

Comportamento eletroquímico da cisteína e do difosfonato para o aço inoxidável 304 em HCl 1 mol L⁻¹

Electrochemical behavior of the cistein and diphosfonate for stainless steel in media of HCl 1 mol L⁻¹

Aline Viomar

Bacharel em Química
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: alineviomar@gmail.com

Elisângela de Souza Lima

Mestre em Química, Universidade
Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
E-mail: zanzasouza@bol.com.br

Maico Taras da Cunha

Mestre em Química e Físico-Química,
Universidade de São Paulo
E-mail: maico_tc@yahoo.com.br

Eliane D'Elia

Doutora em Engenharia Metalúrgica e
de Materiais, Universidade Federal do
Rio de Janeiro, UFRJ
E-mail: eliane@iq.ufrj.br

Paulo Rogério Pinto
Rodrigues

Doutor em Ciências, Área
de Físico-Química
Departamento de Química, Setor de
Ciências Exatas e de Tecnologia
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: prprodrigues@unicentro.br

Resumo

Aminoácidos e moléculas auto-organizáveis vêm sendo largamente estudados na ação inibidora da corrosão de materiais metálicos. Esse trabalho tem como objetivo estudar o comportamento eletroquímico da cisteína, do difosfonato e da mistura de ambos na ação inibidora da corrosão do aço inoxidável 304 em HCl 1M. Foram empregadas como técnicas: potencial de circuito aberto, polarização anódica potenciostática (PA), cronoamperometria (CA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e microscopia óptica (MO). Os resultados de CA mostraram que a cisteína tem um efeito dúbio, catalisador e inibidor de corrosão, efeito este em função do tempo de imersão da peça metálica na solução eletrolítica. As curvas PA mostraram menor densidade de corrente para o sistema contendo cisteína + difosfonato, sugerindo uma ação sinérgica inibidora. Esses resultados foram confirmados por EIE e MO.

Palavras-chave: Corrosão, inibidor, aço inoxidável, aminoácidos, monocamadas auto-organizáveis.

Abstract

Amino acids and self assembled monolayers (SAM's) have been studied as to their inhibiting action on the corrosion of metallic materials. The objective of this work is to study the electrochemical behavior of the cisteincisteine, the diphosfonate and the mixture of both in inhibiting the action of corrosion on stainless steel 304 in HCl 1 molL⁻¹. As the following techniques were used: open circuit potential (OCP), potentiostatic anodic polarization (AP), chronoamperometry (CA), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and optical microscopy (OM). The results of CA showed that cisteine has a double effect, catalytic and inhibiting, in function of the immersion time of the metallic part in the electrolytic solution. AP curves have shown lesser current density for the system containing cisteine + diphosfonate, suggesting an inhibiting synergic action. These results have been confirmed by EIS and OM.

Keywords: Corrosion, inhibitors, stainless steel, amino acids, self assembled monolayers.

1. Introdução

O Aço inoxidável pode ser descrito como uma liga ferrosa que apresente cromo com um teor acima de 10,5% em sua composição química, além de outros elementos em menor quantidade (Gentil, 1987). Os aços caracterizam-se por

apresentarem alta resistência à corrosão, contudo o nome inoxidável não é apropriado, pois esse tipo de liga, apesar de muito resistente, sofre corrosão em diferentes meios (Rodrigues, 1997).

Os aços inoxidáveis são classificados em função da sua microestrutura cristalina predominante, assim, pode-se dividi-los em: ferríticos, martensíticos, austeníticos, duplex e especial (Rodrigues, 1997). A série 300 é, dos aços inoxidáveis austeníticos, aços não magnéticos com estrutura cúbica de faces centradas, basicamente ligas Fe, Cr e Ni. A série 400 é a dos aços inoxidáveis ferríticos e não magnéticos com estrutura cúbica de corpo centrado, basicamente ligas de Fe e Cr. Essa série é dividida em: ferríticos (magnéticos) e martensíticos (não magnéticos) (Andrade, 1995).

