caracterização dos filmes de inibidor formados sobre a superfície metálica.

3.1- Materiais

Os eletrodos de trabalho utilizados nos experimentos foram preparados com aço-carbono ASTM 1020, cuja composição química nominal é indicada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química do aço-carbono ASTM 1020.

% em massa	C	Mn	P, máx	S, máx
	0,17-0,24	0,3-0,6	0,04	0,05

Para a confecção dos corpos-de-prova, chapas de aço-carbono foram cortadas em dimensões de 20 x 10 x 2 mm. Um fio de cobre revestido teve uma das extremidades soldada a uma das faces da chapa deixando a outra extremidade livre de modo a tornar possível a medida elétrica. Os corpos-de-prova foram embutidos em resina, deixando área exposta de aproximadamente 1 cm², polidos até lixa de granulometria 600, lavados com água destilada, rinsados com álcool e secos com um jato de ar quente. Finalmente, para minimizar a formação de frestas, aplicava-se um esmalte na interface metal/resina de embutimento.

A célula eletroquímica utilizada nos experimentos era a convencional de três eletrodos, constituída por um recipiente de vidro contendo aproximadamente 600 mL da solução usada como eletrólito, possuindo tampa de acrílico com furos onde se

acomodavam os eletrodos. Foram utilizados um contra-eletródo de platina e um eletródo de calomelano saturado (ECS) como referência em todos os ensaios realizados.

3.2- Preparo do eletrólito

As soluções usadas como eletrólitos nos ensaios foram preparadas de acordo com as concentrações mostradas na Tabela 3.2. O HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico) utilizado foi da Monsanto Chemical Cie (Dequest 2010) com 60% de ativos em solução. Os sais para o preparo destas soluções foram o cloreto de zinco ($ZnCl_2$), o cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e o cloreto de sódio (NaCl). As concentrações de Cl^- e HEDP mantiveram-se constantes durante todo o trabalho e foram respectivamente 100 ppm e 50 ppm, e as concentrações de Zn (II) e Ca (II) foram variadas 10 e 30 ppm, 5 e 25 ppm, respectivamente. A exceção foi para a solução 19, que foi preparada com 20 ppm de HEDP.

Para o estudo da influência de cada um dos cátions (zinco e cálcio), juntos ou separadamente, na formação do filme de HEDP para proteção de aço-carbono em meio contendo cloreto, as soluções foram preparadas de forma diferenciada: alguns ensaios iniciaram-se com todas as substâncias na solução de estudo, enquanto que o Zn(II) e Ca(II) foram adicionados 1 hora após a imersão dos corpos-de-prova no eletrólito.

Tabela 3.2: Soluções de ensaio e suas respectivas concentrações.

Solução	Concentração (ppm)				Razão molar	
	Cl-	HEDP	Zn(II)	Ca(II)	Zn(II): HEDP	Ca(II): HEDP
01	100	-	-	-	-	-
02	100	50	-	-	-	-
03 ¹	100	50	10	-	0,64	-
04	100	50	10	-	0,64	-
05 ¹	100	50	30	-	1,88	
06	100	50	30	-	1,88	
07 ³	100	50	30	25	1,88	2,57
08	100	50	30	25	1,88	2,57
09 ²	100	50	-	05	-	0,51
10	100	50	-	05	-	0,51
11 ³	100	50	30	05	1,88	0,51
12	100	50	30	05	1,88	0,51
13 ²	100	50	30	05	1,88	0,51
14 ¹	100	50	30	05	1,88	0,51
15 ³	100	50	10	25	0,64	2,57
16	100	50	10	25	0,64	2,57
17 ²	100	50	10	25	0,64	2,57
18 ¹	100	50	10	25	0,64	2,57
19	100	20	10	-	1,54	-

1 - Soluções onde o íon zinco foi adicionado uma hora após a imersão dos corpos-de-prova na solução contendo cloreto, HEDP e cálcio quando houver.

2 - Soluções onde o íon cálcio foi adicionado uma hora após a imersão dos corpos-de-prova na solução contendo cloreto, HEDP e zinco quando houver.

3- Soluções onde os íons zinco e cálcio foram adicionados uma hora após a imersão dos corpos-de-prova na solução contendo cloreto e HEDP.

3.3- Condições dos ensaios

Os ensaios foram realizados com agitação constante, acomodando as células eletroquímicas sobre agitadores magnéticos, favorecendo-se assim os efeitos do transporte de massa das espécies inibidoras do seio da solução para a superfície do eletrodo de trabalho. O pH das soluções em estudo foi mantido em 7,5, sendo ajustado através da adição de hidróxido de sódio (Na(OH)), à temperatura ambiente. O tempo total dos ensaios foi de 48 horas. Assim, para cada uma das soluções estudadas eram feitas medidas com 2, 24 e 48 horas de imersão dos corpos-de-prova de modo a garantir a integridade do HEDP, cuja tendência é a de sofrer reversão a ortofosfatos insolúveis a partir de 72 horas, no meio onde não é realizada sua reposição constante [9].

3.4- Métodos experimentais

Para o estudo do comportamento do aço-carbono nas soluções mostradas na Tabela 2 foram realizadas medidas de potencial de eletrodo a circuito aberto, levantamento de curvas de polarização anódica e catódica, ensaios de impedância eletroquímica e de perda de massa. O estado da superfície dos corpos-de-prova foi acompanhado durante os ensaios e melhor observados ao final deles. Para os ensaios eletroquímicos os corpos-de-prova foram acomodados nas células e as medidas foram realizadas em função do tempo de imersão com duração total de 48 horas, sendo que foram feitas análises com 2, 24 e 48 horas de imersão e com o auxílio do equipamento AUTOLAB PGSTAT 30. A Figura 3.1 mostra a montagem experimental e o equipamento utilizado nos ensaios:



Figura 3.1: Equipamento AUTOLAB PGSTAT 30 e montagem experimental dos ensaios eletroquímicos.

3.4.1- Medidas de potencial a circuito aberto

O comportamento do potencial medido em função do tempo foi determinado como a média de 4 corpos-de-prova. O potencial a circuito aberto de cada um dos corpos-de-prova foi medido com o auxílio de um multímetro portátil da marca mimipa ET 2070. No início dos ensaios as medidas eram feitas num intervalo menor de tempo, para que fosse possível notar variações pertinentes à formação dos filmes de inibidor. Com a estabilização dos valores de potencial no decorrer dos experimentos, as medidas passaram a ser realizadas em intervalos maiores de tempo.

Para as soluções nas quais os íons $Zn(II)$ e $Ca(II)$ foram adicionados após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova, foram feitas medidas da variação do potencial com o tempo com o auxílio do equipamento AUTOLAB PGSTAT/30. Sendo assim foi possível verificar o comportamento do potencial em tempo real diante da introdução de $Zn(II)$ ou $Ca(II)$. Nestes casos, o registro de potencial teve início 20 minutos antes da introdução do íon e o tempo total de registro foi de 60 minutos.

3.4.2- Ensaios de polarização anódica e catódica

Para cada uma das soluções estudadas foram levantadas curvas de polarização anódicas e catódicas. Os ensaios foram realizados com o auxílio do equipamento AUTOLAB PGSTAT 30, em seu módulo GPES (General Purpose System Software) versão 4.9, em meio agitado com velocidade de varredura de $20mV/min$ de 3 em 3 mV.

As curvas foram levantadas para 2, 24 e 48 horas de imersão dos corpos-de-prova, e tanto para as curvas anódicas quanto para as catódicas o ponto de partida foi o potencial de circuito aberto. Um corpo-de-prova diferente foi usado para cada medida.

3.4.2- Ensaio de impedância eletroquímica

A técnica de impedância eletroquímica é uma técnica não destrutiva e não estacionária que tem como objetivo a caracterização dos processos que ocorrem na interface metal/eletrólito. Este método baseia-se numa perturbação de pequena amplitude no sistema, para que se mantenha a linearidade da referida técnica ($\sim 10\text{mV}$). Os resultados podem ser apresentados na forma do Diagrama de Nyquist (Figura 3.3), que mostra a resposta da perturbação para uma determinada faixa de frequência, onde cada ponto representa um vetor impedância em uma dada frequência [23].

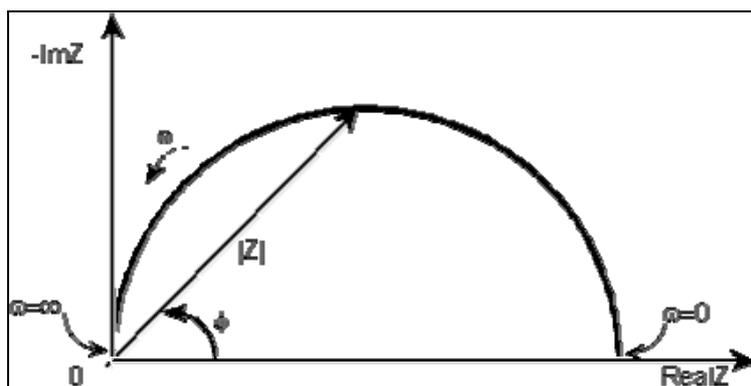


Figura 3.3: Diagrama de Nyquist [23].

Neste trabalho, os ensaios de impedância também foram realizados com o auxílio do equipamento AUTOLAB PGSTAT 30, em seu módulo FRA (Frequency Response Analysis) versão 4.9, para os tempos de 2, 24 e 48 horas de imersão dos corpos-de-prova. As medidas foram feitas varrendo uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz. Através dos diagramas obtidos foi possível estimar valores de resistência de polarização (R_p) para todas as soluções de ensaio.

3.4.3- Ensaios de perda de massa

Para os ensaios de perda de massa os corpos-de-prova com dimensões de 80,0 x 12,0 x 2,0 mm e com um furo de 6,0 mm de diâmetro em uma das extremidades, tiveram suas superfícies preparadas por jateamento. Após pesagem, foram inseridos nas células contendo a solução de interesse (Tabela 3.2). Os corpos-de-prova permaneceram imersos durante 72 horas, onde, após este tempo foram retirados da solução, decaídos em solução de Clark (preparada com 1 litro de HCl concentrado, 20 gramas de Sb_2O_3 e 50 gramas de $SnCl_2$) por 30 segundos, secos em jatos de ar quente e então pesados novamente. A partir dos resultados de perda de massa, representados pela média aritmética dos 3 corpos-de-prova imersos durante o ensaio, foi possível calcular a taxa de corrosão em mm/ano. Como o ensaio de perda de massa foi o último a ser realizado, foram selecionadas as soluções que apresentaram os melhores resultados nos ensaios eletroquímicos anteriores.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Este capítulo traz os resultados experimentais obtidos para cada solução de ensaio cujas concentrações já foram apresentadas na Tabela 3.2. Primeiro serão mostrados de forma geral os resultados de Potencial x Tempo, polarização e impedância eletroquímica, e em seguida serão abordadas comparações entre as soluções na presença e na ausência de Ca(II) e Zn(II) assim como em função da concentração destes íons bivalentes. Ainda serão mostrados os resultados do ensaio de perda de massa.

Ao fim deste capítulo estão relacionadas tabelas que resumem valores de potencial de corrosão (Tabela 4.3.3), de densidade de corrente anódica e catódica determinadas pelas curvas de polarização e referentes a valores de potencial deslocados de 50 mV acima e abaixo do potencial de corrosão (Tabela 4.3.4).

4.1- Efeito do tempo de imersão sobre o potencial de eletrodo, as curvas de polarização e a impedância eletroquímica

4.1.1- Solução 01: 100 ppm Cl⁻

O diagrama Potencial x Tempo para a solução contendo apenas cloreto na concentração de 100 ppm (Figura 4.1.1.1), mostra que o potencial aumenta nas primeiras horas passando de -290 mV para -210 mV. Após 5 horas de ensaio observa-se uma queda brusca no potencial, chegando a aproximadamente -700 mV após 48 horas de imersão. A observação visual dos corpos-de-prova mostra que estes sofreram ataque intenso desde as primeiras horas do ensaio, sendo que ao fim foi observada uma camada considerável de produtos de corrosão.

Os resultados de polarização indicados na Figura 4.1.1.2 mostram que há idênticamente uma queda do potencial de corrosão com o tempo de imersão. As curvas anódicas indicam a ocorrência de dissolução ativa no meio considerado e que as densidades de corrente tanto anódica quanto catódica aumentam com o tempo de ensaio.

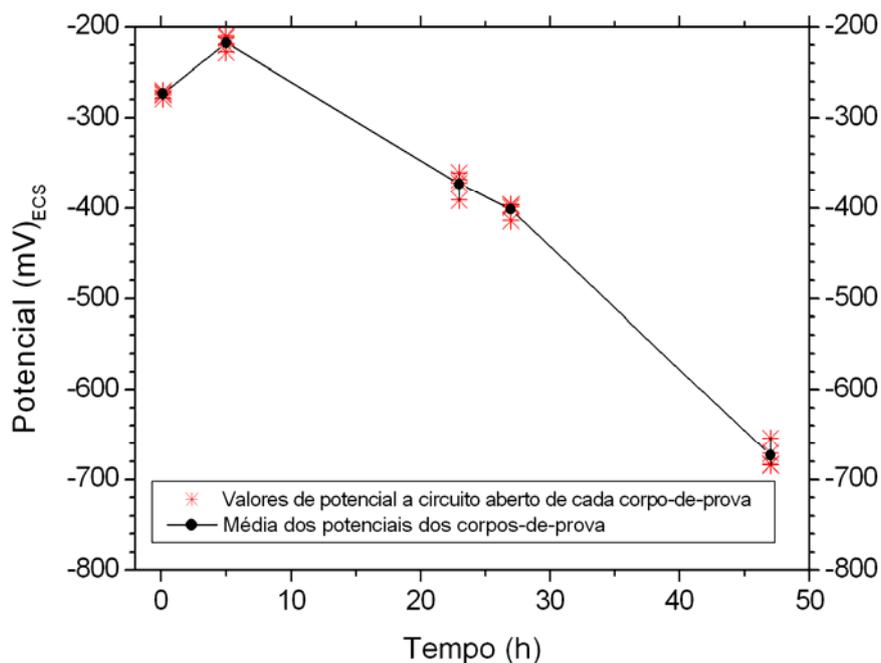


Figura 4.1.1.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- (Solução 01).

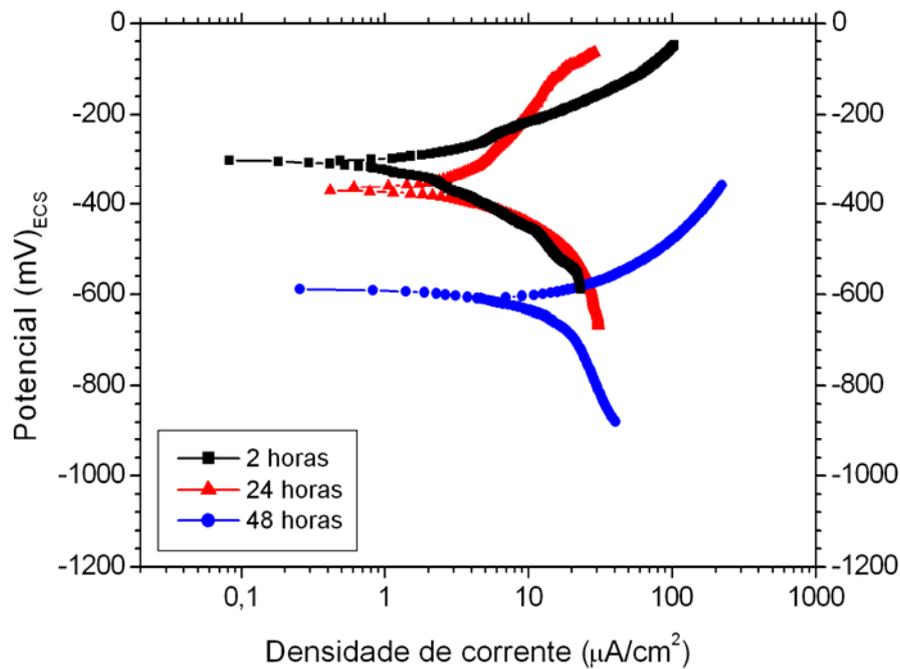


Figura 4.1.1.2: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- (Solução 01).

Os diagramas de Nyquist apresentados nas Figuras 4.1.1.3 e 4.1.1.4 mostram que há tendência à diminuição dos valores de R_p com o tempo de imersão dos corpos-de-prova. Para o arco referente ao ensaio com 2 horas de imersão há dispersão intensa para medida em frequência baixa. No detalhamento feito para curvas referentes a 24 e 48 horas verifica-se que a dispersão não é tão significativa.

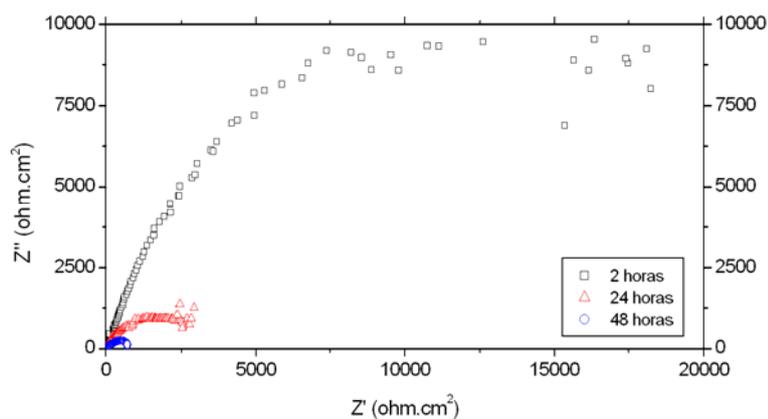


Figura 4.1.1.3: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- (solução 01).

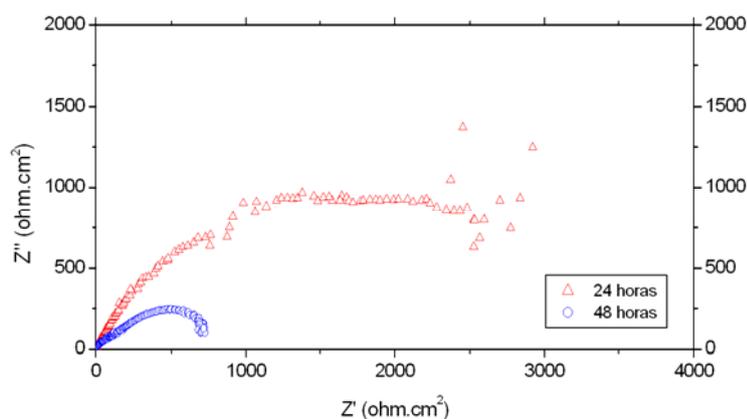


Figura 4.1.1.4: Destaque para as medidas de impedância em 24 e 48 horas de imersão dos corpos-de-prova na solução contendo 100 ppm de Cl^- (solução 01).

4.1.2- Solução 02: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP

Para a solução contendo 100 ppm de cloreto e 50 ppm de HEDP o comportamento do potencial é sensivelmente diferente daquele encontrado na solução isenta do inibidor. O potencial inicial é mais baixo, em torno de -450 mV, sendo que nas primeiras horas ocorre uma queda, chegando a -550 mV com 5 horas de ensaio como mostra a Figura 4.1.2.1. Entretanto, a partir deste tempo o potencial aumenta lentamente

alcançando aproximadamente -460 mV no final do ensaio. Ao fim do ensaio, através de uma análise visual, pôde-se perceber que os corpos-de-prova apresentavam uma camada avermelhada cobrindo grande parte da superfície, sendo que os primeiros pontos de ataque foram detectados já no primeiro dia de ensaio.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 4.1.2.2 indicam pequenas diferenças nos valores de potencial de corrosão, porém o comportamento anódico e catódico é praticamente independente do tempo de polarização.

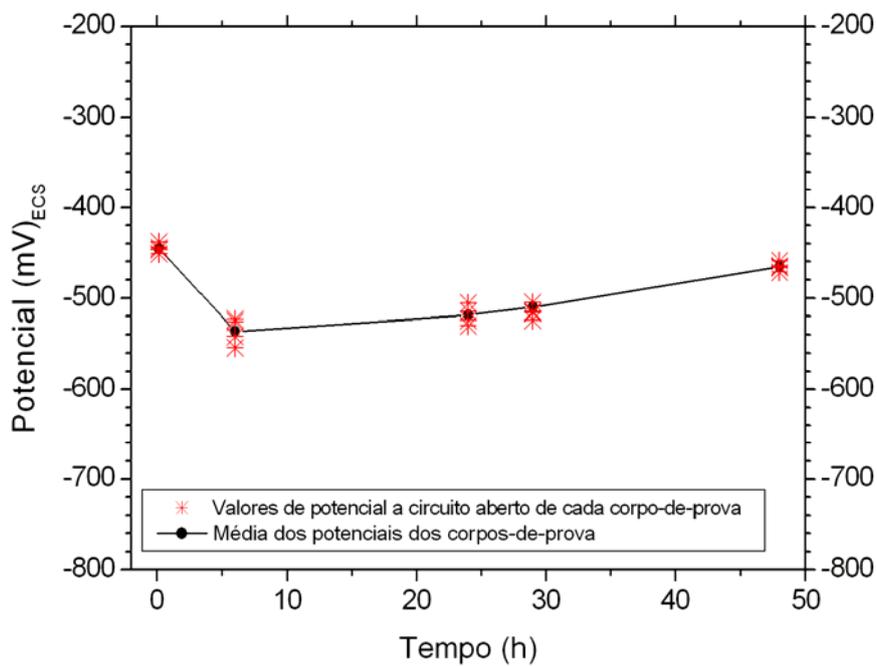


Figura 4.1.2.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP (Solução 02).

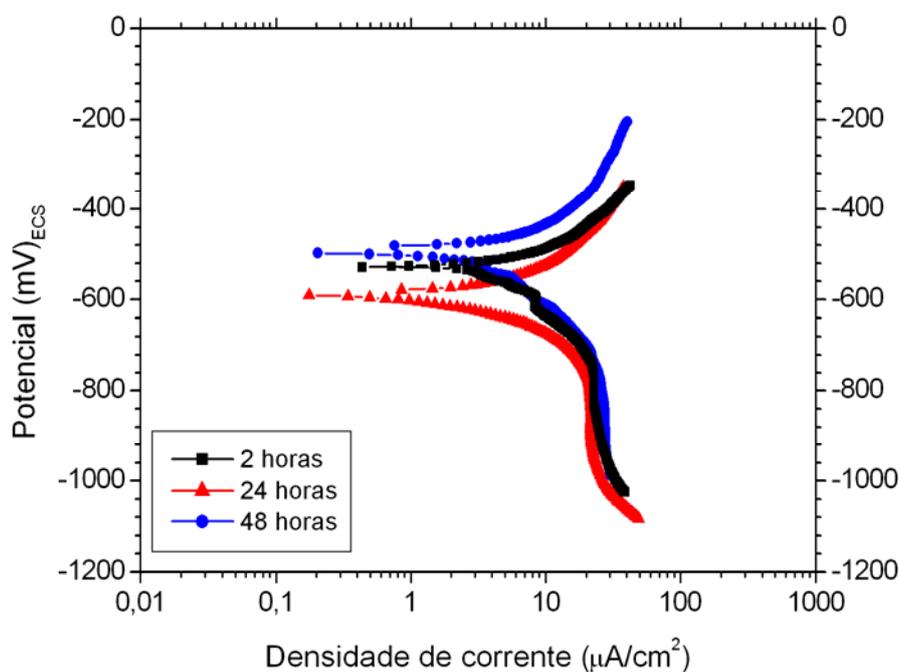


Figura 4.1.2.2: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP (Solução 02).

O diagrama de Nyquist (Figura 4.1.2.3) apresentou resultados semelhantes para os 3 tempos de imersão, apesar disso, a curva de 48 horas de imersão pode sugerir um valor de R_p ligeiramente maior.

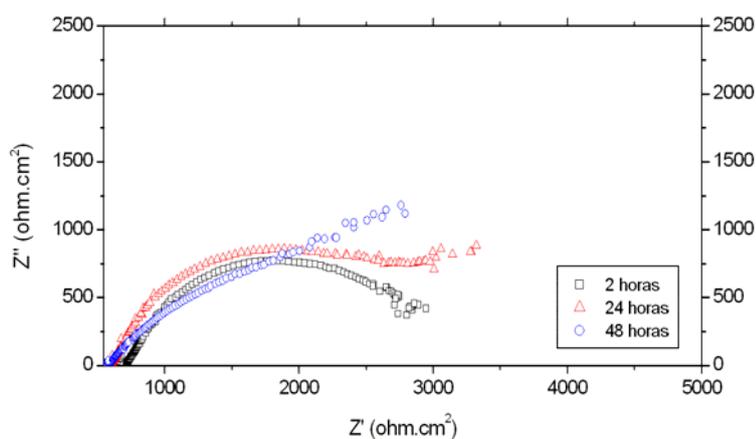


Figura 4.1.2.3: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP (Solução 02).

4.1.3- Solução 03: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) . Adição de zinco após 1 hora de ensaio

Na solução 03 a adição de íons de zinco ocorreu após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova e o registro de potencial em função do tempo (em torno do momento da adição), foi feita de forma automática com o auxílio do equipamento Autolab PG 30, permitindo assim verificar a influência deste íon em tempo real no comportamento do potencial. Para a solução em estudo o registro do potencial mostra que a adição de zinco não alterou a diminuição do potencial que já vinha acontecendo de forma gradativa, conforme mostra a Figura 4.1.3.1. Entretanto, a Figura 4.1.3.2, que apresenta uma escala de tempo do início ao fim do ensaio, mostra que o potencial diminuiu de -340 mV a -650 mV, seguido de estabilização a partir de 24 horas de imersão, com uma diminuição mais acentuada até as primeiras 5 horas de ensaio. Os corpos-de-prova apresentaram diversos pontos de corrosão distribuídos por toda a superfície.

As curvas de polarização indicadas na Figura 4.1.3.3 para os 3 tempos de imersão mostram-se bastante semelhantes em relação às densidades de corrente, a única diferença residindo no potencial de corrosão para a curva de 2 horas (-385 mV), menos ativo em comparação aos de tempos maiores de imersão.

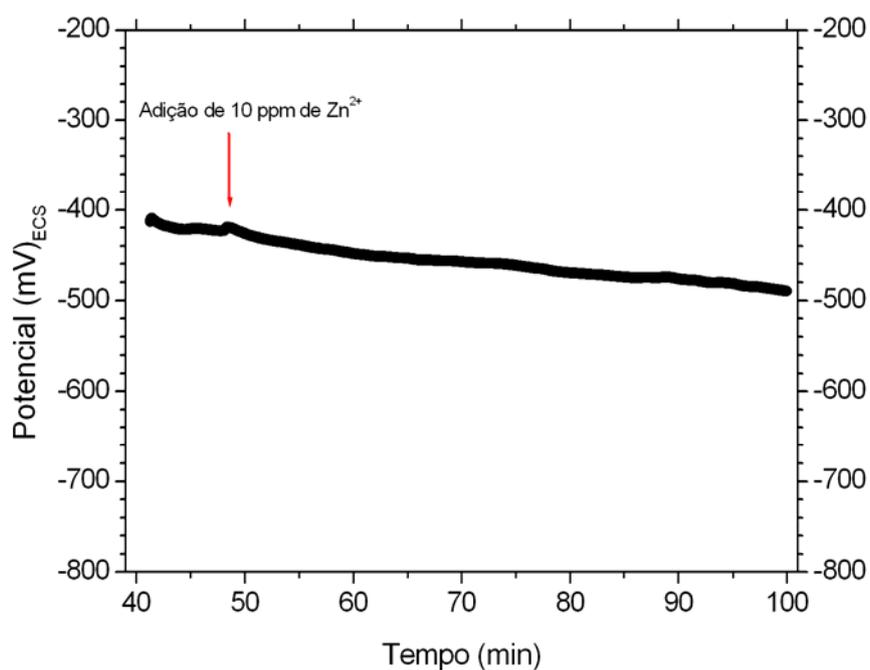


Figura 4.1.3.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 10 ppm de Zn(II) na solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP (Solução 03).

