

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

### Dissolução Química do Chumbo em Meio Citrato-Ácido

<sup>1</sup>Walysson Gomes Pereira, <sup>2</sup>Gledson Vieira Lima, <sup>3</sup>Jhonyson Arruda Carvalho Guedes, <sup>4</sup>Samuel Victor Lima Araújo, <sup>5</sup>Felipe Diógenes Abreu, <sup>6</sup>Everardo Paulo de Oliveira Júnior, <sup>7</sup>Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães, <sup>8</sup>Rui Carlos Barros da Silva

#### Abstract

Lead is a metal of great interest for chemical industries due to corrosion resistance. Otherwise, the citrate ion is a complexing agent that has the ability to solubilize many metallic ions in solution. However, little studies are reported in the literature on the lead dissolution in the presence of citrate ions in acidic solutions. This work aims to study the dissolution of lead in acidic solutions (pH 4) in the presence of citrate ions. The formation of insoluble lead citrate on the metal surface was observed. The stoichiometric structure of the insoluble product is  $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ . The precipitation of this compound is due to the increase of the pH value nearby the surface. Increasing the citrate ions in solution, insoluble products formation does not occur. Lead dissolution rate is increased when the citrate ions concentration increases. Probably, this latest fact is related to the complexing effect of citrate ions. The kinetics of lead dissolution and lead citrate morphology are influenced by modifying the hydrodynamic conditions of the solution. It appears that the lead dissolution in acidic media is influenced by the citrate ions concentration into the solution and the buffering solution characteristics.

#### Resumo

O chumbo é um metal bastante utilizado na indústria química devido a sua resistência a corrosão. Por outro lado, o íon citrato é um agente complexante que tem a habilidade de solubilizar diversos íons metálicos em solução. No entanto, pouco é reportado na literatura sobre a dissolução do chumbo metálico na presença de íons citrato em soluções ácidas. O presente trabalho tem como objetivo estudar a dissolução do chumbo em soluções ácidas na presença de íons citrato. Foi observada a formação de citrato de chumbo insolúvel na superfície do metal, cuja estrutura estequiométrica é  $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ . A precipitação deste composto ocorre devido ao aumento do pH próximo à superfície. Com o incremento de íons citrato em solução é verificado que não há a ocorrência de produtos insolúveis sobre a superfície e, também, a taxa de dissolução do chumbo é aumentada. Este último fato, provavelmente, esteja associado ao efeito complexante de íons citrato frente a íons Pb em solução. A cinética de dissolução do metal e a morfologia do citrato de chumbo são influenciadas pela modificação das condições hidrodinâmicas do meio. Verifica-se que a dissolução do chumbo em meio ácido é influenciada pela concentração de íons citrato no meio e pelas características tamponantes da solução.