O presente trabalho aborda a liga mais conhecida da série 300, o aço inoxidável austenítico 304. Essa liga tem excelente resistência à corrosão, boa ductilidade e soldabilidade. Tais aços são utilizados em aplicações em altas temperaturas (1150°C), em temperatura ambiente e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas). O aço inoxidável 304 é suscetível à corrosão localizada (Silva, 1988) e generalizada (Rodrigues, 1996 e 1998; Tussolini, 2007), além de possuir a seguinte composição: 18% de Cr e 8% de Ni.

A corrosão é um processo espontâneo onde o metal busca maior estabilidade e menor energia, porém é um processo indesejável, visto que causa a deterioração das propriedades úteis de um metal (Carbó, 2001).

Através de processos eletroquímicos, a corrosão apresenta mecanismos idênticos, sempre constituídos por regiões nas quais há a formação de ânodos e cátodos (Chiverini, 1984).

Um importante método de proteção a metais contra a deterioração causada pela oxidação é o uso de inibidores. Os inibidores podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos (Felhosi, 2002).

Os inibidores inorgânicos nitritos, cromatos, molibdatos, por exemplo, favorecem uma rápida oxidação do metal,

formando uma camada de óxido que ocupa o local dos sítios ativos de oxidação, diminuindo, consideravelmente, os processos anódicos. Porém muitos dos inibidores comumente utilizados na indústria são tóxicos e podem causar sérios danos à saúde. Em detrimento disto, os inibidores orgânicos vêm ganhando espaço no mercado industrial (Rodrigues, 1998).

SAM's são agregados moleculares organizados, com afinidade específica por um substrato metálico, ou seja, via adsorção. A molécula auto-organizável é uma molécula orgânica que apresenta uma extremidade polar e outra apolar (Schreiber, 2000).

Aminoácidos são compostos orgânicos que possuem um heteroátomo e densidades eletrônicas pi, que favorecem a adsorção à superfície metálica. Por essa razão tem sido alvo de interesse em pesquisas (Zerfaoui, 2004). A cisteína é um aminoácido de baixo peso molecular e possui enxofre em sua composição, por isso pode se adsorver à superfície metálica (vide Figura 1) (ABD-E1-Nabey, 1985).

2. Materiais e métodos

Para o presente estudo, foram feitos os seguintes ensaios: microscopia óptica, potencial de circuito aberto, cronoamperometria, curva de polarização potencioestática anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os aminoácidos estudados são: alanina, cistina, metioanina e cisteína, na concentração 0,01 mol L⁻¹. A solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ foi preparada pela dissolução de HCl a 37% em água destilada e a solução de aminoácido 0,01 mol L⁻¹ foi preparada a partir da solução de HCl 1 mol L⁻¹.

A célula eletroquímica é composta por três eletrodos, na qual o eletrodo auxiliar é uma folha de platina com área 10 vezes maior que a área do eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência é um eletrodo de cloreto de prata e o eletrodo de trabalho é o eletrodo de aço austenítico 304 com área igual a 0,9536

cm² envolto por resina inerte. O eletrodo de trabalho foi polido em politriz com lixa de grana 200, 400, 600 e 800 e, em seguida, foi lavado com água destilada, e seco com jato de ar frio.

Os potenciais de corrosão foram medidos com um multímetro digital de bancada.

Os ensaios de polarização foram realizados com potenciostato Gamry PC4-300, operando de modo potencioestático em configuração de três eletrodos.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados na mesma célula dos ensaios de polarização, empregando-se um analisador de frequência da Gamry, modelo EIS 300, acoplado ao potenciostato PC4-300. O potencial de perturbação foi de ±5mV. A faixa de frequência variada ficou entre 6 kHz a 1 mHz, mantendo-se o eletrodo de trabalho em seu potencial de corrosão.

3. Resultados

Os resultados dos ensaios de cronoamperometria para o eletrodo em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de aminoácidos estão representados na Figura 2.

Após os ensaios de cronoamperometria, foram feitas polarizações potencioestáticas anódicas, onde se aguardou, para cada ponto medido, 4000 segundos, e os resultados são apresentados na Figura 3.

