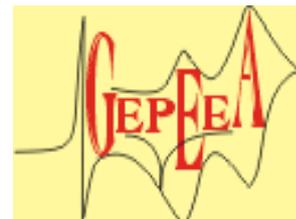




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
GEPEEA – GRUPO DE ESTUDOS DE PROCESSOS  
ELETROQUÍMICOS E ELETROANALÍTICOS**

**QMC 5510 – ESTÁGIO SUPERVISIONADO**



## **AÇÃO DO ÁCIDO CAFEICO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO**

ALUNO: Fernando Sívio de Souza

---

ASSINATURA

ORIENTADOR: Professor Dr. Almir Spinelli

---

ASSINATURA

**Florianópolis, novembro de 2008.**

**Fernando Sílvio de Souza**

## **Ação do Ácido Cafeico como Inibidor de Corrosão para o Aço Carbono**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à disciplina QMC 5510 – Estágio  
Supervisionado – do curso de Graduação em  
Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina, desenvolvido no semestre 2008/2, sob  
orientação do Prof. Dr. Almir Spinelli.

### Banca Examinadora

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza

Prof. Dr. José Roberto Bertolino

---

ASSINATURA

---

ASSINATURA

**Florianópolis, novembro de 2008**

**À memória do meu  
pai, e para minha mãe, por  
acreditar e ajudar sempre,  
pois sem isso não seria  
possível chegar ao fim.**

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no GEPEEA. Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, situado no laboratório 310 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sob orientação do Prof. Dr. Almir Spinelli.

Agradeço ao meu pai Sílvio e meu avô Reduzino, por terem me incentivado a continuar os estudos sempre e por terem feito o possível para um dia me ver onde estou agora.

À minha mãe, que acreditou e me deu apoio para continuar, durante estes anos, mesmo com as dificuldades enfrentadas por ela e toda a família, nunca deixou de estar comigo para que as coisas se mantivessem no caminho certo. Muito obrigado!

A todos os meus amigos. Entre eles destaco Joel, Lucas, Fred, Abel, Jéferson, Micheli, Tainara, Siri, Evaldo, Lidiane, Levi, Alex, Jesaiás, Jé, Marlon, Teka, Sr. Luis Fernando, o pessoal do Rio Vermelho, e todos com quem pude conversar sobre minhas idéias e construir grande parte dos meus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli por sua orientação no trabalho e pela oportunidade de desenvolver este estudo, além do incentivo e conselhos prestados.

Ao Prof. Dr. José Roberto Bertolino pela ajuda na realização dos espectros Raman obtidos para os estudos deste trabalho.

A todos os professores do departamento que contribuíram de alguma forma para a minha formação, construção e desenvolvimento dos conhecimentos em química.

À toda a equipe do Gepeea.

A todos os amigos da UFSC que conviveram situação semelhante e que pude compartilhar conhecimentos diversos.

À minha namorada Késia, que permaneceu ao meu lado e com quem posso encontrar paz e tranquilidade.

Ao meu cunhado Josué e minha irmã Patrícia, por terem paciência e fazerem sempre o possível para contribuírem para os estudos e apoiá-lo.

Ao Programa de Iniciação Científica da Universidade Federal de Santa Catarina, PIBIC/CNPq – UFSC, pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

Ao Departamento de Química e à Universidade Federal de Santa Catarina.

Muito Obrigado!

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABELAS.....	6
SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	7
RESUMO .....	8
INTRODUÇÃO .....	9
OBJETIVOS .....	12
METODOLOGIA .....	13
– Soluções e Condições de Trabalho .....	13
– Célula, Eletrodos e Corpos de Prova.....	13
– Aparelhagem.....	14
– Procedimentos.....	14
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
– Potencial de Circuito Aberto e Potencial de Corrosão.....	18
– Medidas de Polarização.....	20
– Testes de Perda de Massa.....	25
– Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	26
– Isotermas de Adsorção.....	30
– Efeito da Temperatura.....	33
– Análise da Superfície.....	36
CONCLUSÃO.....	39
REFERÊNCIAS .....	40

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do ácido cafeico.....	10
Figura 2. Curva de Tafel.....	15
Figura 3. Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	16
Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ e em soluções contendo ácido cafeico de 1,0 a 10,0 mmol $\text{L}^{-1}$ .....	21
Figura 5. Diagramas de impedância de Nyquist do aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ e em soluções contendo ácido cafeico de 1,0 a 10,0 mmol $\text{L}^{-1}$ .....	27
Figura 6. Isotermas de Langmuir (A), Temkin (B) e Frumkin (C) para a adsorção do ácido cafeico na superfície do aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ .....	33
Figura 7. Gráficos de Arrhenius para o aço carbono em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ e em solução contendo ácido cafeico 3,0 mmol $\text{L}^{-1}$ .....	35
Figura 8. Espectros Raman do ácido cafeico sólido (A) e da superfície do eletrodo de aço carbono (B) após ensaio de polarização potenciodinâmica em solução contendo ácido cafeico 3,0 mmol $\text{L}^{-1}$ .....	37

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos para a corrosão do aço carbono em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo ácido cafeico de  $1,0$  a  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .....18
- Tabela 2. Eficiências de inibição (%) do ácido cafeico na corrosão do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  calculadas a partir de diferentes técnicas.....24
- Tabela 3. Perda de massa e eficiência de proteção do ácido cafeico na corrosão do aço carbono após 4 horas de imersão em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sem e com a presença de inibidor.....26
- Tabela 4. Dados de impedância e grau de recobrimento da superfície do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e em soluções contendo ácido cafeico de  $1,0$  a  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  .....28

## SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AC = ácido cafeico

$E_{\text{Ref}}$  = potencial do eletrodo de referência

ECS = eletrodo de calomelano saturado

PCA = potencial de circuito aberto

PPD = polarização potenciodinâmica

$E_{\text{corr}}$  = potencial de corrosão

$j_{\text{corr}}$  = densidade de corrente de corrosão

$R_p$  = resistência à polarização

$\beta_a$  = inclinação da curva de Tafel anódica

$\beta_c$  = inclinação da curva de Tafel catódica

$Z_{\text{re}}$  = componente real de impedância

$Z_{\text{im}}$  = componente imaginária de impedância

$Z_{\text{im (máx)}}$  = valor máximo da componente imaginária de impedância

$C_{\text{dl}}$  = capacitância da dupla camada

$R_s$  = resistência ôhmica da solução

$R_{\text{tc}}$  = resistência à transferência de carga

$f_{\text{máx}}$  = frequência no ponto de máxima impedância imaginária

EI% = eficiência de inibição

$E_a$  = energia de ativação

## RESUMO

O efeito inibidor do ácido cafeico na corrosão do aço carbono em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi investigado através de testes de perda de massa, medidas de polarização, impedância eletroquímica e espectroscopia Raman. Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas foram concordantes entre si e confirmaram a adsorção do ácido cafeico sobre a superfície do aço carbono, conferindo, assim, inibição do processo de corrosão. A ação do ácido cafeico se dá pela diminuição da área disponível para ocorrer a reação de redução de prótons do meio ácido e alterando a energia de ativação da reação de oxidação do ferro presente no eletrodo de aço carbono. Um mecanismo é proposto para explicar a ação protetora do inibidor de corrosão.

*Palavras chave:* Aço carbono; Ácido cafeico; Inibidor de corrosão.

## 1. INTRODUÇÃO

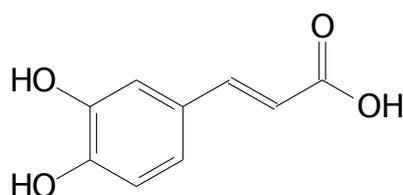
Ferro e aço são os materiais metálicos mais usados em estruturas expostas à atmosfera e à ambientes ácidos para aplicações industriais<sup>1-2</sup>. O aço carbono representa 85% da produção anual de aço, sendo o material mais amplamente usado em engenharia<sup>3</sup> não por sua resistência à corrosão, mas principalmente por ser um material resistente mecanicamente, de fácil produção e de baixo custo<sup>2</sup>. Devido ao seu imenso uso, o aço carbono é responsável pela maior parte do custo de corrosão metálica em todos os setores da engenharia<sup>1</sup>, seja pela proteção contra corrosão ou pela substituição do material já corroído<sup>4</sup>. A maneira mais eficiente de se prevenir a corrosão eletroquímica do metal é isolá-lo dos agentes corrosivos presentes no ambiente. Para atingir este objetivo, o uso de inibidores de corrosão é a maneira mais adequada<sup>5-6</sup> e isso se faz necessário, para diminuir este problema e evitar tantos gastos com a reposição de material.

Hoje em dia, compostos ou produtos de ocorrência natural que exibem forte afinidade com superfícies metálicas são o foco de pesquisas orientadas para o desenvolvimento de inibidores de corrosão amigos do meio ambiente, assim chamados, pois além de exibirem boa eficiência, não geram produtos de corrosão ou resíduos que apresentem riscos (toxicidade) ao meio ambiente e podem ser manuseados com segurança. Dentro desta classe de inibidores, estão os compostos orgânicos que agem por adsorção na superfície metálica, como por exemplo, o ácido ascórbico<sup>7-8</sup>, ácido succínico<sup>9-10</sup>, triptamina<sup>11</sup>, cafeína<sup>12</sup> e extratos de substâncias naturais<sup>13-17</sup>. A indústria usa extensivamente soluções aquosas de ácido sulfúrico ou clorídrico para realizar a limpeza e manutenção<sup>14</sup> das estruturas de aço, acarretando assim uma alta velocidade de corrosão das ligas, quando submetidas a estas condições agressivas. O álcool

propargílico é um exemplo de inibidor efetivo em escala industrial para ferro e aço carbono.<sup>18-19</sup> Sabe-se que álcoois acetilênicos inibem a reação de desprendimento de hidrogênio. O álcool 2-butil-1-ol mostra também boa inibição anódica para aço austenítico<sup>18</sup>. Todavia, álcoois acetilênicos apresentam elevada toxicidade ao homem.

