

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**LETÍCIA PORTELA SIQUEIRA**

**AÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO-  
CARBONO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2015**

LETÍCIA PORTELA SIQUEIRA

**AÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO  
AÇO-CARBONO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção de título de “Bacharel em Química”.

Orientador(a): Dra. Maristela Fiorese Amadori

PATO BRANCO  
2015

## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Ação do ácido oxálico como inibidor de corrosão do aço-carbono foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora Nº **4.2.2015-B** de 2015.

Fizeram parte da banca os professores.

Dra. Maristela Fiorese Amadori

Dra. Patricia Teixeira Marques

Me. Pedro Paulo Pereira

Aos meus pais, Eliane e Pierre, que com muito amor e apoio, nunca mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

Aos meus pais, Eliane e Pierre, pela confiança depositada em mim e principalmente por todo o carinho e dedicação que tiveram comigo.

Ao meu namorado, Bruno Naka, por ter aparecido em minha vida no momento em que mais precisei. Agradeço por todo amor, companheirismo e paciência.

Aos meus amigos, Maite, Eduarda, Monique e Paulo, que fizeram parte desta etapa e que levarei pra sempre em meu coração.

As minhas colegas de apartamento, Gabriela, Rejane, Camila e Juliana, por terem sido minha segunda família nesta fase da minha vida.

Aos estagiários do laboratório de química e estagiários do centro de usinagem do curso de engenharia mecânica, por me ajudarem na aplicação deste trabalho.

A minha orientadora, Dra. Maristela Fiorese Amadori, por seu empenho e dedicação nas diversas análises deste trabalho.

A banca que avaliou meu trabalho, a Prof.<sup>a</sup> Dra. Patricia Teixeira Marques e o Prof. Me. Pedro Paulo Pereira por todas as críticas e sugestões que contribuíram para melhorar meu trabalho.

E a todos que fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

“A persistência é o menor caminho do êxito.”  
(Charles Chaplin)

## RESUMO

SIQUEIRA, Letícia Portela. Ação do ácido oxálico como inibidor de corrosão do aço-carbono. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

Avaliou-se a ação do ácido oxálico como inibidor de corrosão do aço-carbono, em soluções contendo diferentes concentrações do inibidor ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) em distintos pH's: 3,0; 4,0 e 5,0. A técnica empregada foi através de ensaios gravimétricos, pela qual foi possível, a partir dos valores de perda de massa do aço-carbono, calcular a taxa de corrosão dos mesmos nas diferentes condições submetidas. Os resultados indicaram que o ácido oxálico é eficiente como inibidor de corrosão, em destaque quando sua concentração é na ordem  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> em pH do meio igual a 3,0. Isto ocorre devido aos grupos carboxílicos presentes na molécula do inibidor que promovem a formação de um filme protetor na interface metal e meio corrosivo, interferindo na corrosão.

**Palavras-chave:** Aço-Carbono, Ácido Oxálico, Inibidor de Corrosão.

## ABSTRACT

SIQUEIRA, Letícia Portela. Action of oxalic acid as an inhibitor of corrosion of carbon steel. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

We evaluated the action of oxalic acid as an inhibitor of corrosion of carbon steel in solutions containing different concentrations of the inhibitor ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) at different pH's: 3,0; 4,0 and 5,0. The technique employed was by gravimetric tests, whereby it was possible, from the carbon steel mass loss values, calculate the corrosion rate of the same subject in different conditions. The results indicated that the oxalic acid is effective as a corrosion inhibitor in prominence when the concentration is  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> in the medium pH to 3,0. This is due to carboxyl groups present in the inhibitor molecule promote the formation of a protective film on the metal-corrosive medium interface, affecting the corrosion.

**Keywords:** Carbon Steel, Oxalic Acid, Inhibitor of Corrosion.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do Ácido Oxálico .....	17
Figura 2- Esquema geral da amostra para os ensaios de imersão .....	20
Figura 3 - Fotografia dos ensaios de corrosão após 24 horas de imersão do pH = 4 (quatro fileiras da esquerda) e pH = 3 (quatro fileiras da direita) .....	22
Figura 4 - Fotografia dos ensaios de corrosão após 24 horas de imersão do pH =5 .....	22
Figura 5 - Taxa de corrosão do aço-carbono (mdd) x tempo (horas), para diferentes concentrações de ácido oxálico em pH = 3,0.....	29
Figura 6 - Taxa de corrosão do aço-carbono (mdd) x tempo (horas), para diferentes concentrações de ácido oxálico em pH = 4,0.....	31
Figura 7 - Taxa de corrosão do aço-carbono (mdd) x tempo (horas), para diferentes concentrações de ácido oxálico em pH = 5,0.....	32
Figura 8 - Estrutura química do Ácido Acético e do Ácido Oxálico, respectivamente. ....	33
Figura 9 - Efeito do pH na taxa de corrosão.....	34
Figura 10 - Amostra de aço-carbono exposta ao ar devido evaporação .....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grau de incidência nos diferentes tipos de corrosão .....	14
Tabela 2 - Influência dos Elementos de Liga nas Propriedades Mecânicas do Aço ..	19
Tabela 3 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão sem adição de ácido oxálico em pH = 3 .....	23
Tabela 4 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 3.....	23
Tabela 5 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 3.....	24
Tabela 6 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 3.....	24
Tabela 7 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão sem adição de ácido oxálico em pH = 4 .....	25
Tabela 8 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 4.....	25
Tabela 9 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 4.....	25
Tabela 10 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 4.....	26
Tabela 11 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão sem adição de ácido oxálico em pH = 5 .....	26
Tabela 12 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 5.....	27
Tabela 13 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 5.....	27
Tabela 14 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 5.....	27
Tabela 15 - Taxa de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH = 3,0 e para diferentes concentrações de ácido oxálico.....	29
Tabela 16 - Taxa de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH = 4,0 em diferentes concentrações de ácido oxálico.....	30
Tabela 17 - Taxa de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH = 5,0 em diferentes concentrações de ácido oxálico.....	31