Na Figura 4, são apresentados os diagramas de impedância eletroquímica com a finalidade de comprovar os resultados obtidos nas polarizações.

Na Figura 5, são apresentadas as microscopias ópticas.

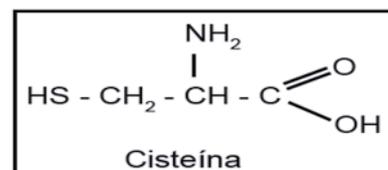


Figura 1 - Fórmula química da cisteína (ABD-E1-Nabey, 1985).

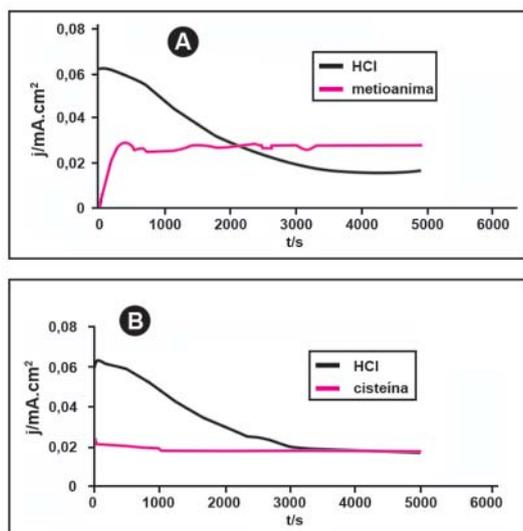


Figura 2 - A) cronoamperometria em presença de Metionina. B) cronoamperometria em presença de cisteína; feitas com $\eta = +50\text{mV}$.

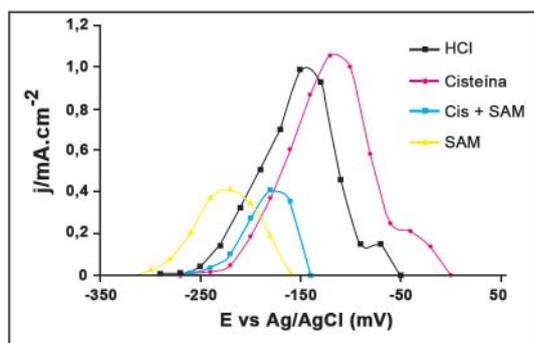


Figura 3 - Polarização potenciostática de SAM, Cis+SAM, cisteína e HCl.

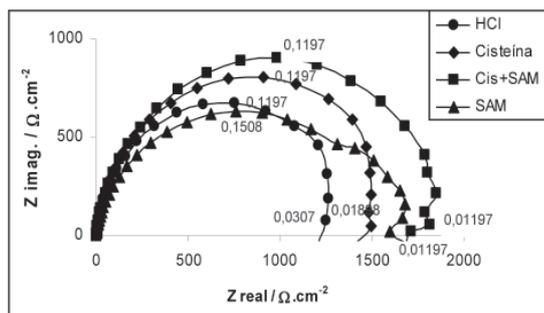


Figura 4 - Diagrama de impedância eletroquímica.

4. Discussões

A Figura 2A mostra que, até 2000 segundos, a densidade de corrente, na presença de metionina, é mais baixa que a densidade de corrente, na ausência

do aminoácido, porém, após 2000 segundos, a densidade de corrente do meio com metionina é mais alta em relação ao meio que contém somente HCl 1 mol L^{-1} , caracterizando o efeito duplo dos aminoácidos, ou seja, inibidor e catalisador de corrosão. O mesmo efeito é notado nos demais a.a. estudados, porém, na Figura 2B, é possível ver que, em presença de cisteína, a densidade de corrente é mais baixa até aproximadamente 4.000s, ou seja, a cisteína apresenta um efeito inibidor mais prolongado em relação aos demais aminoácidos.