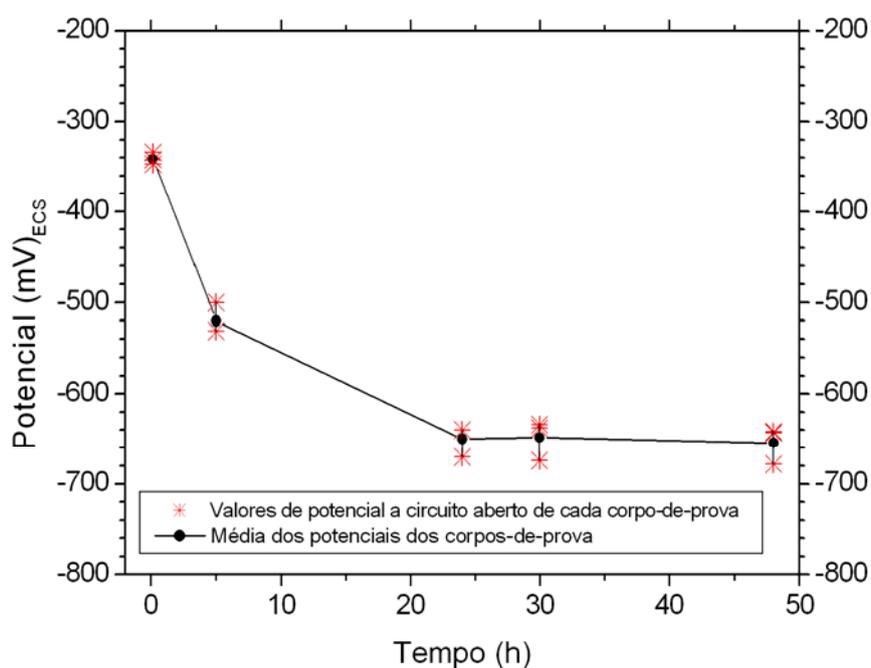


Figura 4.1.3.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP e com a adição de 10 ppm de Zn(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 03).

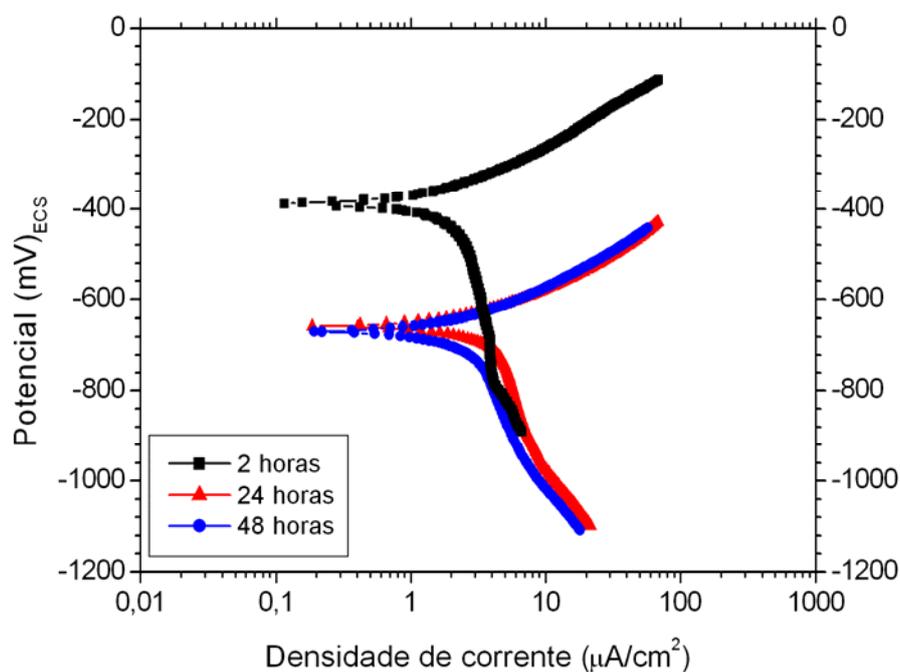


Figura 4.1.3.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 10 ppm de Zn(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 03).

Os diagramas de impedância indicados na Figura 4.1.3.4 mostram uma tendência à elevação nos valores de R_p a partir de 2 horas de imersão dos corpos-de-prova. Observa-se também uma razoável diferença no formato das curvas de 24 e 48 horas de imersão, sendo a curva de 48 horas ligeiramente achatada, o que pode sugerir a ocorrência de processos diferentes. Através destes diagramas poderia se inferir valores de R_p , para estes dois maiores tempos de imersão, na ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Tabela 4.4).

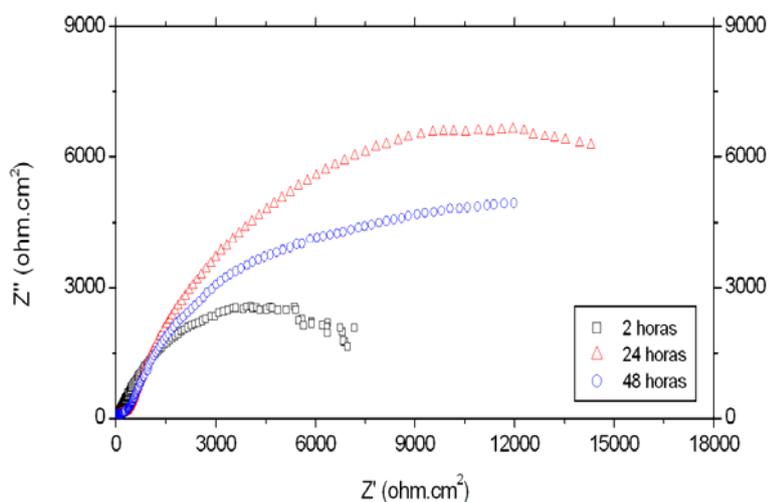


Figura 4.1.3.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 10 ppm de Zn(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 03).

4.1.4- Solução 04: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II)

Nesta solução os íons de zinco estão presentes quando o experimento é iniciado. Quanto à variação do potencial com tempo, a Figuras 4.1.4.1 mostra que o potencial inicialmente de -430 mV passa por um máximo de -390 mV, seguido da diminuição até -524 mV no tempo de 25 horas. A observação visual dos corpos-de-prova, neste caso, mostrou pontos de corrosão localizada, sendo que o ataque foi menos intenso que para a solução anterior (solução 03) e se formou um filme de cor escura sobre a superfície ao fim do tempo de ensaio.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 4.1.4.2 mostram pequeno deslocamento para a direita e para valores mais ativos de potencial com o tempo de imersão.

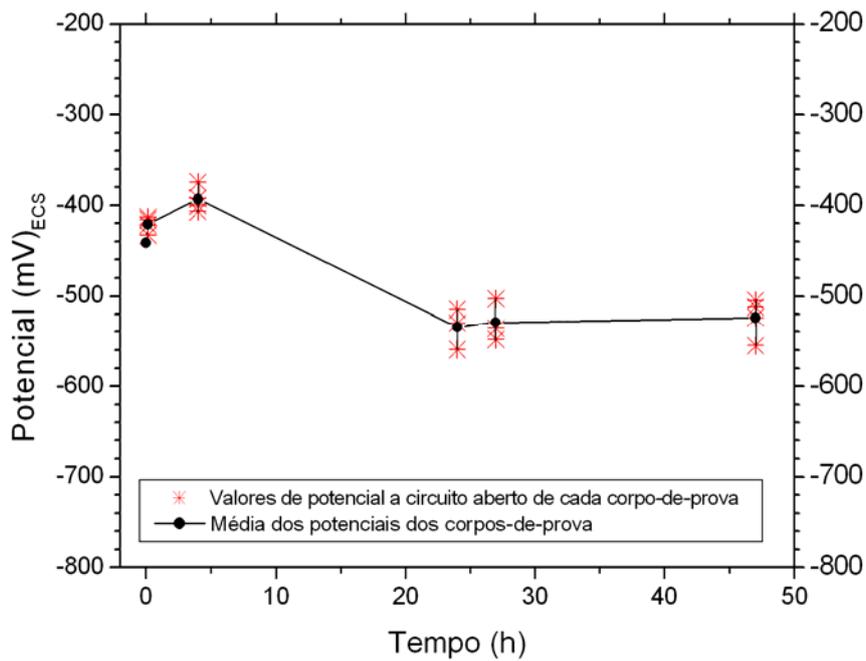


Figura 4.1.4.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) (Solução 04).

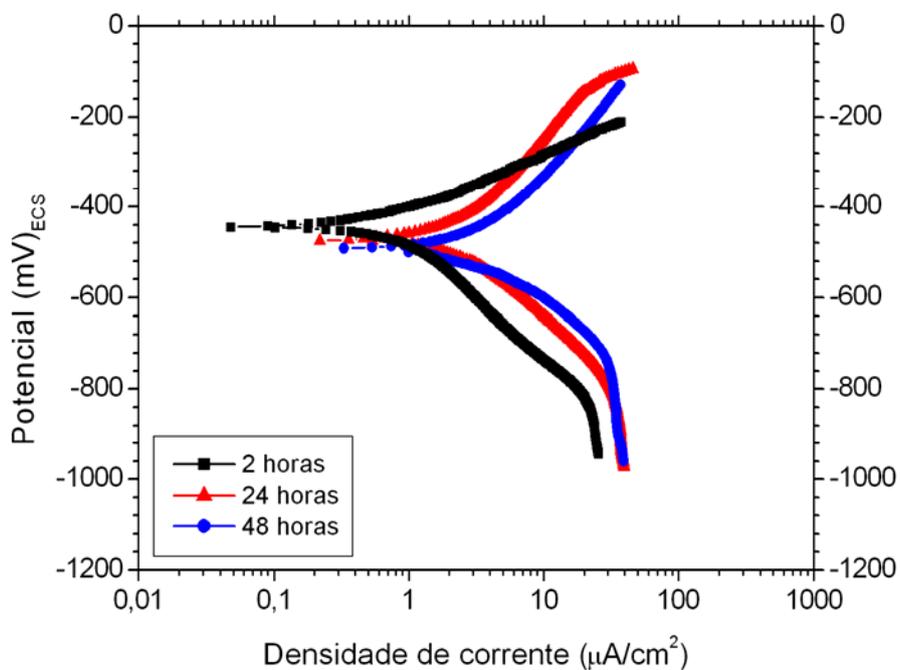


Figura 4.1.4.2: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) (Solução 04).

Ao contrário do que foi visto para a solução anterior, os diagramas de impedância (Figura 4.1.4.3) mostram uma tendência à diminuição dos valores de R_p com o tempo de imersão, embora as curvas de 24 e 48 horas apresentem-se praticamente coincidentes.

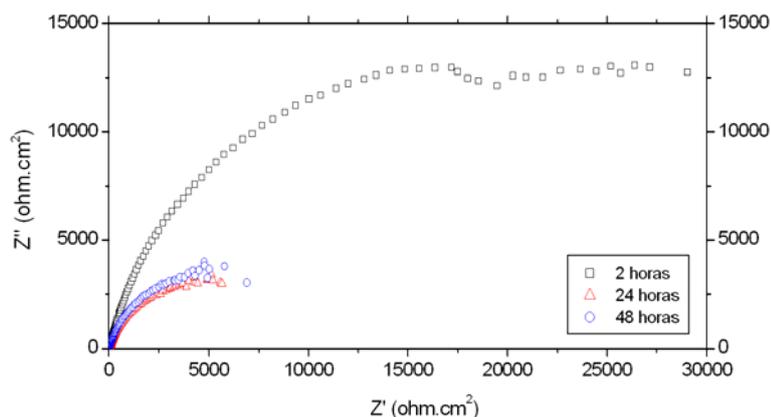


Figura 4.1.4.3: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de $Zn(II)$ (Solução 04).

4.1.5- Solução 05: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm $Zn(II)$. Adição de zinco após 1 hora de ensaio

À semelhança da solução 03, a adição de zinco ocorreu após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova, porém numa concentração maior (30 ppm). Nesta concentração o zinco produziu uma queda brusca no potencial, passando imediatamente de -500 mV para -620 mV (Figura 4.1.5.1). No gráfico Potencial x Tempo que considera o período total de imersão dos corpos-de-prova, verifica-se que o potencial permanece praticamente constante após a adição de zinco (Figura 4.1.5.2). Para essa solução, no início do ensaio alguns pontos escuros se formaram, porém esse processo não se estendeu por todo o tempo. Ao final, observou-se uma camada com aspecto opaco sobre a superfície.

As curvas de polarização nos tempos 2, 24 e 48 horas tiveram início praticamente no mesmo potencial de corrosão. Isto porque o potencial a circuito aberto já havia estabilizado logo após a adição de zinco que ocorreu com 1 hora de ensaio.

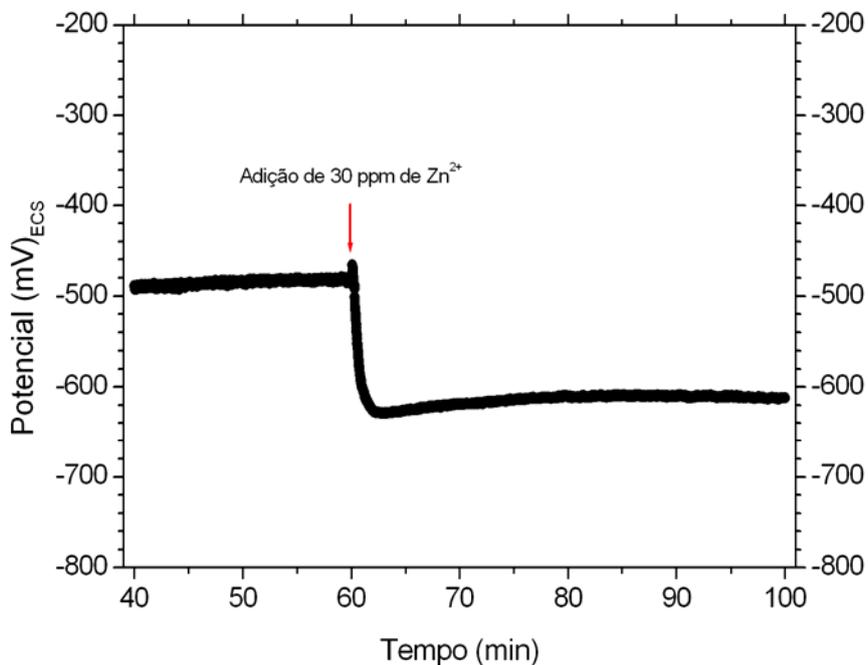


Figura 4.1.5.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 30 ppm de Zn(II) na solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP (Solução 05).

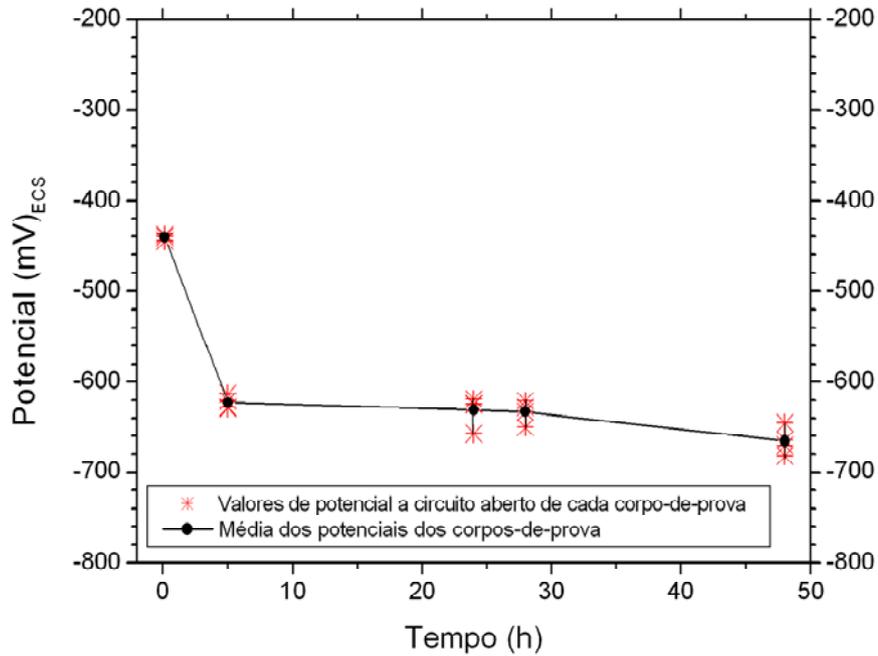


Figura 4.1.5.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 30 ppm de $Zn(II)$ após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 05).

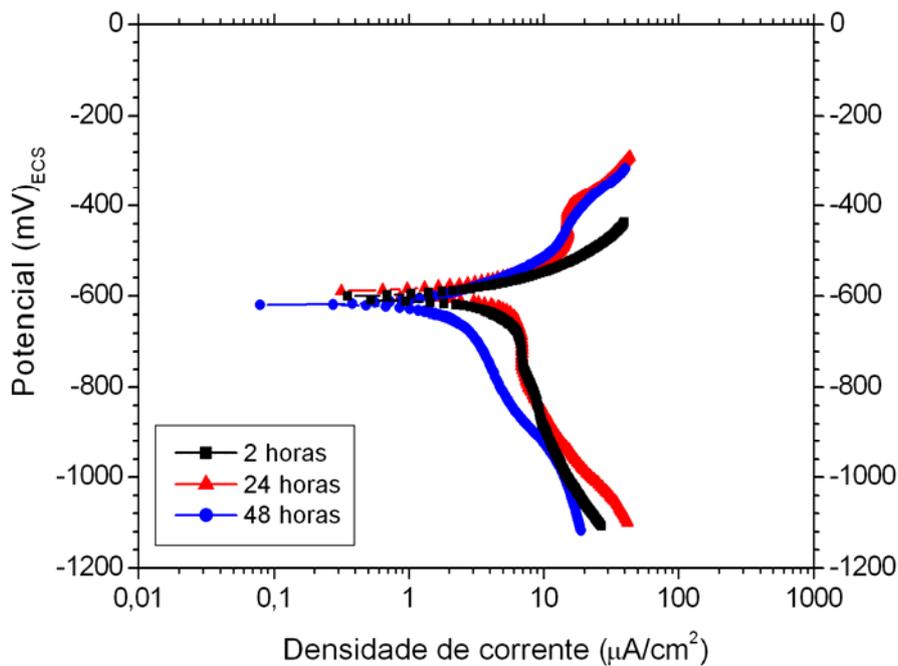


Figura 4.1.5.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 30 ppm de $Zn(II)$ após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 05).

O diagrama de impedância para esta solução (Figura 4.1.5.4) mostra a tendência ao aumento dos valores de R_p com o tempo de imersão. Isto estaria de acordo com os resultados de polarização, onde há uma diminuição nas densidades de corrente com o tempo de imersão dos corpos-de-prova.

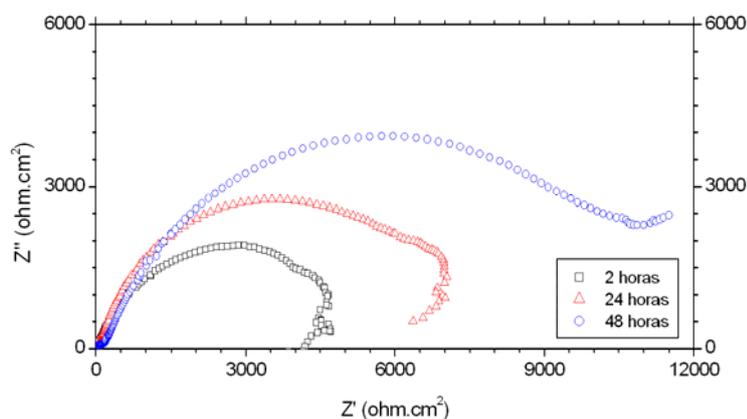


Figura 4.1.5.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 30 ppm de $Zn(II)$ após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 05).

4.1.6- Solução 06: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm $Zn(II)$

Para a solução de HEDP, cloreto e zinco inseridos juntos, a medida de potencial a circuito aberto (Figura 4.1.6.1) mostra potencial de -485 mV no início do ensaio que sofre um aumento de aproximadamente 80 mV para 4 horas de imersão. Com o passar do tempo, a partir deste ponto, o potencial se torna mais negativo, atingindo um valor mínimo de aproximadamente -550 mV em 25 horas de imersão. A partir daí, observa-se uma pequena elevação nos valores de potencial, estabilizando em torno de -505 mV em 48 horas. Ao final do ensaio a superfície dos corpos-de-prova não apresentou pontos de corrosão localizada.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 4.1.6.2 têm início em potenciais que estão em concordância com os potenciais a circuito aberto mostrados na figura anterior, isto é, -435 mV para as curvas de 2 horas e -510 mV para as curvas de

24 e 48 horas. Verifica-se ainda que os valores de densidade de corrente foram baixos para os 3 tempos de imersão, embora ligeiramente menores para 2 horas.

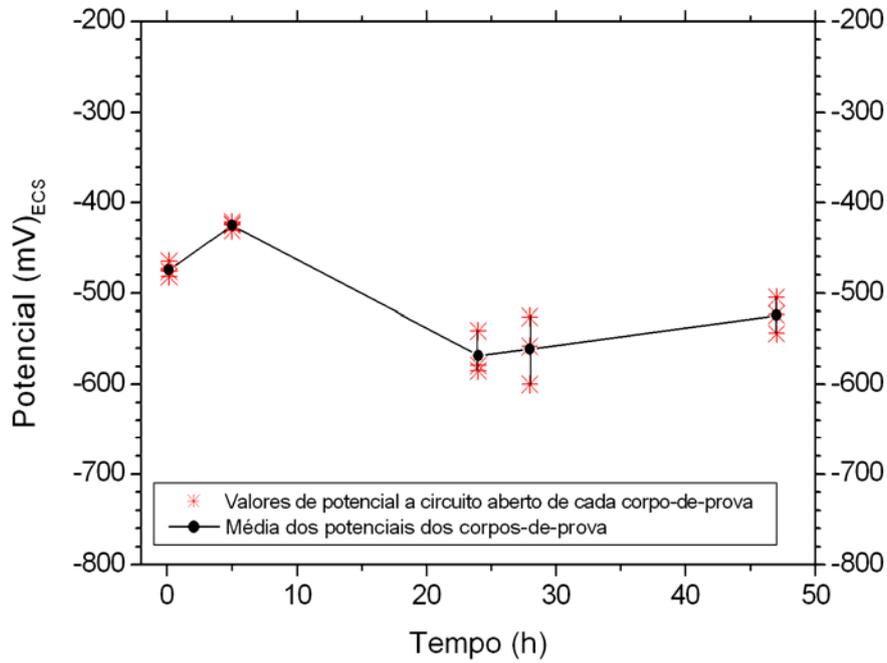


Figura 4.1.6.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) (Solução 06).

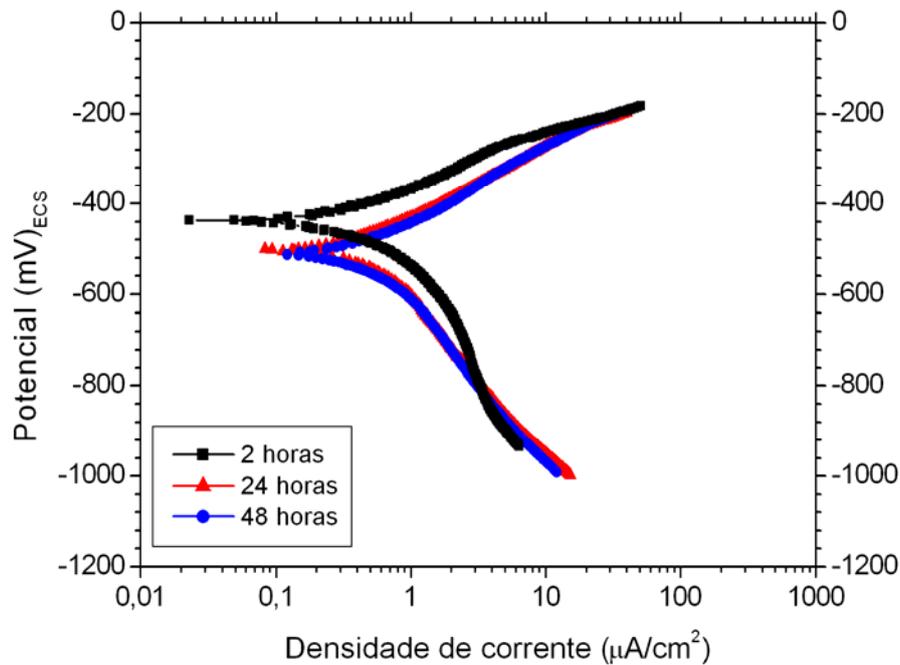


Figura 4.1.6.2: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) (Solução 06).

Os valores elevados de R_p determinados pelo ensaio de impedância (Figura 4.1.6.3) diferentemente da solução 05 anterior, mostra a tendência de diminuição nos valores de R_p com o tempo de imersão.

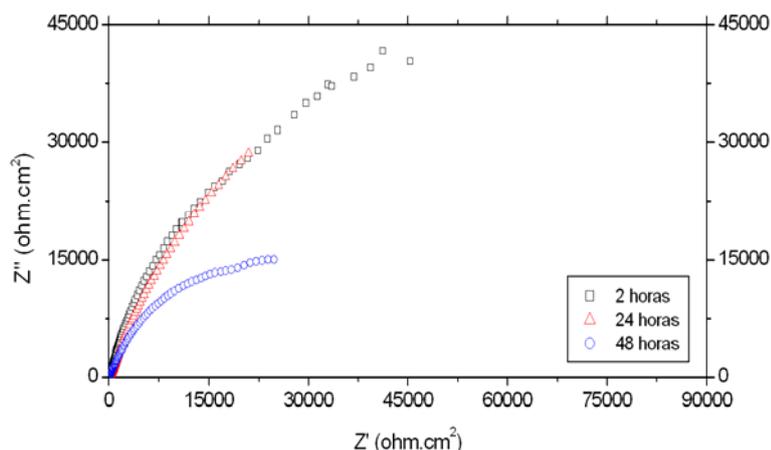


Figura 4.1.6.3: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de $Zn(II)$ (Solução 06).

