

DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE PROTETIVA DOS INIBIDORES DE CORROSÃO. I. MÉTODOS NÃO-ELETROQUÍMICOS

Biagio F. GIANNETTI*
Paulo T. A. SUMODJO*
Assis V. BENEDETTI**
Francese CENTELLAS***
Père I. CABOT***
José António GARRIDO***
Ernesto PEREZ***

■ **RESUMO:** Os métodos não-eletrouímicos clássicos constituem, por sua simplicidade, um procedimento fácil para estimar a atividade protetiva dos inibidores de corrosão. No presente trabalho, são apresentados e discutidos aqueles utilizados com maior frequência. O emprego dos métodos clássicos não exclui o uso de outros. Assim como as técnicas ópticas recentemente desenvolvidas, esses proporcionam informações essenciais sobre a natureza da corrosão e da passivação do metal. Diferentemente dos métodos eletrouímicos, os não-eletrouímicos requerem, geralmente, ensaios de longa duração e são de natureza destrutiva. Portanto, na maioria dos casos, a amostra ensaiada não poderá ser reutilizada. Este fato é limitante naquelas situações em que não se dispõe de uma quantidade apreciável de material para a experimentação.

■ **UNTERMOS:** Protetores de corrosão; métodos não-eletrouímicos de proteção à corrosão.

Introdução

O emprego dos inibidores de corrosão constitui uma das medidas de caráter preventivo que pode ser adotada para proteger os materiais metálicos da agressividade do meio em que se encontram. Se antes da incorporação do inibidor ao sistema a

* Instituto de Química da Universidade de São Paulo - São Paulo - Brasil.

** Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - Araraquara - Brasil.

*** Facultad de Ciencias, Universidad de Barcelona - Barcelona - Espanha.

superfície do metal estive suja e/ou já estiver ocorrendo o processo de corrosão, a eficiência do inibidor na proteção do metal diminuirá notavelmente.

Devido a este caráter preventivo, é indispensável que se tenha um conhecimento prévio do comportamento do inibidor diante do metal e do meio agressivo. Como foi indicado em trabalho anterior, nem sempre os resultados obtidos em laboratório são extrapoláveis à realidade, devido à grande diversidade das condições de emprego. Contudo, eles constituem uma orientação válida que permitirá a otimização do uso dos inibidores e um prolongamento da vida útil dos materiais metálicos.

Além do interesse técnico intrínseco (condições de uso, concentrações de emprego, vida da solução inibidora e outras situações), os estudos envolvendo o uso de inibidores podem fornecer informações sobre o mecanismo pelo qual ocorre a inibição, ou seja, tipo de adsorção que apresenta a molécula, formação de uma monocamada do componente, regiões do metal nas quais se dá a adsorção etc., que permitirão agrupar os inibidores segundo seu mecanismo de ação, estabelecer relações entre estrutura e atividade, esboçar associações mais eficientes.

As técnicas de laboratório empregadas para conhecer-se a ação dos inibidores podem agrupar-se, segundo sua natureza, em eletroquímicas e não-eletroquímicas. Neste trabalho discutiremos somente as do tipo não-eletroquímica. A Tabela 1 apresenta as mais significativas.

Tabela 1 – Técnicas não-eletroquímicas para a determinação da ação inibidora

<ul style="list-style-type: none">- Estimativa da perda de massa do metal- Análise da quantidade de metal dissolvido- Método do desprendimento de hidrogênio- Método do aumento de temperatura- Determinação da resistência elétrica do metal- Ensaio padronizados de simulação- Ensaio não padronizados de simulação

É importante frisar que o emprego de um método não exclui o uso de outro, ou de outros, com o objetivo de complementar a informação. Neste sentido, convém salientar que não existe um método definitivo; cada um deles, certamente, possui vantagens e limitações. Os métodos eletroquímicos, por sua vez mais distantes das condições reais, procuram resultados quantitativos mais confiáveis e possuem maior sensibilidade. Em qualquer dos casos, é conveniente que se lance mão de técnicas ópticas para visualizar o estado da superfície e localizar as regiões nas quais ocorre preferencialmente a corrosão. Dentre estas, cabe destacar as microscopias óptica

(M.O.) e de varredura de elétrons (MEV), a refletância diferencial (R.D.) e as espectroscopias Mossbauer e Raman.^{1,4}

A seguir, são discutidas as principais características dos diferentes métodos não-eletroquímicos empregados para a determinação da atividade dos inibidores.