**Palavras-chave:** ácido, chumbo, citrato.

<sup>1</sup>Graduando-Estudante - Universidade Estadual do Ceará

<sup>2</sup>graduando-estudante - Universidade Estadual do Ceará

<sup>3</sup>graduando-Estudante - Universidade Estadual do Ceará

<sup>4</sup>graduando-estudante - Universidade Estadual do Ceará

<sup>5</sup>graduando-estudante - Universidade Estadual do Ceará

<sup>6</sup>graduando-estudante - Universidade Estadual do Ceará

<sup>7</sup>Dr-professor - Universidade Estadual do Ceará

<sup>8</sup>Dr-Professor - Universidade Estadual do Ceará

---

## Introdução

---

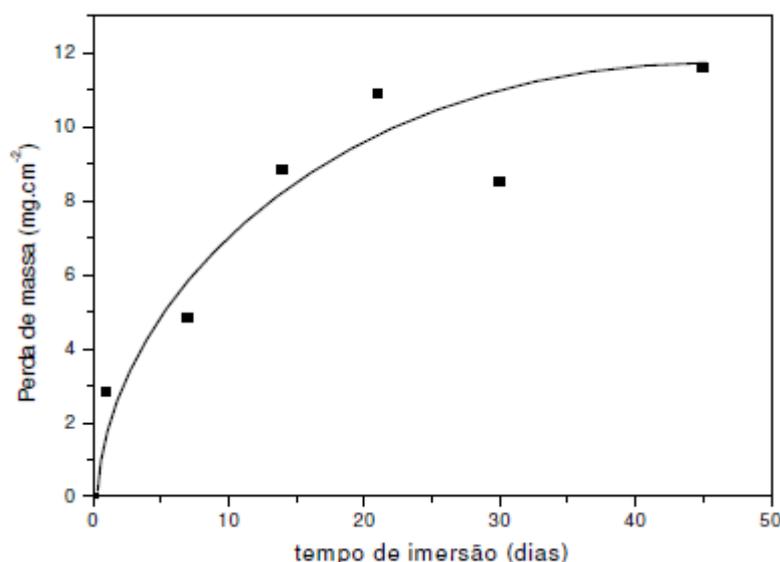
O chumbo é um dos metais mais resistentes à corrosão, sendo extremamente resistente tanto em atmosferas urbanas, como rurais e marítimas. Quando recém cortado possui um brilho metálico que desaparece ao contato com o ar. Isto é causado pela ação do oxigênio, do dióxido de carbono e do vapor de água, que produzem uma camada fina na superfície do metal, agindo como uma camada protetora para o chumbo (1). No entanto, dependendo do meio corrosivo e de fatores ambientais o chumbo pode ter a corrosão acelerada. O comportamento de chumbo exposto a ácidos orgânicos foi estudado. Observou-se que a corrosão do chumbo frente a ácidos carboxílicos ocorria com a formação de produtos insolúveis, sendo proposto o mecanismo de dissolução-precipitação (2). Por sua vez, o íon citrato é um íon orgânico que possui a habilidade de solubilizar íons metálicos no plasma sanguíneo, aumentando a sua absorção (3). Alguns estudos clínicos apontam que o citrato contribui para a absorção de chumbo no organismo, facilitando assim sua excreção (4). O comportamento eletroquímico de metais e ligas metálicas como estanho e aço na presença de íons citrato é reportado na literatura, evidenciando que este tende a favorecer a dissolução dos metais em meio ácido (5-6). Contudo, poucos estudos foram voltados para o efeito do citrato na dissolução do chumbo metálico em meio ácido. Para este efeito, tem-se a realização do ensaio de imersão, com perda de massa, das amostras de chumbo metálico em soluções ácidas na presença de íons citrato. A concentração total de íons Pb em solução foi estimada através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Após o ensaio de imersão, a superfície exposta da amostra foi caracterizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela técnica de análise da energia dispersiva por raios-X (EDX). Os produtos insolúveis gerados no processo de corrosão foram caracterizados por meio da técnica de difração de raios-X (DRX), por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (EIV-TF) e por Análise Termogravimétrica (ATG).

---

## Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

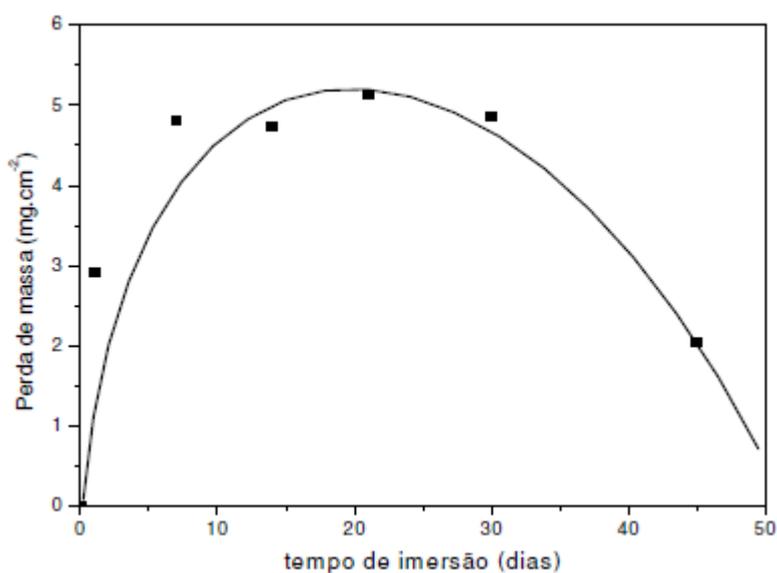
---

A análise em EAA permitiu verificar a velocidade de dissolução do chumbo nos meios de estudo, através da determinação da concentração de íons Pb em solução com o tempo de imersão. A Figura 1 exibe o gráfico que denota a dissolução do chumbo no meio, demonstrando evidentemente a forte influencia dos íons citrato no processo de dissolução do metal. É provável que este acentuado perfil de dissolução seja devido ao efeito complexante que ligantes citrato exercem sobre íons chumbo. Por outro lado, o processo torna-se constante (o perfil praticamente não se modifica) para maiores tempos de imersão. A taxa de dissolução calculada é de  $9,1 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ .



**Figura 1.** Perda de massa de chumbo em função do tempo de imersão em meio citrato-Hcit

Por sua vez, a Figura 2 ilustra a velocidade de dissolução do chumbo em meio citrato-HCl. A análise da Figura 2 sugere que, inicialmente, o processo de dissolução do chumbo no meio é similar ao observado anteriormente (Figura 1). No entanto, o perfil constante se modifica, sendo que, para maiores tempos de imersão tem-se o decréscimo da concentração de íons chumbo em solução. Esta evidência corrobora para a avaliação qualitativa do processo de dissolução do chumbo no meio; denotando que, no processo de dissolução do metal, existem etapas onde são consumidos íons Pb em solução. Provavelmente, tal fato decorra da formação de produtos insolúveis, como será discutido adiante. A taxa de dissolução calculada é de  $7,8 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .



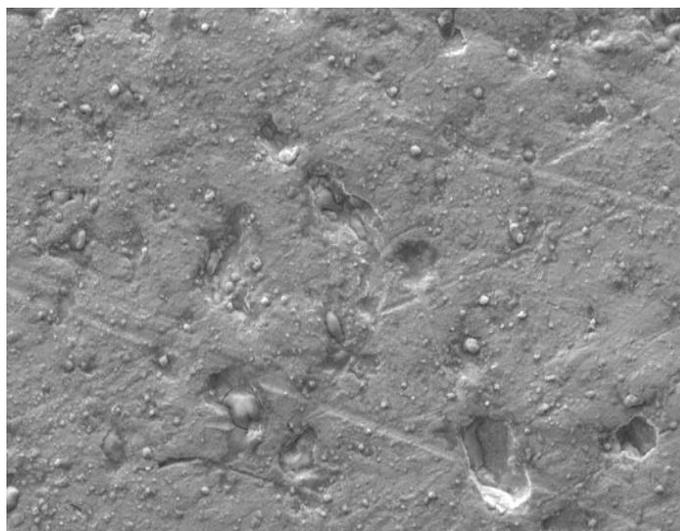
**Figura 2.** Perda de massa de chumbo em função do tempo de imersão em meio citrato-HCl.

A diferença dos perfis observados nas Figuras 1 e 2 é mais bem elucidada considerando a reação de complexação dos íons chumbo pelo íons citrato (equação 1).



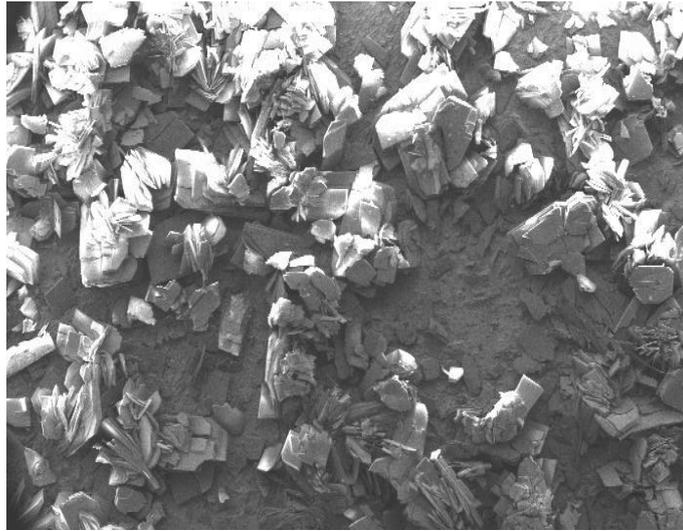
Como no meio citrato-Hcit, há incremento de íons citrato (oriundos do ácido cítrico), o equilíbrio da equação (1) é deslocado para direita, formando um complexo solúvel entre íons citrato e íons Pb. Tal complexo mantém os íons Pb dissolvidos, evitando que estes possam formar produtos insolúveis. No meio citrato-HCl inexistente incremento de íons citrato, sendo que, os íons chumbo em solução são, posteriormente, consumidos devido a formação de produtos insolúveis. Logo, é provável que o incremento de íons citrato favoreça a dissolução do chumbo metálico devido a maior complexação dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  em solução.

A análise micrográfica da superfície do chumbo permite caracterizar a morfologia da superfície do metal, colaborando para a avaliação do mecanismo de dissolução do chumbo no meio. A Figura 3 corresponde à micrografia da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-Hcit.