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	13
2.1	CORROSÃO .....	13
2.1.1	Corrosão Em Metais.....	13
2.1.2	Corrosão Eletroquímica.....	14
2.1.3	Corrosão Química .....	15
2.1.4	Corrosão Eletrolítica .....	16
2.2	INIBIDORES DE CORROSÃO .....	16
2.2.1	Ácido Oxálico .....	17
2.3	AÇO-CARBONO .....	18
2.3.1	Corrosão Do Aço Carbono .....	19
3	MATERIAIS E METODOS.....	20
3.1	PREPARO DO ELETRODO DE TRABALHO .....	20
3.2	PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	20
3.3	ENSAIOS DE CORROSÃO .....	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	23
4.1	PERDA DE MASSA .....	23
4.2	CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO .....	28
4.3	TAXA DE CORROSÃO EM RELAÇÃO AO TEMPO .....	32
4.4	INFLUÊNCIA DO PH .....	33
4.5	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO INIBIDOR .....	34
5	CONCLUSÕES .....	37
	REFERÊNCIAS.....	38

## 1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da utilização de metais, o homem vem enfrentando o problema de corrosão, se fazendo presente até os dias de hoje. A corrosão é um processo de deterioração do material, resultante da ação do meio sobre o mesmo (MERÇON, GUIMARÃES, MAINIER, 2004). Constante em nosso cotidiano, este problema ocorre em portões, automóveis, eletrodomésticos, instalações industriais, entre outros.

Os prejuízos econômicos causados pela corrosão são considerados desperdícios de investimento: na maioria das vezes a reposição de um material novo custa em torno de 20 a 50 vezes mais caro que o antigo, tornando inviável a troca. Mais de 30% do aço produzido no mundo é usado para reposição de peças sujeitas a corrosão (MERÇON, GUIMARÃES, MAINIER, 2004). Além disso, estima-se que US\$ 30 bilhões poderiam ser economizados, caso medidas economicamente viáveis de prevenção de corrosão fossem adotadas, diz Sandres<sup>1</sup> (2004, apud AMBROZIN, KURI, MONTEIRO, 2009).

Por estes motivos, têm sido estudados materiais mais resistentes e duradouros para diminuir os inconvenientes causados pela corrosão. Outro aspecto importante, é que houve um aumento no investimento de pesquisas em busca de soluções práticas e menos onerosas, como a utilização de inibidores de corrosão. Segundo Mainier<sup>2</sup> (1996, apud MAINIER, SILVA, 2004), estes têm sido muito utilizados nos mais diversos segmentos industriais: como na indústria petrolífera, onde apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; na área de refino, na produção propriamente dita de petróleo, na injeção de água, nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração.

Baseado no que foi exposto e na importância do assunto nos dias atuais, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do ácido oxálico como inibidor de corrosão em chapas de aço carbono em meio corrosivo, em tempos de imersão e pH distintos; e utilizando diferentes concentrações para este inibidor, podendo assim, verificar qual condição foi mais eficaz.

---

<sup>1</sup> Sandres, G. C.; Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2004

<sup>2</sup> MAINIER, F.B., A qualidade do ácido clorídrico produzido em função das rotas tecnológicas usuais e sua influência direta ou indireta nos produtos finais. Escola de Engenharia, 1993, 187p.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 CORROSÃO

A palavra corrosão, segundo Khodakov<sup>3</sup> (1984, apud MODESTO, 2008), vem de origem latim “corrodere” que significa atacar. Ela consiste na deterioração espontânea de um material por ação química, física ou eletroquímica (ROSSI, SCATENA, MACIEL, 2007), prejudicando sua durabilidade, estrutura e desempenho. Como resultado de reações químicas entre o material e o meio, tem-se mudança gradual do material num composto ou em vários compostos químicos, que são geralmente óxidos ou sais (CHIAVERINI, 2008).

A corrosão ocorre quando algum material ao entrar em contato com o meio forma um sistema termodinamicamente instável, reagindo e transformando-se em óxidos, implicando em uma grande redução da energia livre. Sendo assim, a eficiência de um material a não corroer facilmente está relacionada com a velocidade de reação: quanto maior for a velocidade da reação, maior será a velocidade de deterioração (PONTE, 2003).

Embora este fenômeno esteja sempre relacionado com metais, ele pode ocorrer em outros materiais, tais como: concreto e polímeros orgânicos (MERÇON, GUIMARÃES, MAINIER, 2004). Sendo que “a criticidade da corrosão é definida pela avaliação da sua forma, intensidade e extensão da área atingida” (MARIANO, *et al.*, 2006).

#### 2.1.1 Corrosão Em Metais

Vários são os meios que provocar a corrosão em metais, sendo que 90% ocorre em meios aquosos (ver tabela 1), isto porque na maioria dos casos a corrosão acontece em ambientes comuns, onde a água é o solvente principal. “A própria

---

<sup>3</sup> KHODAKOV, I. V.; EPSTEIN, D. A.; GLORIÓZOV, P. A. Química Inorgânica, vol. 2. Tradução de Maria Helena Fortunado. Rússia: Editora Mir Moscou, 207 p., p. 135, 1984.

corrosão atmosférica acontece pela condensação da umidade na superfície do metal” (PANNONI, 2007).

**Tabela 1 - Grau de incidência nos diferentes tipos de corrosão**

<i>Tipo de corrosão</i>	<i>Grau de incidência (%)</i>
Em meio aquoso	90,0
Oxidação a quente	8,0
Em meios orgânicos	1,8
Por metais líquidos	0,2

Fonte: PANNONI, 2007

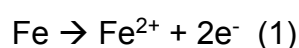
Os processos corrosivos podem ser classificados segundo sua morfologia, e também, podem ser classificados através de como ocorrem, dividindo-se em: corrosão eletroquímica, corrosão química e corrosão eletrolítica.

### 2.1.2 Corrosão Eletroquímica

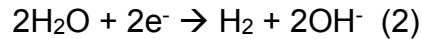
A corrosão eletroquímica ocorre naturalmente, sem que seja necessário fornecer energia sendo, portanto, muito frequente. Esse processo espontâneo ocorre devido à diferença de potencial químico entre o metal e o meio, envolvendo a reação desses materiais com substâncias presentes, tais como: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> (AMBROZIN, KURI, MONTEIRO, 2009).