Método da perda de massa

Quando uma amostra metálica, de superfície e massa conhecidas, é submetida à ação de um meio agressivo, produz-se, após um certo tempo, uma perda de massa como consequência do processo de corrosão. A diferença entre a massa apresentada na ausência e presença de uma concentração dada de inibidor indica sua ação protetiva.⁵ A porcentagem de inibição, Z, define-se por:

$$Z \text{ (em \%)} = (W_0 - W_{\text{INH}}) \cdot 100/W_0$$

sendo W_0 WINH as perdas de massa da amostra na ausência e presença de inibidor, respectivamente.

As perdas de massa normalmente são expressas como a massa perdida por unidade de área de superfície e de tempo. É usual utilizar-se a unidade $\text{mg dm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (mdd). A partir da perda de massa e fazendo uso da densidade do material, a massa perdida pode ser convertida em volume de material degradado e a velocidade de corrosão, expressa em termos de profundidade de ataque por unidade de tempo, usualmente, como polegadas por ano (ipy). É discutível a validade do emprego deste método naqueles casos em que a corrosão não ocorre de forma uniforme sobre a superfície.

O fato de a velocidade de corrosão de um metal ser pequena na presença de um determinado inibidor não significa, necessariamente, que o metal esteja protegido. Isso porque o inibidor não pode proteger o metal de uma corrosão localizada e profunda – "pitting".

O método da perda de massa é conceitualmente muito simples e, talvez por este motivo, muito difundido. Para a obtenção de resultados válidos, os seguintes aspectos devem ser considerados: (i) a geometria e a superfície das peças submetidas aos ensaios devem ser equivalentes, (ii) como as perdas de massa são pequenas, é obrigatório que se repita o ensaio várias vezes para efetuar-se um tratamento estatístico dos resultados, (iii) sempre que seja possível, é preciso seguir algum dos diferentes métodos cujo procedimento experimental esteja bem descrito.⁶ Ressaltamos que é importante efetuar uma limpeza dos produtos de corrosão existentes sobre a superfície do metal sem atacar a amostra.

Devido às limitações inerentes ao método, os resultados devem ser avaliados à luz dos dados obtidos por meio de outras técnicas. Neste sentido, é especialmente útil a observação direta (microscopia óptica ou eletrônica) da superfície metálica para conhecer-se o tipo de corrosão que ocorre ("pitting" no contorno do grão, no interior do grão etc.).

Por outro lado, nem sempre a velocidade de corrosão se mantém constante com o tempo. Por isso, realizam-se ensaios com diferentes durações estabelecendo-se a ação do inibidor no transcorrer do tempo.

Método da análise da solução

Da mesma forma que o anterior, este método é simples e de uso geral. Ele consiste na determinação analítica do íon (ou íons) metálico(s) que passam para a solução eletrolítica, após um período de tempo estabelecido e sob determinadas condições experimentais. Os resultados são representativos do processo de corrosão somente quando as espécies oxidadas sejam solúveis no meio de trabalho.

É evidente a necessidade de trabalhar-se com um volume de solução fixado previamente para a determinação da quantidade de metal numa alíquota. Isto possibilita o cálculo da quantidade total de íons que passaram para a solução. Os métodos empregados mais freqüentemente na análise do metal são o espectrofotométrico (formação de complexos coloridos) e a espectroscopia de absorção atômica.