4.1.7- Solução 07: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm $Zn(II)$ + 25 ppm $Ca(II)$.
Adição de zinco e cálcio após 1 hora de ensaio

A adição de 30 ppm de zinco e 25 ppm de cálcio após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova desloca imediatamente o potencial do eletrodo no sentido catódico quase 200 mV (Figura 4.1.7.1). Após 25 minutos o potencial continua diminuindo, porém menos intensamente. A Figura 4.1.7.2 que mostra a variação do potencial durante o período total de ensaio indica uma queda sensível de potencial de -400 mV até -680 mV em 5 horas, seguido de estabilização até o final do ensaio. A análise visual dos corpos-de-prova indicou a formação de pontos avermelhados na superfície do metal no início do ensaio, entretanto não houve progresso. Já no segundo dia de ensaio uma camada fosca cobriu a superfície do corpo-de-prova.

As curvas catódicas e anódicas apresentadas na Figura 4.1.7.3 são praticamente coincidentes para 2 e 24 horas, sendo que as de 48 horas de imersão sofrem leve deslocamento para a esquerda, inferindo densidades de corrente menores.

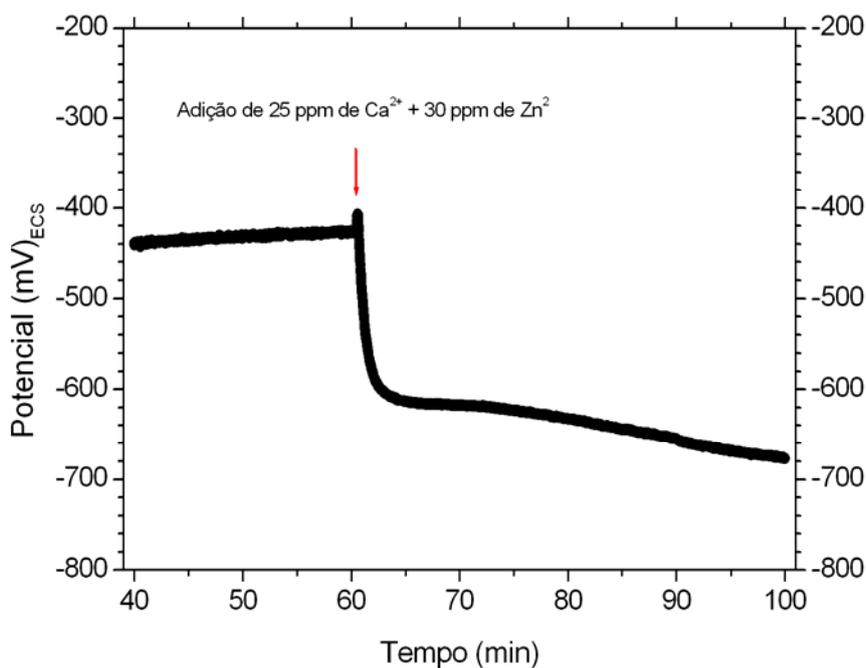


Figura 4.1.7.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 30 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) na solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP (Solução 07).

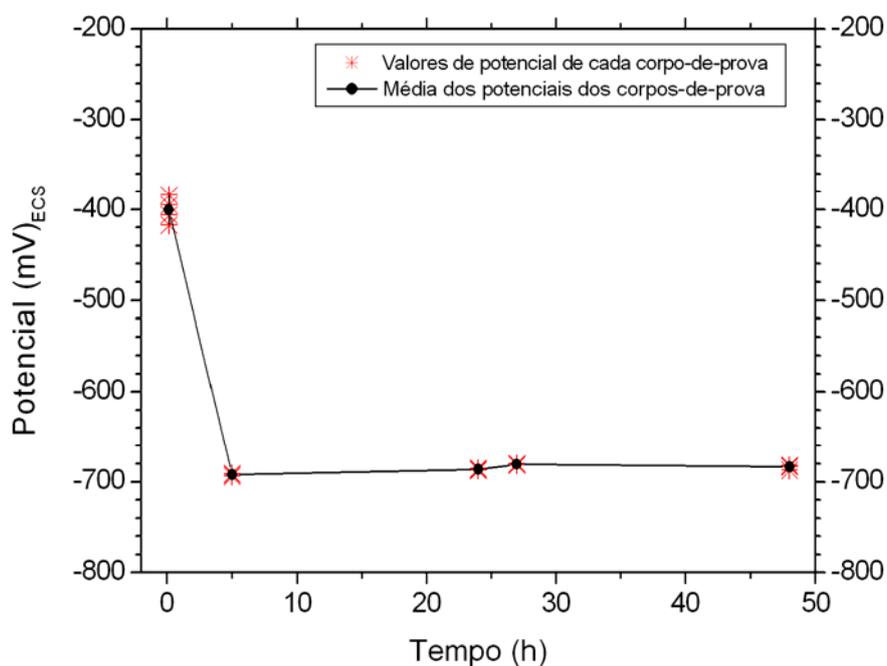


Figura 4.1.7.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 30 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 07).

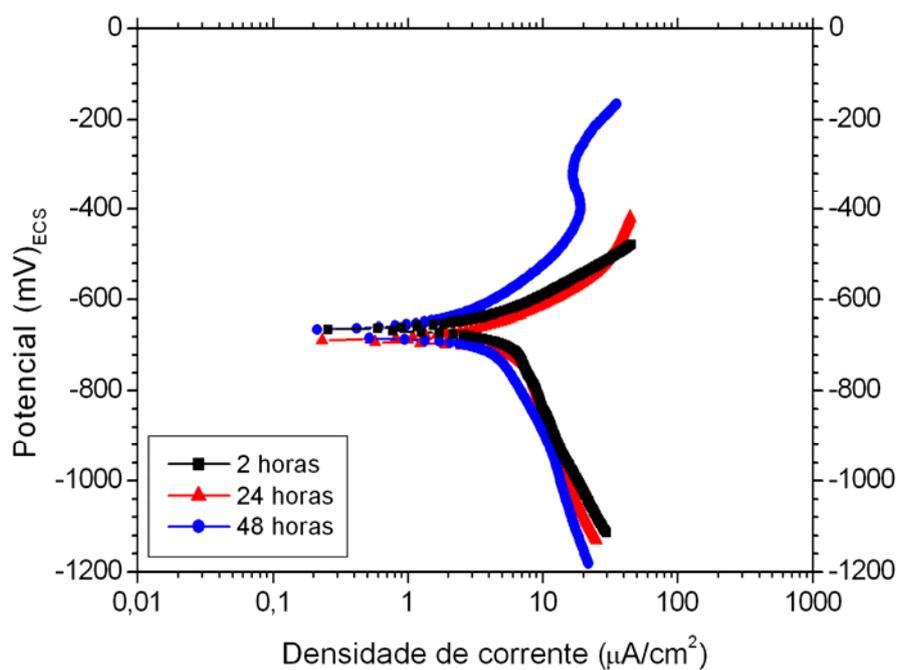


Figura 4.1.7.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 30 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 07).

Através do diagrama de impedância (Figura 4.1.7.4) observa-se uma mesma tendência para as curvas, apenas sugerindo valores de resistência de polarização ligeiramente mais elevados para tempos maiores de ensaio.

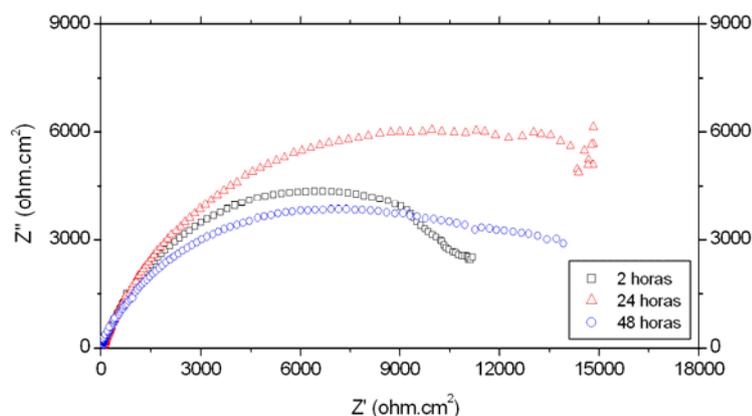


Figura 4.1.7.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 30 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 07).

4.1.8- Solução 08: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 25 ppm de Ca(II)

A imersão dos corpos-de-prova na solução que contém desde o início todos os constituintes conduz a uma variação do potencial com o tempo de imersão representada pela Figura 4.1.8.1. Observa-se que o potencial inicial de -550 mV cai até -680 mV nas primeiras 5 horas aumentando depois gradativamente até atingir -630 mV ao fim do experimento. Vários pontos de corrosão localizada foram detectados na superfície metálica após o encerramento do ensaio.

As curvas de polarização (Figura 4.1.8.2) mostram uma queda nos potenciais de corrosão para as curvas de 24 e 48 horas, em comparação à de 2 horas de imersão. A densidade de corrente anódica para a curva de 2 horas é praticamente coincidente com as curvas obtidas em 24 e 48 horas. Por outro lado, a curva catódica apresenta maiores correntes no início da polarização, porém abaixo de -800 mV passa a coincidir com as curvas de 24 e 48 horas.

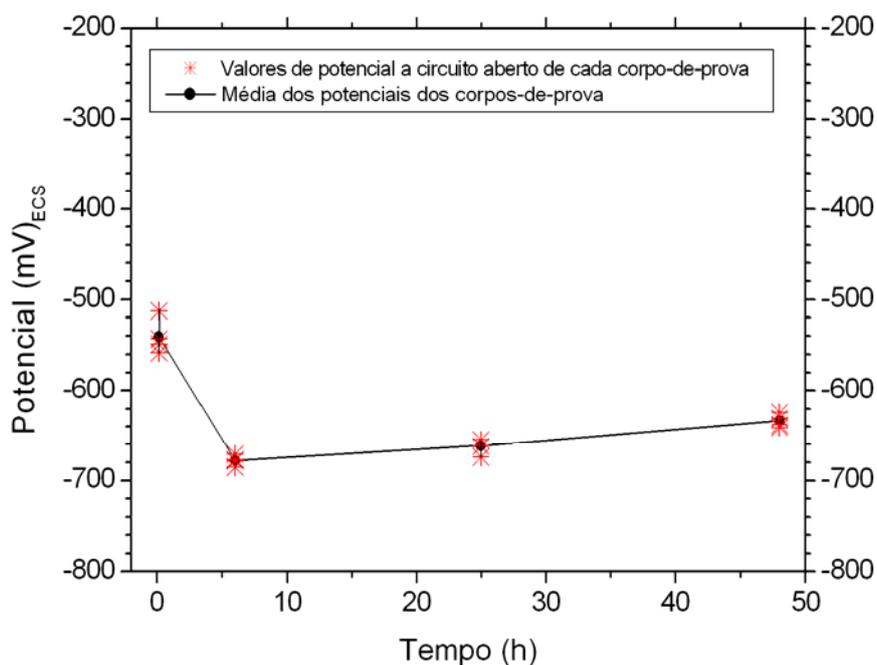


Figura 4.1.8.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) (Solução 08).

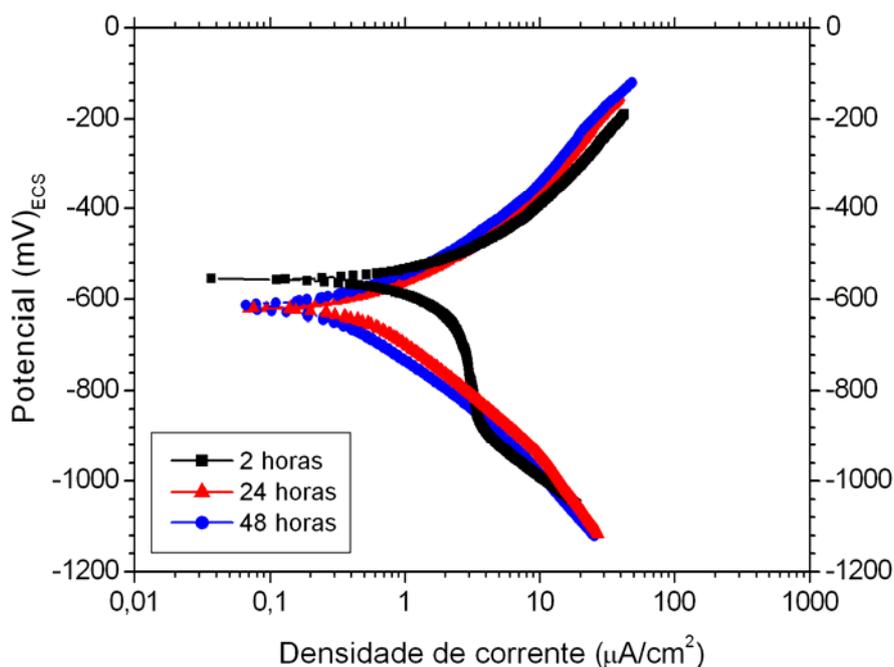


Figura 4.1.8.2: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) (Solução 08).

Pelo diagrama de impedância (Figura 4.1.8.3) observa-se, mais uma vez, uma tendência ao aumento dos valores de R_p com o tempo de imersão dos corpos-de-prova.

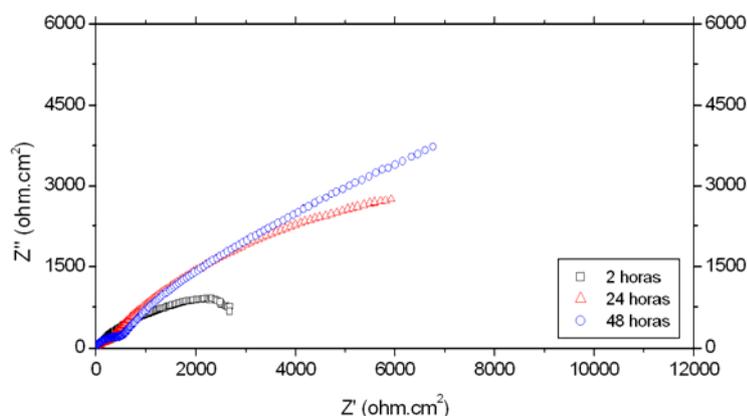


Figura 4.1.8.3: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de $Zn(II)$ + 25 ppm de $Ca(II)$ (Solução 08).

4.1.9- Solução 09: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 5 ppm $Ca(II)$. Adição de cálcio após 1 hora de ensaio

Para a adição de 5 ppm de cálcio após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova em solução contendo cloreto e HEDP, o efeito imediato foi de deslocamento do potencial de 30 mV no sentido catódico, como mostra a Figura 4.1.9.1. Quando o gráfico Potencial x Tempo considera o período total de ensaio, o que se observa é uma queda de potencial para aproximadamente -550 mV em 5 horas seguido de elevação, atingindo -450 mV. A inspeção visual dos corpos-de-prova mostra que estes sofreram um ataque significativo nesse meio contendo apenas 5 ppm de cálcio, pois muitos pontos de corrosão localizada foram detectados na superfície metálica.

As curvas de polarização (Figura 4.1.9.3) mostram potenciais de corrosão próximos para as 3 curvas, com uma diferença máxima de 60 mV entre eles. As curvas obtidas com 24 horas de imersão apresentam deslocamento para potenciais mais negativos, enquanto que as curvas de 2 e 48 horas são coincidentes.

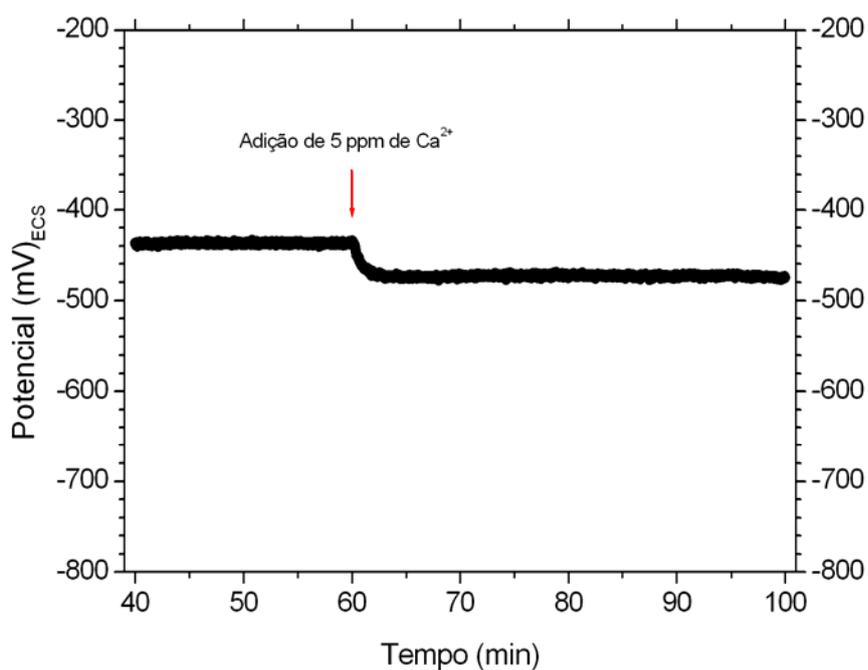


Figura 4.1.9.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 5 ppm de Ca(II) na solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP (Solução 09).

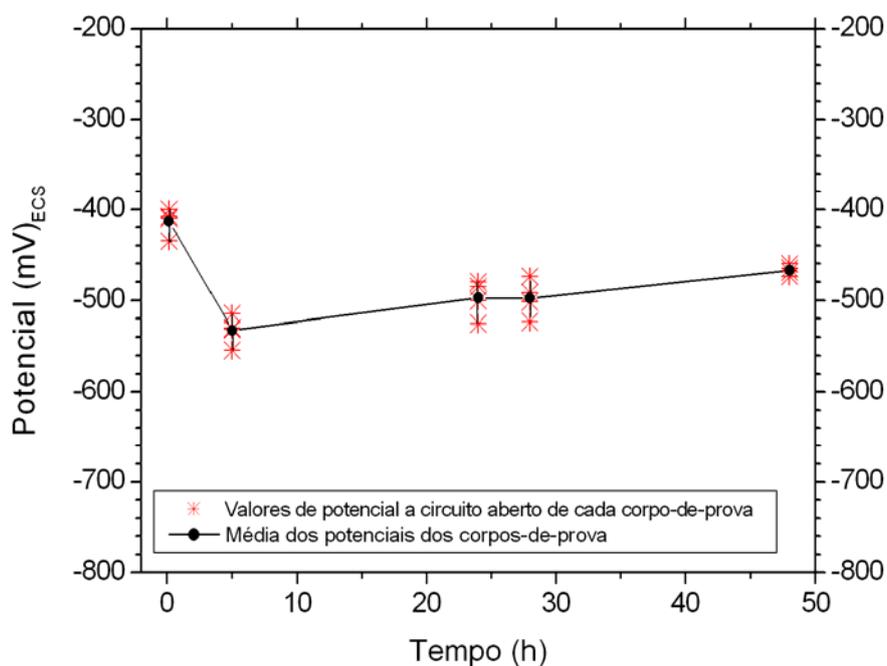


Figura 4.1.9.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP e com a adição de 5 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 09).

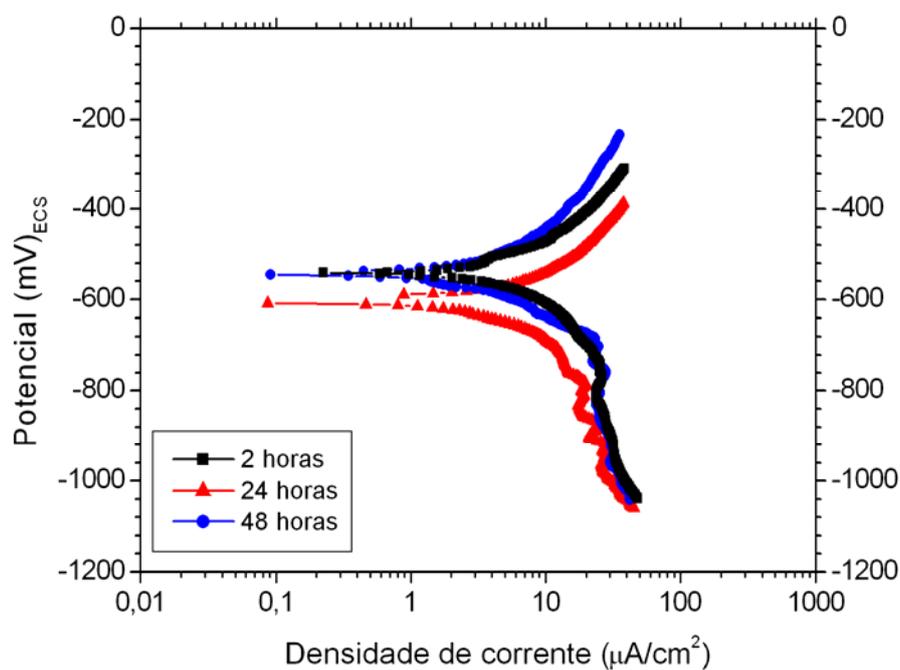


Figura 4.1.9.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP e com a adição de 5 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 09).

O digrama de Nyquist (Figura 4.1.9.4) mostra uma semelhança entre as curvas de 2 e 24 horas e uma nítida diminuição da impedância imaginária para a curva de 48 horas.

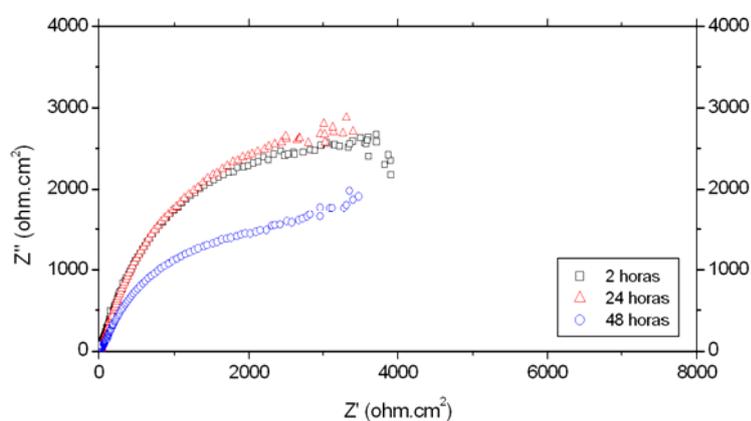


Figura 4.1.9.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP e com a adição de 5 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 09).

4.1.10- Solução 10: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 5 ppm Ca(II)

Nesta solução em que o íon Ca(II) está presente desde o início do ensaio, a variação do potencial (Figura 4.1.10.1) é bastante similar à da solução contendo só HEDP (solução 02, Tabela 3.2) onde há uma queda contínua de potencial durante as 5 primeiras horas de ensaio que tende a se elevar gradualmente com o tempo alcançando aproximadamente -450 mV ao final do ensaio. Muitos pontos de corrosão localizada foram vistos já nas primeiras horas de imersão.

As curvas de polarização (Figura 4.1.10.2) apresentam deslocamento para potenciais mais ativos com o aumento do tempo de imersão dos corpos-de-prova.

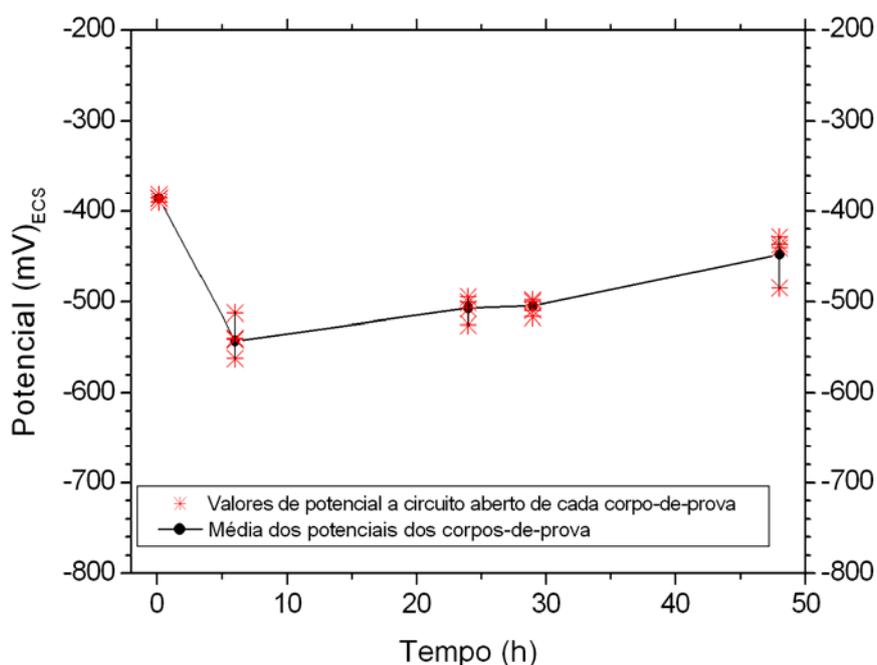


Figura 4.1.10.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 5 ppm de Ca(II) (Solução 10).

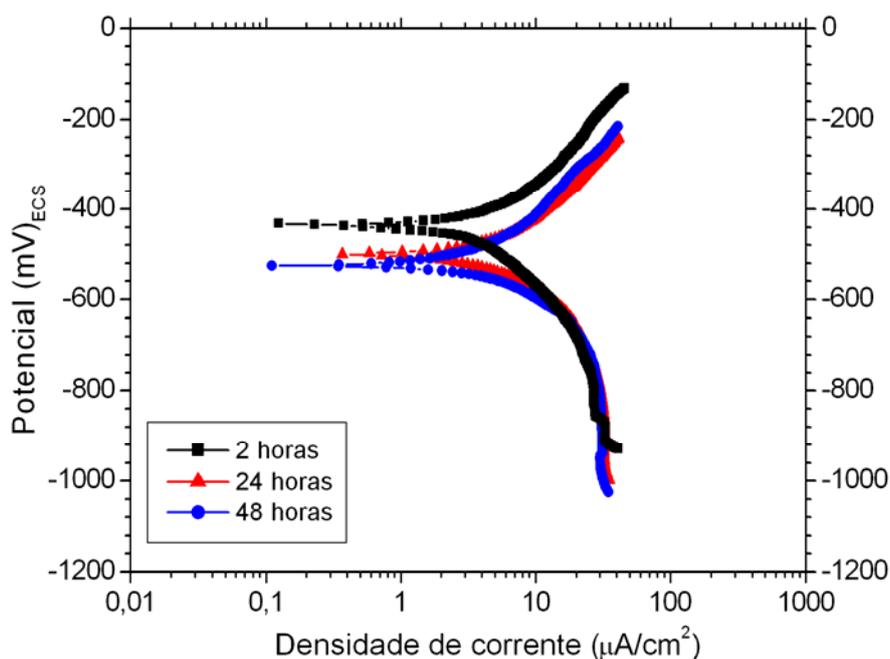


Figura 4.1.10.2: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 5 ppm de Ca(II) (Solução 10).

Com relação aos resultados de impedância, o comportamento dos arcos apresentados na Figura 4.1.10.3 é semelhante para os 3 tempos estudados, muito provavelmente atingindo valores próximos de R_p . O arco que representa o ensaio de 2 horas de imersão mostra razoável dispersão para baixas frequências.