Assim, o desenvolvimento de novos inibidores de corrosão é importante para aplicações práticas com o propósito de diminuir o processo de corrosão nos metais e ligas metálicas. A eficiência destes compostos orgânicos se deve à presença de funções químicas com átomos eletronegativos como S, O ou N, compostos heterocíclicos ou com elétrons  $\pi$ . A porção polar da molécula é considerada como sendo o centro de reação para o estabelecimento do processo de adsorção<sup>20</sup>, pois é esta região que interage com a superfície metálica que está eletropositiva, estabelecendo adsorção por processos químicos e/ou físicos. Uma vez adsorvido junto à superfície metálica, o inibidor protege o metal do meio corrosivo.

O ácido cafeico (ácido 3-(3,4-dihidroxifenil)-2-propenóico (Figura 1)), é um composto natural abundante nas dietas normais<sup>21-22</sup>, com propriedades medicinais comprovadas, especialmente como agente antioxidante<sup>23-24</sup>. Seu comportamento eletroquímico foi estudado<sup>25</sup> em soluções aquosas em pH de 2,0 a 8,5. Ele pode ser utilizado em uma faixa ampla de pH's pois é hidrossolúvel em soluções ácidas e alcalinas.



**Figura 1.** Estrutura química do ácido cafeico.

Como se pode deduzir a partir de sua estrutura química, o ácido cafeico tem algumas características comuns às necessárias para um inibidor de corrosão. Poucos trabalhos tratam do comportamento corrosivo de metais na presença de ácido cafeico. McCaferty e Hansen<sup>26</sup> estudaram a ação de moléculas naturais na inibição da corrosão de metais, isoladamente ou em conjunto. Entre elas está o ácido cafeico, mas sem dados confirmando-o como inibidor de corrosão. Outra alternativa estudada é a utilização de polímeros biológicos<sup>27</sup> como inibidores. Tem-se a informação de que copolímeros como o poli-(acrilato-co-ácido cafeico) e outros co-polímeros de acrilato-cafeilamida aumentam a inibição da corrosão do aço em sistemas de refrigeração de água, mesmo em baixas concentrações do inibidor devido à adsorção do polímero junto à superfície metálica. Devido a isso, tem-se dado ênfase à síntese de polímeros de polifenóis para funcionarem como inibidores de corrosão sob condições alcalinas<sup>28</sup>. Estes co-polímeros são eficientes para inibir a corrosão do aço da mesma maneira que o faz o ácido tânico, usado como referência nos testes realizados.

Este trabalho tem a intenção de analisar a corrosão do aço carbono na presença de ácido cafeico como inibidor de corrosão. O efeito inibidor para o aço carbono foi estudado por meio de métodos eletroquímicos (potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica, curvas de Tafel e medidas de resistência à polarização), métodos espectroscópicos (espectroscopia de impedância eletroquímica e Raman) e medidas de perda de massa.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Analisar a resistência à corrosão do aço carbono, utilizando ácido cafeico como inibidor de corrosão, visando avaliar a eficiência do composto orgânico como inibidor de corrosão para o aço carbono.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar a presença do composto orgânico na superfície metálica;
- Avaliar a corrosão do aço mediante a presença de ácido cafeico;
- Determinar a forma de ação do ácido cafeico no processo de corrosão do aço carbono;
- Comparar os resultados com outros sistemas semelhantes relatados na literatura;
- Analisar a concordância entre as informações fornecidas pelos diferentes métodos;
- Determinar o desempenho do ácido cafeico como inibidor de corrosão do aço carbono.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Soluções e Condições de Trabalho

O eletrodo de trabalho foi obtido de uma placa de aço carbono e moldado em um tubo de vidro preso com resina epóxi Araldite®, sem tratamento térmico. Ácido cafeico e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são de pureza analítica adquiridos da Sigma®, e foram utilizados sem purificação prévia. Para o preparo das soluções foi utilizada água filtrada, destilada e desionizada. Foi utilizada solução estoque de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> para serem realizados os ensaios em branco, sem a presença de ácido cafeico. Para os experimentos contendo ácido cafeico, o composto orgânico foi adicionado à solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, após ser pesada uma massa adequada de ácido cafeico para se atingir concentrações de 1,0; 3,0; 5,0 e 10,0 mmol L<sup>-1</sup>. Todos os ensaios foram realizados com a solução não desaerada, e com exceção dos ensaios para a construção do gráfico de Arrhenius, todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente.

#### 3.2 Célula, Eletrodos e Corpos de Prova

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula para três eletrodos com parede dupla de vidro. Como eletrodo de trabalho foi utilizado um disco de aço carbono de área geométrica de 0,502 cm<sup>2</sup>. A limpeza da superfície do eletrodo foi realizada antes de cada ensaio. O eletrodo de trabalho era polido até brilho especular com uma lixa d'água de granulometria 1200, limpo em banho de ultra-som, lavado com água destilada e seco. Não obstante, após a imersão do eletrodo de trabalho na célula eletroquímica, era aplicado um potencial de - 1000 mV (vs. E<sub>Ref</sub>) para limpar a superfície de qualquer impureza ou produto de corrosão que tenha se formado no curto período de tempo entre

o polimento e a imersão do eletrodo na célula. O eletrodo auxiliar era um bastão de grafite, e o eletrodo de referência era o eletrodo de calomelano saturado (ECS) conectado à célula por uma ponte salina constituída de KCl com capilar de Luggin-Haber. Todos os potenciais mencionados no texto são medidos em relação ao potencial do ECS.

Para as medidas de perda de massa, os ensaios de corrosão foram realizados com corpos de prova retangulares, com dimensões de 1,0 x 2,0 x 0,1 cm cortados de uma placa de aço carbono com a mesma composição do eletrodo de trabalho.

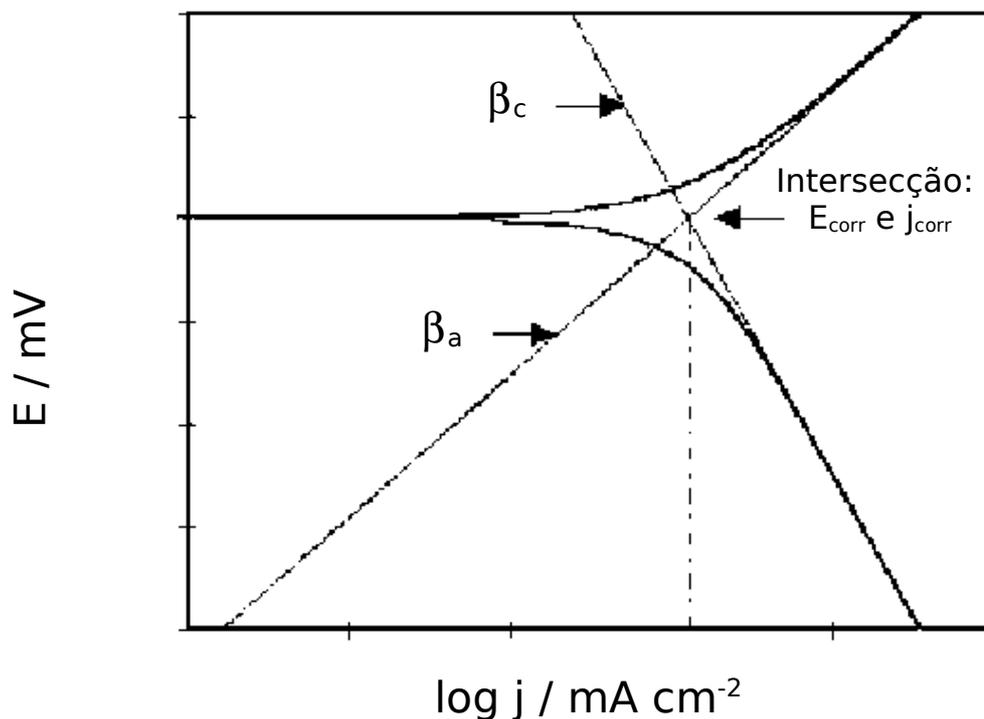
### *3.3 Aparelhagem*

Os ensaios eletroquímicos, incluindo impedância, foram realizados em um potenciostato Voltalab 10, modelo PGZ 100 da Radiometer Copenhagen, conectado a um microcomputador usando o software VoltaMaster 4.0 para aquisição e análise dos dados. Nos testes de perda de massa os corpos de prova foram pesados em uma balança analítica Shimadzu Libror AEX 200G. Para o controle da temperatura dos ensaios para a construção do gráfico de Arrhenius foi utilizado um termostato Microquímica MQBTC 99-20. Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman da Renishaw.