Os inconvenientes deste método são semelhantes aos descritos para o método da perda de massa (quando há corrosão localizada), por isso é recomendável empregar simultaneamente algum dos métodos ópticos.

Uma melhora do método consiste em depositar, por bombardeamento de partículas, uma fina película de isótopos radioativos sobre o metal. Desse modo, é possível estabelecer o grau de inibição por meio da determinação da radioatividade na solução e da queda da radiação no metal (e inclusive determinar esta radioatividade em diferentes regiões da amostra).

Na Figura 1 são apresentados os resultados obtidos por nossa equipe de trabalho, fazendo uso desta técnica no estudo da dissolução anódica do cobre em solução de elevada alcalinidade. Pode-se observar que existe, nas condições de formação de espécies solúveis de Cu (II), uma excelente concordância entre os dados experimentais e os previstos pela lei de Faraday.⁷

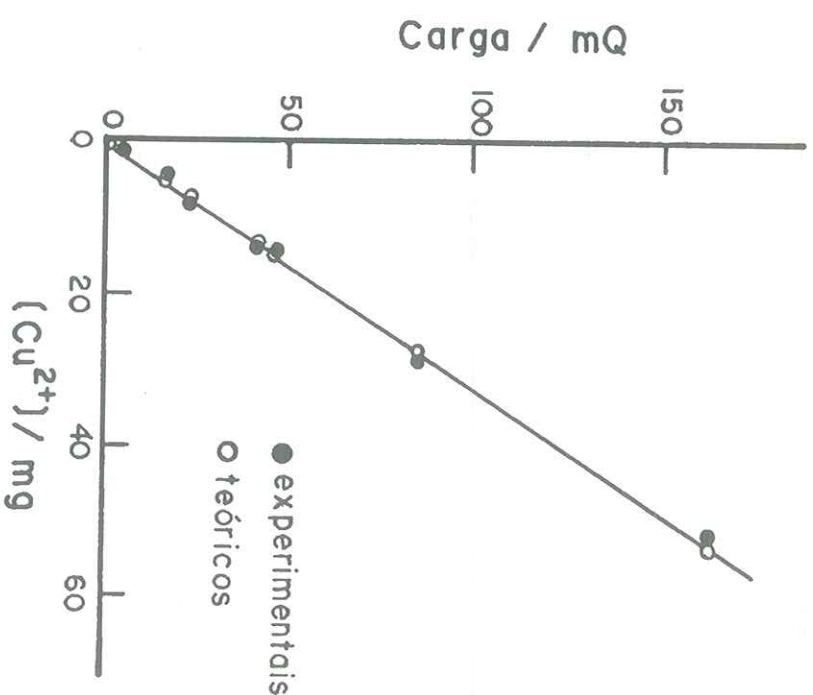


FIGURA 1 - Massa de íons Cu (II) transferida para a solução devido à polarização galvanostática do metal em uma solução de KOH 6 mol.L⁻¹.

Método termométrico

É uma constatação experimental que as reações de dissolução de metais são exotérmicas. Quando o calor liberado é apreciável e o volume da solução diminui, ocorre um aumento da temperatura proporcionalmente à quantidade de metal dissolvido.^{8,9} O método é aplicável à dissolução do alumínio e suas ligas em meio ácido ou fortemente alcalino, encontrando-se na bibliografia numerosos estudos da inibição deste metal que empregam esta técnica.^{8,9}

O equipamento e sua utilização estão descritos no artigo de Mylius.⁸ A solução, inicialmente a 25°C, T₀, aumenta sua temperatura à medida que o metal se dissolve, até alcançar, após um tempo, t, um valor máximo, T_{máx}.