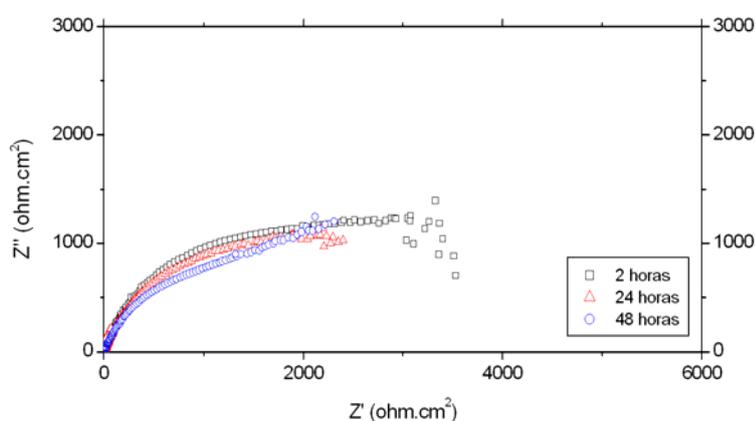


Figura 4.1.10.3: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 5 ppm de Ca(II) (Solução 10).

4.1.11- Solução 11: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II) .
Adição de zinco e cálcio após 1 hora de ensaio

A adição de 30 ppm de zinco e 5 ppm de cálcio após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova acarreta um deslocamento instantâneo do potencial no sentido catódico de aproximadamente 200 mV (Figura 4.1.11.1). Este comportamento é muito similar ao visualizado para a solução 05 (Figura 4.1.5.1), porém aqui a diferença de potencial antes e após a adição é maior. Observa-se na Figura 4.1.11.2 que o potencial atinge o valor de -667 mV após 4 horas de imersão e permanece praticamente constante até o fim do ensaio. A superfície metálica manteve-se inalterada ao longo de todo o ensaio, não sendo visualizados pontos de ataque corrosivo.

A Figura 4.1.11.3 mostra que as curvas de polarização anódicas têm comportamento semelhante, com valores de densidade de corrente próximos. Já a maior diferença entre as densidades de corrente catódica está entre as curvas de 24 e 48 horas, quando ocorre uma queda nos valores podendo inferir o caráter catódico a esta mistura sinérgica.

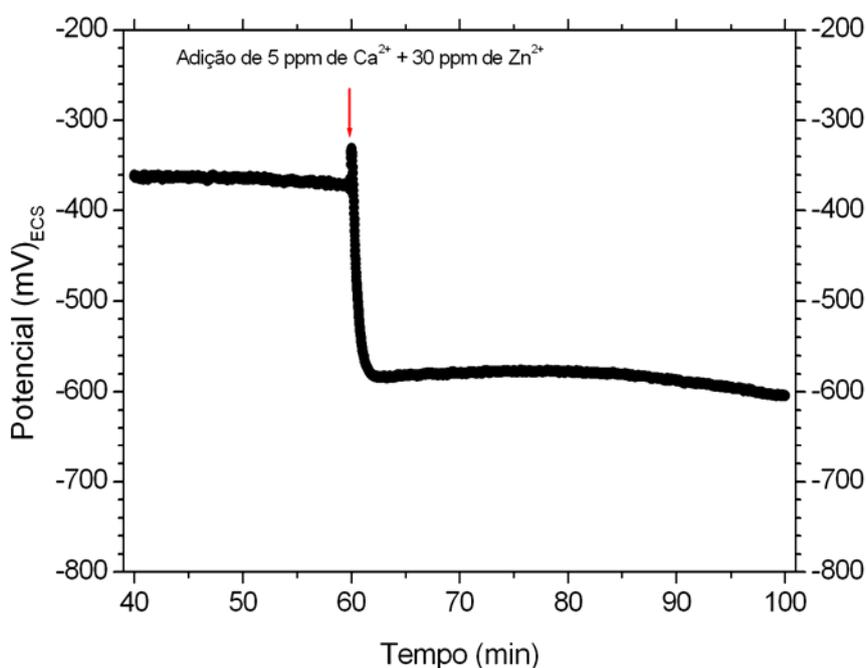


Figura 4.1.11.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 30 ppm de Zn(II) + 5 ppm de Ca(II) na solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP (Solução 11).

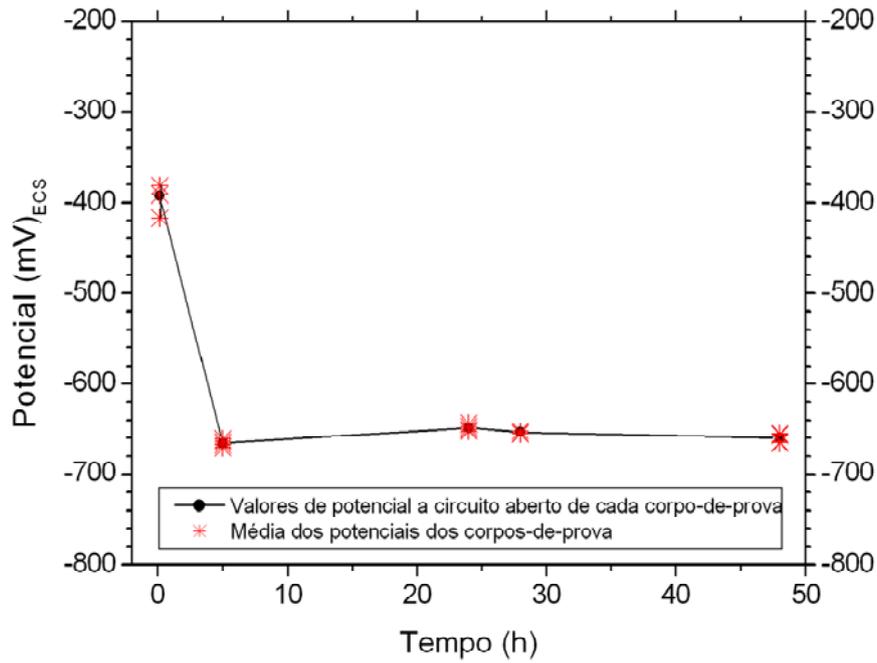


Figura 4.1.11.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 30 ppm de Zn(II) + 5 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 11).

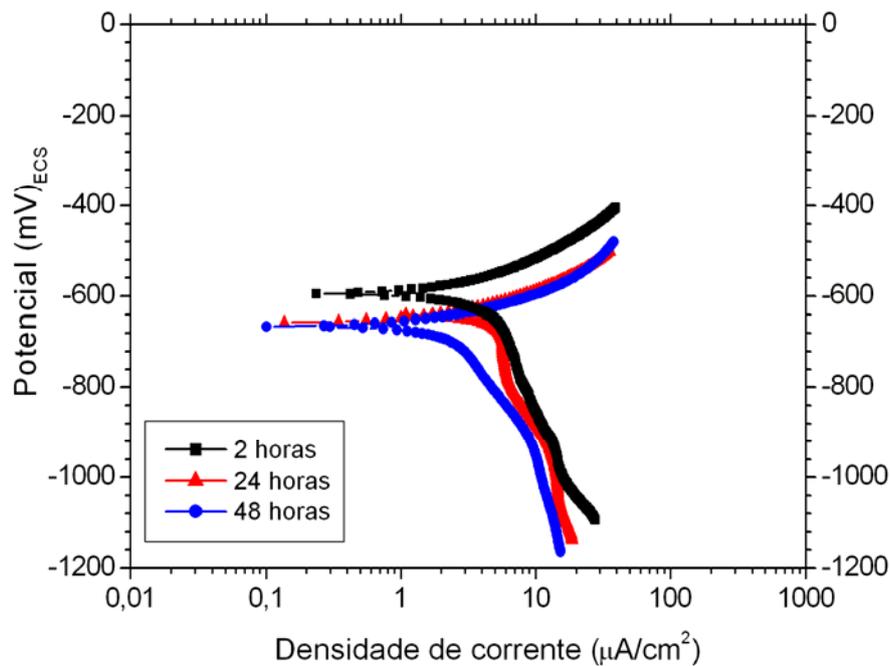


Figura 4.1.11.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 30 ppm de Zn(II) + 5 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 11).

Os arcos apresentados no diagrama de Nyquist (Figura 4.1.11.4), devido às formas definidas, facilitam a representação numérica dos valores de R_p para a solução 11. Pode-se observar que existe a tendência à elevação do R_p com o aumento do tempo de imersão.

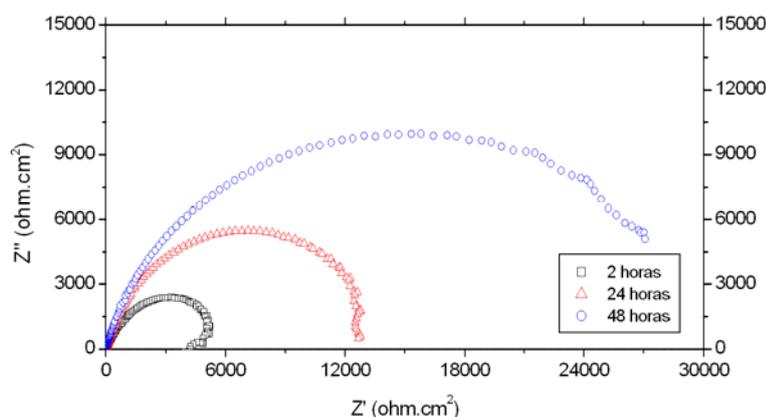


Figura 4.1.11.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 30 ppm de Zn(II) + 5 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 11).

4.1.12- Solução 12: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II)

Para a solução já contendo os cátions zinco e cálcio, o potencial inicialmente de -480 mV passa por um valor máximo de -440 mV e em seguida sofre uma queda gradativa até aproximadamente -620 mV em 30 horas de ensaio, o que pode ser visto Figura 4.1.12.1. Esta evolução de potencial a circuito aberto é sensivelmente distinta daquela apresentada na Figura 4.1.11.2 quando os cátions de zinco e cálcio foram adicionados após o início do ensaio. Os corpos-de-prova, por sua vez, apresentaram uma superfície isenta de corrosão, como na solução anterior.

A Figura 4.1.12.2 mostra as curvas de polarização obtidas na solução 12. Conforme pode ser verificado, ocorre um deslocamento das curvas para potenciais mais ativos com o aumento do tempo de imersão dos corpos-de-prova na solução. Entretanto, as correntes anódicas e catódicas para os 3 tempos de polarização são as menores encontradas para as soluções já estudadas, sugerindo um elevado efeito sinérgico entre os reagentes nesta condição experimental.

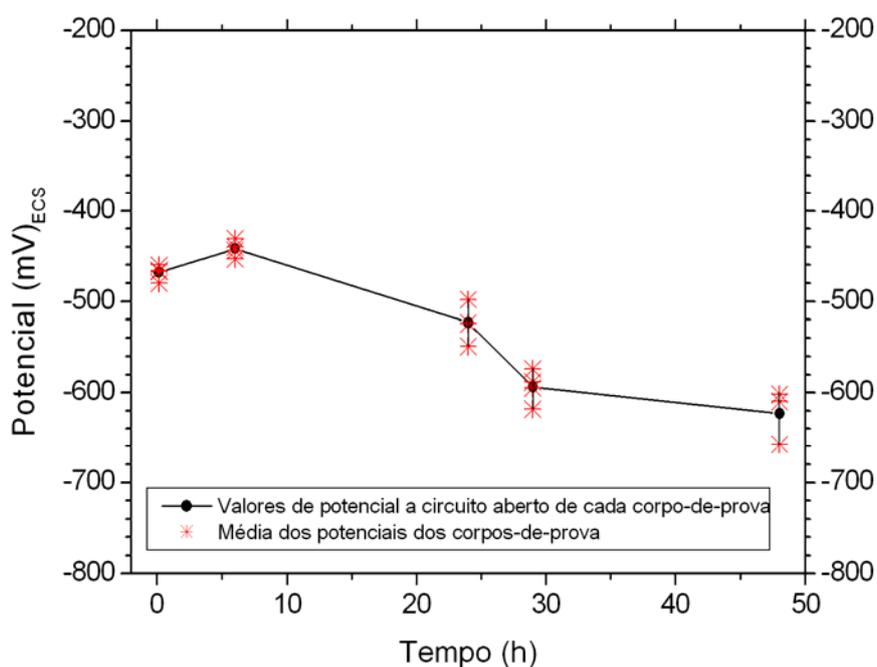


Figura 4.1.12.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) + 5 ppm de Ca(II) (Solução 12).

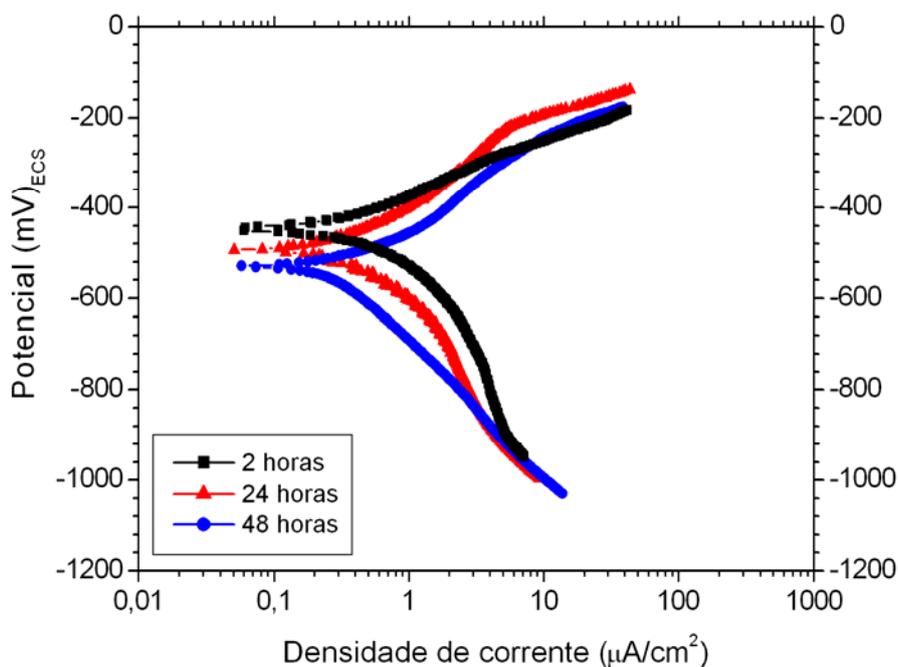


Figura 4.1.12.2: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) + 5 ppm de Ca(II) (Solução 12).

O diagrama de Nyquist (Figura 4.1.12.3) apresenta arcos praticamente sobrepostos para os 3 tempos de imersão. Os resultados sugerem valores de R_p bastante elevados. Por serem praticamente coincidentes, dificulta-se a distinção entre os tempos e como na solução anterior, não há dispersão.

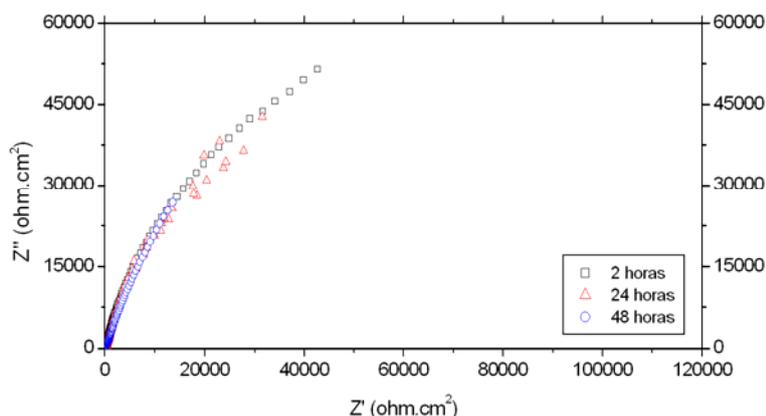


Figura 4.1.12.3: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) + 5 ppm de Ca(II) (Solução 12).

4.1.13- Solução 13: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II) .
Adição de cálcio após 1 hora de ensaio

A adição de 5 ppm de cálcio à solução já contendo 30 ppm de zinco, resulta numa variação do potencial de aproximadamente 30 mV no sentido catódico (Figura 4.1.13.1). Entretanto, considerando-se o tempo total de ensaio, a Figura 4.1.13.2 mostra uma variação maior do potencial, de -410 mV no início até -625 mV após 24 horas, quando permanece constante até o final do ensaio. Quanto ao aspecto dos corpos-de-prova, já no início do experimento foram detectados pontos de corrosão, que não evoluíram no decorrer do ensaio.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 4.1.13.3 mostram o efeito do tempo de imersão sobre o comportamento anódico e catódico do aço na solução 13. Conforme pode ser verificado na Figura, as correntes anódicas diminuem em função do tempo de ensaio. Por outro lado a curva catódica de 2 horas é bastante distinta das demais, apresentando súbito aumento seguido de decaimento que pode caracterizar uma corrente limite de difusão de O_2 .

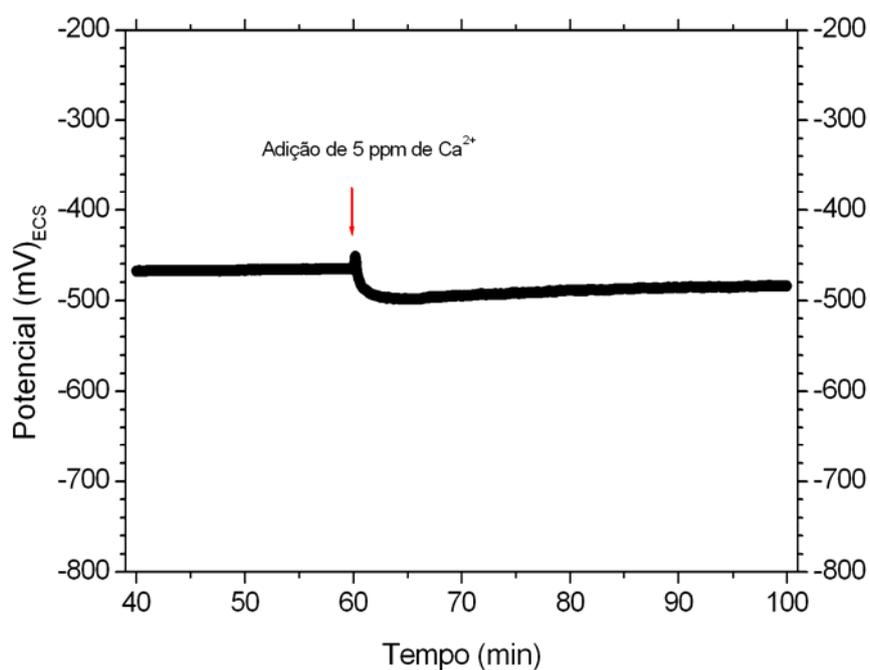


Figura 4.1.13.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 5 ppm de Ca(II) na solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) (Solução 13).

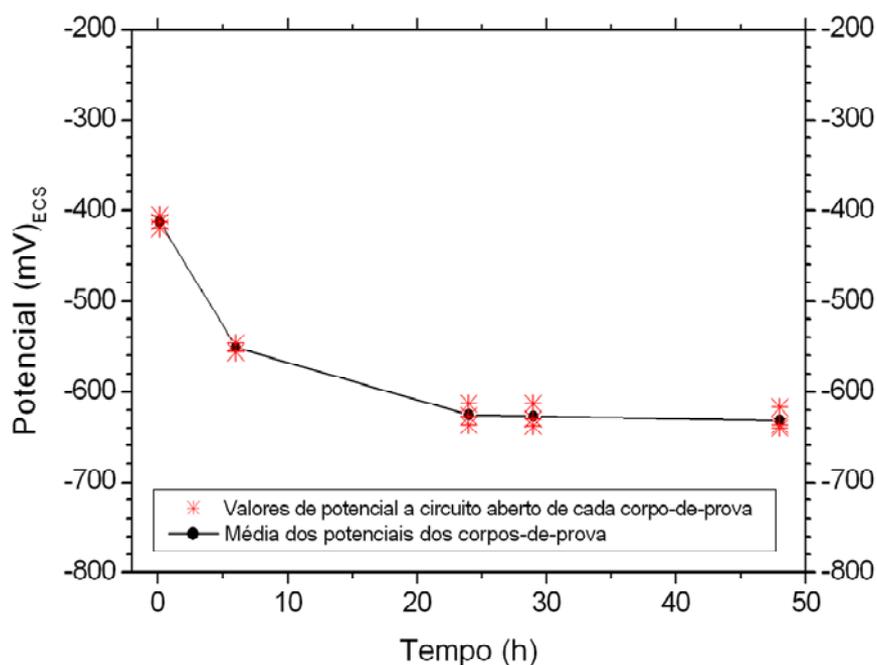


Figura 4.1.13.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 5 ppm de Ca(II) na solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) (Solução 13).

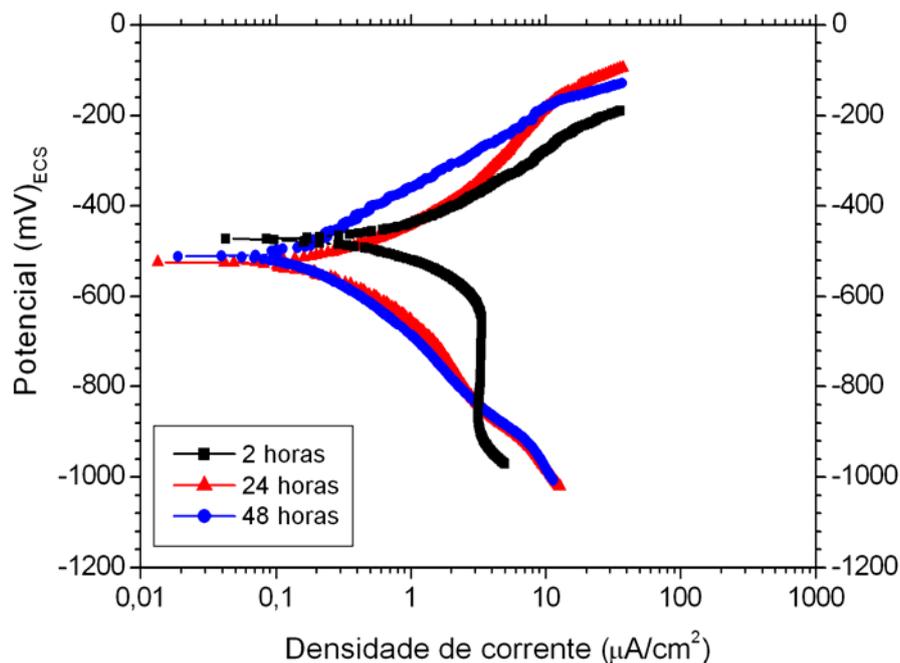


Figura 4.1.13.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) e com a adição de 5 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 13).

O diagrama de impedância da Figura 4.1.13.4 pode sugerir uma tendência à diminuição dos valores de R_p com o tempo, sendo que os resultados obtidos para 24 e 48 horas apresentaram-se praticamente coincidentes.

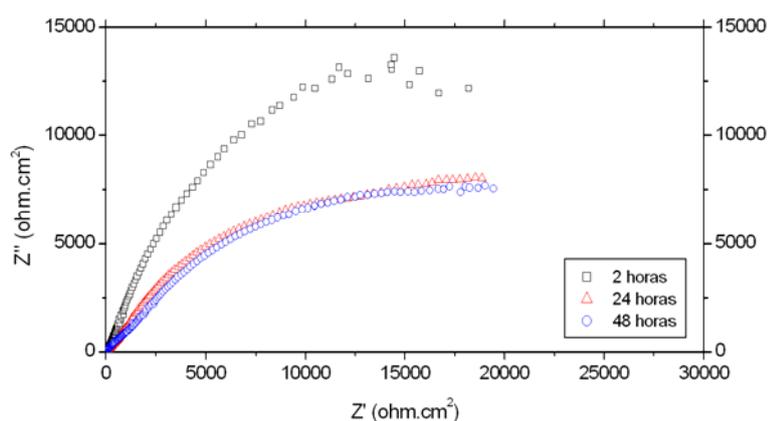


Figura 4.1.13.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) e com a adição de 5 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 13).

4.1.14- Solução 14: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II) .
Adição de zinco após 1 hora de ensaio

A diminuição do potencial causada pela adição de 30 ppm de zinco à solução já contendo Ca(II) foi de aproximadamente 100 mV (Figura 4.1.14.1). Pela Figura 4.1.14.2, que considera o tempo total de ensaio, pode ser verificado que após 5 horas de imersão o potencial já atingiu um valor próximo a -700 mV e a partir daí permanece praticamente constante. Uma camada esbranquiçada foi observada na superfície dos corpos-de-prova ao fim do ensaio, entretanto não foram notados pontos de corrosão localizada.

As curvas de polarização da Figura 4.1.14.3 indicam potenciais de corrosão que estão de acordo com os resultados de variação de potencial com o tempo, já que o potencial de corrosão para a curva de 2 horas é ligeiramente mais elevado que para as curvas de 24 e 48 horas, onde se aproximam de -700 mV. Estas curvas apresentam densidades de corrente superiores àquelas obtidas para as soluções 11, 12 e 13 de mesma composição, porém preparadas de forma diferente.

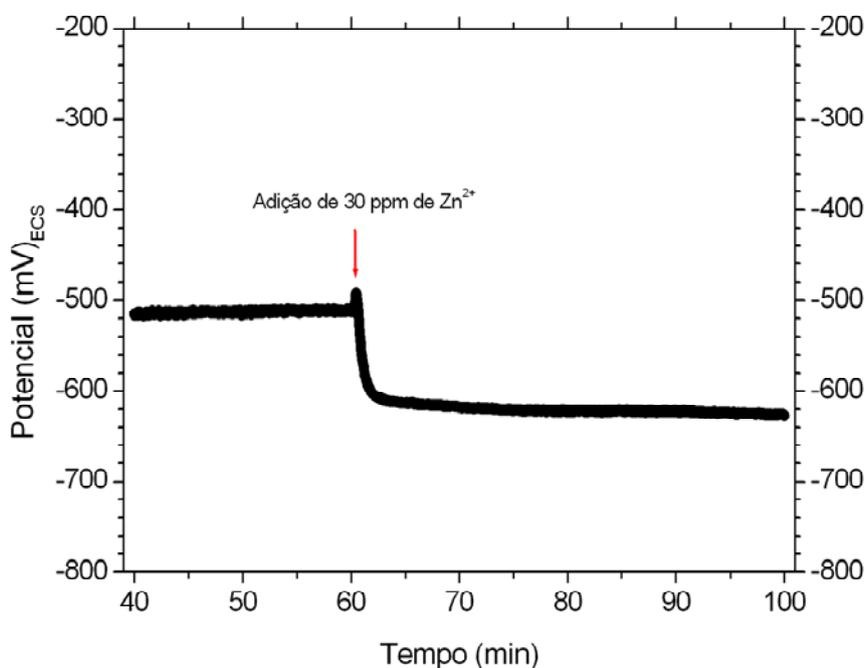


Figura 4.1.14.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 30 ppm de Zn(II) na solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 5 ppm de Ca(II) (Solução 14).

