INTERCORR2008_023

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação de aminoácidos com grupo mercapto como inibidores de corrosão do aço carbono 1010 em meio ácido

Roger A. Gomes[1], Pedro de L. Neto[2], Adriana N. Correia[3]

Abstract

Cysteine and methionine were investigated as corrosion inhibitors of 1010 carbon steel in acid medium using mass loss, linear potentiodynamic polarization and electrochemical impedance techniques. The results showed that both studied aminoacid inhibit the corrosion of the steel presenting a efficiency of about 80 – 90%. The test of loss of mass shows that the rate of corrosion is dependent on the concentration of amino acid. Polarization curves suggest that both aminoacid act by a mechanism of mixed-inhibition. The measures of impedance and images from the SEM show that the methionine obtained best results of cysteine. The adsorption process following Langmuir isotherm besides being a exothermal and spontaneous process. The values of activation energy for the solutions with amino acids were higher than the solution without amino acid indicating the process of corrosion inhibition.

Resumo

Cisteína e metionina foram investigadas como inibidores de corrosão do aço carbono 1010 em meio ácido usando técnicas como perda de massa, polarização potenciodinâmica linear e impedância eletroquímica. Os resultados mostram que ambos os aminoácidos inibem a corrosão do aço apresentando uma eficiência em torno de 80 – 90 %. O ensaio de perda de massa revela que a taxa de corrosão é dependente da concentração de aminoácido. As curvas de polarização sugerem que ambos os aminoácidos agem por meio de um mecanismo de inibição misto. As medidas de impedância e as imagens do MEV mostram que a metionina obteve melhores resultados em relação a cisteína. O processo de adsorção segue as isotermas de Langmuir além de ser um processo exotérmico e espontâneo. Os valores da energia de ativação para as soluções com aminoácidos foram maiores do que a solução sem aminoácidos indicando inibição ao processo de corrosão.

Palavras-chave: aminoácidos, inibidores, corrosão, impedância.

1 Mestrando, Química – Universidade Federal do Ceará
2 Doutor, Química – Universidade Federal do Ceará
3 Doutora, Química – Universidade Federal do Ceará

Introdução

Nos últimos anos, as indústrias de revestimento metálico tiveram grandes prejuízos econômicos por causa da perda de produtos no final do processo. Na maioria dos casos, isso ocorre devido a problemas no processo de decapagem e ativação das peças. Problemas esses, ocasionados pela agressividade do meio ácido freqüentemente utilizado nesses tipos de processos. Deste modo, fez-se necessário à utilização de inibidores de corrosão em meio aquoso para tentar diminuir essas perdas, sendo que esses inibidores são compostos solúveis em água e apresentam propriedades anticorrosivas, ou seja, de proteção ao metal. Atualmente, os compostos a base de cromo hexavalente são os mais utilizados para esse tipo de proteção metálica devido a sua excelente eficiência já conhecida na literatura [1]. Entretanto, esse tipo de composto é muito prejudicial a todo meio ambiente e aos próprios trabalhadores que no dia-a-dia estão em contato com os mesmos, pois são muito tóxicos e podem provocar câncer [2]. Assim, faz-se necessário a busca de alternativas ao uso dos compostos a base de cromo que sejam ecologicamente mais amigáveis. Os aminoácidos são uma classe de compostos orgânicos extremamente importantes para a vida humana e de todos os seres vivos do planeta e vêm ganhando destaque como inibidores de corrosão de diversos materiais. Além disso, possuem algumas características importantes, tais como, são solúveis em água, são anfóteros e são produzidos com alto grau de pureza e a baixo custo [3]. Os aminoácidos possuem um grupo amina e uma carboxila em suas estruturas, por causa deles que esses compostos são anfóteros e assim importante para agirem como inibidores, pois estruturas que possuam N, O, S serão mais eficientes devido à possibilidade da doação de elétrons levando a uma ligação composto/metal [4]. Deste modo, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho da cisteína e metionina, que são aminoácidos que possuem enxofre em suas estruturas, como inibidores de corrosão do aço carbono 1010 em meio de HCl por meio de medidas eletroquímicas e ensaio de corrosão.

1. Experimental

1.1. Preparação dos corpos de prova

Para o ensaio de perda de massa foram utilizados chapas de aço carbono 1010 nas dimensões de 1,5 x 2,5 cm, as quais foram decapadas em HCl 10 %, seguido de um desengraxe em acetona e por fim foram jateadas. Para os ensaios eletroquímicos, as amostras eram de geometria circular, embutidas em resina epóxi em que somente uma das faces permaneceu exposta enquanto que a outra fez o contato elétrico. Para esses ensaios, as amostras foram polidas com lixas granulométricas de carbeto de silício de numeração 100 e 400, além disso, também passaram por uma decapage em HCl 10 % e desengraxe em acetona. A área exposta das amostras foi de 2 cm^2.

1.2. Soluções de trabalho

Neste presente trabalho foi utilizado como eletrólito ácido clorídrico na concentração de 0,1 M. As soluções de cisteína e metionina foram preparadas a partir da solução estoque de HCl e

em 4 concentrações distintas: 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} e 10^{-5} M. Todas as soluções utilizadas no trabalho foram preparadas com água destilada.

1.3. Perda de massa

O ensaio utilizado para avaliar a corrosão do aço na presença dos aminoácidos foi o ensaio de perda de massa com base na norma ASTM G1. As amostras tratadas foram pesadas antes de serem imersão nas soluções de trabalho. O ensaio foi feito durante um período de 96 horas. Após este período, as amostras foram retiradas e tratadas com a solução de Clarck (HCl, $SnCl_2$, Sb_2O_3), de acordo com a norma ASTM G31-72 para retirar produtos de corrosão da superfície do aço carbono, para em seguida serem novamente pesadas. Todo esse procedimento foi repetido até a obtenção de um valor de massa constante para garantir que todo produto de corrosão superficial foi retirado.

1.4. Ensaios Eletroquímicos

Para os ensaio eletroquímicos foi utilizada um célula clássica de três eletrodos sendo que o eletrodo de trabalho era de aço carbono com uma área superficial de 2 cm^2. Um eletrodo de platina foi utilizado como auxiliar e todas as medidas de potencial foram feitas referentes ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). As medidas eletroquímicas foram feitas utilizando um AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador pelo programa GPES–4 e FRA para a polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, respectivamente. As curvas de polarização foram conduzidas por meio de uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de -800 mV a 800 mV em relação ao potencial de circuito aberto que foi estabelecido após 10 minutos da imersão nas soluções. As medidas de impedância foram feitas por meio de uma amplitude de sinal de 10 mV e uma faixa de freqüência de 40 kHz a 60 mHz e no potencial de circuito aberto. O comportamento cinético desses aminoácidos em solução também foi avaliado por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde o processo de corrosão foi monitorado durante um período de quatro horas.