### *3.4 Procedimentos*

As curvas de potencial de circuito aberto (PCA) versus tempo e de polarização potenciodinâmica foram obtidas de acordo com as normas ASTM G5<sup>29</sup>. O potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho era medido por 1 hora antes da realização dos

experimentos de polarização potenciodinâmica. O potencial inicial para os ensaios de polarização era sempre mais negativo em relação ao PCA medido anteriormente, enquanto que o potencial final era sempre positivo em relação ao PCA. O valor dos potenciais inicial e final eram fixados de acordo com a técnica empregada (curva de Tafel, resistência à polarização, etc.). Para a obtenção dos valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $j_{\text{corr}}$  a partir das curvas de Tafel, são traçadas duas retas tangentes à porção linear das curvas anódica e catódica. A Figura 2 ilustra o procedimento utilizado, onde o ponto de intersecção das duas retas fornece o potencial de corrosão (eixo y) e o logaritmo decimal da densidade de corrente de corrosão (eixo x) – muitas vezes os eixos são representados nas posições invertidas ( $\log j_{\text{corr}}$  no eixo y e  $E_{\text{corr}}$  no eixo x).

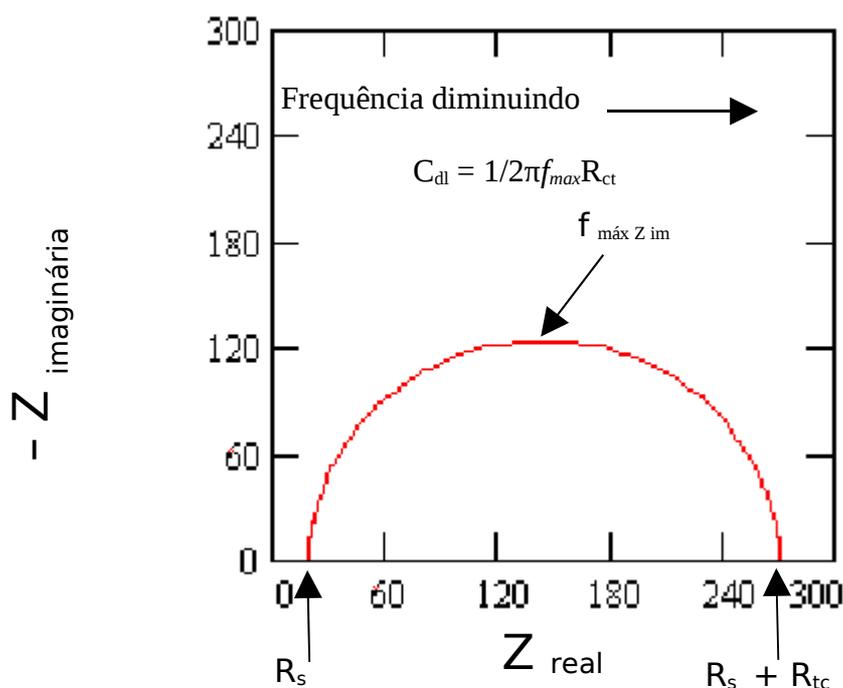


**Figura 2.** Curva de Tafel.

Os gráficos de Arrhenius foram obtidos medindo-se a corrente de corrosão no potencial de corrosão determinada pelos experimentos de polarização realizados em temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60 °C.

Os testes de perda de massa foram executados com corpos de prova imersos em 100 mL de solução eletrolítica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de ácido cafeico em temperatura ambiente, em concentrações de 1,0; 3,0; 5,0 e 10,0 mmol L<sup>-1</sup>. Os corpos de prova limpos foram pesados antes e depois de 4 horas de imersão em soluções sem ácido cafeico e contendo o inibidor em concentrações variadas.

Espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada em circuito aberto com uma onda sinusoidal de 10 mV de amplitude, em frequências na faixa de 100 kHz a 100 mHz. Os resultados de impedância foram representados pelos diagramas de Nyquist. A Figura 3 ilustra um diagrama de Nyquist típico para um processo de corrosão simples dependente da reação de transferência de elétrons.



**Figura 3.** Diagrama de impedância de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.

A interseção da curva com o eixo x ( $Z_{\text{real}}$ ) em frequências maiores fornece a resistência ôhmica da solução ( $R_s$ ), e quando a curva encontra novamente o eixo real nas frequências menores, o diâmetro do semi-círculo fornece a resistência à transferência de carga. Para a determinação da capacitância da dupla camada ( $C_{\text{dl}}$ ), é obtido o valor da frequência angular quando a componente de impedância imaginária é máxima.

Os espectros Raman foram obtidos de uma amostra sólida de ácido cafeico e da superfície do eletrodo de aço carbono após ensaio de polarização potenciodinâmica realizado em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com a presença de ácido cafeico  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Foi utilizado um laser de  $\text{Ar}^+$  para a excitação, com a luz laser em  $514,5 \text{ cm}^{-1}$ . Utilizou-se uma densidade de potência de  $1,1 \text{ mW cm}^{-2}$  e a calibração foi realizada em  $520,7 \text{ cm}^{-1}$ . O erro na determinação do pico foi menor do que  $\pm 2,0 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Potencial de Circuito Aberto e Potencial de Corrosão

A variação do potencial de circuito aberto (PCA) e do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) do eletrodo de aço carbono imerso em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em função da concentração de ácido cafeico é mostrada na Tabela 1. Para se ter uma idéia inicial da ação do inibidor, é importante que se faça uma comparação entre os valores de PCA e  $E_{\text{corr}}$  já que a maneira com que os dados foram obtidos é diferente.

**Tabela 1.** Parâmetros eletroquímicos para a corrosão do aço carbono em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e contendo ácido cafeico de  $1,0$  a  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

[AC] / $\text{mmol L}^{-1}$	PCA / mV	$E_{\text{corr}}$ / mV	$j_{\text{corr}}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	$\beta_a$ / $\text{mV dec}^{-1}$	$\beta_c$ / $\text{mV dec}^{-1}$	$R_p$ / $\Omega \text{ cm}^2$
0	-521	-569	0,81	135	-160	39,25
1,0	-526	-572	0,59	118	-150	48,61
3,0	-530	-585	0,20	52	-145	88,01
5,0	-531	-602	0,15	41	-145	91,62
10,0	-533	-605	0,13	36	-145	96,46

Os valores de PCA foram obtidos após 60 minutos de imersão do eletrodo de aço carbono nas soluções de teste, sem polarização, enquanto que os valores de  $E_{\text{corr}}$  foram obtidos pela extrapolação das curvas de Tafel, com o eletrodo polarizado. A análise da mudança dos potenciais de circuito aberto e de corrosão pode dar uma indicação de como a presença de ácido cafeico afeta as reações anódica e catódica, e qual delas é mais afetada.

O valor alcançado do PCA para o aço em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo ácido cafeico foi levemente mais negativo do que aquele obtido na ausência do inibidor orgânico. O potencial de circuito aberto variou de  $-521 \text{ mV}$  sem a presença de AC para

-533 mV em solução contendo 10 mmol L<sup>-1</sup> de ácido cafeico, um deslocamento de poucos milivolts. Já o potencial de corrosão foi deslocado em aproximadamente 40 mV para valores de potencial mais negativos, nas mesmas condições. Estes resultados sugerem que em condições de circuito aberto o ácido cafeico pode retardar ambas as reações, a oxidação do ferro metálico a Fe(II) e a produção de hidrogênio molecular na superfície do eletrodo, já que o PCA mudou pouco. Já quando o eletrodo de trabalho está polarizado o deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  para valores mais negativos é mais acentuado, assim o ácido cafeico mostra agir preferencialmente nos sítios catódicos<sup>20</sup>, ou seja, a presença do composto orgânico retarda a velocidade da reação de desprendimento de hidrogênio.

Geralmente, sugere-se que a adsorção é o mecanismo de ação dos inibidores orgânicos. A adsorção dos inibidores na superfície metálica pode afetar a velocidade de corrosão de duas maneiras<sup>30</sup>:

- a) diminuindo a área disponível para ocorrer a reação, também conhecido como efeito de bloqueio geométrico;
- b) modificando a energia de ativação da reação anódica e/ou catódica que ocorre na interface metal-inibidor durante o processo de corrosão com a presença de ácido cafeico.