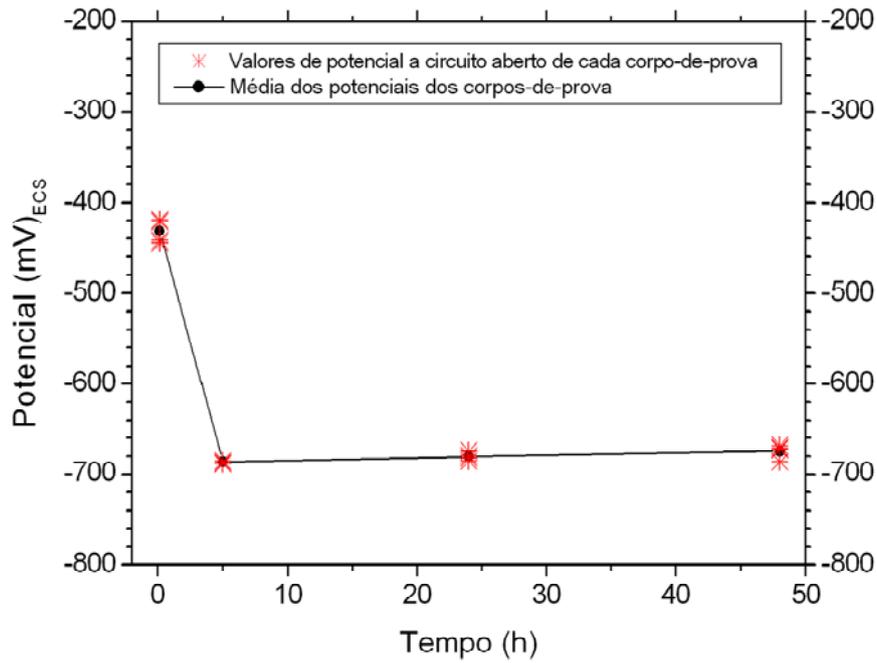


Figura 4.1.14.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 5 ppm de Ca(II) e com a adição de 30 ppm de Zn(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 14).

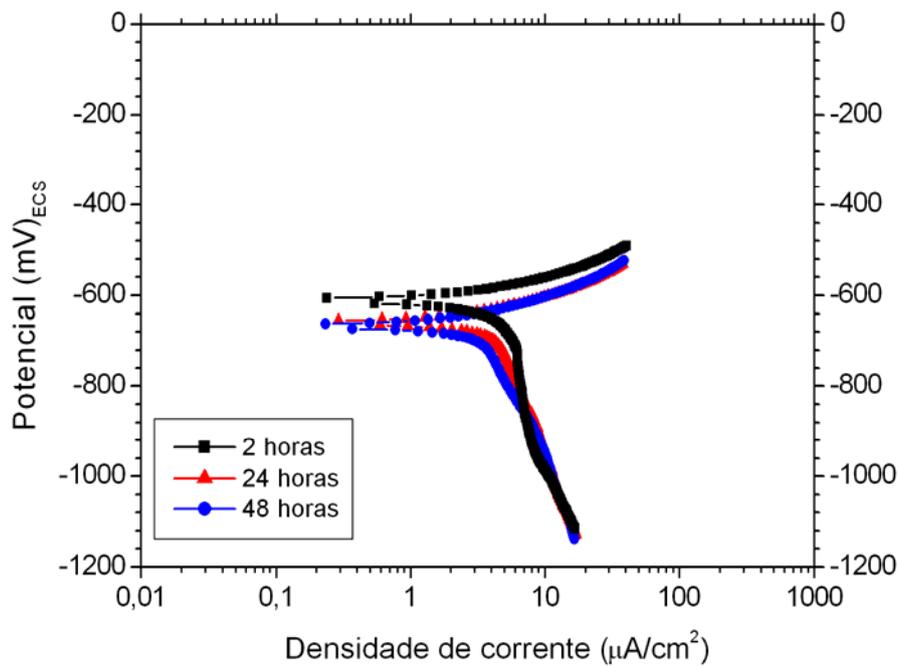


Figura 4.1.14.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 5 ppm de Ca(II) e com a adição de 30 ppm de Zn(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 14).

Analisando-se os diagramas de Nyquist da Figura 4.1.14.4 pode-se perceber que existe uma clara tendência de aumento dos valores de R_p com o tempo de imersão dos corpos-de-prova.

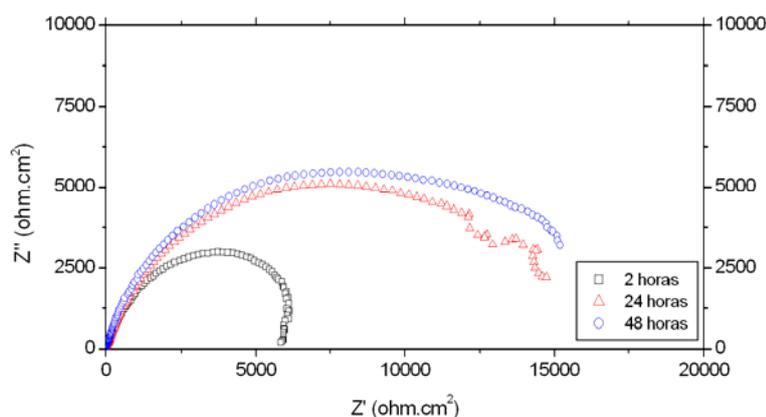


Figura 4.1.14.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 5 ppm de $Ca(II)$ e com a adição de 30 ppm de $Zn(II)$ após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 14).

4.1.15- Solução 15: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm $Zn(II)$ + 25 ppm $Ca(II)$. Adição de zinco e cálcio após 1 hora de ensaio

A adição de 10 ppm de zinco e 25 ppm de cálcio após o início do ensaio provoca uma diminuição do potencial a circuito aberto em 80 mV imediatamente após a introdução dos íons (Figura 4.1.15.1). Entretanto, o potencial continuou diminuindo, menos intensamente, durante os 40 minutos restantes de registro automático de potencial. Comportamento semelhante é observado na Figura 4.1.15.2 que considera o período total de ensaio, isto é, diminuição rápida do potencial de -430 mV para -690 mV em 4 horas, seguido de variação lenta até aproximadamente -700 mV. As observações dos corpos-de-prova ao longo do ensaio indicaram alguns pontos de corrosão de pouca intensidade.

As curvas de polarização indicadas na Figura 4.1.15.3 mostraram o mesmo comportamento para o potencial de corrosão observado na Figura 4.1.15.2. Quanto à

polarização propriamente, os resultados indicam densidades de corrente praticamente independentes do tempo de imersão.

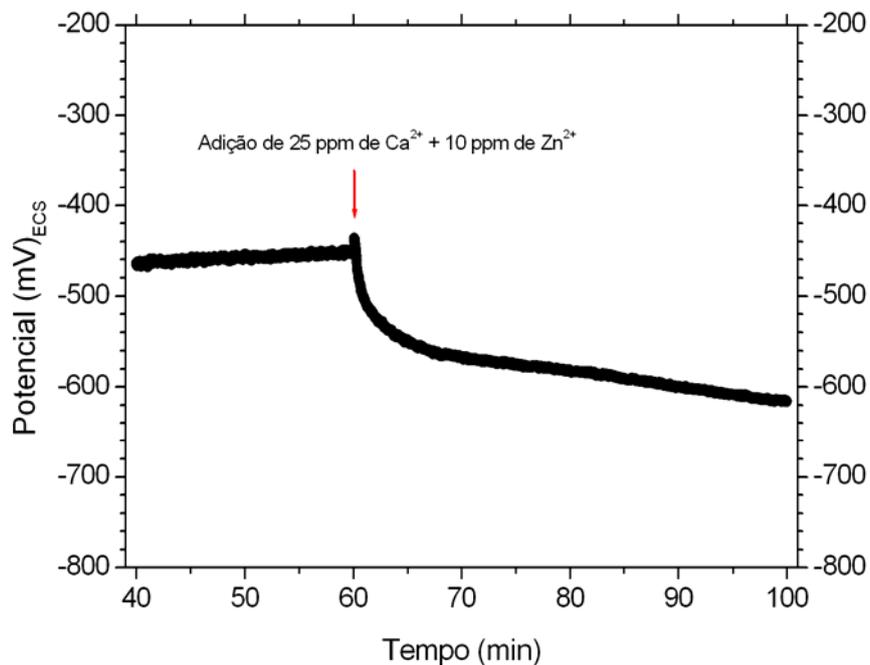


Figura 4.1.15.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 10 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) na solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP (Solução 15).

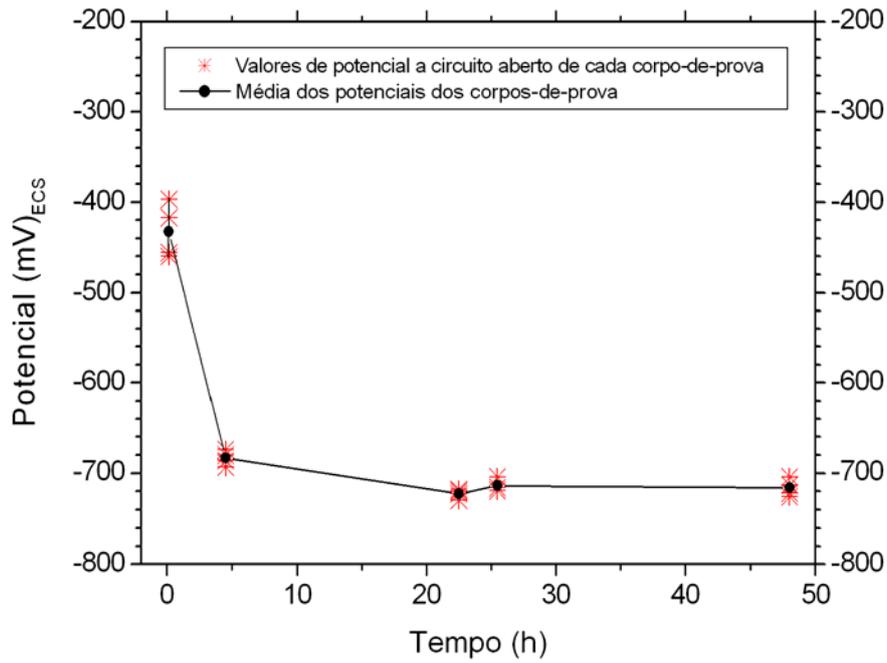


Figura 4.1.15.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 10 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 15).

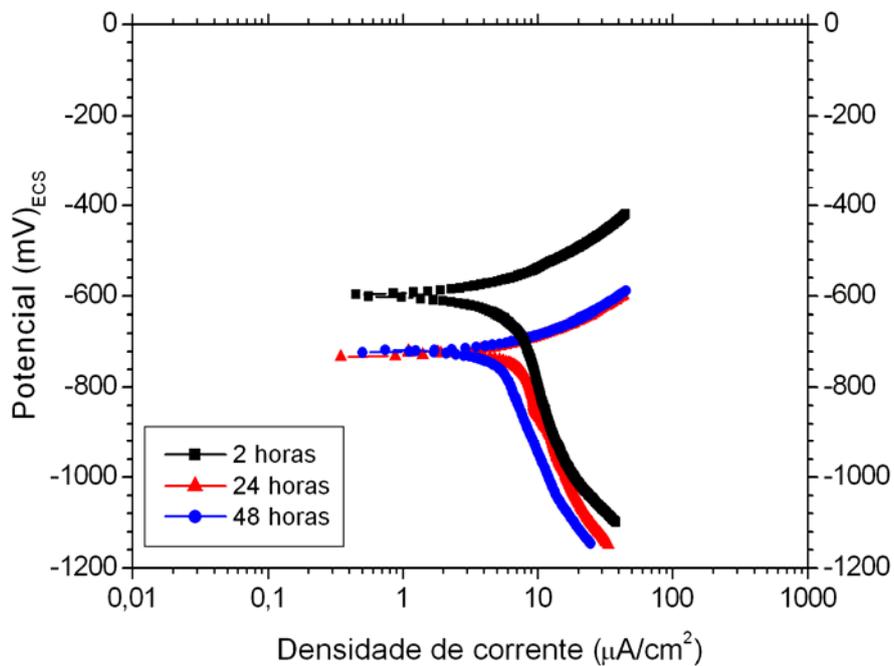


Figura 4.1.15.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 10 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 15)

Pelo diagrama de Nyquist (Figura 4.1.15.4) é possível perceber que existe uma tendência à diminuição dos valores de impedância com o tempo, assim como ao aparecimento de um segundo arco capacitivo para tempos de imersão maiores (24 e 48 horas).

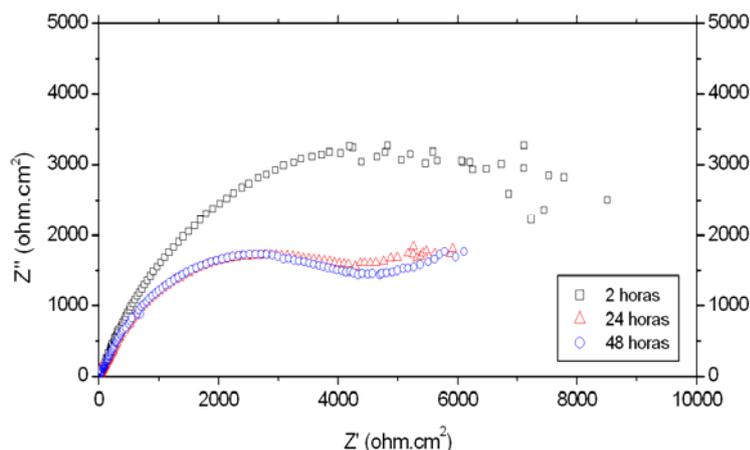


Figura 4.1.15.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP e com a adição de 10 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 15).

4.1.16- Solução 16: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II)

As medidas de potencial a circuito aberto apresentaram valores que se mantiveram praticamente constantes durante as 48 horas de ensaio, como mostra a Figura 4.1.16.1. Estes resultados são muito diferentes daqueles encontrados para a mesma solução (solução 15), porém com adição de cálcio e zinco após o início do ensaio (Figura 4.1.16.2). No início do ensaio os corpos-de-prova se mostraram sem ataque na superfície, entretanto, no segundo dia de imersão começaram a aparecer diversos pontos de corrosão formando uma camada avermelhada sobre o metal.

A Figura 4.1.16.3 mostra os resultados de polarização do aço na solução 16. Conforme pode ser verificado, as curvas são coincidentes indicando que a polarização não depende do tempo de imersão dos corpos-de-prova.

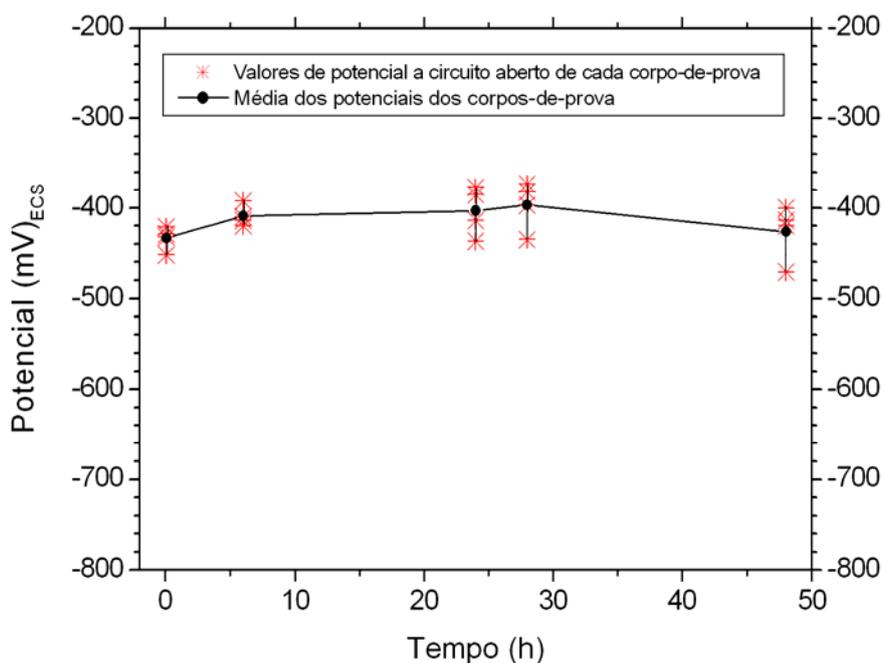


Figura 4.1.16.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) (Solução 16).

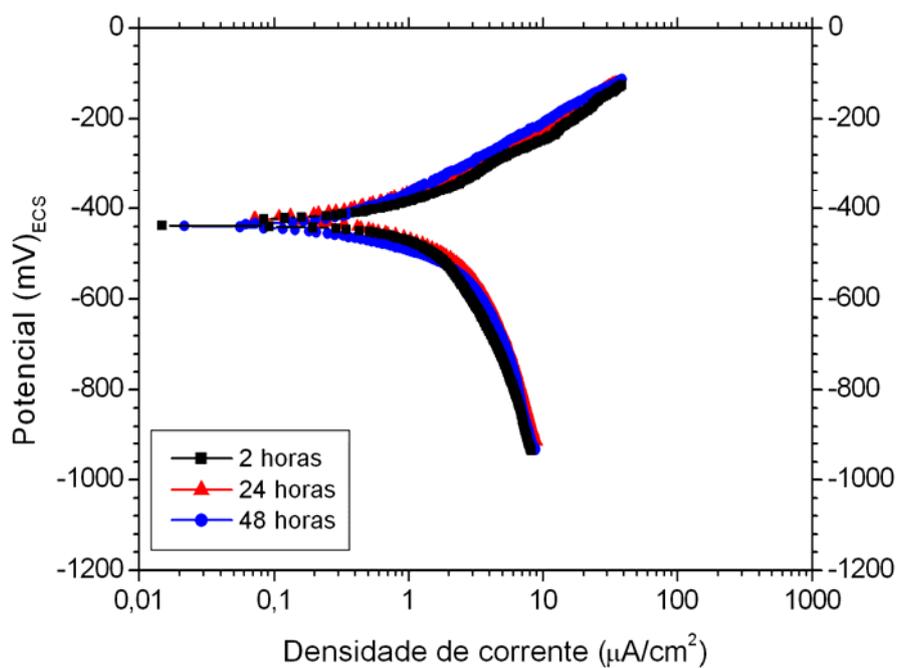


Figura 4.1.16.2: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) (Solução 16).

Para os 3 tempos estudados houve dispersão intensa nas medidas de impedância em baixa frequência, como visto no diagrama de Nyquist da Figura 4.1.16.3. Além disso, observa-se uma nítida tendência à diminuição dos valores de R_p com o tempo de imersão do metal.

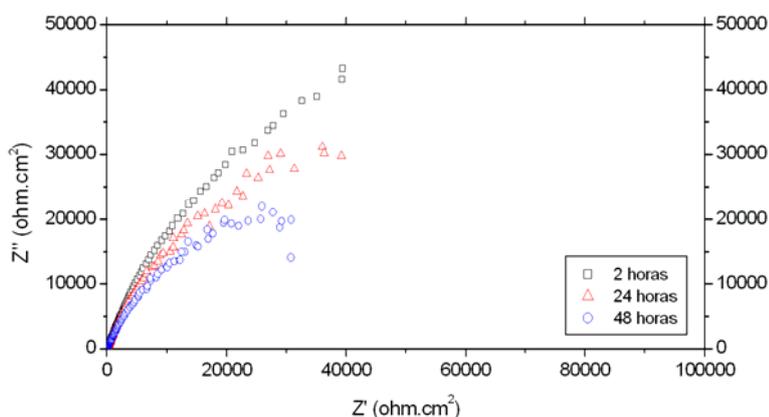


Figura 4.1.16.3: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de $Zn(II)$ + 25 ppm de $Ca(II)$ (Solução 16).

4.1.17- Solução 17: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm $Zn(II)$ + 25 ppm $Ca(II)$. Adição de cálcio após 1 hora de ensaio

A adição de 25 ppm de cálcio na solução contendo 10 ppm de zinco causa uma queda de apenas 30 mV no potencial, sendo que em seguida ele tende a se elevar, como mostra a Figura 4.1.17.1. Analisando o comportamento do potencial, considerando o tempo total de imersão dos corpos-de-prova como indicado na Figura 4.1.17.2, verifica-se um aumento inicial do potencial, até 5 horas de ensaio, quando alcança um valor máximo de -350 mV seguido de forte diminuição até 24 horas (-650 mV) associada à uma lenta diminuição até aproximadamente -680 mV. À semelhança do que foi visto para a solução 04, a variação destes potenciais segue padrão parecido, com a ressalva de que a adição de cálcio aqui provoca um decaimento mais acentuado dos valores de potencial, principalmente até a 24^a hora de imersão. Os corpos-de-prova foram cobertos por uma camada escura a partir de 24 horas de ensaio. Foram detectados diversos pontos de corrosão ao longo do ensaio, mais intenso que para as demais soluções contendo essa mesma concentração de íons (soluções 15, 16 e 17, Tabela 3.2).

As curvas de polarização da Figura 4.1.17.3 mostram que o potencial de corrosão varia significativamente da curva de 2 horas para as de 24 e 48 horas de imersão, passando de -350 mV para aproximadamente -670 mV. As curvas anódicas são semelhantes para os três tempos de polarização, mas a curva catódica para 2 horas apresenta correntes menores para os potenciais mais negativos.

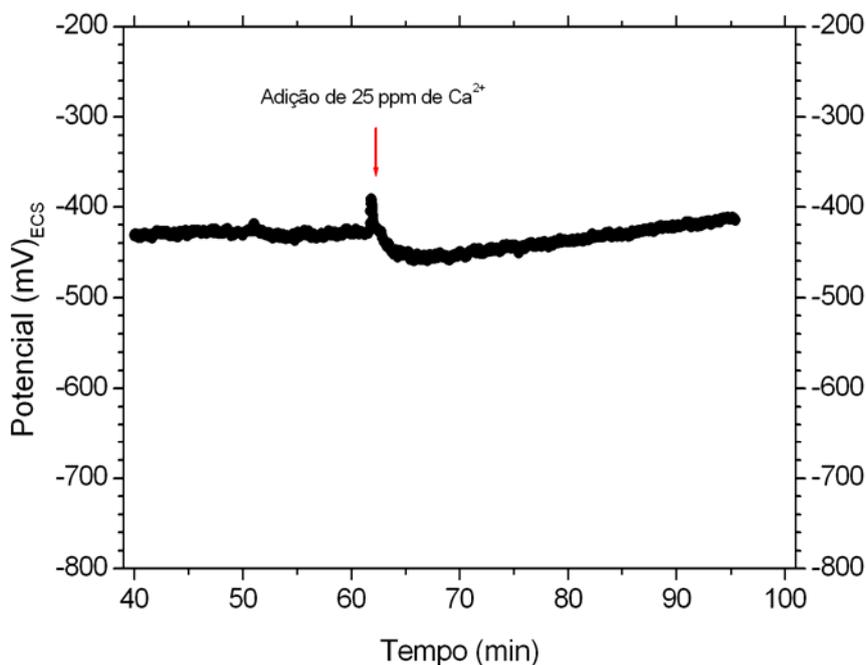


Figura 4.1.17.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 25 ppm de Ca(II) na solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) (Solução 17).

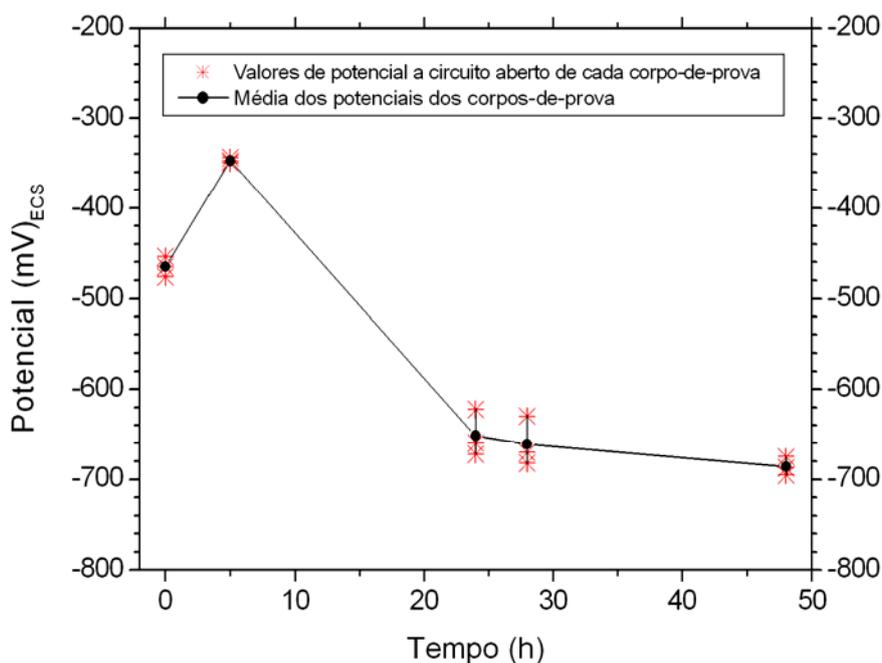


Figura 4.1.17.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) e com a adição de 25 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 17).

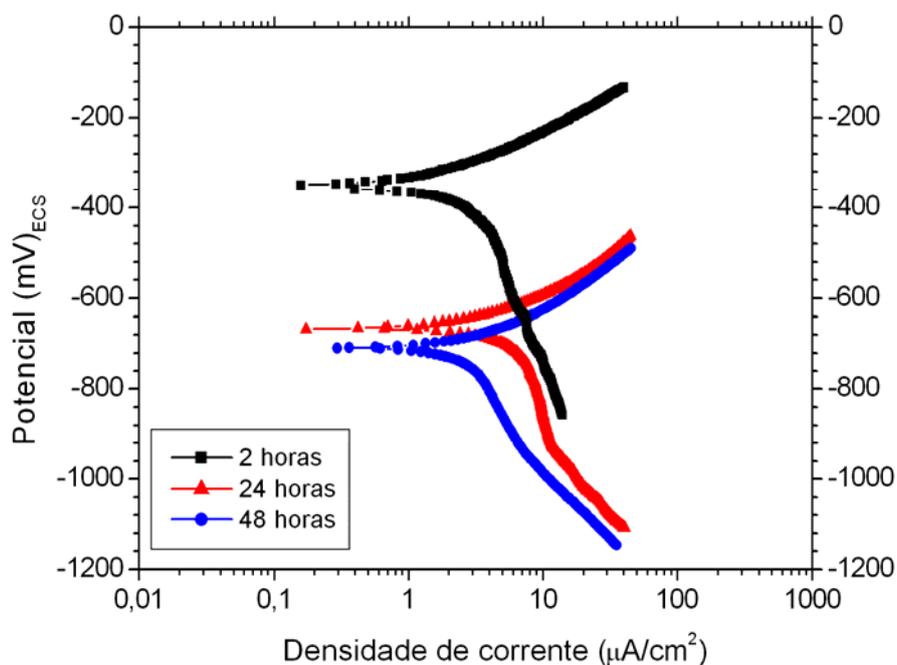


Figura 4.1.17.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) e com a adição de 25 ppm de Ca(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 17).

A Figura 4.1.17.4, que mostra os resultados de impedância, indica que os valores estimados de R_p diminuem com o tempo de imersão dos corpos-de-prova na solução, sugerindo uma perda de eficiência de inibição.