1.5. Estudo da Adsorção

O estudo termodinâmico da adsorção foi feito por meio dos valores de resistência de transferência de carga obtidos das medidas de impedância, que são utilizados para a obtenção do grau de recobrimento da superfície necessário para obter as isotermas de adsorção. As medidas de impedância para tal estudo foram feitas após a estabilização do potencia de circuito aberto em diferentes temperaturas (25, 40, 50 e 60°C). A partir das isotermas de adsorção foram obtidos parâmetros termodinâmicos, tais como energia livre, entalpia e entropia, que possibilita uma melhor visão do processo de adsorção dos aminoácidos na superfície do aço carbono. Além disso, também foi obtida a partir dos valores de resistência, a energia de ativação do processo de corrosão do aço na presença e ausência dos aminoácidos estudados.

1.6. Caracterização Morfológica

Para caracterizar a superfície do aço após imersão nas soluções com e sem aminoácidos foi utilizado um microscópico eletrônico de varredura Phillips XL-30. As micrografias foram obtidas nos tempos 0, 1, 3, 5 e 24 h para verificar como a corrosão evolui na superfície do aço com o tempo.

2. Resultados e Discussões

2.1. Perda de Massa

As chapas de aço carbono foram imersas nas soluções com e sem aminoácidos, sendo que as soluções de aminoácidos foram avaliadas em quatro concentrações distintas, a fim de observar o efeito da concentração na inibição a corrosão por meio de suas respectivas taxas de corrosão. As taxas de corrosão foram obtidas a partir da seguinte equação:

$$v_{corr} = 534 \frac{\Delta m}{A \rho t} \qquad (1)$$

Em que Δm é a perda de massa do material em mg, A é a área superficial em polegada, ρ é a densidade do material em g cm^{-3}, t é o tempo em horas e ν_{corr} é a taxa de corrosão do aço em mpy. Após o período de imersão, as amostras passaram por um tratamento de superfície descrito anteriormente e em seguida foram obtidas as taxas de corrosão. Desta forma, foi relacionada à taxa de corrosão (MPY) pela concentração de aminoácido (mol dm^{-3}) como pode ser visto na Figura 1.

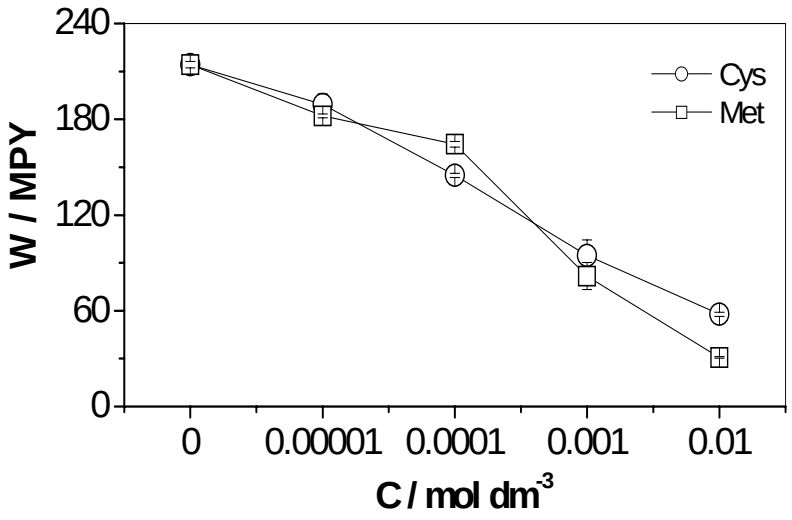

Figura 1 – Taxa de corrosão em relação à concentração de aminoácido.

A Figura 1 mostra a influencia da concentração de aminoácido na taxa de corrosão do aço carbono, portanto, a partir do gráfico podemos observar que os dois aminoácidos estudados proporcionaram ao aço obter taxas de corrosão inferiores em relação à solução sem aminoácidos, e em todas as concentrações investigadas. O gráfico mostra um decréscimo na taxa de corrosão do aço carbono com o aumento da concentração de aminoácido, além disso, não foi observada uma grande diferença na ação inibidora entre os dois aminoácidos. A partir das taxas de corrosão foram calculadas as eficiências de inibição por meio da seguinte expressão:

$$EI(\%) = \frac{v^{o}_{corr} - v_{corr}}{v^{o}_{corr}} * 100 \qquad (2)$$

Em que $\nu°_{corr}$ e ν_{corr} são as taxas de corrosão obtidas das soluções sem e com aminoácidos, respectivamente. A Tabela 1 mostra os valores das eficiências de inibição dos aminoácidos, evidenciando a concentração 10^{-2} M como a mais eficiente para os dois aminoácidos. Sendo que a metionina obteve o melhor desempenho nessa concentração em relação à cisteína.

Ashassi-Sorkhabi et al. [5] estudando a corrosão do ferro em um meio misto de $HCl+H_2SO_4$ utilizaram três tipos de aminoácidos, e também observaram que o aumento da concentração de aminoácido proporciona maiores eficiências de inibição (EI%).

Tabela 1 – Taxa de corrosão (MPY) e eficiência de inibição (%) obtidas a partir do ensaio de perda de massa.

Inibidor	Concentração de inibidor (Mol dm^{-3})	Taxa de Corrosão (mpy)	Eficiência de inibição (%)
Sem inibidor	-	212,09	-
Cisteína	10^{-2}	56,41	73,4
	10^{-3}	94,71	55,3
	10^{-4}	143,56	32,3
	10^{-5}	189,22	10,8
Metionina	10^{-2}	30,76	85,5
	10^{-3}	81,75	61,4
	10^{-4}	164,38	22,5
	10^{-5}	182,07	14,1

2.2. Polarização Potenciodinâmica

A Figura 2 mostra as curvas de polarização do aço carbono imerso nas soluções sem e com aminoácidos em diferentes concentrações. A adição de aminoácidos afeta a reação anódica e catódica da curva, enquanto que o potencial de corrosão sofre apenas uma pequena mudança para valores mais positivos. As densidades de corrente das amostras imersas nas soluções com aminoácidos são menores em relação a solução sem aminoácido. Esses resultados indicam que os dois aminoácidos estudados agem como inibidores tipo misto. As eficiências de inibição foram obtidas por meio da seguinte equação:

$$EI\% = \frac{R_{ti} - R_{t0}}{R_{ti}}.100 \qquad (3)$$

Em que R_{ti} e R_{t0} são as resistências de transferência de carga do aço para as soluções com e sem aminoácidos. A Tabela 2 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização. Os resultados mostram que a resistência a polarização aumento com o aumento da concentração, indicando um efeito inibidor da corrosão do aço carbono.