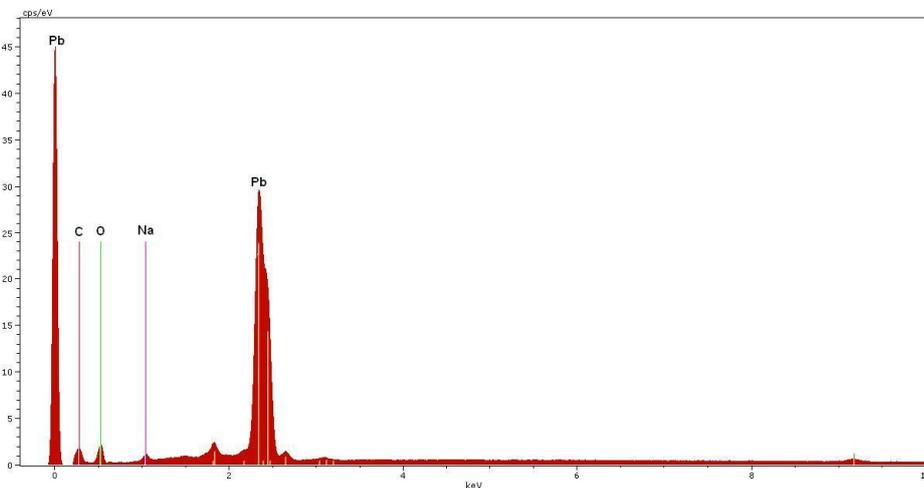
**Figura 3.** Micrografia da superfície do chumbo após 14 dias de imersão. Aumento: 100X.

A imagem micrográfica apresentada na Figura 3 evidencia a deterioração da superfície do chumbo no meio, sendo que esta ocorre concomitantemente de forma uniforme e localizada. Alguns autores encontraram que íons citrato podem ter significativo efeito na promoção da corrosão localizada em superfície de estanho metálico (7-8). Tal fato sugere que os íons citrato podem estar induzindo a dissolução localizada no presente caso. No entanto, não é evidenciada a formação de produtos insolúveis na superfície do metal. Tal fato corrobora para o mecanismo de dissolução por complexação proposto anteriormente. A Figura 4 ilustra a superfície do chumbo após 14 dias de imersão no meio citrato-HCl.

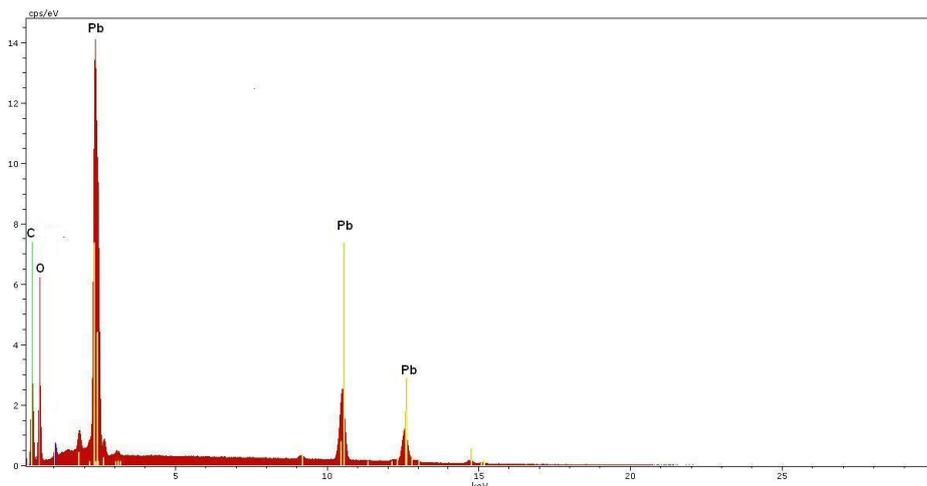


**Figura 4.** Micrografia da superfície do chumbo após 14 dias de imersão. Aumento: 100X.

A caracterização superficial do chumbo em meio citrato-HCl evidencia a presença de produtos insolúveis, os quais se apresentam em forma de plaquetas crescidas perpendicularmente e formadas em regiões distintas sobre a superfície do metal (Figura 4). Este fato também foi demonstrado por Rocca e Steinmetz (9), que observaram produtos insolúveis sobre a superfície do chumbo quando este era imerso em solução salina na presença de carboxilatos de sódio. A partir das análises por EDX das superfícies das amostras de chumbo, após os ensaios de imersão em meio citrato-Hcit e em meio citrato-HCl, têm-se os espectros ilustrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.