Na Figura 3, é possível ver que, em presença de cisteína e SAM, a densidade de corrente diminui consideravelmente, indicando que a adição de SAM à solução contendo cisteína minimiza o efeito catalítico do aminoácido, gerando um efeito sinérgico inibidor ao processo de oxidação do aço nesse meio. Esses resultados são confirmados através do diagrama de impedância eletroquímica (Figura 4).

Através da impedância eletroquímica, observa-se que o SAM+cisteína apresentaram maior resistência à polarização, confirmando os resultados obtidos na polarização potenciostática anódica.

Na Figura 5, estão expostas as imagens obtidas por microscopia óptica com aumento de 100 vezes. É possível ver que, quando o eletrodo é polarizado em meio de HCl 1 mol L^{-1} , Figura 5B, e em meio de cisteína, Figura 5C, o processo oxidativo é bastante acentuado. Na Figura 5F, observa-se que a corrosão causada pelo meio utilizado, no presente trabalho, é corrosão localizada. Esse tipo de corrosão foi favorecido pelo cloreto presente no meio estudado.

5. Conclusões

- 1) Os aminoácidos apresentam um efeito dúbio, inibidor e catalisador da oxidação do aço 304 em função do tempo de imersão em meio de HCl 1 mol L^{-1} .
- 2) A cisteína apresentou efeito inibidor mais prolongado entre os aminoácidos.
- 3) SAM + cisteína promovem um efeito sinérgico inibidor na oxidação do aço 304 em de HCl 1 mol L^{-1} .

6. Referências bibliográficas

- ABD-EI-NABEY, B. A., KHALIL, N., MOHAMED, A. Inhibition by amino acids of the corrosion of steel in acid. *Surface Technology*, 24, p. 383-389, 1985.
- ANDRADE, A. H. P., RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. Caracterização do benzotriazol como inibidor para o aço inoxidável ferrítico. *Acta Microscópica*, v. 4, p. 39-40, 1995.
- CARBÓ, H. M. Aço inoxidável - aplicações e especificações. *Catálogo Acesita*, volume único, 2001.
- CHIVERINI, V. *Aços e ferros Fundidos*. São Paulo, 1984.
- Disponível: http://www.qualinox.com.br/ficha_acos.htm. Acessado em: 27/08/08.
- Disponível: http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/body_aco_inox.html. Acessado em: 27/08/08.
- Disponível: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Corros%C3%A3o> Acessado em: 27/08/08.
- FELHOSI, J.T., PALINKA'S, G., KALMAN, E. Kinetics of self-assembled layer formation on iron. *Electrochimica Acta*, 47, p. 2335-2340, 2002.
- GENTIL, V. *Corrosão*. Ed. Guanabara, 1987.