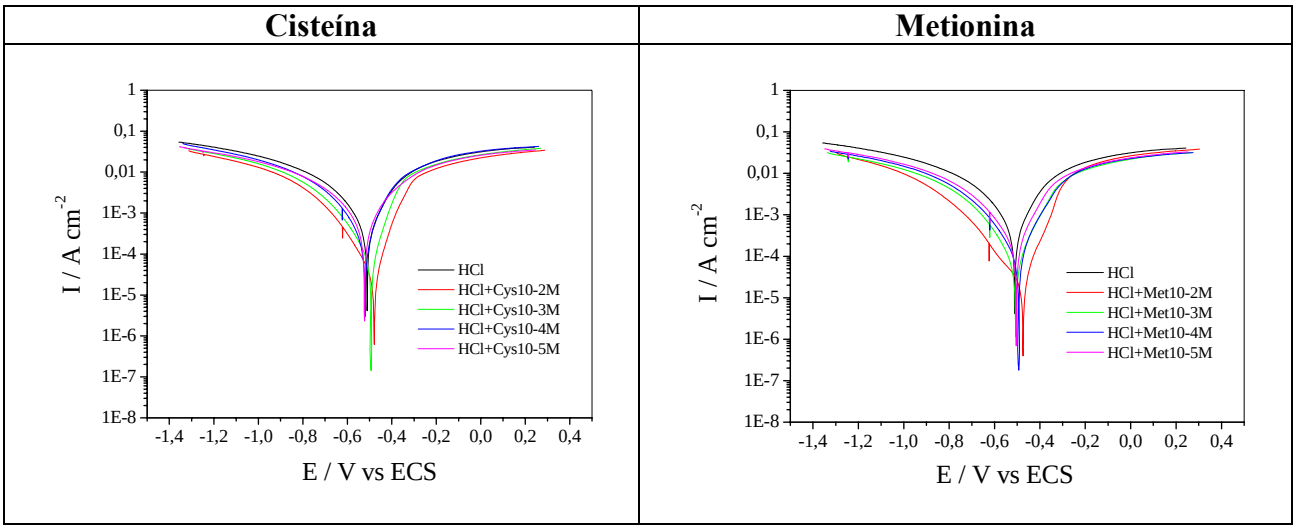

Figura 2 – Curvas de polarização das amostras imersas nas soluções com e sem aminoácidos.

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização

Inibidor		Potencial de corrosão / V vs ECS	R_p / Ω cm^2	Eficiência de inibição (%)
Sem inibidor	-	-0,511	68,05	-
Cisteína	10^{-2}	-0,479	614,5	88,9
	10^{-3}	-0,493	274,2	75,2
	10^{-4}	-0,52	115,06	40,9
	10^{-5}	-0,522	73,3	7,5
Metionina	10^{-2}	-0,474	814,1	91,6
	10^{-3}	-0,507	341,3	80,1
	10^{-4}	-0,493	226,4	70
	10^{-5}	-0,504	133	48,8

2.3. Potencial de circuito aberto

A Figura 3 mostra a evolução do potencial de circuito aberto (E_{oc}) com o tempo de imersão. O potencial de circuito aberto para as soluções com e sem aminoácidos desloca-se para valores mais nobres indicando que o aço possivelmente está sendo protegido contra a corrosão. Entretanto, os potencias para a solução sem aminoácido são inferiores em relação às soluções com aminoácidos indicando que os aminoácidos proporcionam uma ação inibidora ao processo de corrosão, inibindo a dissolução do metal. Em relação ao comportamento do potencial na solução sem aminoácido, provavelmente ocorre a formação de produto de corrosão na superfície do aço e isso proporciona ao aço um efeito de barreira.

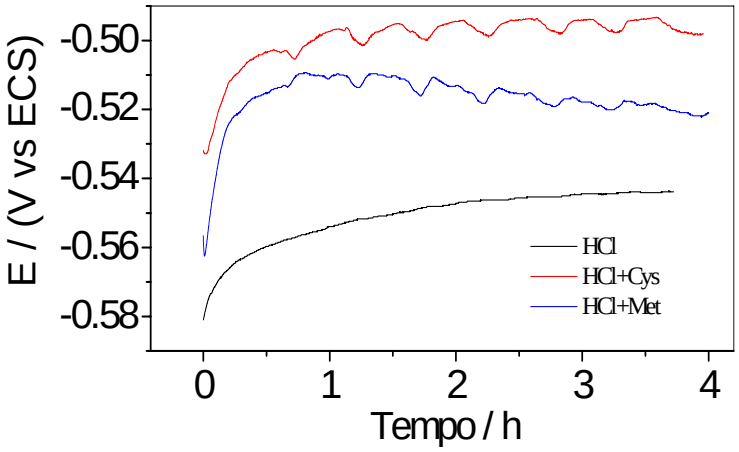

Figura 3 – Potencial de circuito aberto (Eoc) com o tempo de imersão.

2.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância foram feitas em potencial de circuito aberto, utilizando os eletrodos de aço carbono imersos nas soluções de trabalho com e sem aminoácidos, sendo que a concentração dos aminoácidos em solução foi de 10^{-2} mol dm^{-3}. A Figura 4 mostra os diagramas de Nyquist obtidos após 1 hora de imersão nas soluções de trabalho. Nos gráficos é observado somente um arco capacitivo, indicando que na interface eletrodo/solução ocorre somente um processo de transferência de carga. Sendo que nesta região, a resistência se encontra em paralelo com a capacitância por estarem na mesma condição de potencial. A Figura 5 mostra os diagramas de Nyquist obtidos das amostras imersas nas soluções com e sem adição de aminoácidos. É observado na Figura 4 que os diâmetros dos semicírculos referentes aos aminoácidos são maiores em relação ao diâmetro do semicírculo da solução livre de aminoácido, indicando inibição do processo de corrosão.

