

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA CISTEÍNA E DO DIFOSFONATO PARA O AÇO INOXIDÁVEL 304 EM HCl 1 mol l⁻¹.

Aline Viomar², Elisangela de Souza Lima^{1*}, Maico Taras da Cunha³, Eliane D'Elia^{4*} e Paulo Rogério Pinto Rodrigues⁴.

^{1*}Doutoranda em Química, ²Graduando de Química, ³Mestre em Ciências e ⁴Doutor em ciências - Universidade Estadual do Centro-Oeste (PR). (*) UFFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Abstract

Amino acids and self assembled monolayers (SAM's) are being studied in the inhibiting action of the corrosion of metallic materials. The objective of this work is to study the electrochemical behavior of the cistein, the diposfonate and the mixture of both in the inhibiting action of the corrosion of stainless steel 304 in HCl 1M. have been used as techniques: open circuit potential (OCP), potenciostatic anodic polarisation (AP), chronoamperometry (CA), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and optical microscopy (OM). The results of had shown that the cistein has a double effect, catalytic and inhibiting, effect this in function of the time of immersion of the metallic part in the electrolytic solution. AP curves had shown to minor chain density for the system contends cistein + diposfonate, suggesting an inhibiting synergic action. These results confirmed by EIS and OM.

Key-words: corrosion, inhibitors, stainless steel, amino acids, self assembled monolayers.

Resumo

Aminoácidos e moléculas auto-organizáveis vêm sendo largamente estudados na ação inibidora da corrosão de materiais metálicos. O objetivo deste trabalho é 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, 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. Estes resultados foram confirmados por EIE e MO.

Palavras-Chave: corrosão, inibidor, aço inoxidável, aminoácidos, monocamadas auto-organizáveis.

Introdução

O Aço inoxidável pode ser descrito como qualquer liga ferrosa que apresente cromo com um teor acima de 10,5% em sua composição química, além de outros elementos em menor quantidade (GENTIL, V. 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, P. R. P., 1997).

Os aços inoxidáveis são classificados em função da sua microestrutura cristalina predominante, assim, pode-se dividi-los em dois grandes grupos³: a série 400 e a série 300 (RODRIGUES, P. R. P., 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, esta série é dividida em: ferríticos (magnéticos) e martensíticos (não magnéticos) (ANDRADE, A. H. P., 1995)

O presente trabalho aborda a liga mais conhecida da serie 300, o aço inoxidável austenítico 304. Essa liga tem excelente resistência à corrosão, excelente ductilidade e soldabilidade. São utilizados em aplicações em altas temperaturas (1150°C), em temperatura ambiente e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas). O aço inoxidável 304 possui a seguinte composição: 18% de Cr e 8% de Ni. Possui propensão a corrosão localizada (SILVA, A. L. C, 1988).

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, H. M, 2001).

Através de processos eletroquímicos, a corrosão apresenta mecanismos idênticos, sempre constituídos por regiões nas quais há a formação de ânodos e cátodos, entre as quais há a circulação de elétrons e no meio a circulação de íons (CHIVERINI, V, 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, J. T., 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 problemas de saúde. Em detrimento disto os inibidores orgânicos vêm ganhando espaço no mercado industrial (RODRIGUES, P. R. P., 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, F., 2000).

Aminoácidos são compostos orgânicos, que possuem um heteroátomo e densidades eletrônicas pi, que favorecem a adsorção a superfície metálica, por esta razão estão sendo alvo de interesse de pesquisadores. A cisteína é um aminoácido de baixo peso molecular, e possui enxofre em sua composição, por isso

pode se adsorver a superfície metálica (ABD-E1-NABEY, B. A., 1985).

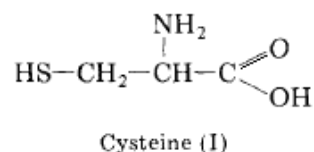


Figura 1: Fórmula química da Cisteína (ABD-E1-NABEY, B. A., 1985).

Materiais e Métodos

Para o presente estudo foram empregadas as técnicas de microscopia óptica, potencial de circuito aberto, cronoamperometria e curva de polarização potencioestática anódica. Os aminoácidos (a.a.) estudados foram: 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 à área do eletrodo de trabalho, o referencia 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, 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 potencioestato 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 potencioestato PC4-300. O potencial de perturbação foi de ±5mV. A faixa de frequência variada ficou entre 60000 Hz a

0,001Hz, mantendo-se o eletrodo de trabalho em seu potencial de corrosão.