Na deterioração do material, pode ocorrer uma reação de oxidação, que implica na perda de elétrons; uma reação de redução que é o ganho de elétrons ou; uma reação de oxirredução, que consiste na transferência dos elétrons envolvidos (CARDOSO, s.d.). A corrosão eletroquímica costuma ser um fenômeno lento e progressivo, cujos efeitos são observáveis após certo tempo (POSTAL, 1999). Como exemplo desta corrosão, tem-se a formação da “ferrugem” (equações 1 – 6) (MERÇON, GUIMARÃES, MAINIER, 2004):

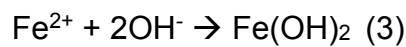
O ferro sofre reação de oxidação conforme equação anódica:



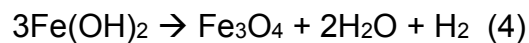
Enquanto que a reação de redução do meio é descrita pela equação catódica:



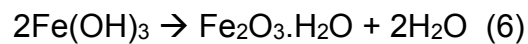
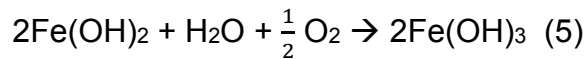
Durante a reação, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  migram em direção a região catódica, enquanto que os íons  $\text{OH}^-$  direcionam-se para a anódica. Ocorrendo a formação do hidróxido ferroso,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ :



Caso o meio tenha baixo teor de oxigênio, o hidróxido ferroso dissocia-se:



Por sua vez, caso o meio tenha alto teor de oxigênio, ocorrem as reações:



O produto da corrosão consiste nos compostos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cuja coloração é preta e;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que possui coloração alaranjada (MERÇON, GUIMARÃES, MAINIER, 2004).

### 2.1.3 Corrosão Química

A corrosão química consiste no ataque direto sobre o material. No caso de um metal, o processo consiste numa reação química entre o meio corrosivo e o material metálico, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a sua superfície. Os polímeros também podem sofrer esta corrosão, havendo descaracterização do

material, acarretando em mudanças no seu aspecto e durabilidade (MERÇON, GUIMARÃES, MAINIER, 2004).

#### 2.1.4 Corrosão Eletrolítica

A corrosão eletrolítica é um processo não espontâneo, pois se dá através de corrente elétrica. Ela é provocada por correntes de fuga, devidas a deficiências de isolamento ou de aterramento (MERÇON, GUIMARÃES, MAINIER, 2004).

## 2.2 INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores de corrosão são usados para evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão. A eficiência oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio (MAINIER, SILVA, 2004).

O estudo dos processos corrosivos consiste em caracterizar os diversos meios agressivos que causam as reações químicas e eletroquímicas nos materiais, tentando reduzir os efeitos com agentes antioxidantes: os inibidores de corrosão (ROSSI, SCATENA, MACIEL, 2007). Eles funcionam como películas protetoras, formando uma barreira ou filme na superfície do material (MAINIER, SILVA, 2004), sobre áreas anódicas e catódicas do material, impedindo ou retardando as reações de corrosão (ROSSI, SCATENA, MACIEL, 2007).

Na década de 1950, notou-se um avanço da tecnologia dos inibidores de corrosão no desenvolvimento de sínteses orgânicas orientadas na obtenção de produtos orgânicos com grande eficiência na capacidade de adsorção e formação de filmes aderentes à superfície metálica. Entretanto, muitos destes produtos são extremamente tóxicos, prejudicando o meio ambiente e a saúde humana (MAINIER, SILVA, 2004).

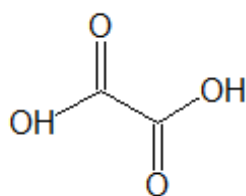
Substâncias inorgânicas que são utilizadas como inibidores de corrosão, tais como: fosfatos, cromatos, nitritos, molibdatos e sais de zinco, têm sido questionadas



pela alta toxidez e também, porque sofrem decomposição bacteriológica, fazendo com que percam sua função. Por esta razão, tem sido procurado novos inibidores de corrosão, que além de terem boa eficiência, não sejam tóxicos. Apresentando resultados satisfatórios em meios agressivos, os inibidores orgânicos de corrosão são livres de metais pesados e fosfatos. A maioria destes inibidores eficazes contém heteroátomos tais como O, N, S e ligações múltiplas nas suas moléculas através da qual eles são adsorvidos na superfície do metal (HMAMOU, et al, 2015). A presença dos radicais: R-NH<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>-NH-R<sub>2</sub> ou R-OH; na molécula, também agem inibindo a corrosão (AGUERO, AMADORI, 2003).

### 2.2.1 Ácido Oxálico

O ácido oxálico (figura 1) é um ácido orgânico cuja ingestão pode ser fatal, porém, seu teor na maioria das plantas comestíveis é muito baixo para apresentar um risco sério. É considerado um bom removedor de manchas e ferrugem, sendo usado em várias preparações comerciais de limpeza (FIORUCCI, SOARES, CAVALHEIRO, 2002).



**Figura 1 - Estrutura química do Ácido Oxálico**  
Fonte: autoria própria

Classificado como um inibidor de corrosão, o ácido oxálico é uma molécula orgânica polar que promove a formação de um filme protetor na interface metal-meio corrosivo (ROSSI, SCATENA, MACIEL, 2007). Isto ocorre porque os ácidos alifáticos

são adsorvidos através dos seus grupos carboxílicos e a inibição é independente do comprimento da cadeia, diz Mousa, et al.<sup>4</sup>(1990, apud SINGH, MUKHERJEE, 2010). A maioria dos inibidores orgânicos adsorvem na superfície do metal através do deslocamento de moléculas de água na superfície, formando uma película compacta (SINGH, MUKHERJEE, 2010). Neste tipo de inibição, as películas de proteção formadas são afetadas por diversos fatores, tais como: volume, concentração do inibidor, temperatura do sistema e tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica (GENTIL, 1996).

### 2.3 AÇO-CARBONO

O aço pode ser classificado conforme sua composição química.