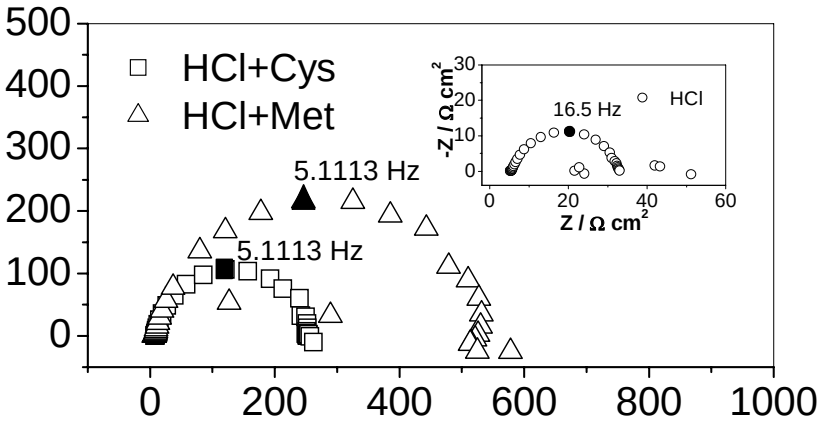

Figura 4 – Diagramas de Nyquist obtidos no potencial de circuito aberto.

A partir dos diagramas de Nyquist foram obtidos parâmetros experimentais que são importantes para a compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução. A resistência de transferência de carga (R_t) está relacionada com o desempenho desses compostos como inibidores do processo corrosivo do aço carbono, enquanto que, a

capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) fornece indícios do fluxo de carga na interface eletrodo/solução. Os valores de resistência foram determinados pela extrapolação do arco no ponto de maior freqüência do eixo real, enquanto que os valores de capacitância foram calculados a partir da seguinte equação [6]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_t f} \qquad (4)$$

Em que f é a freqüência do ponto de máximo do arco capacitivo. Deste modo, a partir dos valores de resistência (R_t) foram calculadas as eficiências de inibição por meio da equação 3. A Tabela 3 reporta os valores de resistências e capacitância obtidos dos diagramas de Nyquist.

Tabela 3 – Valores de resistência e capacitância dos aminoácidos na concentração de 10^{-2} M.

Inibidor	R_t /Ω cm^2	C_{dl} /μF cm^{-2}	E.I. /%
Branco	40,4	240	-
Cisteína	249	87,5	84
Metionina	492	63,3	92

Por meio desses valores, pode-se observar que os aminoácidos são eficientes inclusive obtendo valores mais expressivos em relação ao ensaio de perda de massa, sendo que a metionina foi superior em relação à cisteína, assim como no ensaio de perda de massa. A Tabela 3 também mostra a razão entre as resistências apresentadas nas soluções com e sem aminoácidos, na qual seus valores mostram que a metionina é aproximadamente duas vezes mais eficiente em relação a cisteína.

Adicionalmente, um estudo cinético foi realizado para observar a evolução da resistência de transferência de carga e da capacitância da dupla camada a fim de verificar o processo de inibição com o tempo. O estudo foi feito nas soluções de concentração 10^{-2} mol dm^{-3} a temperatura ambiente e o processo de inibição foi monitorado durante 4 horas.

A Figura 5 mostra a evolução da impedância com o tempo de imersão nas soluções de trabalho. Inicialmente, foi observado em todas as amostras um comportamento similar, apresentando somente um arco capacitivo bem definido. Com 1 horas de imersão um aumento no diâmetro do arco capacitivo na solução de HCl com aminoácidos foi observado, indicando a formação de um possível filme protetor por meio da adsorção de moléculas de aminoácidos. De forma comparativa, a metionina proporcionou um diâmetro maior do que a cisteína. A relação entre o tamanho dos arcos capacitivos das soluções com e sem aminoácidos é muito superior indicando um poder de inibição maior dos aminoácidos.