A porcentagem de inibição é expressa por meio do chamado "índice reativo" (Reaction Number), definido pela relação:

$$RN = (T_{\text{máx}} - T_0)/T$$

Assim, para uma determinada concentração de inibidor, pode-se escrever:

$$Z \text{ (em \%)} = (RN_0 - RN_{\text{INH}}) \cdot 100/RN_0$$

Na Figura 2 apresentam-se as curvas temperatura-tempo obtidas no estudo da inibição da corrosão do alumínio em HCl 2 molL⁻¹, pela ação do 4 fenil - 1 benzolil - 3 tiosemicarbazida.¹⁰

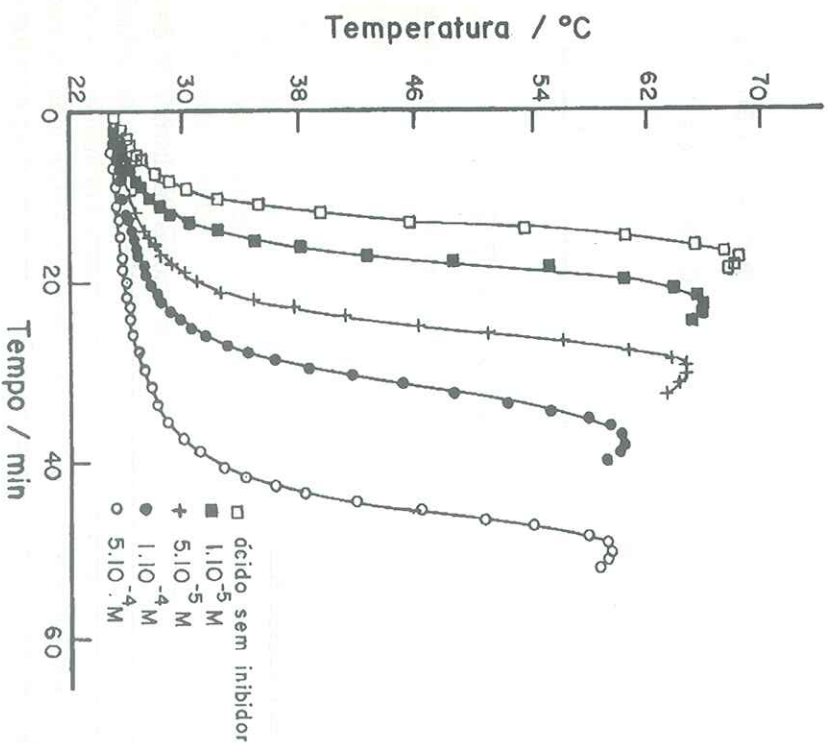


FIGURA 2 - Curvas temperatura-tempo para a inibição da corrosão do alumínio em soluções de HCl 2 molL⁻¹ contendo diferentes concentrações de inibidor (4 fenil - 1 benzolil - 3 tiosemicarbazida).

Método do desprendimento de hidrogênio

A velocidade do desprendimento de hidrogênio pode ser empregada para medir a velocidade de dissolução do metal (sempre que este seja capaz de liberar o gás) em meios ácidos e inclusive alcalinos. Este procedimento tem sido empregado no caso do alumínio em soluções de HCl^{10, 11} e de NaOH.

Nesta técnica, a eficiência do inibidor é dada pela equação:

$$Z \text{ (em \%)} = (k_0 - k_{\text{INH}}) \cdot 100/k_0$$

em que k_0 e k_{INH} representam as constantes de velocidade associadas à reação de desprendimento do gás, na ausência e presença do inibidor, respectivamente. Na Figura 3 estão representados o volume de hidrogênio em função do tempo para a corrosão do alumínio em HCl 2 molL⁻¹, na presença de diferentes concentrações de 4 fenil - 1 benzolil - 3 tiosemicarbazida.¹⁰