**Figura 5.** Espectro da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-Hcit.

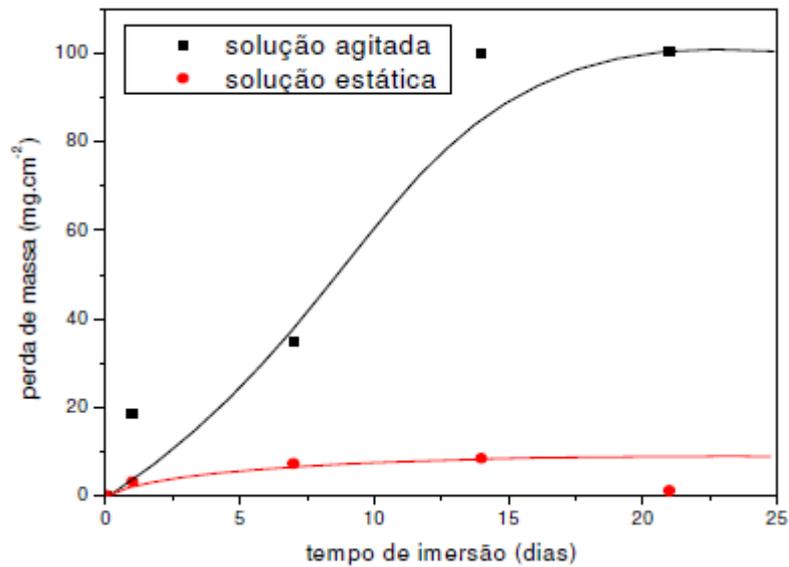


**Figura 6.** Espectro da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-HCl.

No espectro da Figura 5 é verificada a presença dos elementos químicos carbono, oxigênio e sódio, além, evidentemente, da presença do elemento químico chumbo. Tal fato mostra que há interação entre a superfície do metal e os componentes da solução.

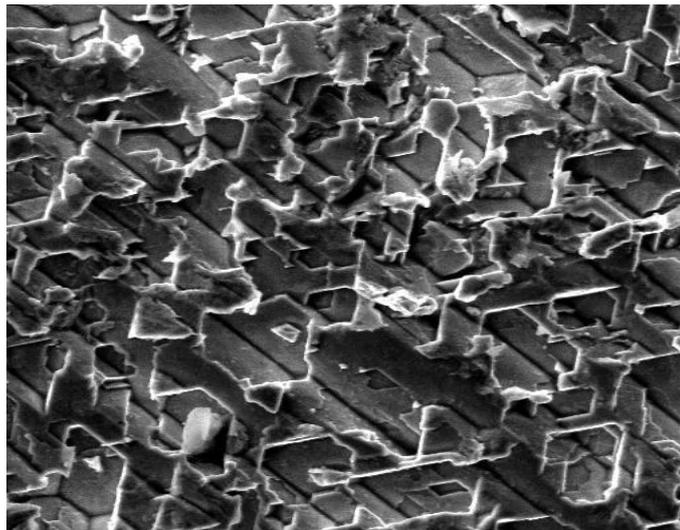
No espectro da Figura 6, além da presença de chumbo, é evidenciada a presença dos elementos químicos carbono e oxigênio. No entanto, os picos correspondentes a estes dois elementos no espectro da Figura 6 são maiores do que aqueles observados no espectro da Figura 5. Tal fato deve-se a presença de produtos insolúveis na superfície do chumbo quando este é imerso em meio citrato-HCl. Logo, o produto insolúvel apresenta os elementos químicos carbono e oxigênio em sua estrutura. Este fato indica que o composto insolúvel formado na superfície do chumbo seja o citrato de chumbo. A caracterização deste composto será enfocada posteriormente.

A fim de verificar a influência das condições hidrodinâmicas do meio na dissolução do chumbo e na formação de compostos insolúveis na sua superfície foi realizado o ensaio de imersão do chumbo em meio citrato-HCl sob agitação constante. A Figura 7 denota a velocidade de dissolução do chumbo em meio citrato-HCl em condições de agitação constante e em solução estática.



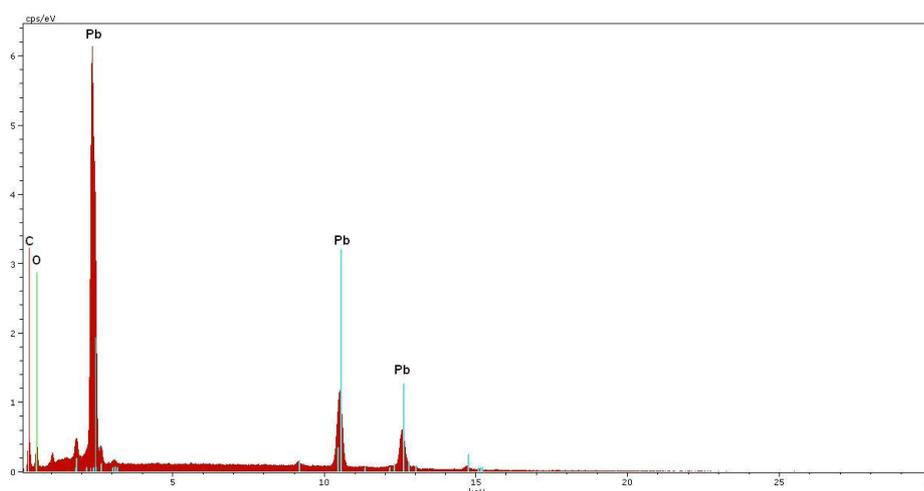
**Figura 7.** Perda de massa do chumbo em função do tempo de imersão na presença e na ausência de agitação do meio.