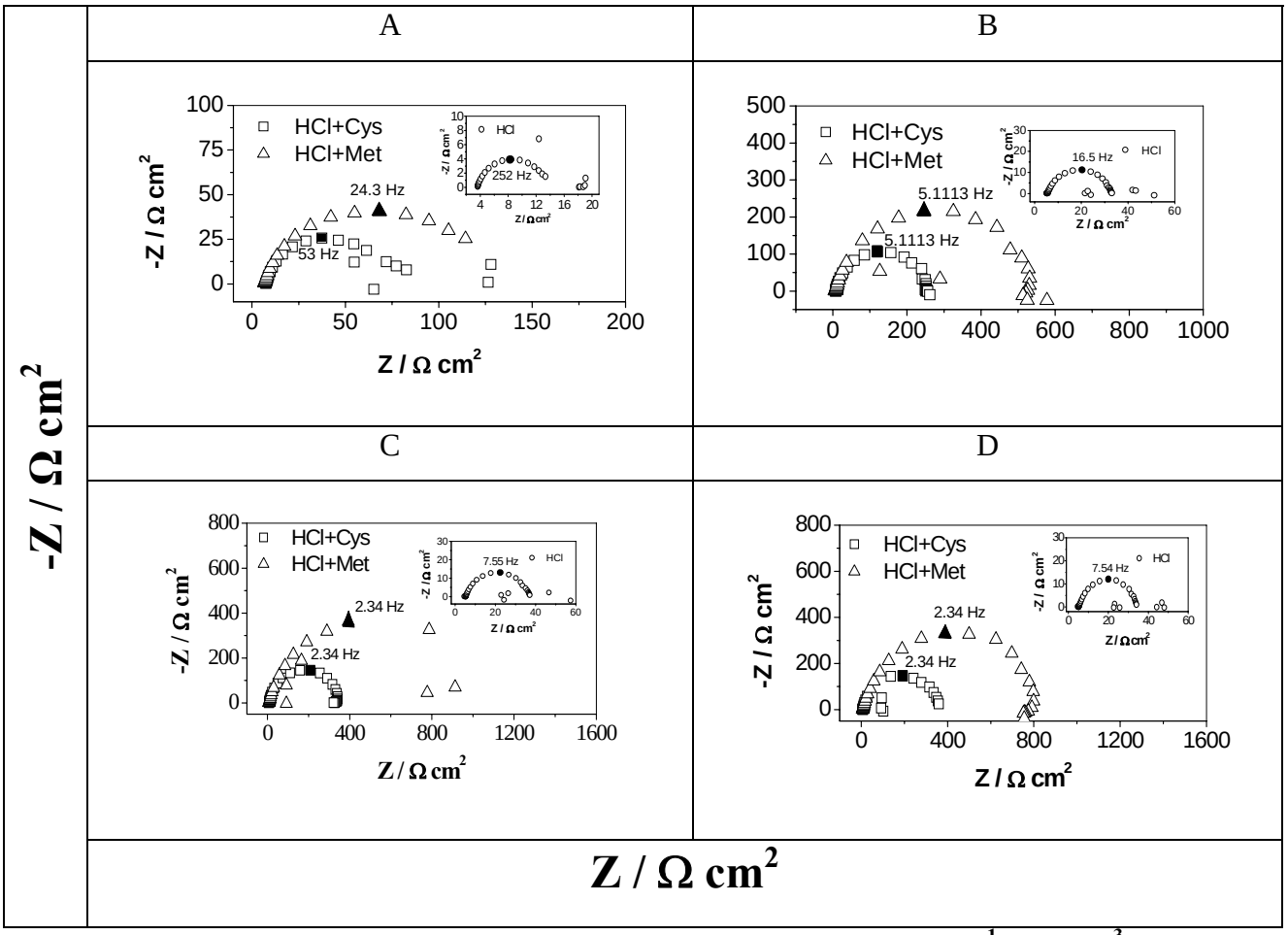

Figura 5 – Diagramas de Nyquist do eletrodo de aço carbono em HCl 10^{-1} mol dm^{-3} com e sem inibidor em diferentes tempos de imersão 0h (a), 1h (b) 2h (c) e 4h (d).

A Figura 6 mostra as evoluções dos valores de resistência e capacitância com o tempo em meio ácido. Os valores de resistência de transferência de carga das amostras com aminoácidos crescem durante 3 horas, período esse correspondente a adsorção das moléculas, enquanto a resistência da amostra imersa na solução sem aminoácido mantém-se praticamente inalterada. Em relação à capacitância, os valores para o branco crescem devido ao maior fluxo de carga proporcionado pela baixa resistência apresentada. Entretanto os valores entra as amostras com e sem aminoácidos não diferem muito, isso se deve possivelmente a agressividade apresentada pelo meio ácido. Além disso, o decréscimo dos valores de C_{dl} apresentado pelas amostras com aminoácidos resulta em um aumento na espessura da dupla camada, isto ocorre devido à adsorção das moléculas na interface metal/eletrólito [7].

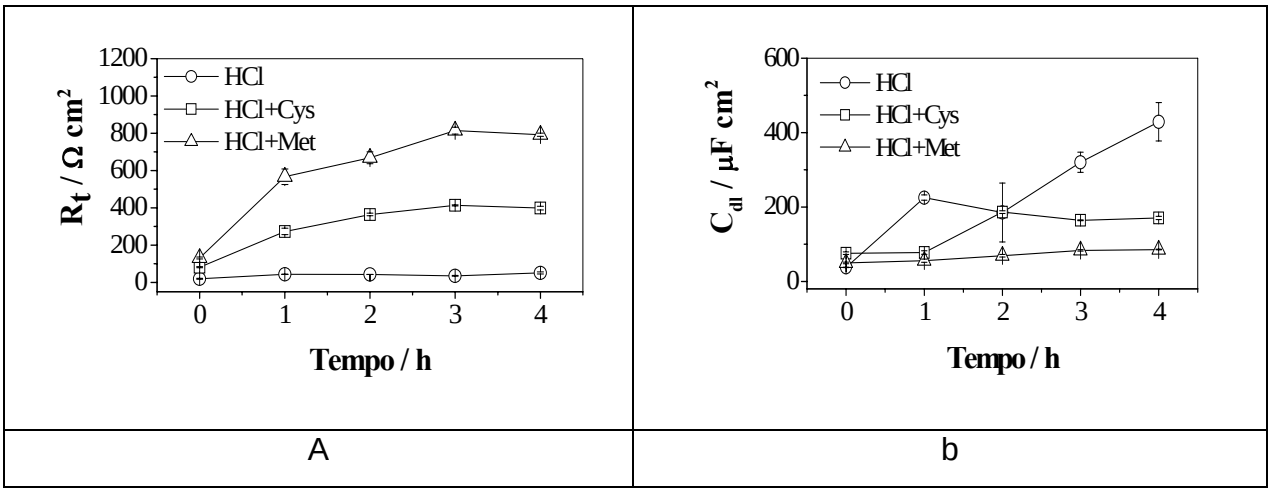

Figura 6 – Resistência de transferência de carga (a) e Capacitância da dupla camada elétrica (b) oriundos dos dados de impedância.

2.5. Adsorção

De acordo com alguns autores da literatura, o processo de inibição é baseado na adsorção de moléculas de aminoácidos sobre sítios ativos da superfície e/ou deposição de produtos de corrosão [8]. Sendo que esse processo depende da natureza das moléculas e do estado da superfície do aço. Para a obtenção de maiores informações sobre a interação entre as moléculas de aminoácidos e a superfície do aço, foi determinado o grau de recobrimento da superfície (θ) nas diferentes concentrações dos aminoácidos em solução de HCl 10^{-1} mol dm^{-3} por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), por meio da seguinte expressão:

$$\theta = \frac{R_{t0}^{-1} - R_t^{-1}}{R_{t0}^{-1}} \qquad (5)$$

Em que θ é a função de recobrimento da superfície, R_t^{-1} e R_{t0}^{-1} são as resistências de transferência de carga do substrato nas soluções com e sem aminoácidos, respectivamente. A isoterma de Langmuir é baseada na suposição de que todos os sítios ativos possíveis de adsorção são equivalentes e que não há interação com a vizinhaça:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \qquad (6)$$

Em que θ é a função de recobrimento da superfície e C é a concentração do inibidor na solução e K é a constante de equilíbrio de adsorção relacionada à energia livre de adsorção (ΔG_{ads}), de acordo com a equação:

$$\Delta G_{Ads} = -RT \ln C_{Solv.} K_{Ads} \qquad (7)$$

Em que C_{solv} representa a concentração molar do solvente que no caso da água é 55,5 moles dm^{-3}, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura Termodinâmica. Essa equação é a ideal para ser aplicada para casos ideais de adsorção física e química sobre uma

superfície lisa sem nenhuma interação entre moléculas adsorvidas. Porém, A isoterma de Langmuir pode ser rearranjada para obter a seguinte expressão:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \qquad (8)$$

A Figura 7 mostra que os dois aminoácidos estudados apresentam uma relação linear entre o C/θ e a concentração, indicando que o recobrimento do substrato aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de aminoácido. Desta forma, esse resultado indica que os aminoácidos seguem Langmuir.