As análises microscópicas foram executadas utilizando um microscópio Olympus BX-41 M.

Resultados

Na figura 2 são apresentadas as curvas cronoamperométricas feitas para Cisteína e Metioanina.

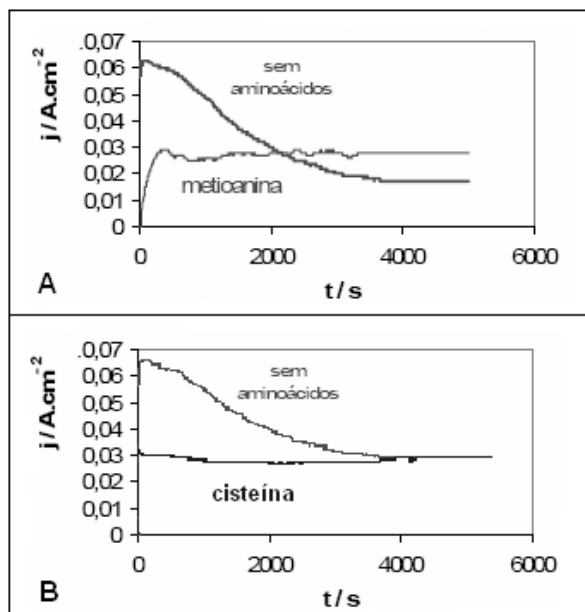


Figura 2: A) cronoamperometria em presença de Metioanina; B) cronoamperometria em presença de Cisteína; feitas com $\eta = +50\text{mV}$

Na figura 3 são apresentadas às curvas de polarização anódica na região ativa de oxidação do aço 304 em meio HCl 1 mol L⁻¹.

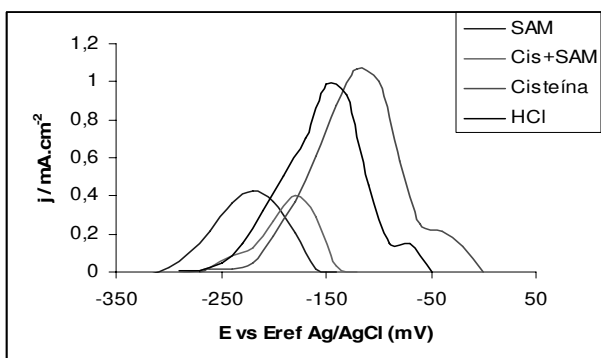


Figura 3: Polarização potenciostática de SAM, Cis+SAM, Cisteína em meio de HCl.

Na figura 4 são apresentados os diagramas de impedância eletroquímica para o sistema estudado.

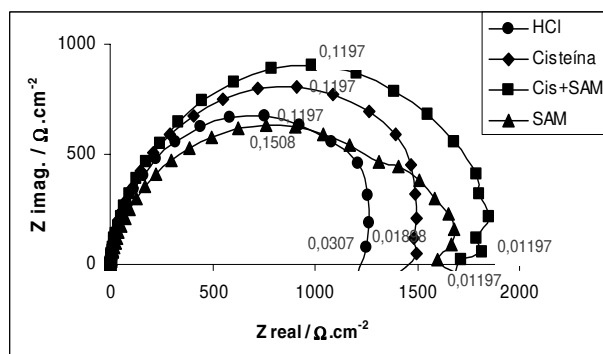


Figura 4: Diagrama de impedância eletroquímica.

Na figura 5 são apresentadas as microscopias ópticas dos ensaios executados.