De acordo com a norma 6006 da ABNT, os aços-carbono são assim chamados quando os teores de silício e manganês não ultrapassam os teores de 0,6% (Si) e 1,65% (Mn). Neles, podem ainda ser especificados teor máximo de 0,1% de alumínio, teor mínimo de boro de 0,0005%, teor máximo de cobre de 0,3% ou ainda um teor máximo de chumbo de 0,35%. (CHIAVERINI, 2008, p 177)

Outros elementos de liga podem ser adicionados ao aço, tais como selênio, telúrio, cromo, entre outros; os quais lhe conferem propriedades mecânicas específicas (CAPIOTTO, 2006). Dependendo dos elementos adicionados e seus teores, o aço carbono é designado conforme suas ligas, por exemplo: o *Aço – Ni – Cr -Mo 81B45* (AISI-SAE)<sup>5</sup> é um aço com 0,3% de níquel, 0,45% de cromo, 0,12% de molibdênio e 0,0005 a 0,003% de boro (CHIAVERINI, 2008). A tabela 2 mostra a influência dos principais elementos de liga nas propriedades do aço.

O aço é o produto mais usado na indústria, sendo que cerca de 20% do produzido destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas (PANNONI, 2007).

---

<sup>4</sup> M.N. Moussa, M.M. El-Tagoury, A.A. Radi and S.M. Hassan: Anti-Corros. Methods Mater., 1990, 37.

<sup>5</sup> Composição química do aço dentre os sistemas “American Iron and Steel Institute – AISI” e “Society of Automotive Engineers - SAE”

**Tabela 2 - Influência dos Elementos de Liga nas Propriedades Mecânicas do Aço**

Influência na propriedade	Elemento										
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V	Al	
<b>Aumento da resistência</b>	X	X	X		X					X	
<b>Aumento da dureza</b>	X	X	X		X						
<b>Aumento da resistência ao impacto</b>							X				
<b>Redução da ductilidade</b>	X		X	X							
<b>Aumento da temperabilidade</b>							X	X			
<b>Ação desoxidante</b>		X			X						X
<b>Aumento da resistência a corrosão</b>							X				
<b>Aumento da resistência a abrasão</b>							X				
<b>Redução da soldabilidade</b>	X										

Fonte: CIMM (Centro de Informação Metal Mecânica), s.d.

### 2.3.1 Corrosão Do Aço Carbono

Muitos são os fatores que favorecem a corrosão do aço carbono. Com relação à corrosão atmosférica, a composição do aço é a principal influência da mesma: quanto maior for o teor de ligas contidas no metal, mais rapidamente a velocidade de corrosão decresce. Já na corrosão no solo, o fenômeno é devido ao baixo pH, a correntes parasitas e à ação de bactérias (CHIAVERINI, 2008).

### 3 MATERIAIS E METODOS

#### 3.1 PREPARO DO ELETRODO DE TRABALHO

Para confecção das amostras, utilizou-se corpos de prova, obtidos de uma mesma chapa matriz, do tipo aço com baixo teor de carbono<sup>6</sup> de tamanho aproximado 20 x 20 x 1 mm cada uma, contendo orifício de 1,02 mm de diâmetro, como mostrado no esquema da figura 2.



**Figura 2- Esquema geral da amostra para os ensaios de imersão**  
Fonte: Autoria própria

Antes da realização dos ensaios, as amostras foram submetidas à um tratamento de limpeza: primeiramente as chapas foram lixadas com lixas d'água de diferentes granulações, começando com as de granulação 80 e finalizando com as de granulação 1200. Em seguida, foram lavadas com água destilada, acetona e secas com jatos de ar quente. No orifício da amostra, foi conectado um fio de nylon para manter o corpo de prova suspenso e ao mesmo tempo submerso no meio de estudo. As amostras foram colocadas em dessecador depois que foram tratadas até seu posterior uso.

#### 3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Inicialmente preparou-se uma solução-estoque de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol.L<sup>-1</sup> por diluição com água destilada, a partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96-98% concentrado (P.A. Merck). Da solução

---

<sup>6</sup> O aço utilizado nos ensaios de imersão possui composição desconhecida.

de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L preparou-se soluções de trabalho com os seguintes pH: 3,0; 4,0 e 5,0. O ajuste do pH é feito através de adições sucessivas de NaOH (P.A. Merck) 0,1; 0,01; 0,001 e 0,0001 mol.L<sup>-1</sup>.

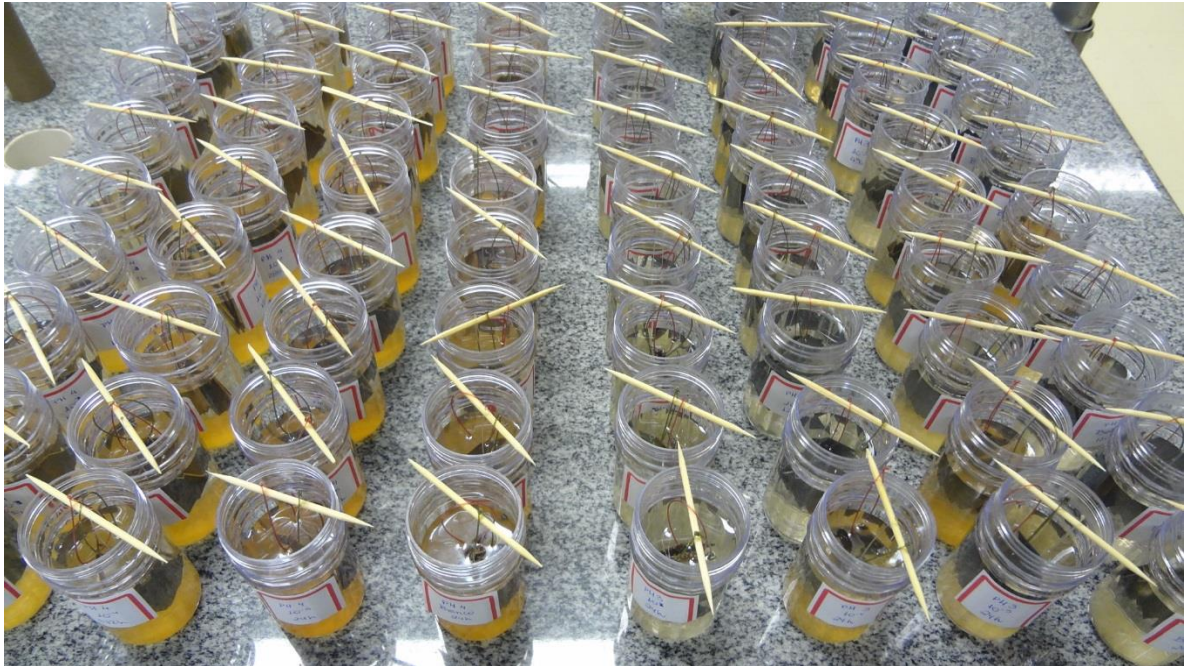
De modo semelhante, preparou-se uma solução-estoque de ácido oxálico (P.A. Merck) 1,0 mol/L e, por diluição, obteve-se soluções cujas concentrações são  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

A água utilizada para preparar as soluções é destilada, a temperatura ambiente ( $\cong 25^\circ \text{C}$ ).