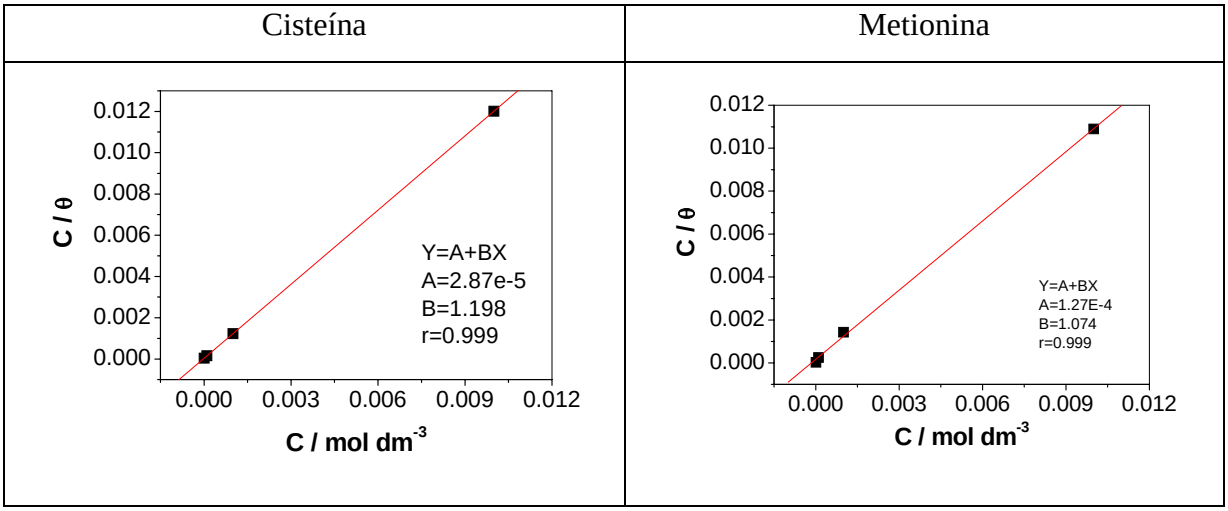

Figura 7 – Isoterma de Langmuir dos aminoácidos a 25°C.

Por meio da constante de equilíbrio (K_{ads}) obtida a partir da isoterma de Langmuir, foram adquiridos parâmetros termodinâmicos referente ao fenômeno de adsorção que ocorre na interface metal/eletrólito. Isotermas de adsorção foram obtidas em diferentes temperaturas (25, 40, 50 e 60°C) e a entalpia de adsorção foi obtida por meio da relação da constante de equilíbrio com o inverso da temperatura (T^{-1}) usando a seguinte equação:

$$\log K_{ads} = \left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \right) \qquad (9)$$

A energia livre do processo de adsorção pode ser calculada por intermédio da equação 7, onde K_{ads} representa a constante de equilíbrio obtida a partir das isotermas de Langmuir e o valor 55,5 refere-se à concentração da água em mol dm^{-3}. A Figura 8 mostra a relação linear entre a ln K_{ads} e o inverso da temperatura, onde por meio do coeficiente angular são obtidos os valores de entalpia e o coeficiente linear os de entropia.

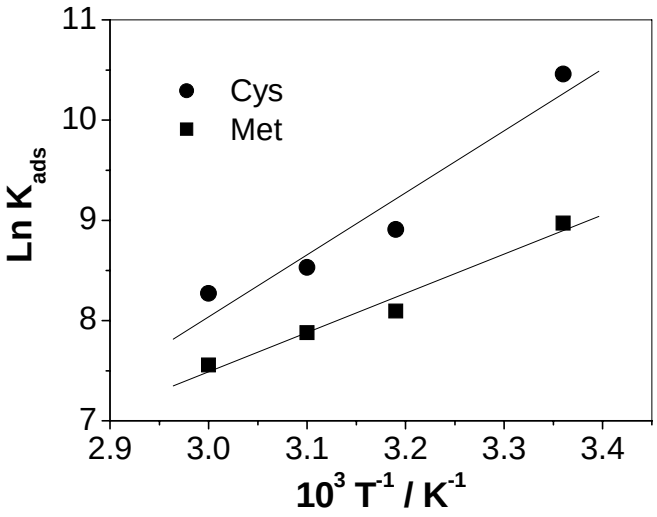

Figura 8 – Relação entre a K_{ads} e o inverso da temperatura.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros termodinâmicos referente ao processo de adsorção. Os valores negativos de entalpia mostram que fenômeno de adsorção é uma reação exotérmica, enquanto que os valores de entropia indicam que as moléculas de aminoácidos chegam de forma ordenada a superfície do aço carbono. Os valores de ΔG_{ads} são todos negativos na faixa de temperatura estudada, assim indicando uma reação espontânea de adsorção dos aminoácidos estudados na superfície do metal.

Tabela 4 – Parâmetros termodinâmicos referentes à adsorção dos aminoácidos.

Inibidor	ΔG_{ads} (KJ mol^{-1})	ΔH_{ads} (KJ mol^{-1})	ΔS_{ads} (J mol^{-1})
Cisteina	-35,9	-51,4	-87,4
Metionina	-32,2	-32,5	-35,3

Adicionalmente, medidas foram realizadas em diferentes temperaturas para determinar a energia de ativação do processo de corrosão na presença e ausência de aminoácidos na concentração de 10^{-2} mol dm^{-3}. A energia de ativação foi obtida por meio da equação de Arrhenius mostrada a seguir:

$$R_T^{-1} = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ e } R_{T0}^{-1} = A\exp\left(-\frac{E_a'}{RT}\right) \qquad (10)$$

Em que E_a e E_a' são as energias de ativação para a corrosão com e sem aminoácidos, respectivamente. A Figura 9 mostra a relação entre ln R_t e T^{-1}, onde T é dado em K. A relação de Arrhenius deveria ser obtida por meio da corrente de corrosão (I_{corr}), porém esse parâmetro não pode ser adquirido pela extrapolação de Tafel devido à ocorrência de passivação na região de ativação das curvas de polarização. Entretanto, a I_{corr} e inversamente proporcional a R_p de acordo com a equação de Stern-Geary [9]:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \qquad (11)$$

Onde βa e βc são os coeficientes anódico e catódico de Tafel, respectivamente. Todos os cálculos foram feitos a partir dos valores de R_t considerando a proximidade do mesmo ao R_p.