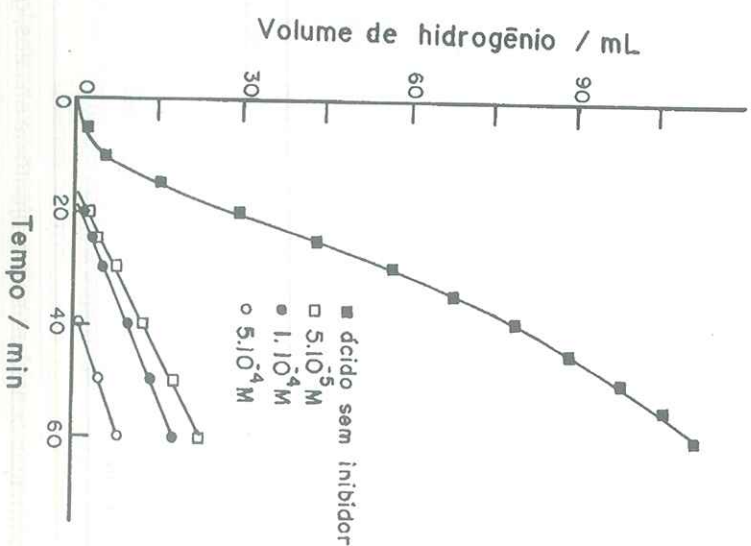


FIGURA 3 - Volume de hidrogênio desprendido em função do tempo, para a inibição da corrosão do alumínio em HCl 2 molL⁻¹, contendo 4 fenil - 1 benzolil - 3 tiosemicarbazida.

Após um certo tempo inicial, chamado de "período de indução", σ , o volume de gás despreendido varia linearmente com o tempo, tendo, por este motivo, uma cinética de ordem zero.

$$dV/dt = k, \text{ ou seja, } V = k \cdot t$$

O período de indução pode corresponder, como no caso do alumínio, ao tempo necessário para eliminar a camada protetora de óxido que existe sobre o metal. Este tempo depende da concentração de inibidor, encontrando-se, geralmente, uma expressão do tipo:

$$\sigma = a + b \cdot C_{INH}$$

Por outro lado, o período de indução diminui quando se aumenta a temperatura do sistema, apresentando um comportamento do tipo Arrhenius. Fato razoável, se levamos em consideração que o processo corresponde à dissolução química de um óxido. As constantes de velocidade, k , também mostram um comportamento semelhante quando é alterada a temperatura.

Método da resistência elétrica

Este método baseia-se no fato de a resistência de um fio condutor aumentar quando reduz-se sua secção transversal. O metal, submetido à ação de uma solução agressiva, acaba tendo sua secção transversal diminuída e, conseqüentemente, a sua resistência elétrica aumentada.

Portanto, a eficiência do inibidor pode ser expressa em função da resistência que apresenta um fio após ter sido submetido, durante um tempo determinado, à ação de uma solução agressiva com e sem inibidor. Para que os resultados sejam representativos do comportamento do inibidor, é necessário comprovar, por outras técnicas, que a corrosão e a proteção sejam uniformes em toda a superfície do metal.

Ensaio padronizados

Com esta denominação considera-se o conjunto de ensaios, geralmente rápidos e simples, que procuram uma estimativa – sob condições reprodutíveis, bem descritas e aceita pelos organismos normalizadores – da capacidade protetiva de um determinado composto numa situação muito semelhante à que se apresentará na realidade.

Estes ensaios são descritos para situações de elevado interesse técnico, tais como: o emprego de inibidores em banhos de decapagem ácida (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl etc.), líquidos de sistemas de refrigeração, fluidos de corte, fluidos hidráulicos, anticongelantes etc. Neste trabalho não se discutirá individualmente cada um destes ensaios, indicando-se, somente, na Tabela II, algumas das referências bibliográficas nas quais o leitor pode encontrar a descrição dos ensaios.