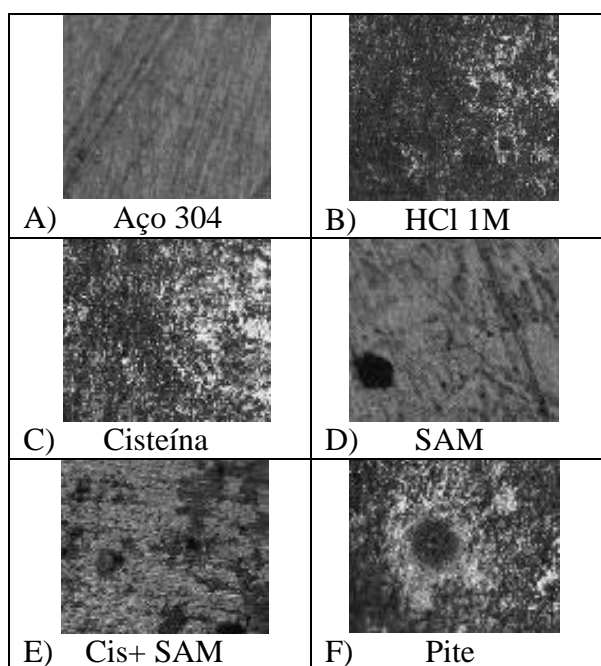


Figura 5: Microscopias ópticas do eletrodo de aço austenítico 304 após cronoamperometria em diferentes meios. Aumento de 100 vezes.

Discussões

A figura 2A mostra que até 2000 segundos a densidade de corrente na presença de metioanina é mais baixa que a densidade de corrente na ausência do a.a., porém após 2000 segundos a densidade de corrente do meio com metioanina 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 2 B é possível

ver que em presença de cisteína a densidade de corrente é mais baixa até aproximadamente 4000 segundos, 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 gera um efeito sinérgico inibidor ao processo de oxidação do aço neste meio.

Na figura 4 observa-se que o SAM+Cisteína apresentou maior resistência à polarização confirmando os resultados obtidos na polarização potencioestática anódica. Em contra partida, o SAM apresentou uma baixa capacitância se comparado as demais curvas obtidas.

Na figura 5 é possível ver que quando o eletrodo é polarizado em meio de HCl 1M, figura 5 B, e em meio de cisteína, figura 5 C o processo corrosivo é bastante acentuado. Na figura 5 F observa-se que a corrosão causada pelo meio utilizado no presente trabalho é corrosão localizada. Este tipo de corrosão foi favorecido pelo cloreto presente no meio estudado.

Conclusões

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;

SAM + Cisteína promovem um efeito sinérgico inibidor na oxidação do aço 304 em de HCl 1 mol L⁻¹;

As microscopias ópticas revelaram que para o aço 304 em HCl 1 mol L⁻¹ a corrosão ocorre de forma localizada.

Agradecimentos

Ao CNPq, a CAPES e a Fundação Araucária.

Referências bibliográficas

1- GENTIL, V, "**Corrosão**", Ed. Guanabara, 1987.

2- RODRIGUES, P. R. P, **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico**, tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP-SP, 1997.

3- ANDRADE, A. H. P. ; RODRIGUES, P. R. P. ; AGOSTINHO, SILVIA MARIA LEITE . **Caracterização do benzotriazol como inibidor para o aço inoxidável ferrítico**. Acta Microscópica, v. 4, p. 39-40, 1995.

4- SILVA, A.L. C, MEI. P.R. **Aços e ligas especiais**, 2º Edição, Eletrometal S.A. metais especiais, Sumaré SP, 1988.

5- CARBÓ, H. M, **Aço Inoxidável Aplicações e Especificações**, Catálogo Acesita, volume único, 2001.

6-CHIVERINI, V. **Aços e ferros Fundidos** . São Paulo, 1984.

7-FELHOSI, J.t Telegdi, G. Palinka's, E. Kalman - **Kinetics of self-assembled layer formation on iron**, Electrochimica Acta, 47, p. 2335-2340, 2002.

8- RODRIGUES, P. R. P. ; ZERBINO, J. O. ; AGOSTINHO, SILVIA 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.

9-11-SCHREIBER, F.; "**Structure and growth of self-assembling monolayers**" Pergamon 65 p.151±256, 2000.

10-ABD-EI-NABEY, B. A., N. Khalil And A. Mohamed; "**Inhibition By Amino Acids Of The Corrosion Of Steel In Acid' Surface Technology**, 24, p. 383 – 389, 1985.

11- RODRIGUES, P. R. P. ; AOKI, IDALINA V; ANDRADE, A. H. P. ; OLIVEIRA, E. ; AGOSTINHO, SILVIA 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.

12-ZERFAOUI, M.; H .Ouddac, B. Hammoutib, S. Kertitd, M. Benkaddourb; **“Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids”**, Elsevier 51, p.134–138, 2004.

Avenida Simeão Camargo Varela de Sá, 03 –
DEQ – Campus CEDETEG – 85.040-080,
Guarapuava – Paraná, Fone: (42) 3629-8144.
E-mail: prprodrigues@unicentro.br