É evidenciado um acentuado perfil de dissolução quando a solução é submetida à agitação. Tal fato deve estar relacionado com o favorecimento da difusão de íons chumbo das proximidades da superfície para o seio da solução sob esta condição. A taxa de dissolução estimada foi de  $2,08 \times 10^{-1} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . A caracterização da superfície do chumbo quando exposta a solução de citrato-HCl sob agitação revela que há produtos insolúveis depositados sobre a superfície do metal (Figura 8). O composto se apresenta uniformemente distribuído sobre a superfície, em forma de escamas, diferentemente daquele obtido sem agitação da solução, como evidenciado na Figura 4. Logo, a agitação do meio é não só influente na velocidade de dissolução do chumbo no meio, mas também na morfologia do composto formado na superfície do metal.



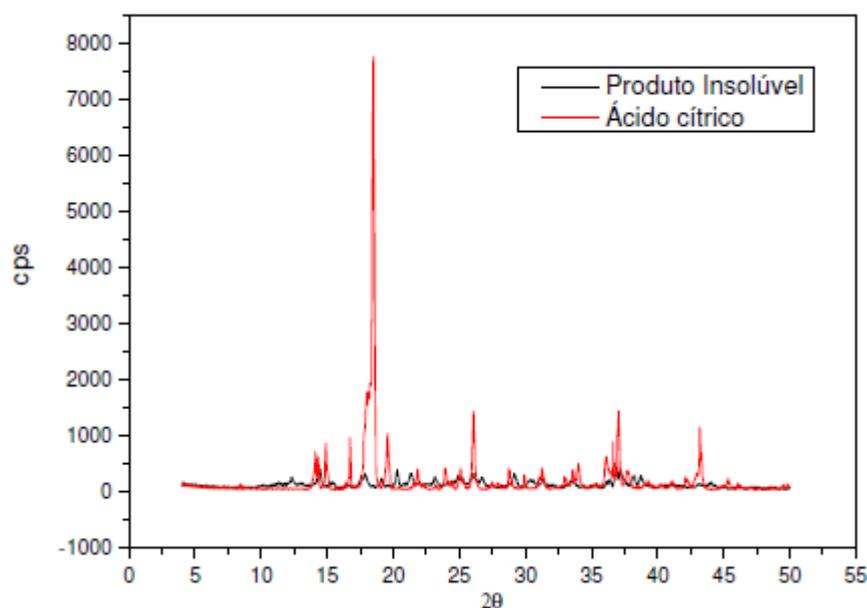
**Figura 8.** Micrografia da superfície do chumbo após 14 dias de imersão sob agitação. Aumento: 1000X.

O espectro de EDX da superfície do chumbo para 14 dias de imersão sob agitação revela a presença dos elementos carbono e oxigênio (Figura 9). É notada a presença dos mesmos elementos observados no espectro obtido sem agitação da solução, como exibido na Figura 6. Embora o produto insolúvel apresente aspecto morfológico distinto daquele obtido em condições estáticas da solução, ambos devem ser de mesma natureza química. Tal fato sugere que o mecanismo de dissolução do chumbo em meio citrato-HCl sob variação das condições hidrodinâmicas do meio não é alterado.



**Figura 9.** Espectro da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-HCl sob agitação.

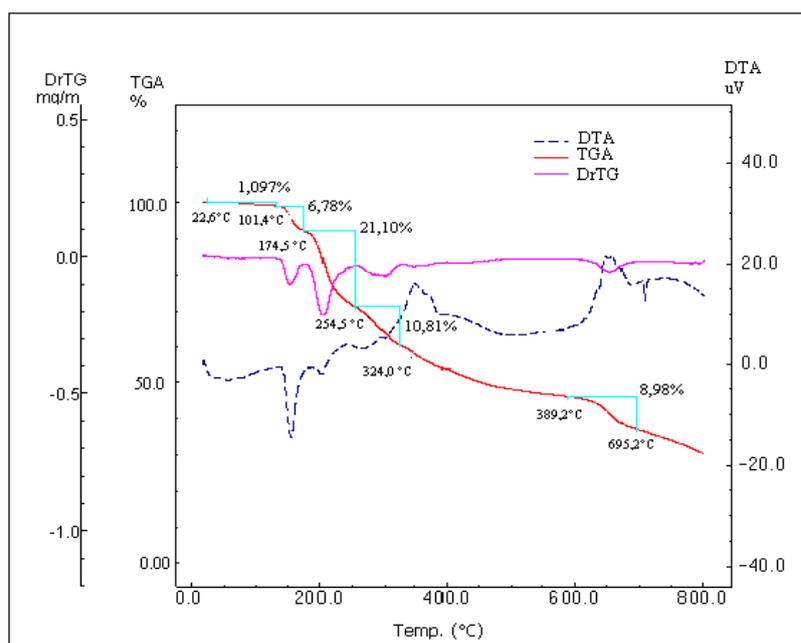
A caracterização do composto formado na superfície do chumbo foi realizada. A Figura 10 ilustra o difratograma do produto insolúvel formado na superfície do chumbo em meio citrato-HCl em comparação ao obtido para o composto ácido cítrico. Observa-se a presença de algumas fases semelhantes (mesmos valores de  $2\theta$ ) para os dois compostos sugerindo a existência de grupos estruturalmente idênticos, sendo estes provavelmente o grupamento citrato. No entanto, algumas linhas características do produto insolúvel foram verificadas, diferenciando o composto do ácido cítrico. Estas linhas provavelmente estão relacionadas à presença de chumbo no composto.