### 3.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

Antes dos ensaios, os corpos de prova tiveram suas massas medidas em balança analítica. Os estudos de corrosão foram realizados em triplicata, em recipientes de polietileno contendo cerca de 50 cm<sup>3</sup> de solução, que consistiam de meio corrosivo e inibidor; de forma que as amostras foram completamente submersas no meio conforme Figuras 3 e 4. Após a imersão das amostras nas soluções de trabalho, realizou-se a limpeza das mesmas: foi feito decapagem ácida a 10% de ácido sulfúrico, lavou-se com água destilada, banho de ultrassom, acetona e jatos de ar quente. Após a limpeza, as placas de aço tiveram suas massas novamente medidas.

A diferença entre a primeira e a segunda pesagem fornece a perda de massa por período de imersão.



**Figura 3 - Fotografia dos ensaios de corrosão após 24 horas de imersão do pH = 4,0 (quatro fileiras da esquerda) e pH = 3 (quatro fileiras da direita)**  
Fonte: Autoria própria



**Figura 4 - Fotografia dos ensaios de corrosão após 24 horas de imersão do pH =5,0**  
Fonte: Autoria própria

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PERDA DE MASSA

Os valores de massa obtidos antes e depois dos ensaios de corrosão estão expostos nas tabelas 3, 4, 5 e 6 para o branco e concentrações de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $1 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> e  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> respectivamente, em pH = 3,0.

**Tabela 3 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão sem adição de ácido oxálico em pH = 3,0**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,1931	2,2350	2,2449	2,2369	2,2536	2,2470
48	2,3106	2,3070	2,3105	2,3072	2,2040	2,1988
120	2,3504	2,3436	2,3458	2,3398	2,2008	2,1956
192	2,2836	2,2741	2,2690	2,2629	2,2715	2,2616
288	2,2496	2,2366	2,2478	2,2344	2,3492	2,3346
384	2,3711	2,3559	2,3488	2,3324	2,3447	2,3309
480	2,2556	2,2356	2,2165	2,2017	2,2790	2,2567

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
Fonte: Autoria própria.

**Tabela 4 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> em pH = 3,0**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,3474	2,3436	2,3226	2,3166	2,2622	2,2577
48	2,2924	2,2870	2,2003	2,1946	2,3244	2,3259
120	2,3069	2,3021	2,3253	2,3199	2,2203	2,2154
192	2,3244	2,3151	2,2916	2,2855	2,2938	2,2851
288	2,2144	2,2004	2,2568	2,2464	2,2480	2,2290
384	2,2880	2,2717	2,3138	2,2999	2,2596	2,2407
480	2,1974	2,1782	2,2326	2,2160	2,2829	2,2451

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
Fonte: Autoria própria.

**Tabela 5 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH = 3,0**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,2951	2,2900	2,2601	2,2555	2,2747	2,2680
48	2,3350	2,3293	2,2841	2,2787	2,3112	2,3057
120	2,2838	2,2773	2,3360	2,3294	2,2248	2,2144
192	2,2382	2,2280	2,3376	2,3275	2,3171	2,3065
288	2,3333	2,3210	2,2452	2,2320	2,2876	2,2717
384	2,2638	2,2504	2,3278	2,3152	2,3087	2,2942
480	2,3282	2,3104	2,2233	2,2002	2,2495	2,2276

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria.

**Tabela 6 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH = 3,0**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,2878	2,2810	2,2938	2,2924	2,3739	2,3702
48	2,2278	2,2218	2,2580	2,2524	2,2320	2,2269
120	2,3078	2,3013	2,3163	2,3098	2,3492	2,3429
192	2,2933	2,2890	2,1995	2,1903	2,2566	2,2470
288	2,3959	2,3847	2,3190	2,3085	2,2813	2,2717
384	2,2958	2,2769	2,3100	2,2967	2,2724	2,2576
480	2,2882	2,2699	2,3189	2,3022	2,2939	2,2790

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria.

Para pH = 4,0 os valores de massa obtidos antes e depois dos ensaios de corrosão estão expostos nas tabelas 7, 8, 9 e 10 para o branco e concentrações de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  respectivamente.



**Tabela 7 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão sem adição de ácido oxálico em pH = 4,0**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,2742	2,2682	2,3399	2,3361	2,2225	2,2197
48	2,2778	2,2736	2,2950	2,2901	2,2588	2,2539
120	2,2614	2,2553	2,2894	2,2855	2,2449	2,2370
192	2,3269	2,3166	2,2954	2,2843	2,3254	2,3177
288	2,3525	2,3403	2,2449	2,2344	2,1634	2,1524
384	2,1461	2,1322	2,2824	2,2539	2,2101	2,1995
480	2,1861	2,1594	2,2341	2,2098	2,2811	2,2619

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria.

**Tabela 8 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico 1 .10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> em pH = 4**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,2491	2,2429	2,3579	2,3527	2,2766	2,2658
48	2,3258	2,3212	2,2859	2,2801	2,3052	2,2987
120	2,2886	2,2825	2,2590	2,2529	2,3102	2,3021
192	2,3236	2,3129	2,2979	2,2900	2,2752	2,2667
288	2,3710	2,3584	2,2634	2,2517	2,2377	2,2281
384	2,2745	2,2539	2,3191	2,3037	2,2324	2,2125
480	2,2239	2,2058	2,2743	2,2581	2,2314	2,2058

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria.