Quando o ácido cafeico está presente, o processo de corrosão sofre alteração, mas é difícil determinar qual parte do processo está relacionada com o efeito de bloqueio geométrico, e qual parte está relacionada com o efeito energético. Teoricamente, não deveria haver mudança no potencial de corrosão após a adição do inibidor de corrosão no sistema, se o efeito de bloqueio geométrico se sobrepõe ao efeito energético<sup>30</sup>. A mudança observada nos valores de PCA e  $E_{\text{corr}}$  após a adição de ácido cafeico indica que o efeito energético prevalece, visto que o valor dos potenciais

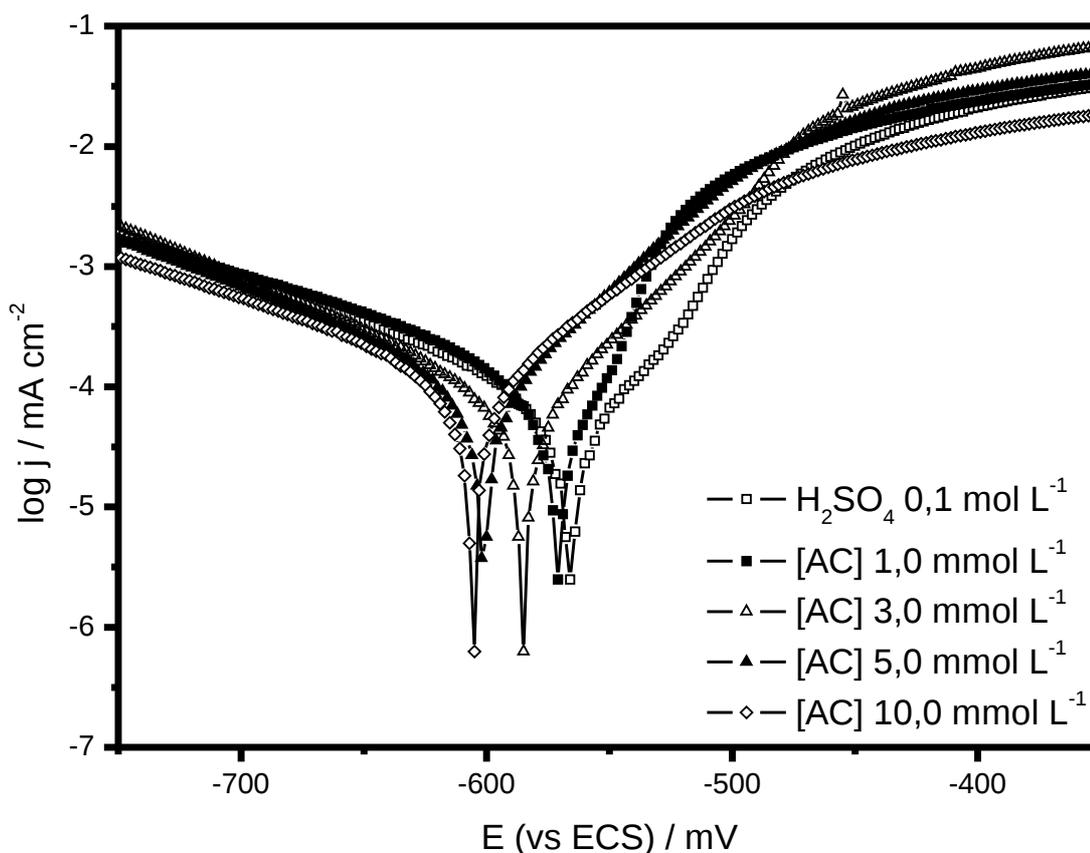
com a presença de inibidor mudou, chegando a uma diferença de quase 40 mV para valores mais negativos, porém o efeito de bloqueio geométrico não pode ser ignorado pois este deslocamento do potencial não é muito acentuado.

#### 4.2 Medidas de Polarização

Dados cinéticos das reações anódica e catódica que ocorrem na superfície do eletrodo de aço carbono em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes concentrações de ácido cafeico ( $1,0 - 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) foram obtidos através de medidas de polarização. As curvas de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 4. A Tabela 1 mostra os dados eletroquímicos que foram obtidos das curvas de Tafel e de resistência à polarização realizadas separadamente.

As curvas de PPD mostram o deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  para valores mais negativos com o aumento da concentração de ácido cafeico, como havia sido comentado anteriormente. Este efeito pode estar relacionado com a adsorção do composto orgânico junto à superfície do aço carbono, nas regiões ativas do eletrodo, retardando a reação de corrosão. O aumento da concentração de ácido cafeico fez diminuir as densidades de corrente de corrosão catódicas, porém não mudou significativamente a inclinação da curva de Tafel catódica ( $\beta_c$ ), indicando que a reação de desprendimento de hidrogênio diminuiu exclusivamente por causa do efeito de bloqueio geométrico<sup>30</sup> do ácido cafeico. Com respeito à região anódica das curvas de Tafel, de acordo com o perfil das curvas não há evidência de formação de um filme passivador sobre a superfície do eletrodo, tanto na presença quanto na ausência de inibidor. Além disso, até em torno de  $-0,5 \text{ V}$ , na região de dissolução ativa do metal, a corrente manteve-se quase a mesma na ausência de ácido cafeico e na presença do mesmo nas concentrações de  $1,0$  e  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,

porém aumentou em concentrações maiores do inibidor. Este comportamento pode estar relacionado com uma possível mudança no mecanismo da reação anódica (dissolução do ferro), pois além de aumentar a densidade de corrente, houve mudança na inclinação da curva de Tafel anódica ( $\beta_a$ ) – ver Tabela 1 – para concentrações mais altas do inibidor (5,0 e 10,0 mmol L<sup>-1</sup>).



**Figura 4.** Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e em soluções contendo ácido cafeico de 1,0 a 10,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Alguns autores<sup>31-33</sup> afirmam que em pH ≤ 3,5 o ácido cafeico é capaz de reduzir Fe(III) a Fe(II) e que o processo de oxidação do ácido cafeico pela redução do ferro (III) envolve intermediários que possuem atividades eletroquímicas diferentes, e não

interagem da mesma maneira com o metal. Além disso, quando o ligante (ácido cafeico) está em excesso é observado um processo de corrosão com velocidade de reação de primeira ordem para ambos os reagentes, o ácido cafeico e o Fe(III). Quando é o Fe(III) que está em excesso a velocidade de reação é dependente de primeira ordem para o ácido cafeico e de segunda ordem em relação ao agente oxidante (Fe(III)). Desta maneira, a mudança na inclinação da curva de Tafel anódica que foi observada, pode ser explicada da seguinte maneira: a polarização aplicada ao eletrodo de aço carbono estimula sua dissolução, gerando Fe(II) e depois Fe(III) na solução. Em pH's na faixa de 1,0 a 2,5 existem duas espécies predominantes de Fe(III) em solução aquosa, que são  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  e  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ . A outra forma presente, porém em quantidade muito menor é o complexo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})]^+$ , onde o ligante L é a espécie totalmente desprotonada do ácido cafeico<sup>31</sup>. Na ausência de ácido cafeico ou em concentrações muito baixas, são observadas inclinações acima de  $100 \text{ mV dec}^{-1}$  das curvas de Tafel anódicas (Tabela 1). Nestas condições o Fe(III) está em excesso e a velocidade de formação do complexo é limitada pela concentração do ligante. Quando o Fe(III) está presente em solução sob a forma  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})]^+$ , ocorre então a redução de Fe(III) a Fe(II) e o complexo formado se decompõe, pois o Fe(II) e o ligante já não interagem como antes, e a constante de velocidade para a decomposição do complexo formado aumenta com a concentração de ligante em soluções de pH baixo<sup>31</sup>, pois uma vez que aumenta a velocidade de formação do complexo, maior será a velocidade de decomposição do mesmo. Isto significa que em soluções contendo  $5,0$  e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido cafeico, o Fe(III) originado da dissolução do aço carbono não é gerado, ou é rapidamente reduzido a Fe(II), que causa mudança no mecanismo e desloca as curvas de Tafel para valores mais negativos de potencial. As inclinações de  $\sim 40 \text{ mV dec}^{-1}$  das curvas de Tafel anódicas indicam formação de Fe(II) a partir de ferro metálico. Neste

momento, o ácido cafeico já não age mais sobre as regiões anódicas do aço (pois ele foi oxidado pelo Fe(III)) e as correntes anódicas aumentam. Em resumo, a mudança da curva de Tafel anódica se deve à adsorção do ácido cafeico em concentrações menores (efeito energético), e à mudança no mecanismo da reação de corrosão e dessorção do ácido cafeico em concentrações maiores.

Os dados mostrados na Tabela 1 indicam claramente que os valores da densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) diminuíram, enquanto os valores da resistência à polarização ( $R_p$ ) aumentaram na presença de ácido cafeico, como era esperado, e significa que o processo de corrosão é contido conforme se aumenta a concentração de ácido cafeico. A eficiência de inibição (EI%) da corrosão do aço carbono em solução eletrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo 1,0; 3,0; 5,0 e 10,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  de ácido cafeico, foi calculada a partir das curvas de Tafel e das medidas de resistência à polarização. Os valores para a EI% foram obtidos dos dados de  $j_{\text{corr}}$  e  $R_p$  usando-se as equações abaixo:

$$\text{EI (\%)} = (1 - j_{\text{corr}} / j_{\text{corr}}^0) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{EI (\%)} = (1 - R_p^0 / R_p) \times 100 \quad (2)$$

onde  $j_{\text{corr}}^0$  e  $R_p^0$  são a densidade de corrente de corrosão e a resistência à polarização, respectivamente, medidos em soluções sem a presença de inibidor e  $j_{\text{corr}}$  e  $R_p$  são os mesmos parâmetros determinados em solução contendo inibidor. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2. Como pode ser visto nos dados da tabela, a eficiência de inibição aumentou com o aumento na concentração de ácido cafeico, porém as EI's

obtidas a partir das curvas de Tafel, foram maiores do que aquelas obtidas a partir dos experimentos de resistência à polarização.

**Tabela 2.** Eficiências de inibição (%) do ácido cafeico na corrosão do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  calculadas a partir de diferentes técnicas.