Tabela 2 – Alguns ensaios de interesse técnico nos quais empregam-se inibidores da corrosão

Tipo de ensaio	Referências bibliográficas
decapagem ácida	12, 13
fluidos de corte	14, 15
emulsões de corte	16, 17
fluidos hidráulicos	18, 19, 20
anticongelantes	18, 19, 21, 22
óleos minerais	23, 24, 25
combustíveis líquidos	23, 24, 25, 26

Ensaio não normatizados

Neste segundo grupo consideram-se aqueles ensaios que, geralmente, procuram uma estimativa da capacidade protetiva dos inibidores em situações semelhantes às reais, mas que se caracterizam por não serem reconhecidos oficialmente como provas de referência. Apesar disso, podem ser utilizados em laboratórios equipados modestamente ou para a obtenção de uma estimativa preliminar do comportamento de um determinado composto.

Na maioria dos casos, as determinações baseiam-se na estimativa da perda de massa do metal. Uma das provas mais empregadas para metais ferrosos em meio neutro é a do $K_3Fe(CN)_6$. Na ausência do inibidor, ou quando este se encontra abaixo da concentração ideal, forma-se sobre a superfície metálica uma coloração azul de ferricianeto ferroso, mais intensa nas regiões de dissolução ativa do metal.

A simulação do comportamento real para os trocadores de calor, unidades de calefação e outras situações nas quais existe uma circulação de fluido térmico efetua-se, geralmente, empregando ensaios desta natureza (simulação em plantas-piloto)^{27,28}. Igualmente, há um grande número de referências de ensaios não-oficiais para

Conclusões

Após a breve exposição dos métodos não-eletroquímicos empregados mais freqüentemente para a determinação da atividade protetiva dos inibidores de corrosão, pode-se admitir que uma das suas principais vantagens consiste na pequena dificuldade experimental e na fácil e intuitiva interpretação dos resultados obtidos. Além disso, estas técnicas permitem simular as condições reais no laboratório e, desta forma, o comportamento do metal na presença do inibidor será bastante previsível na prática.

Como existem numerosos arranjos experimentais, sobretudo para os ensaios de simulação, é possível encontrarem-se condições de trabalho que representem adequadamente o problema real.

Por outro lado, simples na sua concepção, os ensaios não-eletroquímicos requerem tempos superiores aos que empregam técnicas eletroquímicas. Mais ainda, é obrigatório que se trabalhe com várias amostras com o objetivo de estudar estatisticamente os resultados.

O emprego dos métodos não-eletroquímicos não exclui, sob nenhum aspecto, o emprego de técnicas ópticas para poder-se estabelecer o tipo de corrosão que ocorre e, conseqüentemente, a validade das previsões elaboradas.

Como conseqüência deste tipo de ensaios, não se adquire informação sobre as variáveis que governam a corrosão e a inibição, e é impossível estabelecer o mecanismo destes processos.

Finalmente, deve-se levar em consideração que estes métodos possuem um caráter destrutivo, sendo as amostras metálicas empregadas inutilizadas para reprovitamento após o experimento. Isto possui um significado especial nos estudos em que a quantidade de amostra disponível é escassa.

■ **ABSTRACT:** The classical non-electrochemical methods are simple, and therefore they constitute easy procedures to determine the protective action of inhibitors in metallic corrosion. In this paper, those mostly applied methods have been discussed. The use of these methods does not exclude other methods. Just as the optical methods, they provide essential information about the metal corrosion and passivation. In contrast with the electrochemical methods, the classical methods generally require long time assays and have a destructive nature. Tests samples can not be used in other experiments. This is an important aspect to be considered when limited quantity of material is available.

■ **KEYWORDS:** Corrosion protectors; non-electrochemical methods corrosion protection.