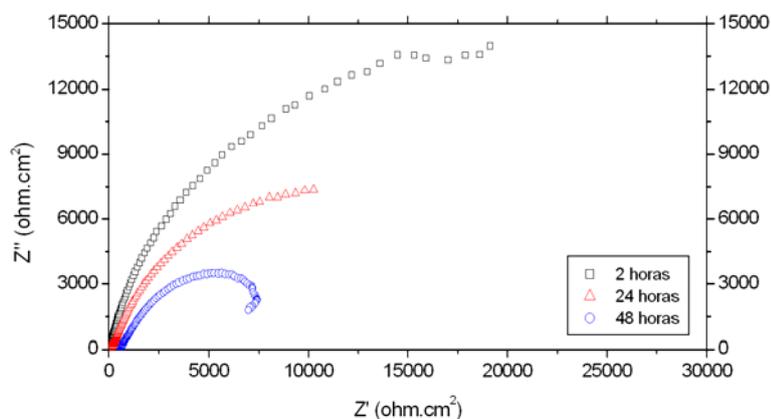


Figura 4.1.17.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de $Zn(II)$ e com a adição de 25 ppm de $Ca(II)$ após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 17).

4.1.18- Solução 18: 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm $Zn(II)$ + 25 ppm $Ca(II)$. Adição de zinco após 1 hora de ensaio

A adição de 10 ppm de zinco na solução já contendo 25 ppm de cálcio desloca o potencial em 60 mV no sentido catódico (Figura 4.1.18.1). Durante todo o ensaio, a variação total do potencial é de aproximadamente 100 mV, chegando a -475 mV após 48 horas (Figura 4.1.18.2). Alguns pontos de corrosão localizada foram vistos no início do ensaio, entretanto não houve aumento destes ataques.

As curvas de polarização anódicas (Figura 4.1.18.3) apresentaram pequena redução na densidade de corrente em função do tempo de imersão dos corpos-de-prova. Já a curva catódica de 2 horas é a que apresenta os menores valores de densidade de corrente.

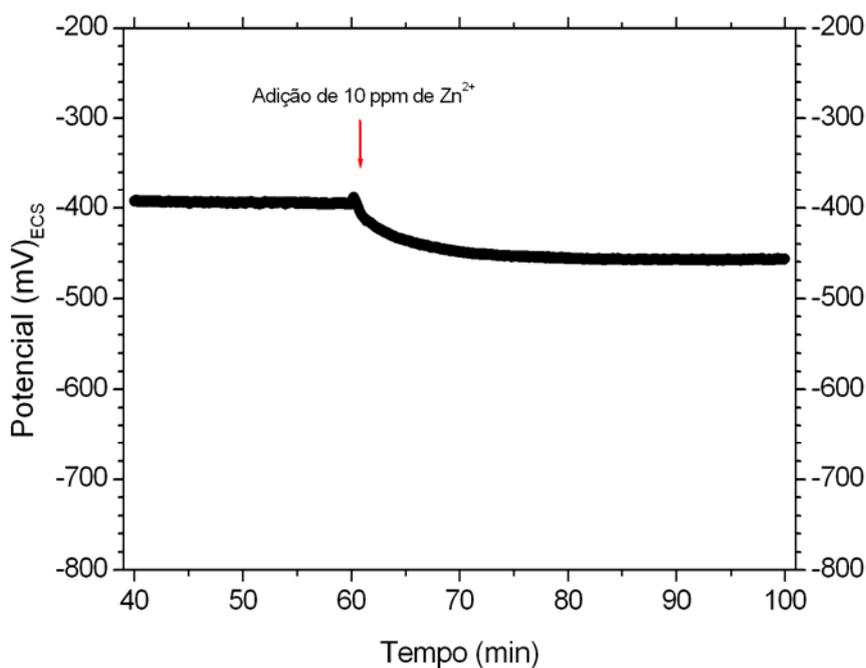


Figura 4.1.18.1: Registro contínuo do potencial em função do tempo, em torno do momento da adição de 10 ppm de Zn(II) na solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP + 25 ppm de Ca(II) (Solução 18).

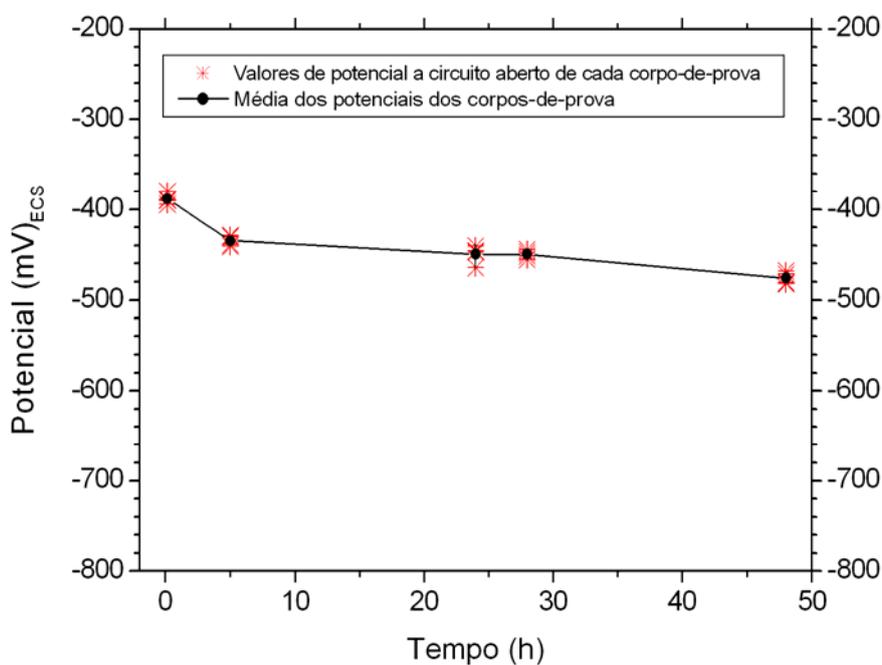


Figura 4.1.18.2: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP + 25 ppm de Ca(II) e com a adição de 10 ppm de Zn(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 18).

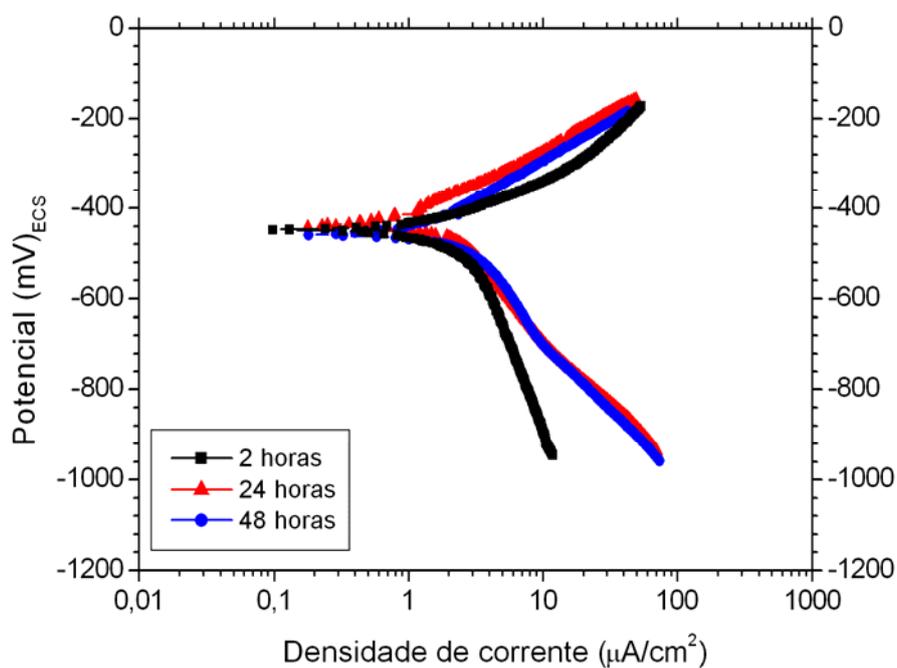


Figura 4.1.18.3: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP + 25 ppm de Ca(II) e com a adição de 10 ppm de Zn(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 18).

O diagrama de impedância da Figura 4.1.18.4 mostra que os arcos formados para os 3 tempos estudados se sobrepõem no início do ensaio, sendo que há muita dispersão para baixas frequências, principalmente para 48 horas de imersão dos corpos-de-prova. Apesar disso, pode-se perceber que o R_p tende a diminuir com o aumento do tempo de imersão.

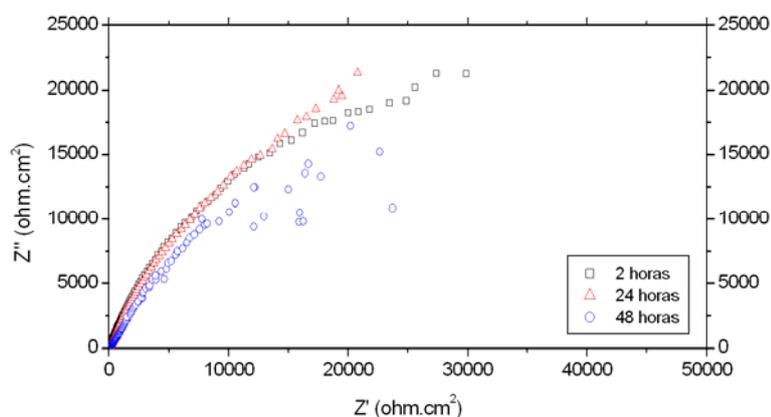


Figura 4.1.18.4: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 25 ppm de Ca(II) e com a adição de 10 ppm de Zn(II) após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Solução 18).

4.1.19- Solução 19: 100 ppm Cl^- + 20 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II)

Na tentativa de obter resultados em baixa concentração de zinco, optou-se por diminuir a concentração de inibidor, como realizado por Awad 2002. As medidas de potencial indicaram uma diminuição gradativa destes com o tempo (Figura 4.1.19.1), tornando os seus valores praticamente estáveis após 24 horas de imersão dos corpos-de-prova. Durante as 48 horas de ensaio o potencial variou de -420 mV a -650 mV. A superfície dos corpos-de-prova permaneceu íntegra após o final do ensaio, não demonstrando pontos de ataque. Esse resultado pode ser comparado com aqueles obtidos nas soluções 06 e 12 (Tabela 3.2), onde a superfície se apresentou sem corrosão diante da agressividade do cloreto.

As curvas de polarização da Figura 4.1.19.2 indicam valores de potencial de corrosão em concordância com o diagrama Potencial x Tempo, havendo diminuição dos mesmos com o aumento do tempo de imersão dos corpos-de-prova. Os valores de densidade de corrente para os 3 tempos foram baixos, e sofreram um pequeno aumento com o tempo de imersão.

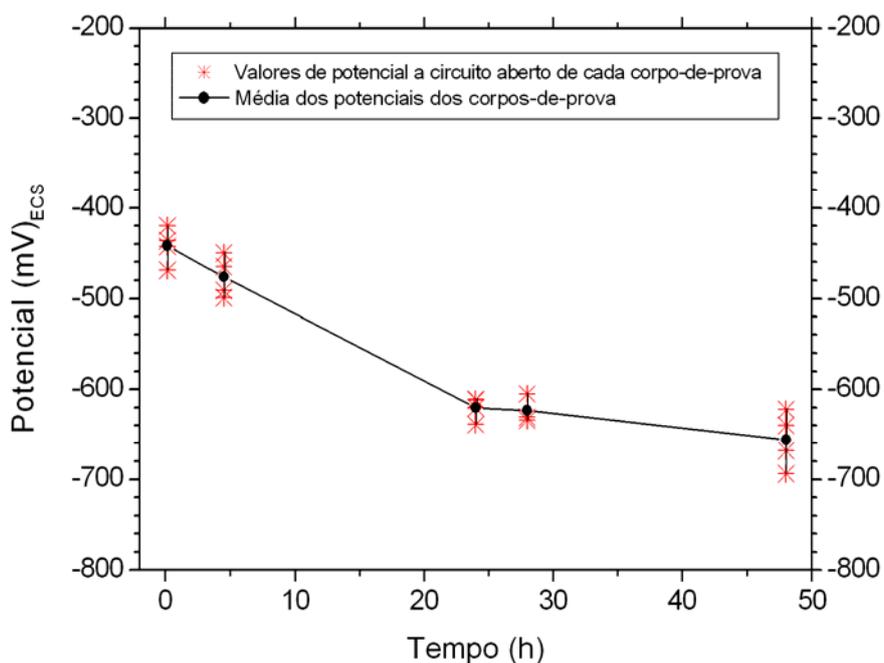


Figura 4.1.19.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para solução contendo 100 ppm de Cl^- + 20 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) (Solução 19).

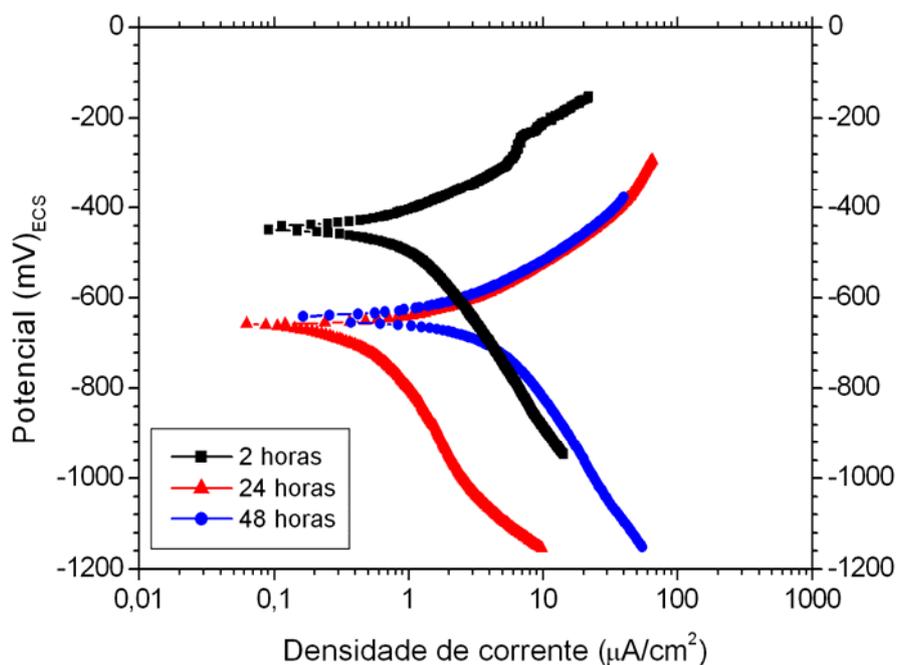


Figura 4.1.19.2: Curvas de polarização para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 20 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) (Solução 19).

Pelo diagrama de Nyquist (Figura 4.1.19.3) os arcos obtidos para 2 e 24 horas são praticamente sobrepostos e a tendência é de diminuição do R_p com o aumento do tempo de imersão.

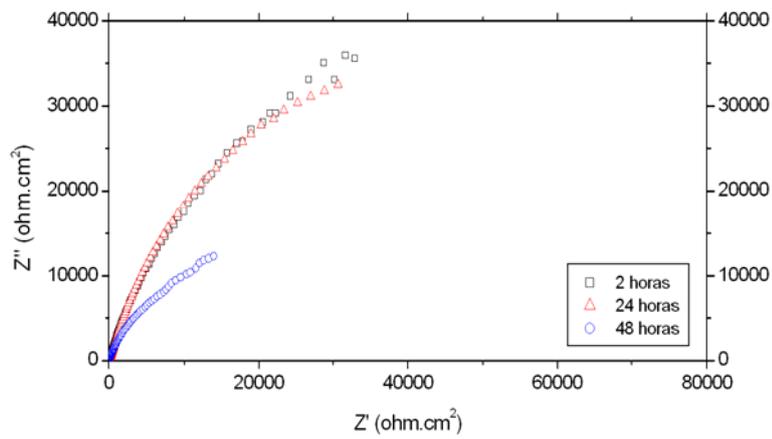


Figura 4.1.19.3: Diagrama de Nyquist para a solução contendo 100 ppm de Cl^- + 20 ppm de HEDP + 10 ppm de $Zn(II)$ (Solução 19).

4.2- Efeito da adição de íons

A partir de agora os resultados apresentados anteriormente serão agrupados por solução de ensaio e reapresentados a seguir de forma diferente, com o objetivo de mostrar os efeitos da concentração de zinco e cálcio e do momento da sua adição sobre o potencial a circuito aberto, as polarizações e as medidas de impedância eletroquímica. Entretanto, para facilitar a reapresentações serão considerados apenas os resultados de 24 horas para os ensaios de polarização e impedância eletroquímica.

4.2.1- Efeito da adição de Zn(II)

As Figuras 4.2.1.1 a 4.2.1.3 mostram os efeitos de concentração de zinco e o momento de sua adição à solução, sobre o potencial a circuito aberto, polarizações e impedância eletroquímica, respectivamente. Quanto ao potencial a circuito aberto, os resultados mostram de um modo geral, diminuição do potencial com o tempo de imersão. A queda de potencial ocorre rapidamente quando o zinco é adicionado após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova, e seus valores são inferiores àqueles quando a adição é feita no início do ensaio. O aumento na concentração de zinco conduz a valores de potencial ligeiramente inferiores quando a adição ocorre no início do ensaio e, apenas nas primeiras horas, quando sua adição é feita após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova.

As curvas de polarização anódica da Figura 4.2.1.2 indicam valores mais baixos de densidade de corrente para as soluções em que o zinco é adicionado no início do ensaio. Nas curvas catódicas, este efeito só foi verificado para a solução com maior concentração de zinco. As curvas catódicas dos meios em que o zinco é introduzido após 1 hora de imersão são praticamente coincidentes, independentemente da concentração deste cátion, apresentando valores de densidade de corrente intermediários a ambas as curvas cuja inserção de zinco se dá desde o início. Por outro lado suas curvas anódicas mostram-se bastante ativas. Em todos os casos os resultados mostram redução dos processos anódicos e catódicos com o aumento da concentração de zinco.

Os diagramas de Nyquist da Figura 4.2.1.3 indicam que o valor de R_p para a solução com 30 ppm de zinco adicionados no início do ensaio é consideravelmente maior que para as demais soluções. Também é possível observar que os arcos não apresentam dispersão mesmo a baixas frequências, indicando uma estabilidade nos sistemas estudados.

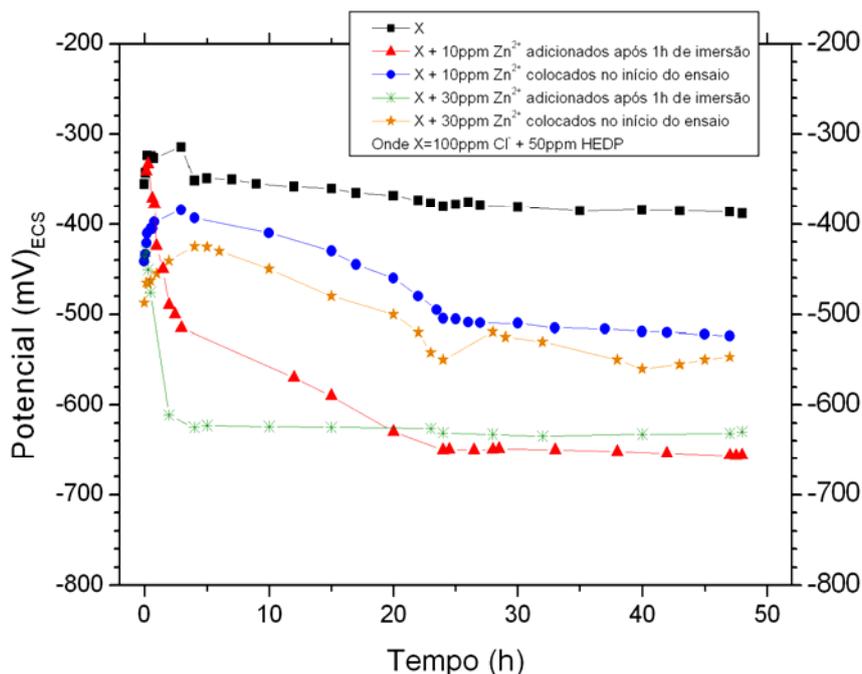


Figura 4.2.1.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para soluções contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP com 10 ppm ou 30 ppm de Zn(II) em diferentes condições.

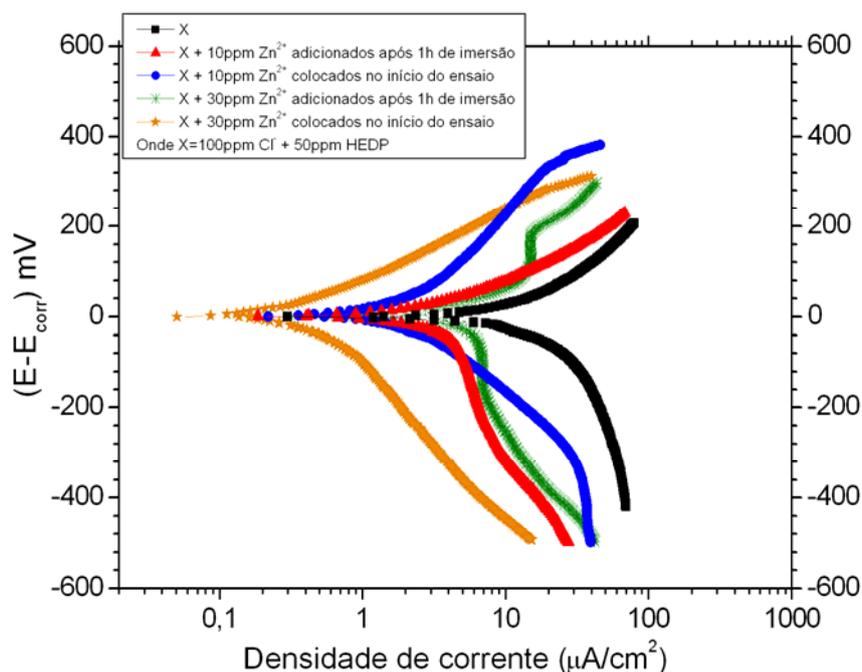


Figura 4.2.1.2: Curvas de polarização para soluções contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP com 10 ppm ou 30 ppm de Zn(II) em diferentes condições (24 horas).

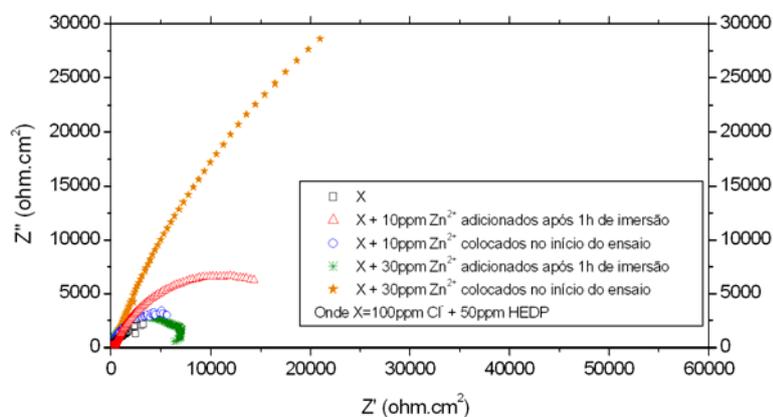


Figura 4.2.1.3: Diagrama de Nyquist para soluções contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP com 10 ppm ou 30 ppm de Zn(II) em diferentes condições (24 horas).

4.2.2- Efeito da adição de Ca(II)

A Figura 4.2.2.1 mostra uma queda de aproximadamente 200 mV no potencial medido a circuito aberto quando o cálcio é adicionado à solução-base, em menos de 5 horas de ensaio. Este efeito independe se a adição é feita no início ou após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova.

As curvas de polarização da Figura 4.2.2.2 mostram que a presença de cálcio no meio diminui as densidades de corrente anódica e catódica. Os resultados praticamente independem do momento da adição de cálcio ao meio.

Os diagramas de Nyquist mostrados na Figura 4.2.2.3 indicam valor de R_p mais elevado para o meio em que o cálcio foi adicionado no início do ensaio. Este valor de R_p é numericamente bem próximo ao obtido para a solução 04. Apesar disso, as curvas de polarização (Figuras 4.2.1.2 e 4.2.2.2) mostram densidades de corrente anódica e catódica maiores para a solução que contém o íon cálcio.

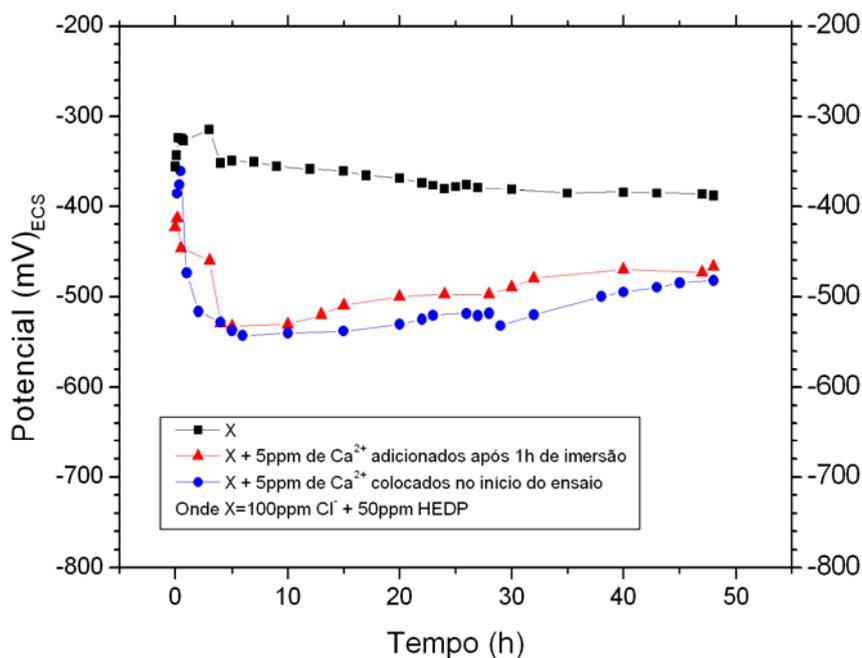


Figura 4.2.2.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para soluções contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP com 5 ppm de Ca(II) em diferentes condições.