[AC] / mmol L <sup>-1</sup>	Curvas de Tafel	Resistência à Polarização	Perda de Massa	Impedância Eletroquímica
1,0	27,7	19,3	26,7	42,3
3,0	75,3	55,4	72,4	55,2
5,0	81,5	57,2	92,1	60,4
10,0	84,0	59,3	96,0	72,6

Este comportamento à princípio, sugere que a ação inibidora depende do potencial aplicado e do tempo de polarização, pois nos experimentos de  $R_p$  são aplicados potenciais de  $\pm 20 \text{ mV}$  ao redor do  $E_{\text{corr}}$ , e o tempo de duração do experimento é menor, enquanto que para a determinação de  $j_{\text{corr}}$  os potenciais analisados são de  $\pm 250 \text{ mV}$  em torno do  $E_{\text{corr}}$ . De qualquer maneira, os dados mostram claramente que a velocidade de corrosão do aço carbono diminuiu com a presença de ácido cafeico. Isto significa que o composto fenólico adsorveu-se efetivamente na superfície do aço carbono, impedindo o processo de corrosão e confirmando o mecanismo discutido anteriormente, que propõe que o ácido cafeico age bloqueando os sítios catódicos sem mudar o mecanismo da reação de desprendimento de hidrogênio, apenas diminuindo a velocidade de reação, e modifica a energia de ativação da reação anódica que ocorre durante a inibição do processo de corrosão.

### 4.3 Testes de Perda de Massa

A perda de massa é uma técnica não eletroquímica para a determinação da velocidade de corrosão e eficiência de inibição. A perda de massa do aço carbono foi avaliada pela imersão dos corpos de prova durante 4 horas em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e na presença de ácido cafeico 1,0; 3,0; 5,0 e 10,0 mmol L<sup>-1</sup>. A eficiência de proteção foi calculada a partir dos dados de perda de massa de acordo com a equação:

$$IE(\%) = (1 - W / W^0) \times 100 \quad (3)$$

onde W<sup>0</sup> e W são os valores de perda de massa sem e com a presença de ácido cafeico, respectivamente. Os dados de perda de massa são mostrados na Tabela 3 e os resultados obtidos que são mostrados nas Tabelas 2 e 3 apresentam uma eficiência de inibição um pouco maior para os dados obtidos com a perda de massa em relação às outras técnicas. Isto indica que a adsorção do ácido cafeico não é muito dependente do potencial, ao contrário daquilo indicado pelos resultados das medidas de resistência à polarização. A perda de massa proporciona resultados mais confiáveis do que aqueles que utilizam técnicas eletroquímicas, pois as condições às quais os corpos de provas são submetidos se assemelham mais às condições reais. Porém, os testes de imersão consomem muito tempo. As altas eficiências observadas indicam uma forte adsorção que foi favorecida pelo tempo de duração dos experimentos. Por isso, os experimentos de perda de massa confirmam os resultados eletroquímicos da adsorção do composto orgânico na superfície do aço carbono formando uma barreira protetora.

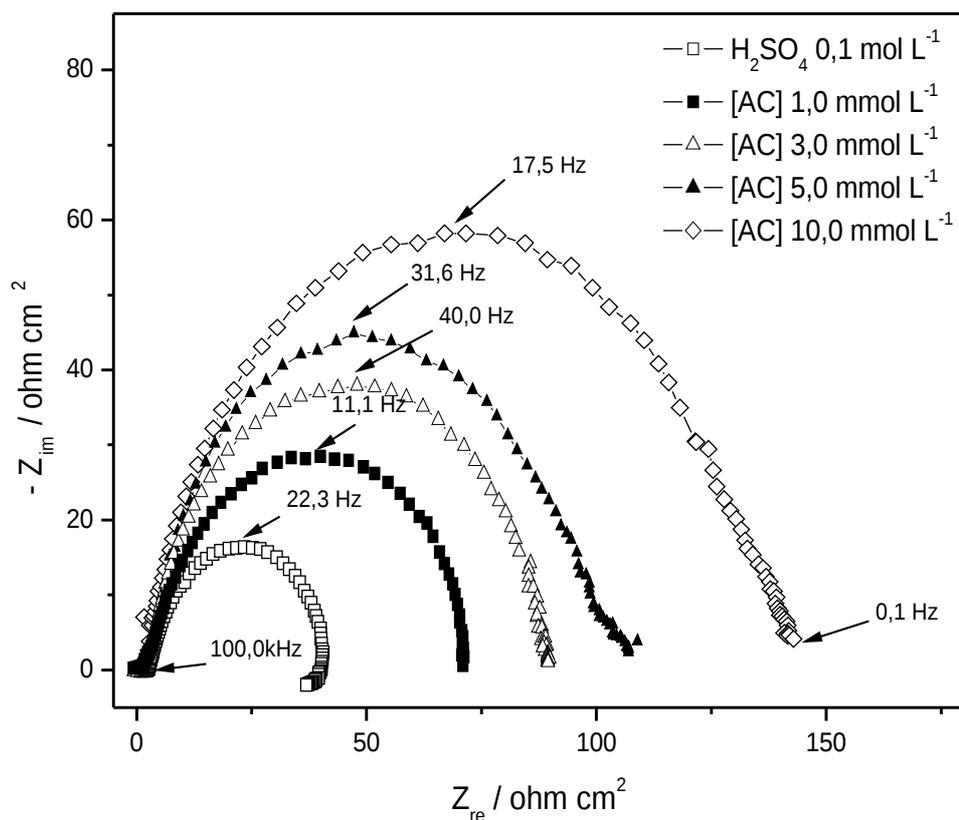
**Tabela 3.** Perda de massa e eficiência de proteção do ácido cafeico na corrosão do aço carbono após 4 horas de imersão em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> sem e com a presença de inibidor.

[AC] / mmol L <sup>-1</sup>	Perda de massa / mg	EI / %
0	15,0	-
1	11,0	26,7
3	4,2	72,0
5	1,2	92,0
10	0,6	96,0

#### 4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica fornece através de seus diagramas de impedância, informações sobre as propriedades da superfície do eletrodo, cinética e mecanismo, por isso seu estudo é uma ferramenta importante no estudo de corrosão. A Figura 5 mostra os diagramas de Nyquist obtidos em circuito aberto, e a Tabela 4 apresenta os dados extraídos dos ensaios de impedância eletroquímica.

Nos testes com soluções sem a presença do composto orgânico, a intersecção do semi-círculo com o eixo real em frequências altas forneceu um valor de 2,29 Ω cm<sup>2</sup> para a resistência ôhmica da solução (R<sub>s</sub>), na distância compreendida entre o eletrodo de trabalho e o capilar da ponte salina contendo o eletrodo de referência. Em frequências menores a resistência à transferência de carga encontrada foi de 37,86 Ω cm<sup>2</sup>.



**Figura 5.** Diagramas de impedância de Nyquist do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e em soluções contendo de ácido cafeico de  $1,0$  a  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

A resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) é obtida pela diferença entre as impedâncias em frequências menores e maiores, ao interceptar o eixo real ( $Z_{im} = 0$ ). A capacitância da dupla camada ( $C_{dl}$ ) é calculada com o uso da equação abaixo

$$C_{dl} = 1/2\pi f_{max} R_{ct} \quad (4)$$

onde  $f_{max}$  é o valor da frequência no qual a componente imaginária da impedância é máxima. Para a solução contendo apenas  $H_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi encontrado um valor de  $510,52 \mu\text{F cm}^{-2}$  de  $C_{dl}$  para o aço carbono.

**Tabela 4.** Dados de impedância e grau de recobrimento da superfície do aço carbono em  $H_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e em soluções contendo ácido cafeico de  $1,0$  a  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

[AC] / mmol L <sup>-1</sup>	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$\theta$
0	2,29	37,86	510,52	-
1,0	2,41	65,67	180,04	0,65
3,0	2,54	84,54	96,18	0,81
5,0	2,71	95,73	76,16	0,85
10,0	2,76	138,40	39,94	0,92

Os resultados obtidos para  $R_s$ ,  $R_{ct}$  e  $C_{dl}$  para o aço carbono em soluções sem a presença do inibidor concordam com os dados publicados por outros autores em condições similares<sup>10-11</sup>. Os diagramas de Nyquist mostrados na Figura 5 para o eletrodo de aço carbono imerso em solução de  $H_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo ácido cafeico descrevem um comportamento análogo àquele obtido em soluções sem a presença de inibidor, indicando que o processo de corrosão do aço carbono é controlado principalmente pela reação de transferência de elétrons, independente da presença de AC. Observa-se também nos diagramas, certos desvios do formato perfeito de semi-círculo que são causados por imperfeições na superfície do eletrodo, em regiões sem homogeneidade, ou fenômenos na interface eletrodo – solução<sup>13</sup>. Nota-se claramente um aumento na impedância do sistema com a presença de ácido cafeico, mas não há mudança nas reações eletroquímicas responsáveis pela corrosão, visto que o perfil das curvas não foi alterado. Estes resultados são concordantes com aqueles obtidos das curvas de Tafel para concentrações menores de ácido cafeico, em que o composto

orgânico diminui a velocidade da reação de desprendimento de hidrogênio, e confirmam a adsorção do inibidor junto à superfície do aço.