**Figura 10.** Difratograma do produto insolúvel formado e do ácido cítrico.

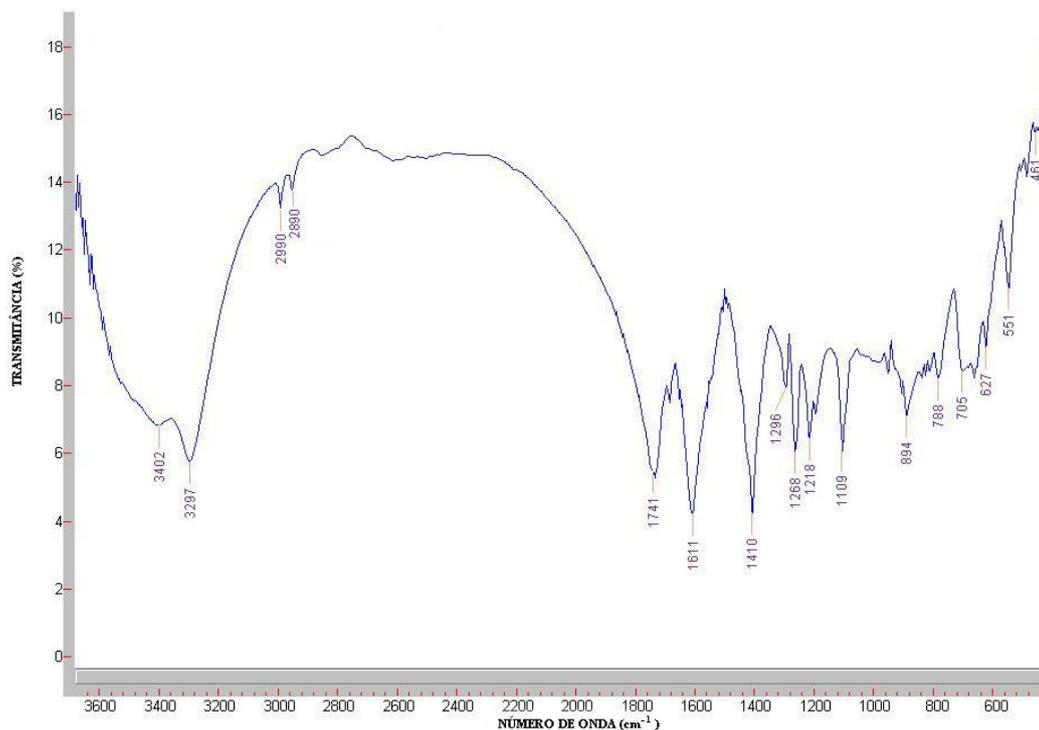
A Figura 11 exibe o termograma do composto insolúvel. A curva TGA denota cinco etapas de perda de massa. A primeira etapa ocorre com perda de massa de 1,097% e é acompanhada de um pico endotérmico, sugerindo a eliminação de água de adsorção do composto (**10**). A segunda etapa corresponde a desidratação do composto com eliminação de 4 mols de H<sub>2</sub>O (valor calculado: 6,723 %; valor experimental: 6,787 %).

Tal evidencia corrobora para que o composto seja o citrato de chumbo e sugere a estrutura estequiométrica Pb<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. A terceira etapa de perda de massa observada entre 174 e 254 °C é atribuída à combustão do composto com a conseqüente formação de carbonato de chumbo II (PbCO<sub>3</sub>). A quarta etapa de perda de massa é acompanhada de um pico exotérmico e corresponde a oxidação do carbonato de chumbo e formação de dióxido de chumbo (PbO<sub>2</sub>). A quinta etapa de perda de massa é complexa, sendo provavelmente relacionada à sublimação do PbO<sub>2</sub>. A perda de massa total do composto corrobora com os resultados calculados (valor calculado: 62,511%; valor experimental: 63,011%).