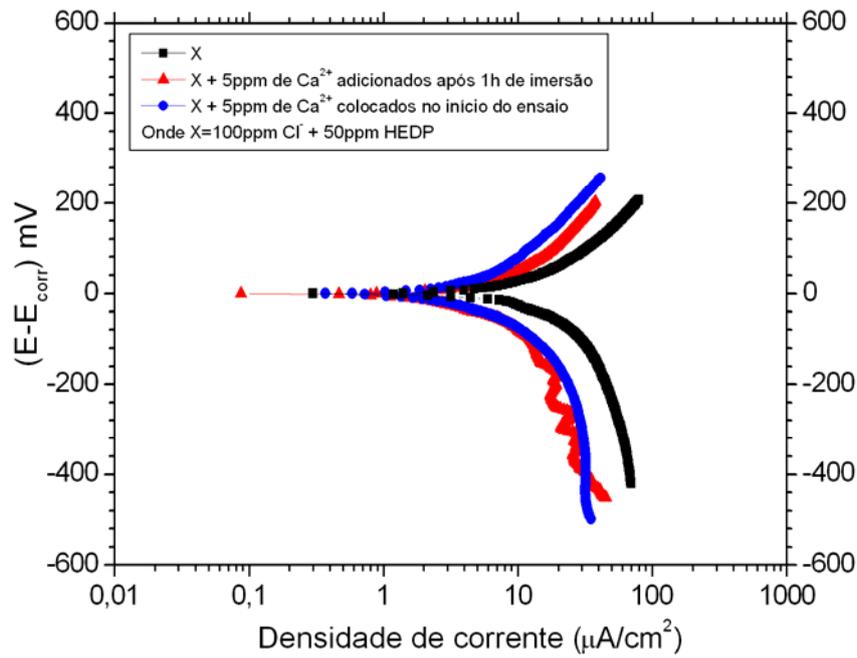


Figura 4.2.2.2 Curvas de polarização para soluções contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP com 5 ppm de $\text{Ca}(\text{II})$ em diferentes condições (24 horas).

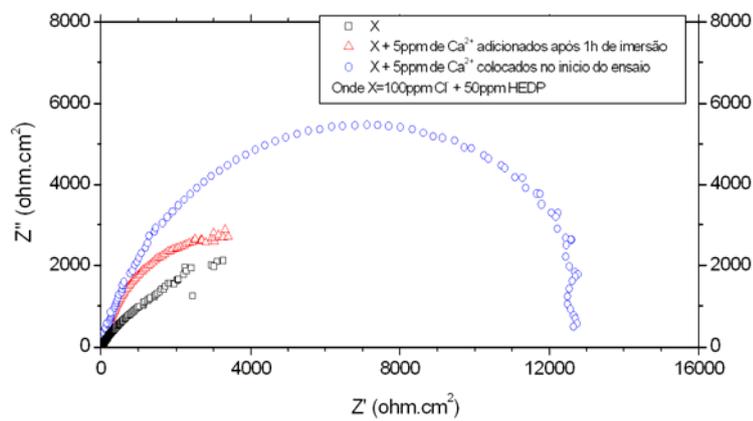


Figura 4.2.2.3: Diagrama de Nyquist para soluções contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP com 5 ppm de $\text{Ca}(\text{II})$ em diferentes condições (24 horas).

4.2.3- Efeito da adição de Zn(II) e Ca(II)

4.2.3.1- Soluções contendo 30 ppm de Zn(II) e 5 ppm de Ca(II)

Os resultados da Figura 4.2.3.1.1 mostram que toda adição feita após 1 hora de início do ensaio, seja separada ou simultaneamente de zinco e cálcio, ocorre uma queda rápida de potencial que se estabiliza em valores entre -610 e -680 mV. Somente a curva que representa a solução contendo 30 ppm de Zn(II) e 5 ppm de Ca(II) desde o início do ensaio mostra uma queda gradativa do potencial com o tempo de imersão, atingindo o valor de aproximadamente -600 mV após 30 horas e, ao final do ensaio, o potencial esta equiparado ao das demais soluções.

As curvas de polarização da Figura 4.2.3.1.2 mostram uma diferença importante nas densidades de corrente. Quando o zinco está presente no início do ensaio, os valores de corrente são inferiores em relação à solução com adição de zinco após 1 hora da imersão dos corpos-de-prova. Por outro lado, os resultados independem do momento da adição de cálcio.

A Figura 4.2.3.1.3 mostra os diagramas de impedância para as 4 soluções examinadas. Os resultados sugerem valores elevados de R_p , mas o efeito das adições de zinco e cálcio não corresponde às observações feitas para os ensaios de polarização.

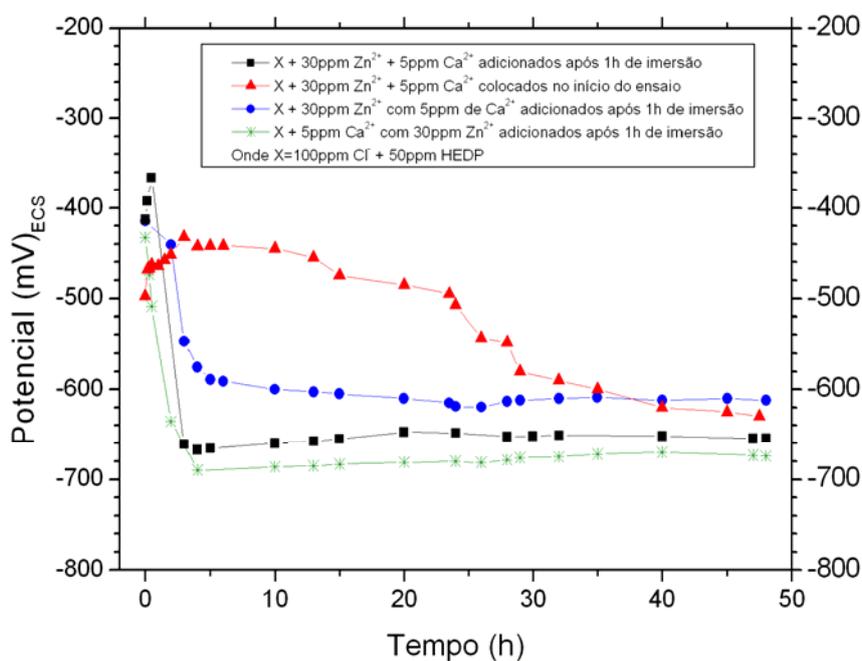


Figura 4.2.3.1.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para soluções contendo 100 ppm de Cl^{-} + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de $Zn(II)$ + 5 ppm de $Ca(II)$ em diferentes condições.

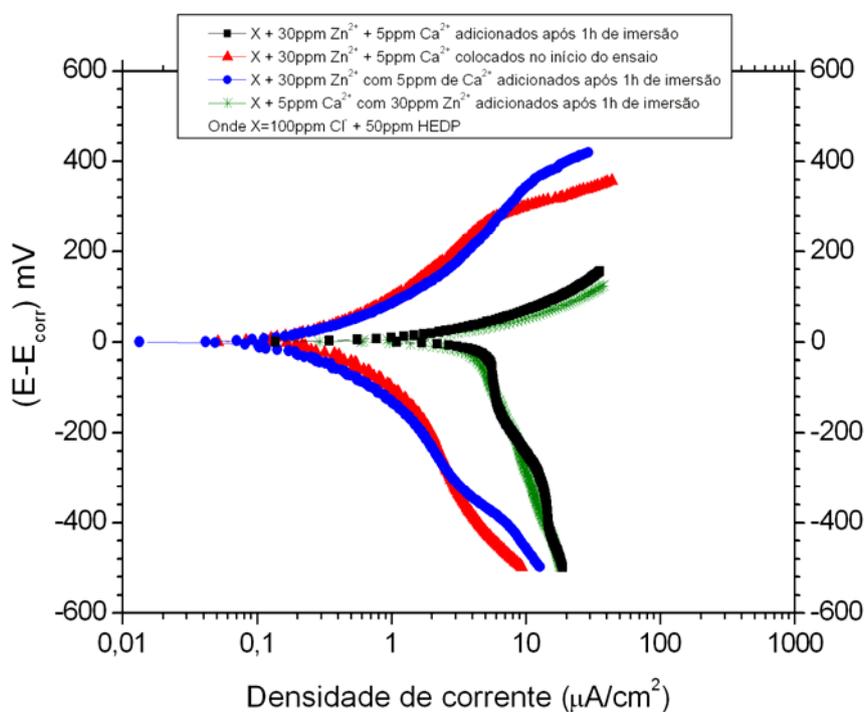


Figura 4.2.3.1.2: Curvas de polarização para soluções contendo 100 ppm de Cl^{-} + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de $Zn(II)$ + 5 ppm de $Ca(II)$ em diferentes condições (24 horas).

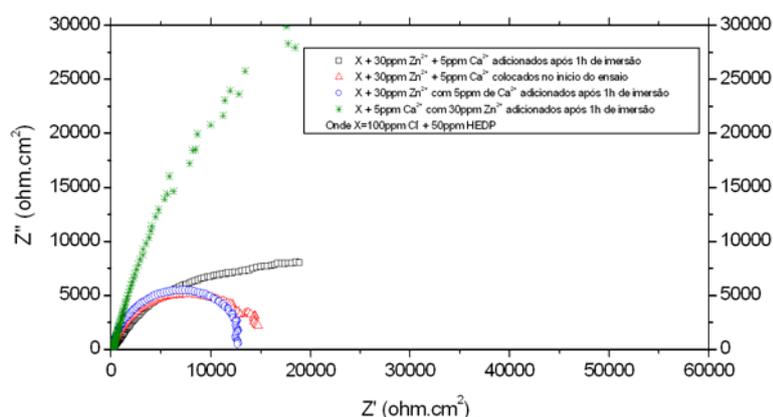


Figura 4.2.3.1.3: Diagrama de Nyquist para soluções contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 30 ppm de Zn(II) + 5 ppm de Ca(II) em diferentes condições (24 horas).

4.2.3.2- Soluções contendo 10 ppm de Zn(II) e 25 ppm de Ca(II)

Como observado anteriormente, os melhores resultados de polarização foram obtidos para as soluções que continham os íons zinco e cálcio desde o início do ensaio. Quanto à variação do potencial, apenas a adição simultânea de zinco e cálcio após 1 hora de ensaio causa uma queda brusca em seus valores chegando a patamares inferiores à -700 mV (Figura 4.2.3.2.1). Na solução que continha todos os íons desde o início do ensaio e a solução correspondente a adição de 10 ppm de Zn(II) quase não apresentaram variação no valor do potencial durante as 48 horas de medição. Já para adição de 25 ppm de Ca(II) percebe-se uma diminuição no valor do potencial, entretanto esse valor só é completado após 24 horas de imersão dos corpos-de-prova.

Os resultados de polarização apresentados na Figura 4.2.3.2.2, mostram que os menores valores de densidade de corrente, tanto anódica quanto catódica foram obtidos para a solução com zinco e cálcio colocados no início do ensaio e para solução com adição de zinco após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova. Porém, esses valores de densidade de corrente são superiores àqueles encontrados para as soluções contendo 30 ppm de Zn(II) e 5 ppm de Ca(II) .

Os diagramas de impedância da Figura 4.2.3.2.3 mostram uma tendência à formação de maior arco capacitivo também para a solução que já contém os íons desde o início.

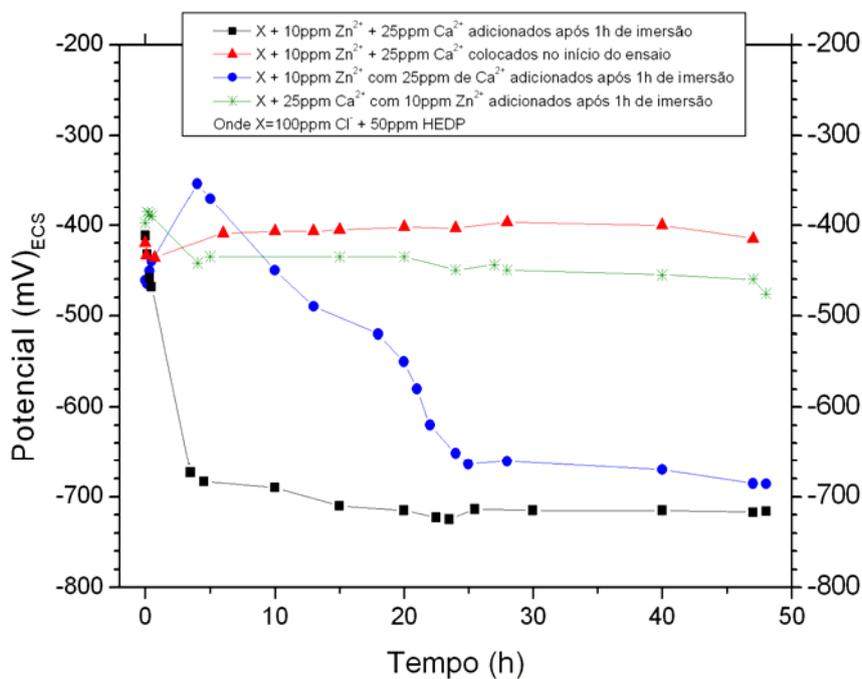


Figura 4.2.3.2.1: Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para soluções contendo 100 ppm de Cl⁻ + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) em diferentes condições.

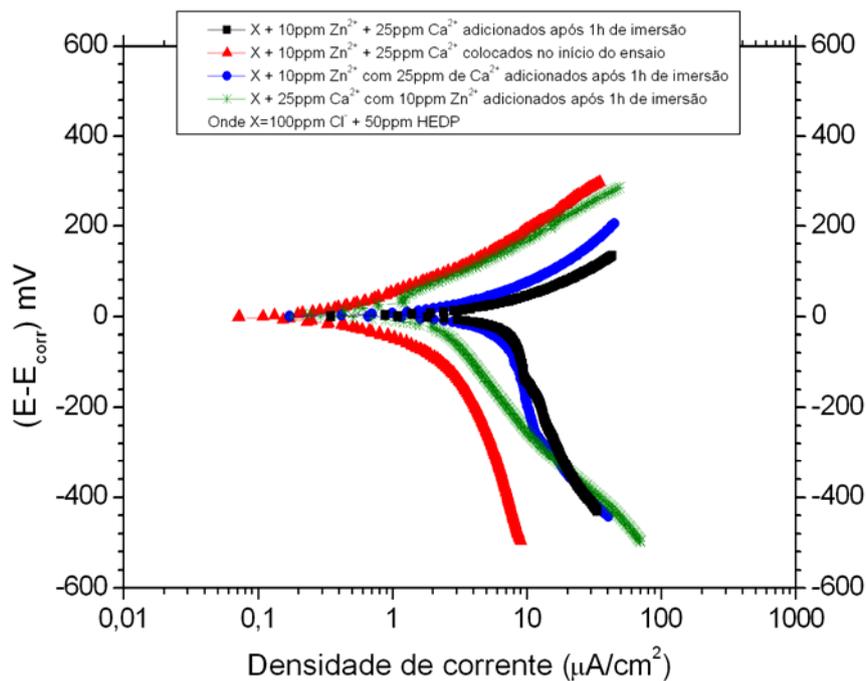


Figura 4.2.3.2.2: Curvas de polarização para soluções contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) em diferentes condições (24 horas).

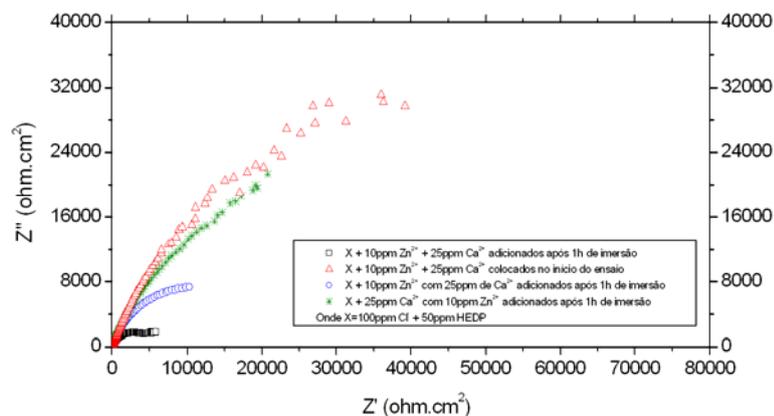


Figura 4.2.3.2.3: Diagrama de Nyquist para soluções contendo 100 ppm de Cl^- + 50 ppm de HEDP + 10 ppm de Zn(II) + 25 ppm de Ca(II) em diferentes condições (24 horas).

4.2.4- Efeito da razão molar Zn:HEDP

Como já reportado por Awad [14], a razão molar é um fator importante quando pretende-se definir misturas que forneçam um maior grau de inibição à corrosão metálica. Apesar disso, devemos atentar também para as concentrações de cada componente, pois uma mesma razão molar pode ser obtida em diferentes concentrações de, por exemplo, inibidor e cátion bivalente. Observamos, em nosso caso que os resultados obtidos para a razão molar 0,64 Zn(II): HEDP (solução 04, Tabela 3.2) não foram satisfatórios, entretanto, quando a concentração de zinco foi aumentada para 30 ppm (solução 06, Tabela 3.2), gerando assim uma razão molar de 1,88, a proteção do aço-carbono melhora consideravelmente. Procurou-se então avaliar uma concentração mais baixa de HEDP (20 ppm) na presença de 10 ppm de zinco com o objetivo de verificar caso uma razão molar menor (na faixa de 1,5) conseguiria promover proteção satisfatória ao aço-carbono. Esta relação foi estudada porque a presença de elevadas concentrações de Zn(II) em formulações aplicadas em sistemas de refrigeração não é tolerada devido a questões ambientais. Como dito anteriormente, a concentração máxima de zinco em efluentes industriais é de 5 ppm. Os resultados eletroquímicos para esta combinação (solução 19, Tabela 3.2) apresentaram-se bastante similares aos resultados dos ensaios realizados para a solução 06 (Tabela 3.2), como visto nas Figuras 4.2.4.1, 4.2.4.2 e 4.2.4.3. Para as duas soluções há uma diminuição do potencial com o tempo de imersão dos corpos-de-prova, sendo que após 20 horas, para a 20 ppm de HEDP, essa queda é mais acentuada. Pelas curvas de polarização percebe-se que a densidade de corrente catódica de solução com 20 ppm de HEDP apresenta valores ligeiramente menores. Já os valores de densidade de corrente anódica para esta mesma solução são maiores que para a solução contendo 50 ppm de HEDP. A superfície metálica não apresentou pontos de ataque para ambas as soluções ao fim dos ensaios. Os arcos do diagrama de Nyquist (Figura 4.2.4.3) são praticamente coincidentes e tendem a valores bem elevados de R_p . Já o valor obtido para a perda de massa para essa mistura foi menor em comparação às soluções que contém maior concentração de inibidor. Os resultados obtidos através de diferentes métodos confirmam que tanto a razão molar quanto a concentração são parâmetros importantes no estudo e caracterização de misturas e filmes inibitivos.

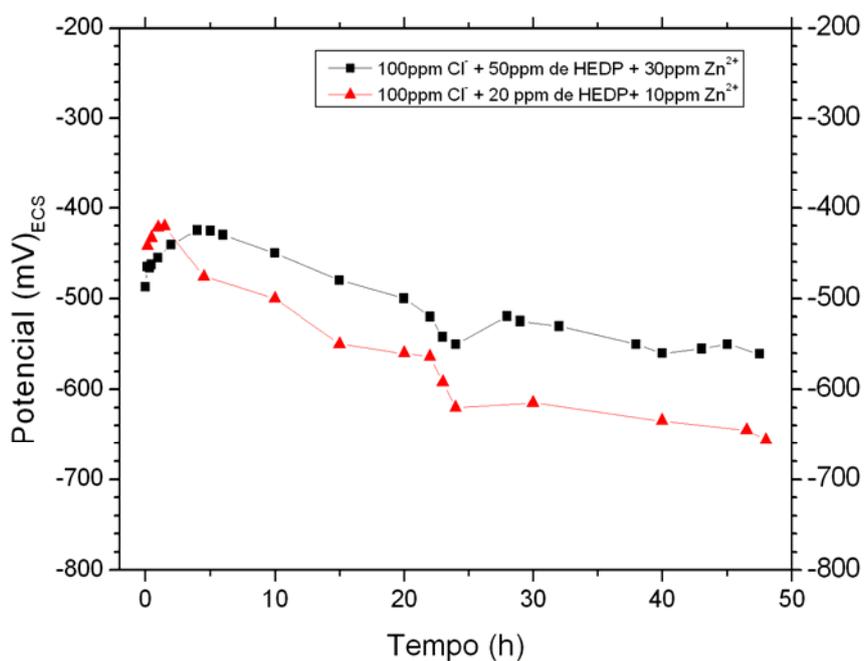


Figura 4.2.4.1: Variação do potencial a circuito aberto para diferentes valores de razão molar HEDP: zinco.

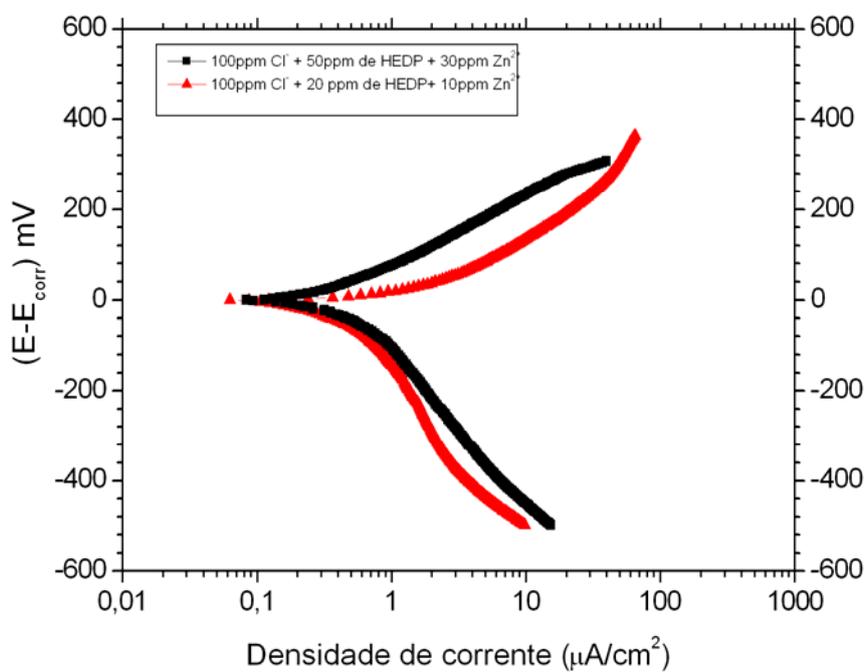


Figura 4.2.4.2: Curvas de polarização para diferentes valores de razão molar HEDP: zinco.

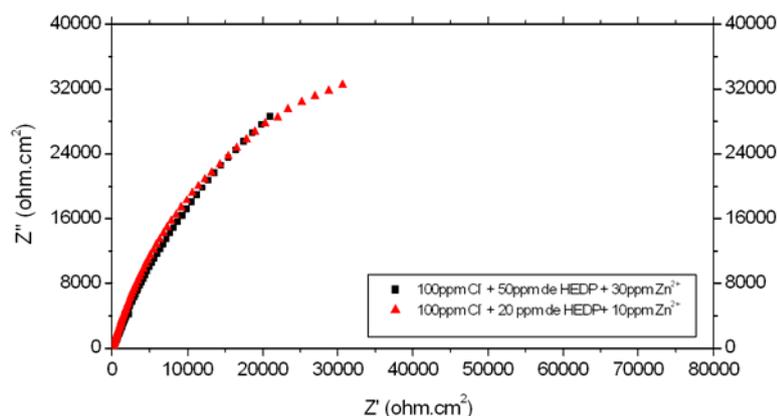


Figura 4.2.4.3: Diagrama de Nyquist para diferentes valores de razão molar HEDP: zinco.

4.3- Ensaio de perda de massa

A Tabela 4.3.1 traz os valores de taxa de corrosão obtidos pelo ensaio de perda de massa e os calculados através da densidade de corrente de corrosão usando o método de Tafel. A Figura 4.3.1 mostra a característica de superfície dos cupons em algumas condições de ensaio: em (A) o metal estava imerso em solução contendo cloreto e HEDP; já em (B), (C) e (D) a solução continha íons zinco ou cálcio ou ambos. Observa-se que, para a solução contendo cloreto e HEDP (solução 02 – Tabela 3.2) houve uma perda de massa elevada, proporcionando uma taxa de corrosão próxima à obtida para a solução contendo somente cloreto para os dois métodos. As soluções que contém pelo menos um dos íons apresentaram resultados satisfatórios, sendo que pelo método de perda de massa a presença de 20 ppm de HEDP e 10 ppm de Zn(II) (solução 19 – Tabela 3.2) mostrou o menor valor de taxa de corrosão. Por outro lado, quando se utilizou as curvas de polarização o melhor resultado foi obtido para a solução contendo 50 ppm de HEDP e 30 ppm de Zn(II) + 5 ppm de Ca(II) (solução 12 – Tabela 3.2).

Tabela 4.3.1: Valores de taxa de corrosão, em mm/ano, obtidos pelos métodos de perda de massa e através da densidade de corrente de corrosão.

Concentração das soluções	Taxa de corrosão (mm/ano)	
	Perda de massa	Curva de polarização
Solução 01 – 100 ppm Cl ⁻	5,62	6,04
Solução 02 - 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP	4,94	2,25
Solução 06- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II)	0,21	0,18
Solução 10- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 5 ppm Ca(II)	0,27	0,55
Solução 12- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II)	0,26	0,13
Solução 19- 100 ppm Cl ⁻ + 20 ppm HEDP+ 10 ppm Zn(II)	0,18	0,23



Figura 4.3.1: Corpos-de-prova após ensaio de perda de massa, sendo: (A) Solução 02 - 100 ppm Cl⁻ + 50 ppm HEDP, (B) Solução 10- 100 ppm Cl⁻ + 50 ppm HEDP + 5 ppm Ca(II), (C) Solução 12- 100 ppm Cl⁻ + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II), (D) Solução 19- 100 ppm Cl⁻ + 20 ppm HEDP+ 10 ppm Zn(II).

A Tabela 4.3.2 mostra uma relação entre valores de taxa de corrosão e a condição dos materiais que são mais utilizados na indústria, citando o grau de corrosividade referente à penetração média (mm/ano) no material de estudo. Com base nestes dados é possível verificar se o meio é adequado ou não a utilização de determinado material. Das soluções estudadas apenas 01 e 02 sofreram corrosão uniforme, sendo que para as demais soluções foi considerado ataque localizado.

Tabela 4.3.2: Relação entre o emprego de materiais e taxas de corrosão, em caso de corrosão uniforme [12]

Uso	Corrosividade	Penetração média (mm/ano)		
		Materiais caros (Ag, Ti, Zr)	Materiais de preços moderados (aço inox)	Materiais baratos (aço-carbono, ferro fundido)
Satisfatório	Baixa	Menor que 0,075	Menor que 0,1	Menor que 0,25
Aceitável (em condições específicas)	Moderada	Entre 0,75 e 2,5	Entre 0,1 e 0,5	Entre 0,25 e 1,5
Não-aceitável	Alta/ Severa	Maior que 2,5	Maior que 0,5	Maior que 1,5

Tabela 4.3.3: Valores de potencial de corrosão (mV) determinados pelas curvas de polarização.

	Potencial de corrosão (mV) _{ECS}		
	2 horas	24 horas	48 horas
Solução 01	-297	-365	-590
Solução 02	-540	-580	-490
Solução 03	-385	-655	-680
Solução 04	-445	-475	-492
Solução 05	-605	-600	-615
Solução 06	-434	-510	-505
Solução 07	-670	-685	-678
Solução 08	-560	-620	-620
Solução 09	-540	-600	-540
Solução 10	-432	-500	-520
Solução 11	-615	-650	-655
Solução 12	-446	-492	-526
Solução 13	-475	-525	-510
Solução 14	-610	-660	-668
Solução 15	-600	-725	-725
Solução 16	-430	-420	-435
Solução 17	-355	-670	-705
Solução 18	-450	-435	-462
Solução 19	-430	-660	-640

Tabela 4.3.4: Valores de densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) determinados através das curvas de polarização para um deslocamento de 50 mV do potencial de corrosão, tanto no sentido anódico quanto no sentido catódico.