Como pode ser visto na Tabela 3,  $R_s$  aumenta ligeiramente com a presença do inibidor de corrosão, o que é esperado, pois em geral, compostos orgânicos reduzem a constante dielétrica de soluções aquosas, aumentando a resistência. Observações importantes são feitas com relação à  $C_{dl}$  e  $R_{tc}$  onde os resultados de impedância indicam que o ácido cafeico diminui a capacitância da dupla camada e aumenta a resistência à transferência de carga, pois aumenta o diâmetro do semi-círculo observado nos diagramas de Nyquist. A adsorção pode ser responsável pela menor capacitância<sup>10</sup> na presença do inibidor. A dupla camada formada na interface eletrodo – solução é considerada como sendo um capacitor elétrico, onde uma diminuição na capacitância se deve à formação de uma barreira protetora por moléculas de ácido cafeico na superfície do aço, que diminui a área disponível para que ocorra reação na superfície do aço carbono. As moléculas de água e outros íons, que inicialmente estavam presentes na superfície do eletrodo adsorvidos a ela permitindo a condução de elétrons, foram deslocados de suas posições dando lugar a moléculas de ácido cafeico, que formam uma barreira protetora. O tamanho da barreira formada aumenta conforme se aumenta a concentração de ácido cafeico, pois mais AC se adsorve na superfície, e isso resulta em uma diminuição dos valores de  $C_{dl}$ . Os valores de  $R_{tc}$  foram utilizados para se calcular a EI%, de acordo com a equação (5):

$$IE (\%) = (1 - R_{ct}^0 / R_{ct}) \times 100 \quad (5)$$

onde  $R_{ct}^0$  e  $R_{ct}$  são a resistência à transferência de carga sem e com a presença do inibidor orgânico, respectivamente. Os resultados encontrados estão presentes na Tabela

2. Um aumento no valor de  $R_{tc}$  leva a um aumento da eficiência de proteção. A EI% calculada a partir dos dados de impedância eletroquímica concordam plenamente com aqueles obtidos a partir das curvas de Tafel, resistência à polarização e ensaios de perda de massa. A observação de uma pequena discrepância nos valores de EI pelas diferentes técnicas, pode ser interpretada como resultado do tempo de medição dos parâmetros ser diferente<sup>34</sup> para cada técnica utilizada. Todavia, a comparação dos resultados mostra sempre a mesma tendência. A proteção contra a corrosão do aço carbono aumenta de acordo com a concentração de ácido cafeico. O inibidor orgânico fica adsorvido na superfície do eletrodo ocorrendo a formação de um filme inibidor insolúvel de ácido cafeico, fornecendo proteção cada vez maior na medida que a concentração do composto orgânico aumenta.

#### 4.5 Isotermas de Adsorção

Com o objetivo de avaliar o processo de adsorção do ácido cafeico na superfície do aço carbono, foram obtidas as isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin e Frumkin, de acordo com as equações abaixo

$$\text{Langmuir: } \theta/(1 - \theta) = KC \quad (6)$$

$$\text{Temkin: } \log (\theta/C) = \log K - g\theta \quad (7)$$

$$\text{Frumkin: } \log (\theta/ (1 - \theta) C) = \log K + g\theta \quad (8)$$

onde  $\theta$  representa o grau de recobrimento da superfície,  $K$  é a constante de equilíbrio de adsorção – dessorção,  $C$  é a concentração do ácido cafeico e  $g$  é o parâmetro de interação lateral do adsorbato. Levando-se em conta que a capacitância da dupla camada é proporcional à área da superfície não recoberta pelo inibidor, foi calculada a fração da

superfície que foi recoberta pelas moléculas adsorvidas de acordo com a seguinte equação:

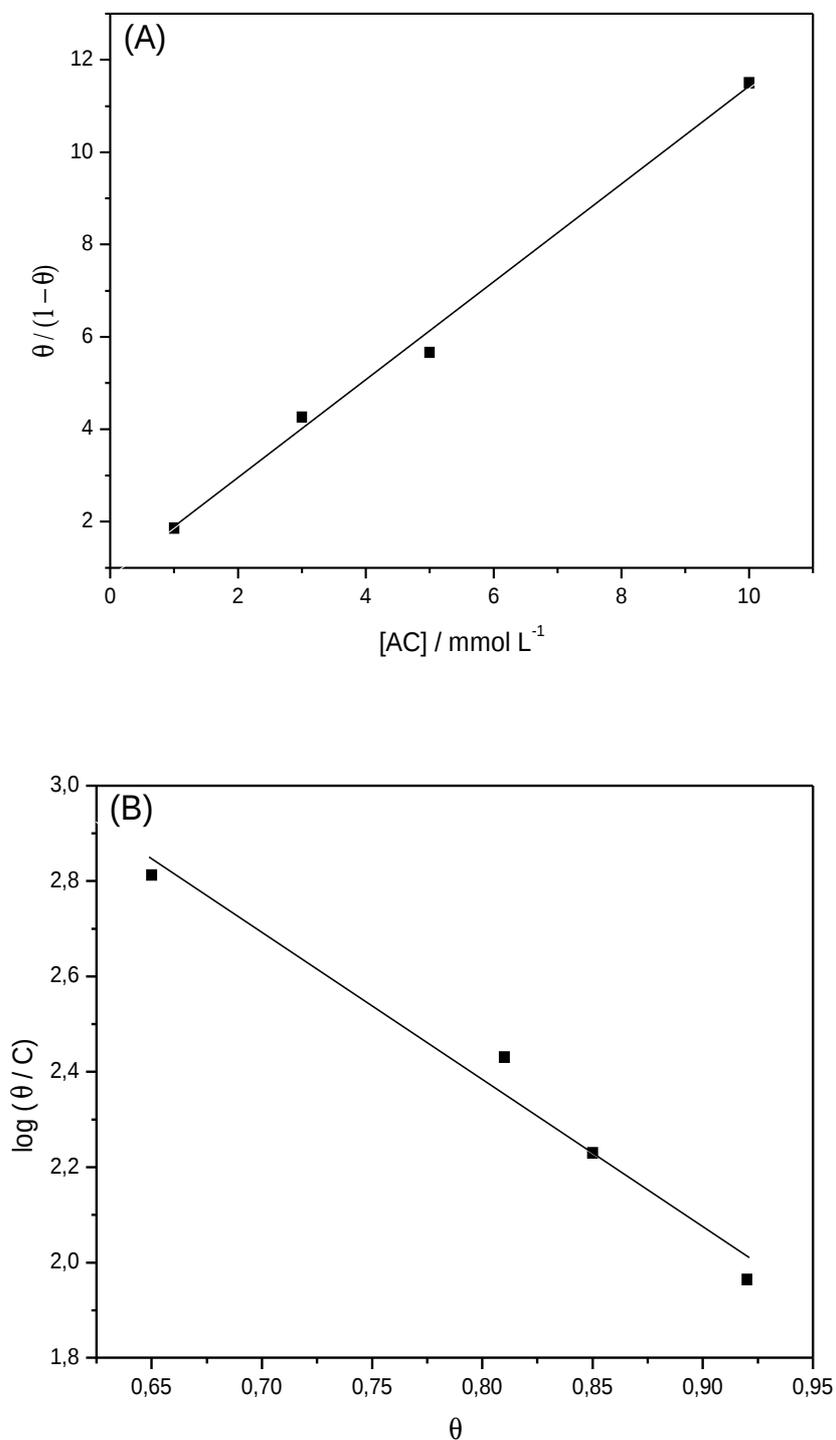
$$\theta = (1 - C_{dl} / C_{dl}^0) \quad (9)$$

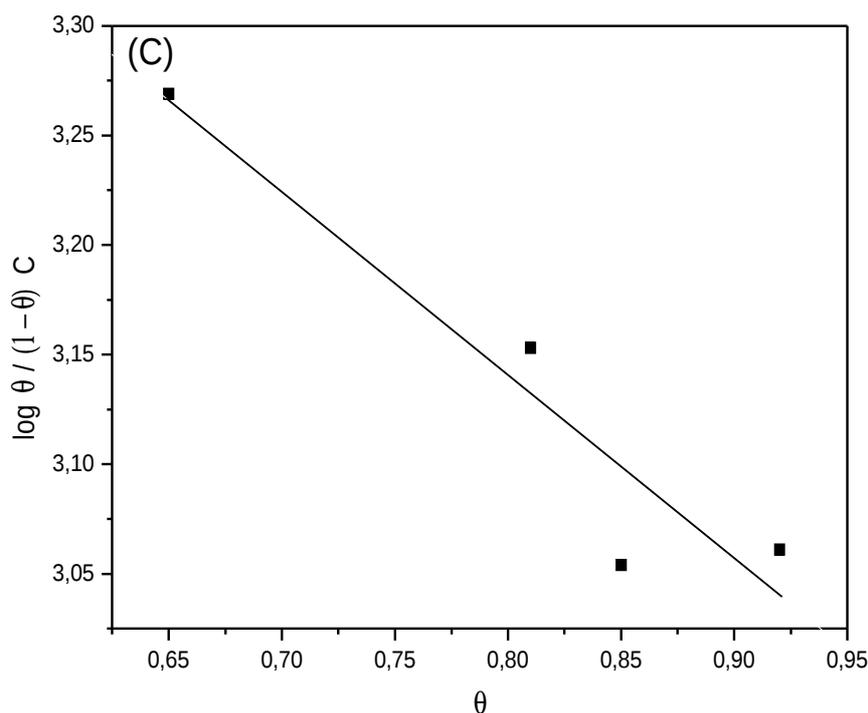
onde  $C_{dl}^0$  e  $C_{dl}$  são a capacitância da dupla camada determinadas sem e com a presença de ácido cafeico na solução, respectivamente. O aumento do recobrimento da superfície do aço em função da concentração de ácido cafeico é mostrada na Tabela 3, onde o sistema exhibe o comportamento esperado, verificando-se uma cobertura cada vez maior da superfície do aço carbono conforme a concentração de ácido cafeico aumenta. Gráficos das três isotermas foram traçados para se determinar qual isoterma representa melhor o processo que ocorre na superfície do eletrodo, além de calcular a energia livre de adsorção. As três isotermas testadas se adequaram bem para os dados obtidos, como é visto na Figura 6.