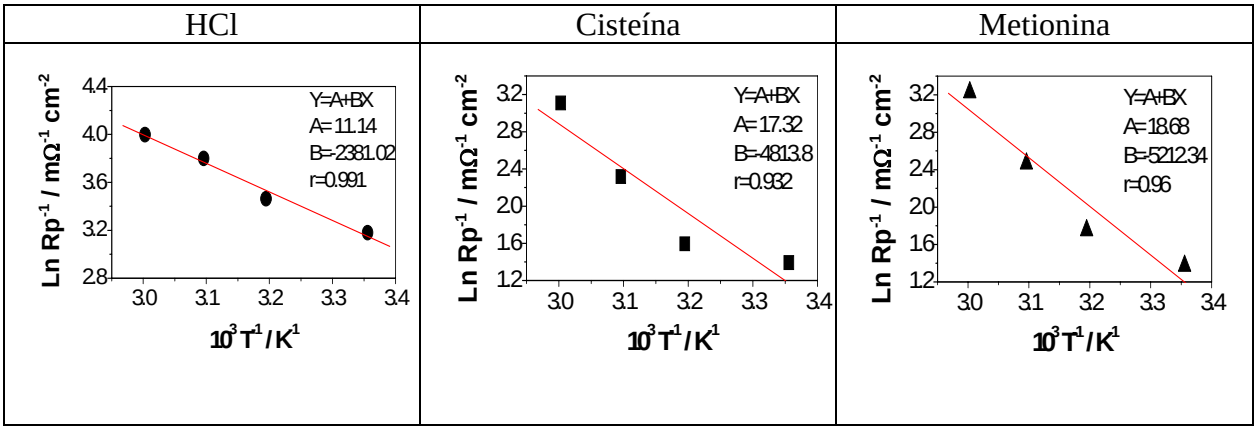

Figura 9 – Relação de Arrhenius para determinar energia de ativação.

Os valores de energia de ativação do processo de corrosão na presença e ausência de aminoácidos são dados na Tabela 5. Os valores de E_a mostram que a introdução dos aminoácidos aumenta a barreira energética necessária para que o processo de corrosão ocorra, onde esse fenômeno pode ser atribuído a adsorção dos aminoácidos na superfície do aço.

Tabela 5 – Energia de Ativação da corrosão do aço carbono.

Compostos	E_a (KJ mol^{-1})
HCl	19,8
Cisteína	40
Metionina	43,3

2.6. Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica do substrato foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). E essa caracterização foi realizada com o tempo a fim de observar a evolução dos produtos de corrosão, que são formados no processo de corrosão e que ficam aderidos à superfície do substrato. A Figura 10 mostra a superfície do aço carbono antes da imersão nas soluções de trabalho.

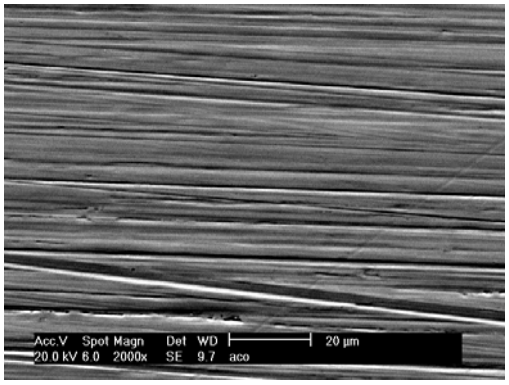

Figura 10 – Superfície do aço carbono antes da imersão.

A Figuras 11 mostra a superfície do aço carbono após a imersão em HCl 10^{-1} mol dm^{-3} com e sem inibidor nos tempos de 1h, 3h, 5h e 24h. A amostra imersa na solução de HCl sem aminoácidos após 1 hora de imersão, apresenta corrosão localizada (*pitting*) e uma evolução desse tipo de corrosão foi observado com o tempo, entretanto, com 3 horas de imersão foi observada corrosão generalizada com formação de pites. A amostra imersa em HCl com cisteína mostrou-se um pouco desgastada inicialmente, porém com 24 horas foi observado o aparecimento de corrosão generalizada. Finalmente, a amostra imersa na solução contendo metionina mostrou-se extremamente eficiente no meio estudado em relação a amostra imersa na solução com cisteína. Pois na solução com metionina, o início da corrosão localizada somente foi observado após 5 horas de imersão.