SOLUÇÃO 01- 100 ppm Cl^-			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	8,985	5,747	59,630
I catódica	3,031	10,960	17,100
SOLUÇÃO 02- 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	11,290	9,031	10,200
I catódica	6,228	4,257	3,823
SOLUÇÃO 03- 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) (com adição de zinco após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	2,690	5,670	4,416
I catódica	2,024	4,105	2,710
SOLUÇÃO 04- 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	1,182	2,321	3,400
I catódica	1,208	3,176	4,965
SOLUÇÃO 05- 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) (com adição de zinco após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	9,467	8,209	4,024
I catódica	5,669	6,357	2,688
SOLUÇÃO 06- 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	0,652	0,644	0,789
I catódica	0,553	0,579	0,620
SOLUÇÃO 07- 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II) (com adição de zinco e cálcio após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	6,425	5,882	3,421
I catódica	6,463	7,207	4,839
SOLUÇÃO 08- 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	2,288	0,819	0,673
I catódica	1,375	0,713	0,478
SOLUÇÃO 09- 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 5 ppm Ca(II) (com adição de cálcio após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	6,393	10,050	4,456
I catódica	7,519	6,265	5,117
SOLUÇÃO 10- 100 ppm Cl^- + 50 ppm HEDP + 5 ppm Ca(II)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	6,272	7,242	4,527
I catódica	4,452	6,959	7,692

SOLUÇÃO 11- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II) (com adição de zinco e cálcio após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	5,652	5,948	5,838
I catódica	4,772	5,508	2,829
SOLUÇÃO 12- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn ²⁺ + 5 ppm Ca ²⁺			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	0,704	0,493	0,671
I catódica	0,707	0,532	0,376
SOLUÇÃO 13- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II)(com adição de cálcio após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	1,438	0,536	0,231
I catódica	1,132	0,356	0,254
SOLUÇÃO 14- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 30 ppm Zn(II) + 5 ppm Ca(II) (com adição de zinco após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	11,95	9,945	8,200
I catódica	4,897	4,747	3,890
SOLUÇÃO 15- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II) (com adição de zinco e cálcio após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	8,878	11,49	13,41
I catódica	5,878	7,884	5,591
SOLUÇÃO 16- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	1,245	0,977	0,685
I catódica	1,218	1,149	0,925
SOLUÇÃO 17- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II) (com adição de cálcio após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	2,668	5,836	5,349
I catódica	2,851	6,208	3,054
SOLUÇÃO 18- 100 ppm Cl ⁻ + 50 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II) + 25 ppm Ca(II) (com adição de zinco após 1 hora de imersão)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	3,103	1,348	2,152
I catódica	2,143	2,726	3,238
SOLUÇÃO 19- 100 ppm Cl ⁻ + 20 ppm HEDP + 10 ppm Zn(II)			
	2 horas	24 horas	48 horas
I anódica	1,363	2,829	3,207
I catódica	1,047	0,438	3,992

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Após a análise de todos os resultados mostrados no Capítulo 4, este capítulo propõe sua discussão, visando compreender melhor o sinergismo entre o ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico (HEDP) e os cátions bivalentes Zn(II) e Ca(II). Essa discussão será baseada, na maior parte, nos resultados mostrados de forma combinada (item 4.2) e nos ensaios de perda de massa.

O modelo mais aceito na literatura de inibição à corrosão de aço-carbono na presença de HEDP e íons zinco é o proposto por Kuznetsov [9]. Neste modelo, a complexação de HEDP livre com íons zinco dá origem, em solução, a estruturas estáveis que se aproximam da superfície metálica, adsorvendo-se zinco na forma de hidróxido nas áreas catódicas e HEDP nas áreas anódicas. O recobrimento da superfície com zinco é acompanhado de queda de potencial, cuja extensão mostra ser dependente da concentração inicial de Zn(II) e do momento da adição deste cátion ao meio. De fato, observando-se o efeito da adição de zinco através da Figura 4.2.1.1, verifica-se uma queda brusca no potencial com o tempo de imersão para as soluções onde o zinco, em diferentes concentrações, é adicionado após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova. Por outro lado, para as soluções que contém esse íon desde o início, observa-se queda suave do potencial com conseqüente estabilização em valores superiores aos obtidos para a condição de adição iônica em 1 hora.

Este comportamento diferenciado de potencial para as soluções onde zinco é adicionado após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova pode estar relacionado a dois aspectos distintos: devido à prévia adsorção de HEDP na superfície do metal, que supõe-se ser idêntica para ambos os casos (10 ppm e 30 ppm de zinco), o meio tornaria-se empobrecido em inibidor, fazendo com que a razão molar Zn/HEDP sofra ligeira variação além de supostamente diminuir a concentração do complexo mais provável entre o inibidor e Zn(II) ($Zn_2H_1L^-$) [16], no pH de trabalho (7,5). Se a concentração de complexo diminui, é possível supor que mais zinco livre esteja presente em solução. Quando é analisado o caso em que apenas 10 ppm de zinco são introduzidos após 1

hora, pode-se sugerir que praticamente toda essa quantidade esteja complexada com o inibidor. Assim, o mecanismo de formação do filme se caracterizaria pela teoria de troca entre o zinco do complexo e o ferro da superfície, já reportada por Kuznetsov [9], com formação de $Zn(OH)_2$ nos sítios catódicos das “ilhas” formadas após a prévia adsorção de HEDP. Essas “ilhas” ou “buracos” correspondentes às regiões da superfície metálica que o inibidor não recobriu em 1 hora de imersão dos corpos-de-prova, apresentariam, portanto, hidróxido de zinco e HEDP/Fe(III), caracterizando nestas regiões, um filme mais bem formado. A presença de Fe(III) foi detectada pelas análises de superfície no trabalho realizado por Reznik [2]. Por outro lado, nas regiões externas onde apenas HEDP está adsorvido, a proteção seria mais pobre, facilitando a passagem de íons agressivos, dando-se continuidade ao processo corrosivo. De fato, a curva Potencial x Tempo para esta condição (Figura 4.2.1.1) indica queda nos valores de potencial mais lentamente do que a curva onde 30 ppm de Zn(II) são inseridos após 1 hora de imersão, corroborando com o mecanismo de troca proposto por Kuznetsov [9]. Já no caso da concentração de 30 ppm do cátion inseridos após 1 hora, devido a brusca queda nos valores de potencial nas primeiras horas de imersão, supõe-se que a formação e conseqüente adsorção de $Zn(OH)_2$ sejam devidas basicamente ao zinco livre que esteja em excesso na solução. Nesta condição, pode-se sugerir que as mesmas “ilhas” do filme seriam preenchidas quase que totalmente pelo $Zn(OH)_2$. Apesar de reconhecermos o importante papel do zinco nas formulações com HEDP para a formação de filmes mais protetores, essa estrutura formada em concentração de 30 ppm de Zn(II) adicionado após 1 hora não parece fornecer melhor proteção ao metal, em comparação ao meio com concentração de zinco mais baixa. Isto pode ser confirmado através das curvas de polarização catódica (Figura 4.2.1.2), pois a adição de zinco, com conseqüente formação de hidróxidos nas áreas catódicas, dificulta a redução de O_2 ocorrendo o deslocamento das curvas para a esquerda. As densidades de corrente catódica para a curva com adição de 10 ppm de zinco após 1 hora mostram-se ligeiramente mais baixas do que as visualizadas na curva de 30 ppm de Zn(II), na mesma condição, caracterizando uma melhor barreira aos processos de dissolução metálica. Se observarmos os respectivos diagramas de impedância (Figura 4.2.1.3), a adição de zinco a uma solução contendo HEDP e Cl^- após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova, sugere valores de resistência de polarização maiores para a concentração de 10 ppm de Zn(II) e menores para 30 ppm do mesmo cátion, o que está de acordo com os resultados de polarização visualizados anteriormente.

Por outro lado, quando o metal entra em contato com uma solução onde os íons Zn(II) estão presentes desde o início, as adsorções de zinco e HEDP devem ocorrer quase que concomitantemente e em posições da superfície metálica muito próximas, o que garantiria uma distribuição mais uniforme de HEDP/Zn(OH)₂. Este fato pode ser sugerido através dos valores de potencial: apesar de caírem com o tempo de imersão, ainda se mantêm mais elevados do que quando o referido cátion é inserido 1 hora após o início de cada experimento. Infere-se, desta forma, a característica mista de inibição da mistura, onde os filmes formados sob esta condição apresentam-se mais homogêneos, caracterizando um maior grau de proteção ao aço-carbono. Através das curvas de polarização e diagramas de impedância eletroquímica (Figuras 4.2.1.2 e 4.2.1.3) é nítida a maior proteção fornecida pelo meio contendo 30 ppm de Zn(II) inseridos no início do ensaio em comparação ao meio de 10 ppm de zinco, na mesma condição. Mesmo assim, ambas as soluções apresentam resultados superiores aos do branco (50 ppm HEDP + 100 ppm Cl⁻).

As Tabelas 4.3.3 e 4.3.4, apresentadas no final do capítulo anterior, mostram o efeito do tempo de imersão sobre o potencial de corrosão e sobre as densidades de corrente, respectivamente, para cada uma das soluções estudadas. Os valores de potencial de corrosão, de maneira geral, tornam-se mais negativos com o aumento do tempo de imersão dos corpos-de-prova. Este comportamento pode ser devido à presença, ação contínua e forte poder catódico dos cátions zinco e cálcio [2, 14] para todas as soluções, com exceção das soluções 01 e 02 (Tabela 4.3.3). Para estas últimas, que não contém nenhum dos íons bivalentes, essa diminuição de potencial é resultante da formação e acúmulo de produtos de corrosão sobre a superfície metálica. Com relação às densidades de corrente (Tabela 4.3.4), o que chama mais atenção, são os mais baixos valores para os casos onde 30 ppm de Zn(II) estão presentes desde o início (soluções 06, 12, 19). Este fato caracteriza o importante efeito sinérgico existente entre HEDP e Zn(II), que dá origem a filmes mais uniformes.

A adição de cálcio na concentração de 5 ppm à solução contendo 50 ppm de HEDP e 100 ppm de Cl⁻ mostra menor decaimento de potencial (Figura 4.2.2.1) e maiores densidades de corrente, tanto anódicas quanto catódicas (Figura 4.2.2.2) em comparação aos meios contendo HEDP e Zn(II). O momento de adição de cálcio não parece influenciar o mecanismo de inibição, caracterizando comportamento de

potenciais e densidades de corrente praticamente coincidentes. Em relação ao meio contendo apenas HEDP e Cl^- , a adição de cálcio, seja ela antes ou após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova, ainda mostra densidades de corrente menores o que pode inferir que o Ca(II) participe da formação do filme inibitivo, ao nosso ver, como apenas um transportador de inibidor para a superfície metálica, em semelhança ao que foi mostrado no trabalho de Rajendran para o Zn(II) [20]. Inserindo-se Ca(II) ao meio após 1 hora de imersão dos cupons, pôde-se observar, principalmente a partir dos resultados de impedância eletroquímica, que os valores de R_p sofrem uma diminuição, estando na mesma ordem de grandeza do meio contendo apenas HEDP e Cl^- , muito provavelmente devido a presença de uma superfície já em processo de corrosão.

Quando um dos cátions, Zn(II) ou Ca(II) , nas concentrações de 30 ppm e 5 ppm, respectivamente, é adicionado após 1 hora de imersão do metal em meio contendo inicialmente o outro, observa-se sempre uma queda considerável de potencial (Figura 4.2.3.1.1), mais acentuada quando Zn(II) é inserido após 1 hora. Esta queda é acompanhada por densidades de corrente de polarização mais elevadas como visualizado na Figura 4.2.3.1.2. Quando ambos os cátions estão presentes desde o início, observa-se uma queda mais suave nos potenciais a circuito aberto e estabilização em valores menores dos que os obtidos para a solução contendo 30 ppm de Zn(II) apenas. Já as curvas de polarização mostram nítida diminuição nas densidades de corrente, sugerindo uma melhora de eficiência de proteção do filme de superfície. Apesar disso, por conta da estabilização dos potenciais em valores mais baixos do que foi visto para a solução contendo 30 ppm de Zn(II) desde o início, pode-se inferir que o Ca(II) na concentração de 5 ppm deva apenas estar contribuindo sutilmente na desaceleração do processo corrosivo, complexando com o HEDP e diminuindo sua concentração na forma livre no meio.

Analisando-se os resultados onde Zn(II) e Ca(II) estão nas concentrações de 10 ppm e 25 ppm, respectivamente, pode-se observar a potencialização do efeito do cálcio e do zinco na queda de potencial quando ambos são inseridos após 1 hora de imersão dos corpos-de-prova (Figura 4.2.3.2.1). Nesta condição, as densidades de corrente catódica são maiores e praticamente coincidentes com as da solução onde 25 ppm de Ca(II) são inseridos em uma solução já contendo 10 ppm de Zn(II) , após 1 hora de imersão (Figura 4.2.3.2.2). O efeito de 25 ppm de Ca(II) sobre uma superfície contendo

bastante HEDP adsorvido e ilhas de $Zn(OH)_2$ é praticamente igual ao do meio onde ambos os cátions são inseridos após 1 hora de imersão muito provavelmente por conta da existência de uma superfície metálica com processo de corrosão em andamento: o cálcio complexado com o HEDP, em sua função de transportador de inibidor para o metal, diminuindo por conseguinte a concentração deste inibidor na forma livre em solução, uma vez se aproximando de uma superfície metálica repleta de íons cloreto e de regiões pré-oxidadas ou em processo de corrosão, encontra dificuldade para o assentamento da molécula de HEDP. Isto poderia justificar a baixa eficiência do filme nessas condições. Este fato corrobora a importância do zinco, estando este presente durante todo o experimento, para a formação de filmes mais homogêneos.

Quando 10 ppm de Zn(II) são inseridos após 1 hora de imersão dos cupons já em presença de 25 ppm de Ca(II), supõe-se que a diminuição das densidades de corrente seja devida à formação de $Zn(OH)_2$, proveniente do zinco em sua forma não complexada com o HEDP. Isto porque a elevada concentração de cálcio seria responsável pelo transporte de HEDP até a superfície como também pela manutenção da existência de complexos Ca(II)-HEDP na solução, só restando a possibilidade ao zinco de chegar na forma não complexada à superfície metálica.

De fato, quando ambos os cátions nas concentrações de 10 ppm (zinco) e 25 ppm (cálcio) estão presentes desde o início ocorre um sinergismo entre ambos e o inibidor, refletido pelos valores de potencial mais elevados (devido ao maior transporte de HEDP complexado para a superfície metálica) e menores densidades de corrente, pois nesta condição de adição conjunta, a formação do filme protetor é auxiliada pelo transporte de HEDP complexado à superfície (realizado tanto por zinco quanto por cálcio) quanto pela formação de hidróxido de zinco que funciona como barreira mecânica nas áreas catódicas, desacelerando o processo de corrosão.

Os ensaios eletroquímicos e de perda de massa que foram realizados em solução contendo concentração menor de HEDP (20 ppm) se basearam em um estudo prévio de Awad [17], onde se mostrou que a razão molar não é o único fator controlador do processo inibitivo, embora possa ser crucial na determinação da concentração da mistura HEDP-Zn. Devido aos resultados encontrados anteriormente para a solução

contendo 10 ppm de Zn(II) e 50 ppm de HEDP que não apresentou proteção satisfatória, escolheu-se trabalhar com essa mesma concentração de zinco e com 20 ppm de HEDP, sendo obtida uma razão molar de 1,54, próxima à correspondente ao melhor resultado encontrado durante os experimentos referentes à solução contendo 30 ppm de zinco e 50 ppm de HEDP, que foi de 1,8. Pelos resultados mostrados no item 4.2.4, observou-se um comportamento bastante semelhante entre as soluções contendo 30 ppm de Zn(II) com 50 ppm de HEDP e de 10 ppm de zinco com 20 ppm de HEDP, tanto para a variação do potencial com o tempo quanto para as medidas de impedância. Os valores de densidade de corrente (Figura 4.2.4.2), estimativa de R_p pelos diagramas de impedância eletroquímica e a análise visual dos corpos-de-prova indicam que as duas misturas possuem um bom comportamento inibitivo em solução contendo 100 ppm de cloreto. Os valores de densidade de corrente são baixos para ambas as soluções (soluções 06 e 19), como observado na Tabela 4.3.4. O estudo realizado por Awad [17] mostra resultados de resistência de polarização e potencial de corrosão que são comparados com os resultados obtidos no presente trabalho (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: Efeito da razão molar Zn(II):HEDP nos valores de R_p e E_{corr} .

	Zn(II) (ppm)	HEDP (ppm)	Zn(II):HEDP	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
Este	30	50	1,8	30000	-510
Trabalho	10	20	1,54	30000	-660
Awad	20	35	1,8	10000	-579
(2005)	40	80	1,6	25000	-479

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5.1 anterior, pode-se perceber que a associação entre zinco e HEDP é fundamental para a proteção do aço-carbono em meio contendo cloreto. Também é verificada a importância dos valores de concentração de zinco e HEDP para a constituição de misturas que promovam melhor proteção ao metal, apesar de apresentarem as mesmas razões molares. De fato, a solução avaliada por Awad [17] de razão molar 1,6 mostra uma tendência à menor proteção metálica, o que pode ser observado por um menor valor de R_p em comparação a de razão molar praticamente a mesma de nosso trabalho (razão molar=1,54). Este fato pode ser explicado por conta da mais elevada concentração de inibidor na solução do autor

(acima de 70 ppm), o que pode implicar, segundo a literatura, em uma reversão do efeito inibitivo [9]

A apresentação dos resultados de perda de massa [Tabela 4.3.1] levantados para as soluções contendo apenas Cl^- , HEDP e para as soluções que apresentaram os melhores resultados eletroquímicos, indica que a ausência de íons metálicos com capacidade de formar compostos complexos com o HEDP resulta num valor de taxa de corrosão uniforme não aceitável, por definição para materiais ditos baratos, como aço-carbono e ferro fundido, mostrados na Tabela 4.3.2. Esse resultado foi comprovado pela análise visual dos corpos-de-prova (Figura 4.3.1), onde é possível perceber que o cupons imersos em solução contendo 100 ppm de Cl^- e 50 ppm de HEDP sofreram um ataque significativo durante as 72 horas de ensaio.

Observando-se o valor de taxa de corrosão obtido através dos ensaios de polarização, verificamos que a presença de 50 ppm de HEDP e 5 ppm de Ca(II) (solução 10) não garantiriam uma proteção adequada ao aço-carbono, porém o valor encontrado pelo ensaio de perda de massa foi ligeiramente menor, estando na faixa definida como aceitável, como visto na Tabela 4.3.2 [12]. Para as demais soluções estudadas o resultado foi satisfatório com valores de taxa de corrosão abaixo de 0,26 mm/ano. As soluções 6 e 19 se mostraram bastante semelhantes em relação a taxa de corrosão, apresentando valores aceitáveis, confirmados pela ausência de ataque aos corpos-de-prova ao final do tempo total de imersão. Mais uma vez percebe-se importância da razão molar e das concentrações na determinação de uma melhor mistura inibitiva.

Trabalhos realizados com os mesmo inibidores, porém numa concentração de cloreto relativamente baixa (30 ppm), apresentaram valores de taxa de corrosão inferiores aos apresentados na Tabela 4.3.1. No estudo feito por Santos Filho [25], em solução contendo 50 ppm de HEDP, 14 ppm de Zn(II) e 5 ppm de Ca(II) resultou em 0,027 mm/ano, enquanto que a solução estudada por Reznik [2] contendo 50 ppm de HEDP e 30 ppm de Zn(II) apresentou taxa de 0,015 mm/ano. Pode-se inferir que a baixa agressividade dos meios avaliados por esses autores seja responsável pelos menores valores de taxa de corrosão obtidos, em comparação ao presente trabalho.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

- O inibidor HEDP isoladamente não fornece proteção satisfatória ao aço-carbono em meio contendo 100 ppm de Cl^- , havendo a necessidade da presença de cátions bivalentes, como Zn(II) e Ca(II) , de forma a caracterizar filmes mais homogêneos e com maior caráter protetivo;
- O cálcio parece auxiliar na formação de um filme de HEDP em pH 7,5 no papel de “transportador” de inibidor à superfície metálica, diminuindo assim a concentração de espécies livres de HEDP que prejudicam a caracterização de um bom filme;
- Os íons zinco são muito importantes na formação de um filme estável e homogêneo com o HEDP. Isto porque além de transportarem o inibidor até a superfície do metal, formam Zn(OH)_2 em seus sítios catódicos, caracterizando uma barreira mecânica aos processos catódicos;
- A introdução de cátions bivalentes após 1 hora de contato metálico com a solução de HEDP e cloreto, mostra que o mecanismo de inibição passa a não ser satisfatório, mesmo em concentrações mais elevadas de zinco. Isto é devido à presença de uma superfície modificada, com inibidor adsorvido e regiões onde o processo de dissolução é ativo. Logo, o sinergismo entre HEDP, Zn(II) e Ca(II) é melhor caracterizado em filmes que se formam na presença de complexos aquosos do inibidor com esses cátions bivalentes, estando todos presentes concomitantemente em solução;
- Não só as razões molares entre os componentes de uma mistura, mas também suas concentrações são muito importantes quando o objetivo é obter filmes com melhor caráter de inibição à corrosão.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análises de superfícies, como XPS, com a finalidade de avaliar as condições do filme formado sobre o metal. Assim será possível confirmar as afirmações feitas no capítulo anterior (conclusões), principalmente às referentes ao mecanismo de inibição;
- Realizar análise quantitativa de íons, principalmente o zinco, ao final do ensaio. Com isso, verificar se a concentração de Zn(II) está de acordo com as normas ambientais que controlam a quantidade deste íon em efluentes líquidos;
- Para confirmar os resultados obtidos com a adição de íons, tanto zinco quanto cálcio, após 1 hora do início do ensaio, realizar ensaios de perda de massa para as demais soluções. Com esses resultados será possível determinar a eficiência para todas as soluções estudadas neste trabalho;
- Um estudo mais aprofundado sobre a especiação do HEDP, entretanto a determinação das espécies para as concentrações específicas deste trabalho. Assim, pode ser confirmado valores ótimos de razão molar entre as substâncias envolvidas no processo de inibição;
- Estudo dessa mistura com o uso de biocidas, mesmo com a baixa concentração de cloreto. Também verificar o comportamento da ação desses inibidores em materiais como cobre e aço inoxidável, já que estes são muito utilizados em equipamentos industriais.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dantas, E., Tratamento de Água de Refrigeração e Caldeiras, Rio de Janeiro, Ecolab Química LTDA, 1998.
- [2] Reznik, L.Y., Julho/2001, “Estudo do mecanismo de inibição do ácido 1,1-hidroxi-etilideno difosfônico (HEDP) em presença de íons Zn^{2+} por meio de medidas eletroquímicas e modelagem molecular”, Exame de qualificação, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2003).
- [3] Choi, D.J., You, S.J., Kim, J.G., “Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculation cooling systems”, Materials Science and Engineering, 228/236, 2002.
- [4] Demadis, K.D., Mavredaki, E., Srtathoulopoulou, A., Neofotistou, E., Mantzaridis, C., “Industrial water systems: problems, challenges and solutions for the process industries”, Desalination, 213, 38/46, 2007.
- [5] Torres, F., “Avaliação do molibdato à baixas concentrações como inibidor de corrosão do aço em águas de refrigeração”, Tese de Mestrado, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (1998).
- [6] Norma técnica T. 187/2, Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA)
- [7] Resolução CONAMA nº 23, de 12 de dezembro de 1996, anexo 1-A, Resíduos perigosos - classe 1.
- [8] http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/toxicologia_dos_metais_pesados.htm, visitado em 29/11/2007.

- [9] Kuznetsov, Y. I., *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, New York, 1^a Edição, Plenum Press, 1996.
- [10] Amar, H., Benzalour, J., Derja, A., Villemin, D., Moreau, B., Braisaz, T., Tounsi, A., “Synergistic corrosion inhibition study of Armco iron in sodium chloride by piperidin -1-yl-phosphonic acid-Zn²⁺ system”, *Corrosion Science*, 2007.
- [11] Alagta, A., Felhösi, I., Telegdi, J., Bertóti, I., Kálman, E., “Effect of metal ions on corrosion inhibition of pimeloyl-1,5-di-hydroxamic acid for steel in neutral solution”, *Corrosion Science*, 49, 2754/2766, 2007.
- [12] Gentil, V., *Corrosão*, 4^a Edição, Editora LTC, 2003;
- [13] Browning, F. H., Fogler, H.S., “Fundamental study of the dissolution of calcium phosphonates from porous media”, *AIChE Journal*, 42, 10, 1996.
- [14] Awad, H. S., “The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1, hydroxyethylidene-1,1 diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 52/01, 2005.
- [15] Ximenes, L.M.O., Dezembro/2001, “Efeito da dureza da água sobre a ação do inibidor de corrosão HEDP na presença de íons Zn²⁺”, Tese de Mestrado, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2002).
- [16] Awad, H.S., Turgoose, S., “Role of complexes in inhibition of mild steel by zinc-1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid mixtures”, *British Corrosion Journal*, volume 37/02, 2002.
- [17] Awad, H. S., “Surface examination and analysis of steel inhibited by 1-hydroxyethylidene acid in presence of zinc ions”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 40/01, 2005.

- [18] Marín-Cruz, J., Cabrera-Sierra, R., Pech-Canul, M.A., González, I., “EIS study on corrosion and scale processes and their inhibition in cooling system media”, *Electrochimica Acta* 51, 1847–1854, 2006.
- [19] Cukrowski, I., Popovic, L., Barbard, W., Paul, S.P., Rooyen, P.H., Liles, D.C., “Modelling and spectroscopic studies of biphosphonates-bones interactions. The Raman, NRM and crystallographic investigations of Ca-HEDP complexes”, *Bone*, 2007.
- [20] Rajendran, S., Apparao, B.V., Palaniswamy, A.F., Sundaravadivelu, M., “The role of phosphonates as transporters of Zn²⁺ ions in the inhibition of carbon steel in neutral solutions containing chlorides”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Volume 49, n° 3, 2002.
- [21] Awad, H.S., Turgoose, S., “Influence of hardness salts on the effectiveness of zinc-1 hydroxyethylidene 1,1 diphosphonic acid (HEDP) mixtures in inhibiting the corrosion of mild steel in neutral oxygen-containing solutions”, *Nace international, Corrosion*, 2004.
- [22] Pourbaix, M., “Lições decorrosão eletroquímica” CEBELCOR, Bruxelas, 3ª Edição, 1987.
- [23] Wolyneć, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.
- [24] Pourbaix, A., “Détermination de la Vitesse Instantanée de Corrosion par la Mesure de la Résistance de Polarisation, ou de Corrodance”, *Congrès Européen de la corrosion*, Paris, France, 1973
- [25] 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).