**Tabela 9 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico 1 .10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> em pH = 4**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,2293	2,2225	2,2591	2,2552	2,2895	2,2846
48	2,3068	2,3010	2,3330	2,3292	2,2655	2,2598
120	2,3605	2,3562	2,3330	2,3270	2,1704	2,1628
192	2,3594	2,3503	2,2676	2,2608	2,2630	2,2514
288	2,2967	2,2868	2,2840	2,2696	2,2710	2,2584
384	2,1945	2,1801	2,3245	2,3085	2,2468	2,2296
480	2,2708	2,2570	2,3158	2,2961	2,2130	2,1988

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria.

**Tabela 10 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH = 4,0**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	$M_{\text{inicial}}$ (g)	$M_{\text{final}}$ (g)	$M_{\text{inicial}}$ (g)	$M_{\text{final}}$ (g)	$M_{\text{inicial}}$ (g)	$M_{\text{final}}$ (g)
24	2,2862	2,2784	2,3079	2,3015	2,2431	2,2363
48	2,3255	2,3210	2,3060	2,3006	2,2120	2,2124
120	2,2940	2,2912	2,3152	2,3104	2,3108	2,3066
192	2,3326	2,3254	2,3544	2,3451	2,3078	2,2987
288	2,2799	2,2690	2,2797	2,2683	2,1945	2,1811
384	2,2901	2,2757	2,3620	2,3456	2,2842	2,2677
480	2,3378	2,3119	2,3334	2,3143	2,2873	2,2669

$M_{\text{inicial}}$  = massa antes do ensaio de corrosão;  $M_{\text{final}}$  = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria.

E para o pH = 5,0, os valores de massa obtidos antes e depois dos ensaios de corrosão estão expostos nas tabelas 11, 12, 13 e 14 para o branco e concentrações de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  respectivamente.

**Tabela 11 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão sem adição de ácido oxálico em pH = 5,0**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	$M_{\text{inicial}}$ (g)	$M_{\text{final}}$ (g)	$M_{\text{inicial}}$ (g)	$M_{\text{final}}$ (g)	$M_{\text{inicial}}$ (g)	$M_{\text{final}}$ (g)
24	2,2773	2,2721	2,3097	2,3051	2,2280	2,2229
48	2,2617	2,2571	2,3429	2,3392	2,2580	2,2529
120	2,3107	2,3017	2,3438	2,3329	2,2930	2,2829
192	2,3029	2,2930	2,2495	2,2414	1,9447	1,9359
288	2,3028	2,2846	2,3588	2,3447	2,2809	2,2650
384	2,3063	2,2862	2,2705	2,2495	2,3197	2,2998
480	2,2666	2,2571	2,3610	2,3419	2,2554	2,2379

$M_{\text{inicial}}$  = massa antes do ensaio de corrosão;  $M_{\text{final}}$  = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria

**Tabela 12 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH = 5,0**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,2916	2,2879	2,2240	2,2182	2,1543	2,1512
48	2,3276	2,3194	2,3111	2,3060	2,3199	2,3123
120	2,3416	2,3380	2,2073	2,2023	2,2338	2,2276
192	2,2370	2,2316	2,3195	2,3109	2,2663	2,2571
288	2,2028	2,1885	2,3738	2,3630	2,2331	2,2184
384	2,2776	2,2635	2,3596	2,3456	2,1881	2,1712
480	2,2701	2,2532	2,2170	2,1984	2,2219	2,2057

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria.

**Tabela 13 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH = 5.0**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,3265	2,3224	2,2474	2,2418	2,3047	2,3003
48	2,2416	2,2352	2,2717	2,2694	2,2911	2,2849
120	2,2439	2,2381	2,2216	2,2154	2,2854	2,2794
192	2,3677	2,3599	2,3303	2,3187	2,2484	2,2425
288	2,2826	2,2718	2,3212	2,3076	2,2023	2,1892
384	2,2619	2,2409	2,3201	2,3024	2,2983	2,2807
480	2,2988	2,2790	2,3235	2,3043	2,2662	2,2477

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria.

**Tabela 14 - Valores de massa obtidos antes e depois do ensaio de corrosão com adição de ácido oxálico  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH = 5**

Tempo (horas)	Corpo 1		Corpo 2		Corpo 3	
	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)	M <sub>inicial</sub> (g)	M <sub>final</sub> (g)
24	2,2804	2,2725	2,2507	2,2436	2,2644	2,2601
48	2,2784	2,2735	2,3008	2,2962	2,2599	2,2540
120	2,2256	2,2220	2,2845	2,2638	2,2514	2,2497
192	2,2193	2,2054	2,2425	2,2304	2,2809	2,2711
288	2,2855	2,2713	2,2964	2,2887	2,2676	2,2541
384	2,1175	2,1040	2,3821	2,3662	2,1240	2,1039
480	2,2023	2,1850	2,2547	2,2376	2,1920	2,1732

M<sub>inicial</sub> = massa antes do ensaio de corrosão; M<sub>final</sub> = massa depois do ensaio de corrosão  
 Fonte: Autoria própria.

## 4.2 CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO

Segundo Callister<sup>7</sup> (2012, apud CABEÇA, FILGUEIRAS, CANTANHEDE, 2014), a taxa de corrosão, ou a taxa de remoção de material – como consequência de ação química –, é um destacado parâmetro de corrosão. Esta pode ser expressa como taxa de penetração de corrosão ou perda de espessura do material por unidade de tempo. Entretanto, há diversas formas de avaliar a velocidade de corrosão e suas unidades, por exemplo: perda de massa por unidade de área por unidade de tempo *mdd* (mg/dm<sup>2</sup>.dia); perda de espessura por unidade de tempo *mpa* (mm/ano), *mpy* (milésimo de polegada por ano), entre outros.

Como a metodologia utilizada foi por meio de ensaios gravimétricos, ou seja, por perda de massa, a taxa de corrosão foi calculada em *mdd*:

$$\text{Taxa de corrosão (mdd)} = \text{perda de massa (mg)} / \text{área (dm}^2\text{)} \times \text{tempo (dia)}$$

Desta forma, foram apresentados os resultados e discussões referentes aos ensaios gravimétricos. Os resultados foram apresentados analisando as taxas de corrosão em (mdd) para o aço-carbono em função do tempo (horas) de imersão e a eficiência de proteção oferecida pelo ácido oxálico em pH = 3,0, mostradas na tabela 15. Para verificar a variação entre os valores, foi calculado o desvio padrão das taxas de corrosão (RIBEIRO, s.d.) o que possibilitou analisar a dispersão analítica dos resultados.