Para a isoterma de Langmuir (Figura 6A), o valor de correlação dos pontos  $r^2$  foi de 0,9973, enquanto que para a isoterma de Temkin (Figura 6B) e de Frumkin (Figura 6C), os valores obtidos foram 0,9873 e 0,9514 respectivamente. Os dados mostram que a isoterma de Langmuir adequou-se melhor aos dados experimentais. Assim, a partir da equação referente à isoterma de Langmuir, foi determinado o valor da energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}^0$ ) para o processo de corrosão. A inclinação da reta representa o valor da constante de equilíbrio de adsorção – dessorção, e  $\Delta G_{ads}^0$  pode ser calculado a partir da equação abaixo:

$$K = (1/55.5) \exp (-\Delta G_{ads}^0/RT) \quad (10)$$

onde 55,5 representa a concentração da água, R é a constante universal dos gases e T a temperatura termodinâmica. Foi determinada a constante K de equilíbrio de adsorção – dessorção que é de 1058,5 L mol<sup>-1</sup>, que leva a  $\Delta G_{\text{ads}}^0 = -27,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .





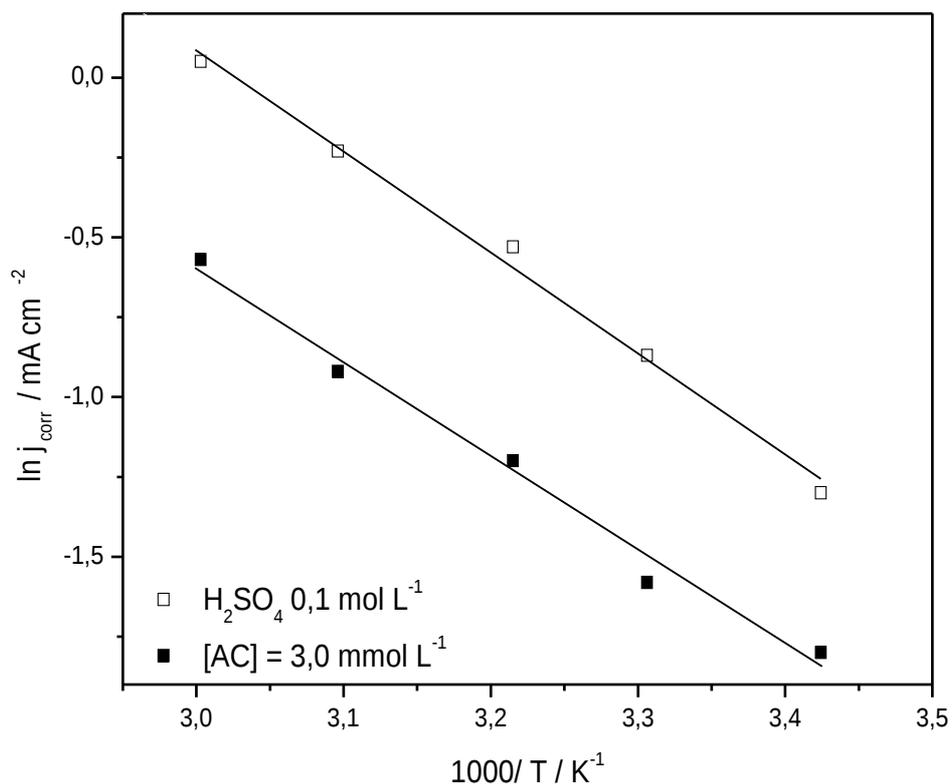
**Figura 6.** Isotermas de Langmuir (A), Temkin (B) e Frumkin (C) para a adsorção do ácido cafeico na superfície do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O valor negativo de  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  significa que o processo de adsorção é espontâneo, sendo que resultados próximos a  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicam que o ácido cafeico adsorveu-se quimicamente na superfície do aço. Para o aço carbono em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se conhece que extrato natural da planta *Mimosa tanina* age por processo de adsorção<sup>35</sup>, e os dados termodinâmicos para o ácido cafeico são semelhantes aos do inibidor citado acima. A isoterma de Temkin também mostrou boa correlação com os dados experimentais. A partir da equação de Temkin foi calculado o valor do parâmetro de interação entre as moléculas na superfície do eletrodo, com  $g = -3,09$ . O valor negativo indica que existem interações laterais repulsivas na camada de adsorção.

#### 4.6 Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na velocidade do processo de corrosão do aço carbono foi estudado em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (branco), e com a presença de AC  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . A temperatura é um parâmetro importante no estudo da dissolução de metais. A velocidade de corrosão em soluções ácidas, por exemplo, aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura pois o potencial para que a reação de desprendimento de hidrogênio ocorra diminui<sup>36</sup>. A velocidade de corrosão e a temperatura obedecem à equação de Arrhenius. A partir do gráfico de Arrhenius, a energia de ativação ( $E_a$ ) aparente do processo de corrosão pode ser calculada. Algumas conclusões a respeito do mecanismo de ação do inibidor podem ser obtidas pela comparação entre a  $E_a$  do processo sem a presença do composto orgânico àquela calculada quando existe ácido cafeico no sistema.

Os valores de  $j_{\text{corr}}$  foram obtidos pela extrapolação das curvas de Tafel dos experimentos de polarização realizados a 20, 30, 40, 50 e 60 °C. Tanto na presença como na ausência de AC,  $j_{\text{corr}}$  passou a ser maior com o aumento da temperatura, mas em proporções diferentes, e isso indica que o ácido cafeico afeta a dissolução eletroquímica do aço carbono. A Figura 7 mostra os gráficos de Arrhenius correspondentes aos ensaios realizados a diferentes temperaturas. A  $E_a$  foi calculada a partir da inclinação da curva de Arrhenius. Na ausência de inibidor, o valor obtido para  $E_a$  foi de  $63,95 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e quando ácido cafeico estava presente na solução o valor de  $E_a$  encontrado foi de  $59,74 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O valor obtido na ausência de AC, está situado dentro da faixa de valores comumente encontrados para a corrosão do aço carbono em  $\text{HCl}$ <sup>36</sup>, entre  $57,7$  e  $87,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O valor da  $E_a$  menor que foi encontrado na presença de ácido cafeico indica quimissorção do inibidor.



**Figura 7.** Gráficos de Arrhenius para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> e em solução contendo ácido cafeico 3,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Existem algumas interpretações específicas quando são obtidos valores menores de  $E_a$  em soluções contendo inibidor. Popova et al.<sup>36</sup> cita duas referências que atribuem a essa situação um tipo específico de adsorção do inibidor, ou uma ação muito efetiva do inibidor de corrosão, enquanto que Szauer e Brandt<sup>37</sup> associam este comportamento a quimissorção do inibidor na superfície metálica.

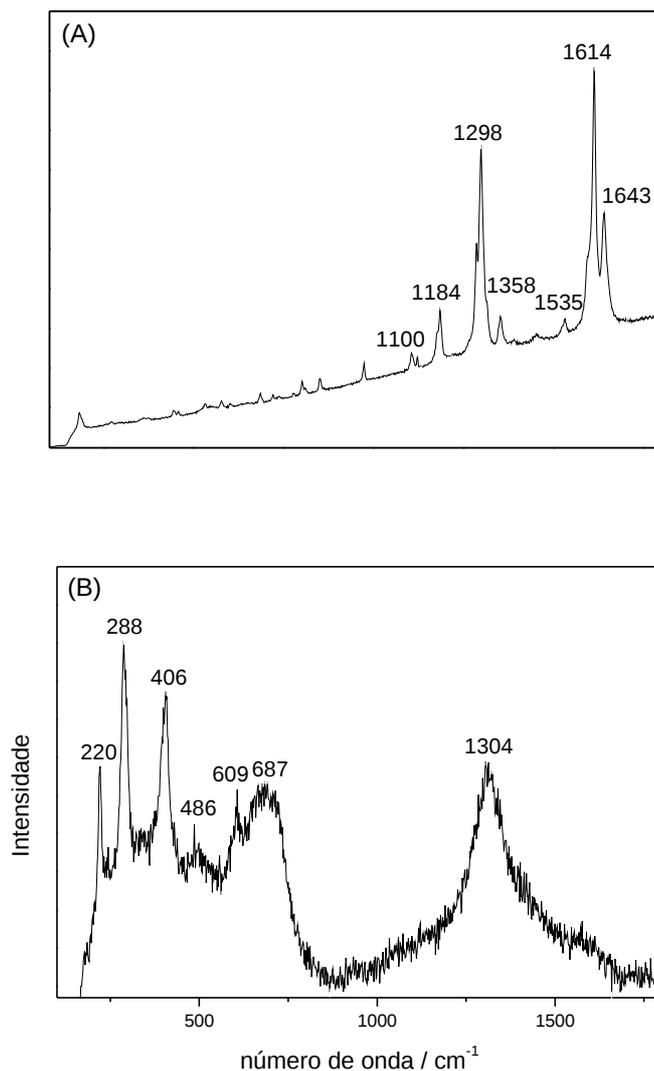
Levando-se em consideração estas referências e os valores da  $E_a$  calculados a partir do gráfico de Arrhenius, a ação do ácido cafeico como inibidor de corrosão para o aço carbono em solução ácida pode ser atribuída à forte adsorção de natureza quimissorçiva, envolvendo compartilhamento ou transferência de carga da molécula de

AC para a superfície do aço carbono, formando uma ligação coordenada com o ferro presente no aço. O ferro é um metal de transição com orbitais vazios de baixa energia, suscetível a receber elétrons, por exemplo, dos heteroátomos presentes na molécula de ácido cafeico, que estão próximos à superfície do aço carbono. A presença de átomos eletronegativos na estrutura química do composto orgânico é necessária para que o inibidor de corrosão seja efetivo. No caso do AC, estes heteroátomos provavelmente são os responsáveis pela interação entre metal e inibidor.