Referências bibliográficas

1. CASTLE, J. E. *The use of the scanning electron microscope*. New York: Pergamum Press, p. 104, 1982.
2. COLTHUP, N., DALY, L., WILBERLEY, S. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. *Applied Science*, New York, 1981.
3. CHANG, R. K., FURTAK, T. E. Surface enhanced Raman spectroscopy. New York: Plenum Press, 1982.
4. GRAHAM, M. J., MITCHELL, D. F., CHANNING, D. A. *Oxid. Met.*, v. 12, p. 247, 1978; v. 14, p. 323, 1981.
5. HASSAN, S. M., ELAWADY, J. A., BAGHLAF, A. O. *Corr. Sci.*, v. 19, p. 691, 1979.
6. AZIZ, K., SHAMS EL DIN, A. M. *Corr. Sci.*, v. 55, p. 489, 1979.
7. CENTELLAS, F. *Comportamiento anódico del cobre en disoluciones alcalinas*. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1979.
8. MYLIUS, F. Z. *Metal.*, v. 14, p. 234, 1922.
9. MOURAD, M. Y., SELIMAN, S. A., IBRAHIM, E. H. *Corr. Sci.*, v. 29, p. 719, 1986.
10. FOUUDA, A. S., MOUSSA, M. N., TAHA, F. I., ELNEANA, A. *Corr. Sci.*, v. 29, p. 719, 1986.
11. AWAD, I. A., EL-ASKLANY, A. H., FOUUDA, A. S. *J. Indian Chem. Soc.*, v. LXII, p. 367, 1985.
12. Defence Standards, 68-27/Issue 2: Scale removing compounds (for hot water installations). Ministry of Defence. Directorate of Standardisation. Stand. 1, Glasgow, 1959.
13. ASTM D2688, "Corrosivity of water in the absence of heat transfer (weight loss methods)".
14. IP 125/82, "Aqueous cutting fluid corrosion of cast iron".
15. DIN 51360, Part 1, "Testing of cooling lubricants; determination of corrosion preventing characteristics of water-mixed cooling lubricants".
16. IP 286/83, "Rust prevention characteristics of soluble oil emulsion chip/filter paper method".

17. DIN 51, Part 2, "Testing of cooling lubricants; determination of corrosion preventing characteristics of water-mixed cooling lubricants; chip/filter paper method.
18. NASI/ASTM D1384; Standard method for corrosion test for engine coolants in glassware.
19. BS 5117, Testing corrosion inhibiting engine coolant concentrates (antifreeze), section 2.2., 1985, glassware test.
20. IP 329/84, Corrosive properties of water-based hydraulic fluids.
21. ASTM D 2570, Simulated service corrosion testing of engine coolants.
22. BS 5177, Testing corrosion inhibiting engine coolant concentrates (antifreeze), Sect. 2.3., 1985.
23. ASTM D 665-83, Standard test method for rust preventing characteristics of inhibited mineral oil in the presence of water.
24. IP 136/64 (82), Rust-preventing characteristics of steam turbine oil in the presence of water. (e ASTM D 655-82).
25. BS-2000, British Standard Methods of testing Petroleum and its products, Part 135, 1983; Rust-preventing characteristics of steam turbine oil in the presence of water.
26. HAUSLER, R. H., KUNZELMAN, R. C. *Mater. Proc.*, v. 11, p. 27, 1972.
27. BUTLER, G., MERCER, A. D., WARREU, G. M. *6th European Congress on Metallic Corrosion*, Society of Chemical Industry, London, 1977, p. 349.
28. WIGGLE, R. R., HOSPADARUK, V., TIBAUDO, F. M. Corrosion of cast aluminum alloys under heat-transfer conditions, SAE (Society of Automotive Engineers), 810038, Warrendale Pa. 1981.
29. STROUD, E. D. G., VERNON, W. H. J. *J. Appl. Chem.*, v. 2, p. 178, 1952.
30. BOWN, J., HARROP, D. *Proceedings Conference on the Development and Use of Corrosion Inhibitors*, London, 1983
31. National Association of Corrosion Engineers (NACE), Publication ID 182, Houston TX., in *Mater. Perform.*, v. 21, n. 12, p. 45-47, 1982.

Recebido em 23.1.1992.

Aceito em 26.3.1992.