**Figura 11.** Termograma do composto insolúvel formado na superfície do chumbo.

O espectro de absorção no infravermelho do composto insolúvel é ilustrado na Figura 12. Observa-se a presença de uma banda de média intensidade a  $3402\text{ cm}^{-1}$  e outra de maior intensidade a  $3297\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas são atribuídas à deformação axial da ligação O-H, sendo que a primeira corresponde à presença de OH livre e a segunda a presença de OH em ligação de hidrogênio (11). Estas ligações de hidrogênio podem ser estabelecidas devido à presença de água de hidratação na estrutura do composto, como demonstrado pela análise térmica. Duas bandas de intensidade fraca entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  são verificadas. Tais bandas correspondem às deformações axiais, simétrica e assimétrica, da ligação C-H do metileno (-CH<sub>2</sub>-). A banda intensa a  $1741\text{ cm}^{-1}$  é característica da deformação axial da ligação C=O, evidenciando a sua presença no composto. As duas bandas fortes em  $1611\text{ cm}^{-1}$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$  devem-se a presença do grupo carboxilato, grupo funcional existente nos sais de citrato (11). Em  $1268\text{ cm}^{-1}$  é observada uma banda relacionada à deformação axial da ligação C-O, sugerindo a presença da função álcool no composto. O pico de baixa intensidade a  $705\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído à deformação axial da ligação Pb-O. A presença deste pico sugere que os íons Pb são coordenados aos átomos de oxigênio do grupo carboxilato.



**Figura 12.** Espectro de absorção no Infravermelho do composto insolúvel.

Os grupos funcionais evidenciados a partir da espectroscopia de absorção no infravermelho corroboram a existência do citrato de chumbo na superfície do metal. Tal composto foi sintetizado por A. Salifoglou *et al.* (12). Ficou evidenciado que a precipitação do citrato de chumbo em soluções aquosas ocorre com aumento da alcalinidade do meio, sendo que valores de  $\text{pH} > 4$  resultam em imediata precipitação.

Tal fato sugere que, no presente caso, a dissolução do chumbo em meio citrato-HCl ocorre com aumento da alcalinidade próximo a superfície do metal, levando a precipitação do citrato de chumbo. No meio citrato-Hcit, o  $\text{pH}$  da solução não é alterado devido ao efeito tamponante da solução, não havendo precipitação do citrato de chumbo.

### Referências bibliográficas

- (1) A. J. D. Rocha, Perfil Analítico do Chumbo. Boletim n°8. Ministério das Minas e Energia Material da Unicamp – Biblioteca do Instituto de Geociências, 1973.
- (2) S. S. Abd El Rehim, N. H. Amin, L. I. Al and J. Mohamed. Lead Corrosion by Tartaric and Oxalic Acids in Food Cans. *Journal of Chemistry Biotechnology*, 72 (1998), p. 197-202.
- (3) Ballot, D., Baynes, R.D., Bothwell, T.H., *Br. J. Nutr.* v. 57, p. 331-343, 1987.
- (4) Nolan, C.R., DeGoes, J.J., Alfrey, A.C., *Southern Medical Journal*, v. 87, p. 894-898, 1994.

- 
- (5) Hassam, H. H., Effect of chloride ions on the corrosion behaviour of steel in 0,1M citrate, *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 526-535, 2005.
- (6) Jafarian, M., Gobal, F., Danaee, I., Biabani, R., Mahjani, M.G., Electrochemical studies of the pitting corrosion of the tin in citric acid solution containing Cl<sup>-</sup>. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 4528-4536, 2008.
- (7) Almeida, C. M. V., Giannetti, B., Rabockay, T., Interpretação modelística de transientes de corrente de eletrodo de estanho em meio ácido. *Anais do X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (X SIBEE) EF@*, São Carlos-SP, p. 27-30, 2006.
- (8) Almeida, C. M. V., Giannetti, B. F and Rabockay, T., Inhibiting Effect of citric acid on the pitting corrosion of tin, p. 185-189, 1999.
- (9) Rocca, E., Steinmetz, J., Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium, *corrosion science*, v. 43, p. 891-902, 2001.
- (10) Nakamoto, K., *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, v. 1, New York Wiley, Holden Dey, San Francisco, p. 135, 1978.
- (11) Silverstein. R. M., Bassler G. C., Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*, Guanabara Koogan. 5ª Ed, Rio de Janeiro, 1994.
- (12) Kourgiantakis, M., Matzapetakis, M., Raptopulou, C. P., Terzis, A., Salifoglou, A., Lead-citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead (II) - citrate aqueous complex, *inorganica chimica acta*, v. 297, p. 134-138, 2000.

\* \* \*