#### *4.7 Análise da Superfície por Espectroscopia Raman*

Os espectros Raman foram obtidos de uma amostra sólida de ácido cafeico puro e da superfície do eletrodo de aço carbono após ensaio de polarização potenciodinâmica realizado em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com a presença de  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido cafeico, com o objetivo de conhecer as características espectroscópicas do composto adsorvido. A Figura 8 mostra os espectros obtidos para as amostras descritas acima.

O espectro Raman para o ácido cafeico sólido (Figura 8A) é muito semelhante ao apresentado na literatura<sup>38</sup>. No espectro Raman da superfície do eletrodo após ensaio de polarização potenciodinâmica com a presença de ácido cafeico (Figura 8B), são observadas diferenças importantes nos espectros, indicando uma possível mudança na estrutura química do inibidor uma vez adsorvido junto à superfície do eletrodo.



**Figura 8.** Espectros Raman do ácido cafeico sólido (A) e da superfície do eletrodo de aço carbono (B) após ensaio de polarização potenciodinâmica em solução contendo ácido cafeico 3,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Após o ensaio de polarização, as bandas localizadas entre 1643 e 1535 cm<sup>-1</sup> desapareceram, e aquelas entre 1358 e 1100 cm<sup>-1</sup> deram lugar a uma banda larga com pico máximo em 1304 cm<sup>-1</sup>. Esta banda, esconde outras de intensidades menores em 1100, 1184 e 1358 cm<sup>-1</sup>. Isso significa que parte da molécula de ácido cafeico mantém sua estrutura preservada porém uma parte da molécula se modifica. Duas bandas novas foram observadas após o ensaio de polarização, em 609 e 406 cm<sup>-1</sup>, que podem ser

atribuídas a vibrações estruturais<sup>38</sup>. As características do espectro referente à superfície do eletrodo descrito acima levam a pensar que o ácido cafeico adsorve-se efetivamente na superfície do aço carbono e que uma nova espécie é formada depois, de acordo com a teoria de que quando se tem uma forte ligação de uma molécula na superfície metálica, isso pode levar a alterações químicas na estrutura do composto adsorvido.

A banda proeminente em  $687\text{ cm}^{-1}$  e outra bem fraca em  $486\text{ cm}^{-1}$  são características da presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Aquelas vistas em  $288$  e  $220\text{ cm}^{-1}$  são, respectivamente, de  $\alpha\text{-FeOOH}$  e  $\gamma\text{-FeOOH}$ , como relatado por alguns autores<sup>39-40</sup>. Os compostos de ferro são produtos de corrosão formados após os experimentos de corrosão, que origina a forma oxidada do metal, e a molécula de AC permanece na superfície do eletrodo.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostram que o ácido cafeico é um bom inibidor de corrosão para o aço carbono em soluções ácidas. A eficiência de inibição máxima foi de 96% para os testes de perda de massa. A eficiência de proteção do ácido cafeico está dentro da faixa de valores encontrados para inibidores de corrosão para o aço carbono relatados na literatura. Houve também uma excelente concordância para as eficiências de proteção obtidas a partir de diferentes técnicas. A adsorção do composto orgânico junto à superfície do aço foi caracterizada através (i) das densidades de corrente de corrosão anódica e catódica observadas nas curvas de polarização potenciodinâmica realizadas na presença de ácido cafeico, (ii) da perda de massa dos corpos de prova imersos em soluções contendo inibidor e (iii) pela capacitância da dupla camada, calculada a partir dos dados dos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Além disso, o espectro Raman obtido da superfície do aço carbono após ensaio de polarização, junto com o deslocamento do PCA e do  $E_{\text{corr}}$  após a adição de ácido cafeico à solução, apontam que a adsorção é o processo responsável pela ação inibidora do composto orgânico, que age bloqueando as regiões catódicas da superfície do aço e modificando a energia de ativação da reação anódica. Com a determinação de Energia Livre de Adsorção ( $\Delta G_{\text{ads}}^0 = -27,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), calculada a partir da isoterma de Langmuir, foi possível confirmar que há quimissorção no processo de adsorção. A energia de ativação menor para o processo de corrosão com a presença de inibidor comparada àquela calculada sem a presença do composto orgânico também demonstra natureza quimissorção do processo de adsorção. Por fim, os espectros Raman da superfície do aço carbono apoiam o mecanismo proposto, no qual o ácido cafeico sofre mudanças químicas em sua estrutura após a adsorção, porém o composto orgânico permanece junto à superfície metálica.

## 6. REFERÊNCIAS

1. I. Matsushima, Carbon Steel – Atmospheric Corrosion. Maebashi Institute of Technology, Maebashi, Japan, 2000.
2. H. H. Uhlig, Corrosion Handbook, Second Edition, Edited By R. Winston Revie., 2000 John Wiley & Sons, Inc.
3. P. R. Roberge, Corrosion Basics: An Introduction, 2nd edition, NACE Press Book, 2006.
4. V. Gentil, Corrosão, LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, RJ, 1996, p. 4-5.
5. D.A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan, New York, 1992.
6. M.G. Fontana, Corrosion Engineering, third ed., McGraw-Hill, Singapore, 1986.
7. E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Mat. Chem. Phys. 83 (2004) 129.
8. R.S. Gonçalves, L.D. Mello, Corros. Sci. 43 (2001) 457.
9. F.C. Giacomelli, C. Giacomelli, M.F. Amadori, V. Schmidt, A. Spinelli, Mat. Chem. Phys. 83 (2004) 124.
10. M.A. Amin, S.S.A. El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayoumy, Electrochim. Acta 52 (2007) 3588.
11. G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, Corr. Sci. 46 (2004) 387.
12. T. Fallavena, M. Antonow, R.S. Gonçalves, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 566.
13. A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, Mat. Lett. 60 (2006) 2840.
14. M.G. Sethuraman, P. B. Raja, Pigm. Resin Technol. 34 (2005) 327.
15. A.A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M.J. Kassim, Corr. Sci. 50 (2008) 1546.
16. L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corr. Sci. 49 (2007) 1143.
17. A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, Corrosion Sci. 48 (2006) 2765.
18. K. Babic-Samardzija et al.; Inhibitive Properties, Adsorption and Surface Study of Butyn-1-ol and Pentyn-1-ol alcohols as Corrosion Inhibitors for Iron in HCl, Journal of Material Chemistry, 15, p. 1908-1916, 2005.
19. A. Spinelli, R. S. Gonçalves; *Corrosion Science*, Vol. 30, nº 12, p. 1235 – 1246, 1990.

20. P.R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 1999, pp. 833-862.
21. N. Yamanaka et al. 1997. FEBS Lett. 405,7186.
22. W. S. Chan et al, 1995. Anticancer Res. 15, 703.
23. M. Nardini, P. Pisu, V. Gentili, F. Natella, M. Di Felice, E. Piccolella, C. Scaccini, Free Radical Biol. Med. 25 (1998) 1098.
24. D. Galato, K. Ckless, M.F. Susin, C. Giacomelli, R.M. Ribeiro-do-Valle, A. Spinelli, Redox Report 6 (2001) 243.
25. C. Giacomelli, C. Ckless, D. Galato, F.S. Miranda, A. Spinelli, J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 332.
26. E. McCafferty, D.C. Hansen, The corrosion inhibition of iron and aluminum by various naturally occurring biological molecules, in: A.R. Srivatsa, C.R. Clyton, J.K. Hirvonen (Eds.), Advances in Coatings Technologies for Corrosion and Wear Resistant Coatings, Proceedings of a Symposium, Minerals, Metals & Materials Society, Las Vegas, 1995, pp.183-199.
27. I. Sekine, R. Komura, M. Yuasa, T. Wake, H. Murata, S. Someya, J. Udagawa, Hyomen Gijutsu 50 (1999) 751.
28. M. Yuasa, K. Tokoro, T. Nakagawa, I. Sekine, T. Iamahama, Y. Shibata, T. Wake, Hyomen Gijutsu 51 (2000) 524.
29. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standard, ASTM, Philadelphia, PA, 1978.
30. S. Martinez, M. Metikos-Hucovic, J. App. Electrochem. 33 (2003) 1137.
31. M.J. Hynes, M. O'Coinceanainn, J. Inorg. Biochem. 98 (2004) 1457.
32. R.A. Olsen, J.C. Brown, J.H. Bennet, D. Blume, J.Plant. Nutr. 5(1982) 433.
33. S. Deiana, C. Gessa, M. Marchetti, M. Usai, Soil Sci. Soc. Am. J. 59 (1995) 1301.
34. B.E.Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 489.
35. S. Martinez, I. Stern, Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 83.
36. A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corr. Sci. 45 (2003) 33.
37. T. Szauer, A. Brandt, Electrochim. Acta, 26 (1981) 1209.
38. S. Sánchez-Cortés, J.V. García-Ramos, J. Colloid Interface Sci. 231 (2000) 98.