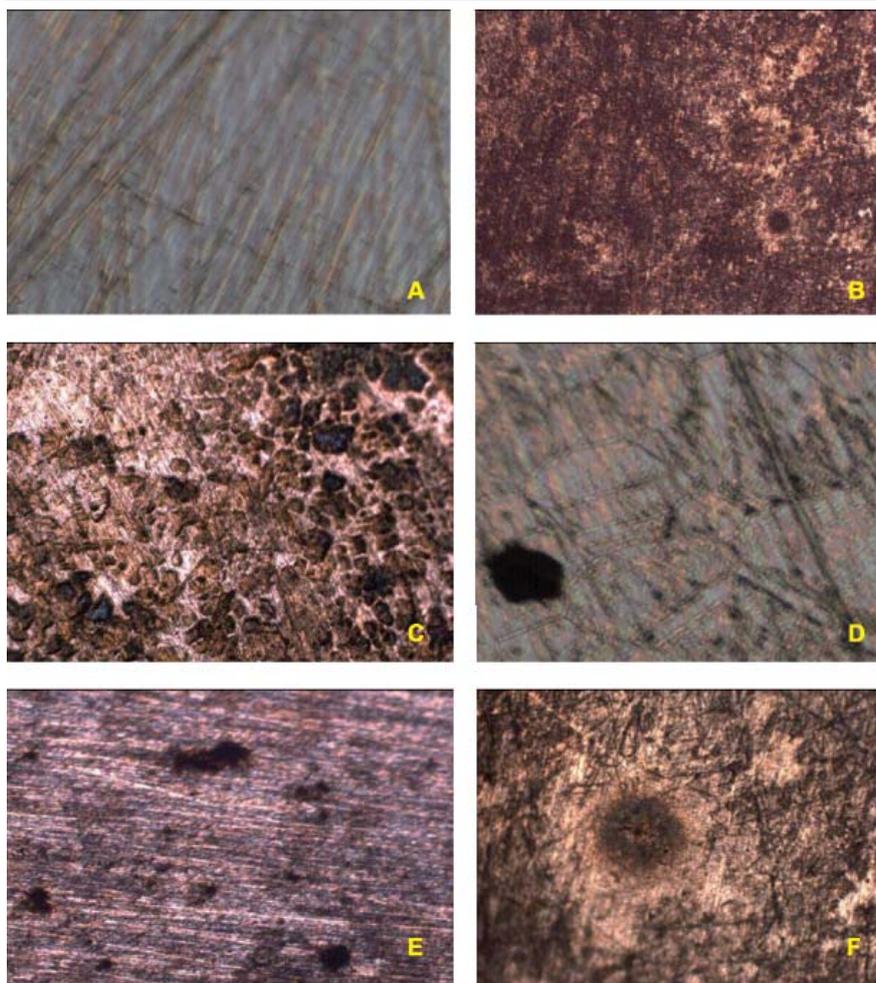


Figura 5 - Microscopias ópticas da superfície do eletrodo de aço austenítico 304, com aumento de 100 vezes: **A)** somente polido. **B)** Após cronoamperometria em HCl 1 mol.L⁻¹. **C)** Após cronoamperometria em HCl 1 mol.L⁻¹ contendo cisteína. **D)** Após cronoamperometria em HCl 1 mol.L⁻¹ contendo SAM. **E)** Após cronoamperometria em HCl 1 mol.L⁻¹ contendo cisteína e SAM. **F)** Corrosão por pites ocorrida em HCl 1 mol.L⁻¹.

Artigo recebido em 23/06/2009 e aprovado em 18/01/2010.

- RODRIGUES, P. O. *Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico*. São Paulo: IQUSP - SP, 1997. p. 12-80. (Tese de Doutorado).
- RODRIGUES, P. R. P., ANDRADE, A. H. P., AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2 M H₂SO₄. *British Corrosion Journal*, Inglaterra, v. 33, n. 3, p. 211-213, 1998.
- RODRIGUES, P. R. P., ZERBINO, J. O., AGOSTINHO, S. M. L. Voltammetric and ellipsometric studies of films formed on 304 stainless steel in sulphuric acid solution without and with benzotriazole. *Materials Science Forum*, Itália, v. 288, p. 1299-1310, 1998.
- RODRIGUES, P. R. P., AOKI, I. V., ANDRADE, A. H. P., OLIVEIRA, E., AGOSTINHO, S. M. L. Effect of benzotriazole on the electrochemical and corrosion behaviour of type 304 stainless steel in 2 M sulphuric acid solution. *British Corrosion Journal, Inglaterra*, v. 31, n. 4, p. 305-308, 1996.
- SCHREIBER, F. *Structure and growth of self-assembling monolayers*. Pergamon 65 p.151±256, 2000.
- SILVA, A.L.C., MEI, P. R. *Aços e ligas especiais*. (2.ed.). Sumaré SP: Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.
- TUSSOLINI, M., SPAGNOL, C., EVETON C. G., CUNHA, M. T. da, RODRIGUES, P. R. P. Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 1, p. 41-44, 2007.
- ZERFAOUI, M., OUDDAC, H., HAMMOUTIB, B., KERTITD, S., BENKADDOURB, M. Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids. *Elsevier*, v. 51, p.134-138, 2004.

A REM tem novo endereço:
FUNDAÇÃO GORCEIX - REM
Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57
Bairro: Vila Itacolomy
35400-000 - Ouro Preto - MG
(31) 3551-4730 (31) 3559-7408
www.rem.com.br