A figura 5 mostra a taxa de corrosão em (mdd) relação ao tempo em (h) de imersão em soluções de pH=3,0 e diferentes concentrações de ácido oxálico, mostrando a divergência dos resultados através do desvio padrão.

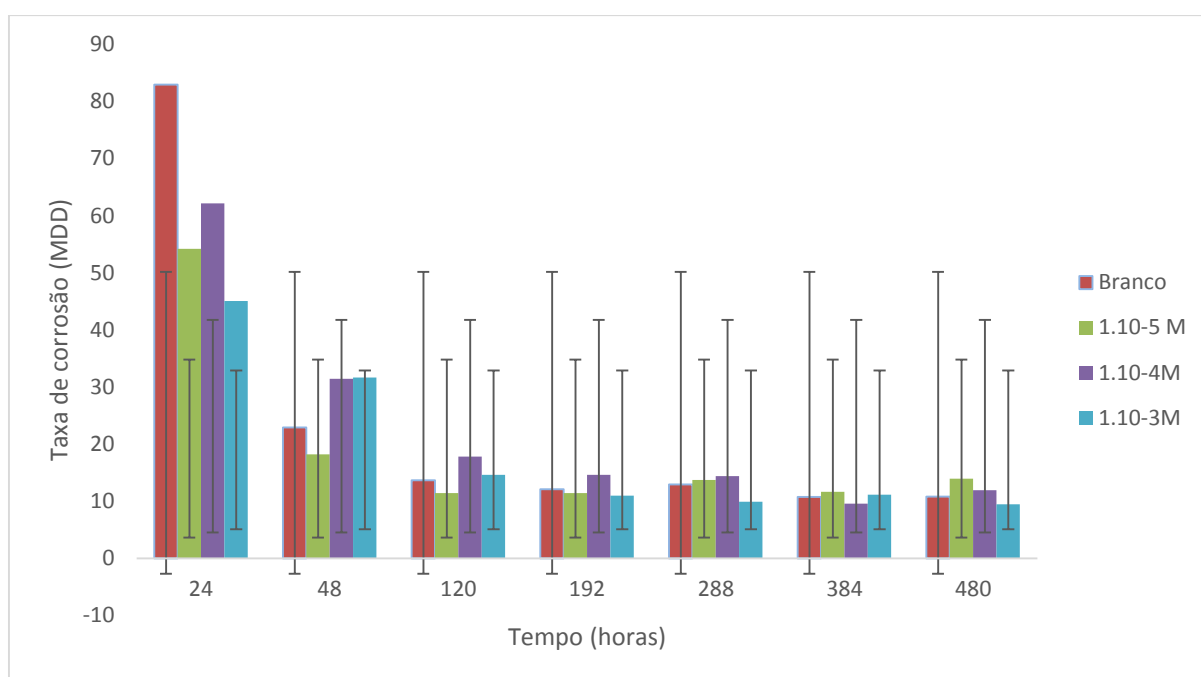
---

<sup>7</sup> CALLISTER JR., Willian D, RETHWISCH, David G. Ciência e engenharia de materiais uma Introdução. 8 edição. Rio de janeiro, LTC, 2012.

**Tabela 15 - Taxa de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH = 3,0 e para diferentes concentrações de ácido oxálico**

Tempo (h)	Branco	1.10 <sup>-5</sup> M	1.10 <sup>-4</sup> M	1.10 <sup>-3</sup> M
24	82,954	54,159	62,12	45,075
48	22,917	18,182	31,439	31,629
120	13,636	11,432	17,802	14,621
192	12,074	11,406	14,631	10,937
288	12,936	13,698	14,375	9,88
384	10,746	11,623	9,5881	11,127
480	10,814	13,939	11,894	9,4507

Fonte: Autoria própria



**Figura 5 - Taxa de corrosão do aço-carbono (mdd) x tempo (horas), para diferentes concentrações de ácido oxálico em pH = 3,0**

Fonte: Autoria própria

A figura 5 revela uma rápida eficiência do ácido oxálico como inibidor de corrosão nas primeiras 24 horas. Em pH = 3,0, a solução sem inibidor foi a mais agressiva ao aço-carbono, fazendo com que o mesmo tivesse a maior taxa e corrosão inicialmente. Isto comprova-se através das linhas de desvio padrão, onde a coluna que representa o branco extrapola relevantemente a linha do desvio padrão, indicando que houve grande deterioração do material e, sendo quase duas vezes maior do que o meio que continha o inibidor na concentração 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. A partir das 120 horas é possível verificar uma estabilização na taxa de corrosão nas diferentes concentrações

do ácido oxálico, destacando a concentração  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> que se mostrou claramente mais eficiente, possuindo a menor taxa de corrosão em relação as outras concentrações.

A tabela 16 mostra os valores de taxa de corrosão para o aço-carbono em função do tempo em soluções de pH = 4,0. E a figura 6 mostra a taxa de corrosão em (mdd) relação ao tempo em (h) de imersão em soluções de pH=4,0 e diferentes concentrações de ácido oxálico.

**Tabela 16 - Taxa de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH = 4,0 em diferentes concentrações de ácido oxálico**

Tempo (h)	Branco	$1.10^{-5}$ M	$1.10^{-4}$ M	$1.10^{-3}$ M
24	47,7273	84,0909	59,0909	79,5454
48	26,5170	32,0057	28,9772	17,9943
120	13,5614	15,3795	13,5614	8,9386
192	13,7784	12,8310	13,0213	12,1207
288	10,6373	10,7007	11,6477	11,2689
384	12,5476	13,2337	11,2692	11,1981
480	13,2954	11,3449	9,0341	12,3864

Fonte: Autoria própria

Analisando a figura 6, observa-se que inicialmente o ácido oxálico não se mostrou eficiente para inibir a corrosão, pois o meio que não continha o inibidor (branco) foi o que possuiu a menor taxa de corrosão. Para o intervalo de 48 a 120 horas a concentração de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> do inibidor se mostrou muito mais eficiente, pois neste intervalo as taxas de corrosão nesta concentração se dispersaram notavelmente com relação as outras concentrações, devido ter se distanciado da linha de desvio padrão, o que mostra estatisticamente que esta concentração apresentou resultados divergentes das outras condições, se mantendo a mais eficiente. Da mesma forma observa-se na figura 5, em pH = 4,0 a partir de 120h ocorre um equilíbrio da taxa de corrosão.