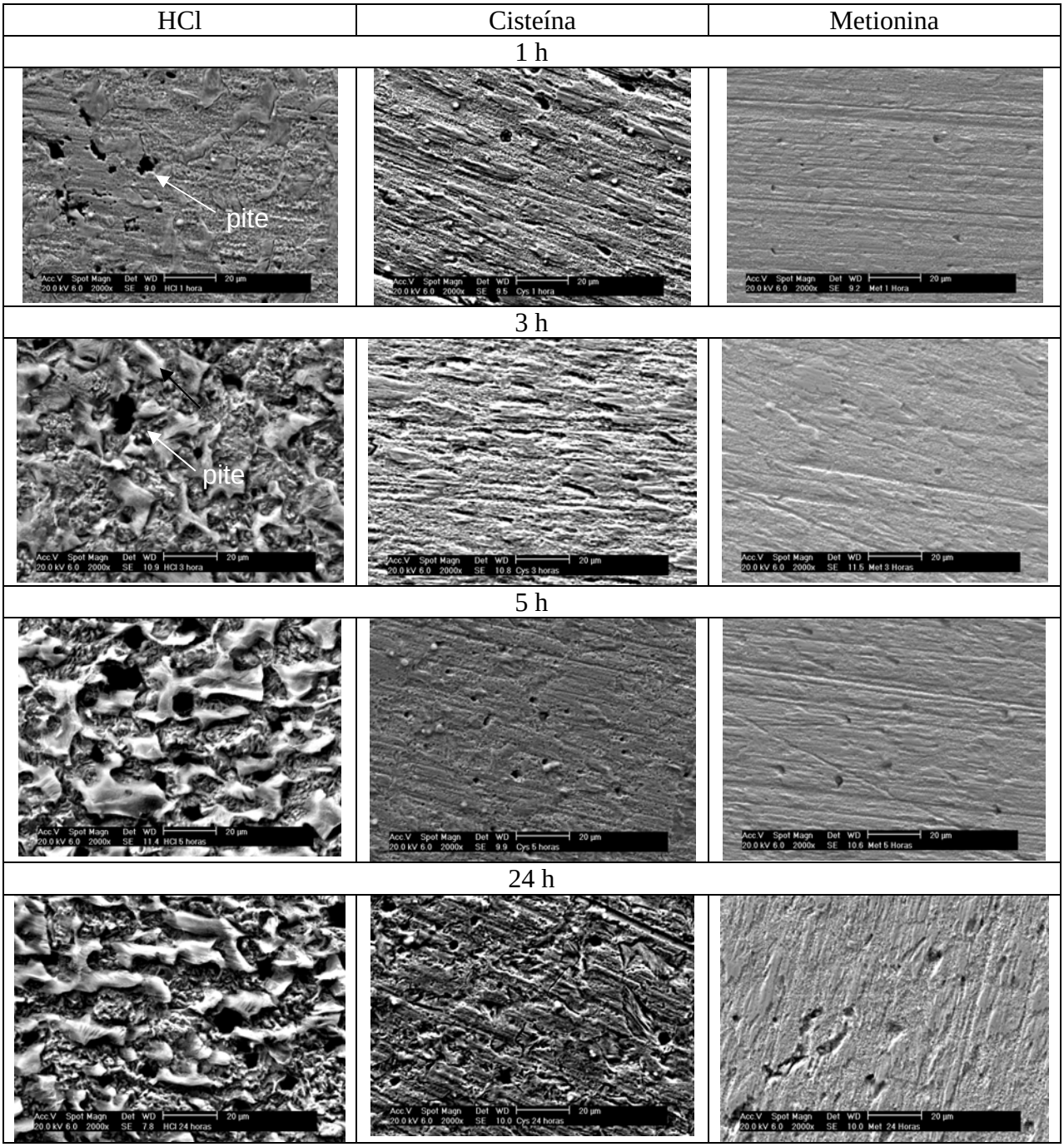

Figura 11 – Imagens da superfície do aço carbono após imersão nas soluções com e sem aminoácidos obtidas por MEV.

Conclusões

No ensaio de perda de massa, as amostras imersas nas soluções com aminoácidos apresentaram taxas de corrosão menores em relação a imersa na solução sem aminoácidos, além disso, a taxa de corrosão é dependente da concentração. As curvas de polarização mostram um ligeiro deslocamento de potencial de corrosão e densidades de corrente menores para as soluções com aminoácidos em ambas as reações, indicando que os aminoácidos agem por meio de um mecanismo misto.

Os potenciais de circuito aberto sofreram um deslocamento para valores mais positivos indicando inibição ao processo de corrosão. Uma possível explicação para esse comportamento da amostra imersa na solução sem aminoácido seria a formação de produtos de corrosão ocasionando um efeito de barreira. As medidas de impedância revelaram que a metionina obteve melhores resultados em relação a cisteína. Foi observado somente um arco capacitivo, indicando que na interface eletrodo/solução ocorre apenas um processo de transferência de carga. Os valores de resistência para as amostras imersas nas soluções com aminoácidos aumentam com o tempo enquanto que os valores de capacitância diminuem.

Os valores de E_a mostram que a introdução dos aminoácidos aumenta a barreira energética necessária para que o processo de corrosão ocorra, onde esse fenômeno pode ser atribuído a adsorção dos aminoácidos na superfície do aço. O processo de adsorção dos aminoácidos é um processo espontâneo e exotérmico. Inicialmente, as imagens do MEV revelam que para as amostras imersas nas soluções sem e com cisteína apresentam pites e no final corrosão generalizada. Enquanto que para a solução com metionina, a formação de pites só foi observado após 5 horas de imersão. No âmbito geral, os aminoácidos apresentaram-se como bons inibidores de corrosão do aço carbono em meio ácido.

Referências bibliográficas

: SINGH, D., BALASUBRAMANIAM, R. B; DUBE, R. K. Effect of coating time on corrosion behavior of electroless nickel-phosphorus coated powder metallurgy iron specimens. **Corrosion Science**, Oxford, v. 51, n. 8, p. 581-585, Aug. 1995.

[1] HUI-CHENG, Y., BAI-ZHEN, C., XICHANG, S., XILIANG, S., BIN, L., Ivestigation of the trivalent-chrome coating on 6063 aluminum alloy. **Materials Letters**, In Press, Jan. 2008.

[2] ALEXEEFF, G. V., SATIN, K., PAINTER, P., ZEISE, L., Chromium carcinogenicity: California strategies, **The Science of the Total Environment,** v. 86, p. 159-168, Oct. 1989.

[3] MATOS, J.B., PEREIRA, L.P., AGOSTINHO, S.M.L., BARCIA, O.E., CORDEIRO, G.G.O., D'ELIA, *E*., Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 570, p.91-94, Aug. 2004.

[4] AWAD, M. K., Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives as corrosion inhibitors. **Journal Electroanalytical Chemistry**. v. 567, p. 219-225, Jun. 2004.

[5] ASHASSI-SORKHABI, H., GHASEMI, Z., SEIFZADEH, D., The Inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1 M HCl + 1 M H_2SO_4 solution. **Applied Surface Science**, v. 249, p.408-418, Jan. 2005.

[6] OGUZIE, E. E., LI, Y., WANG, F. H., Corrosion inhibition adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 310, p. 90-98, Feb. 2007.

[7] KISSI, M., BOUKLAH, B., HAMMOUTI, M., BENKADDOUR, M., Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition

of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution. **Applied. Surface. Science.** v. 252 p. 4190-4197, April, 2006

[8] KHALED, K.F., HACKERMAN, N., Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. **Electrochimica Acta** v. 48 p. 2715-2723, Aug. 2003.

[9] MORAD, M. S., Effect of amino acids containing sulfur on the corrosion of mild steel in phosphoric acid solutions containing Cl-, F- and Fe3+ ions: Behavior under polarization conditions. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 35, p. 889-895, Sep. 2005.