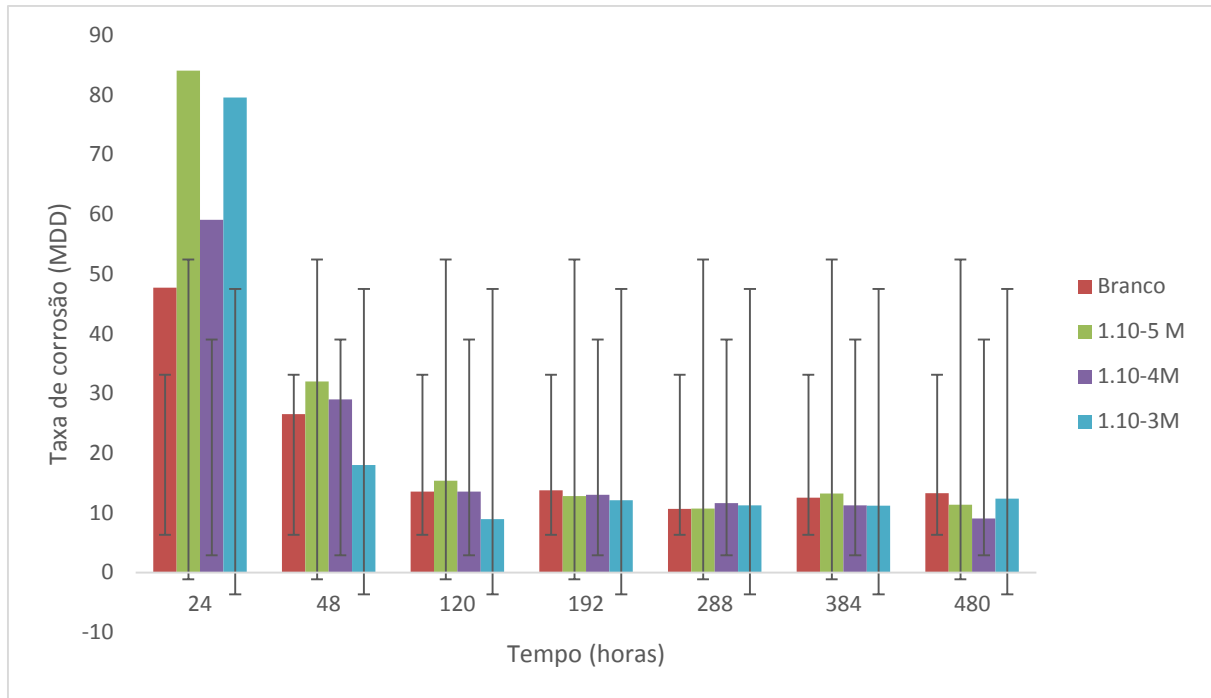


Figura 6 - Taxa de corrosão do aço-carbono (mdd) x tempo (horas), para diferentes concentrações de ácido oxálico em pH = 4,0.

Fonte: Autoria própria

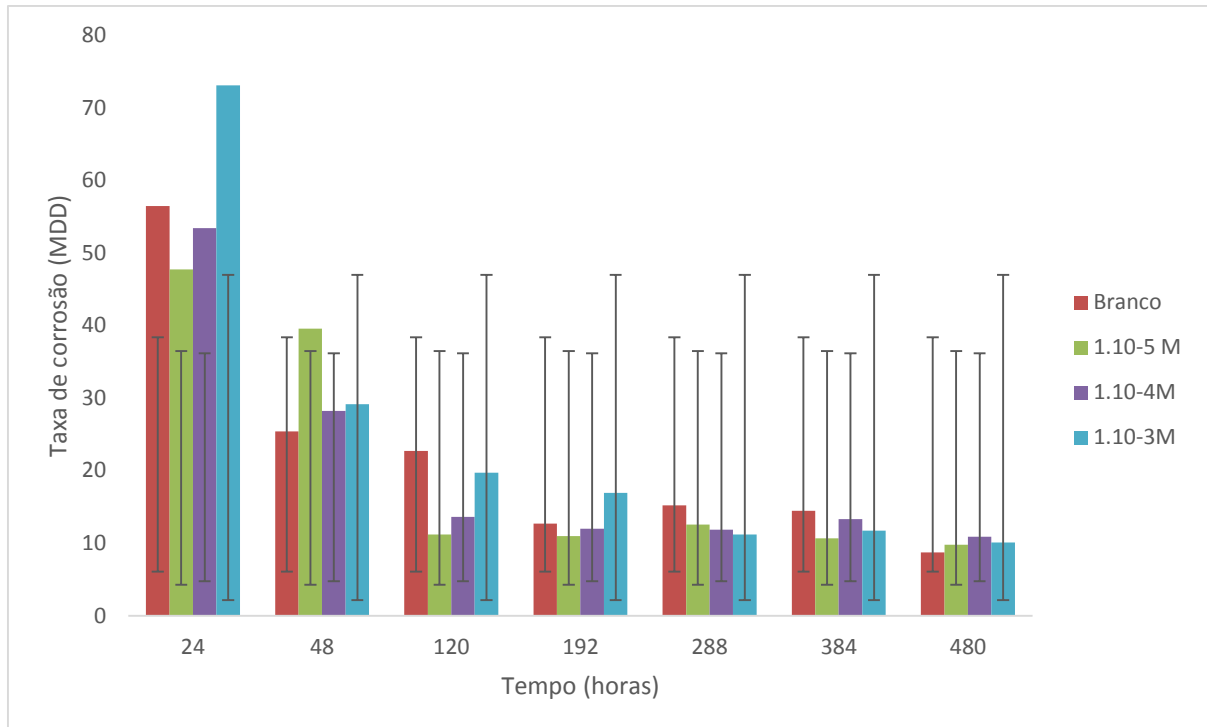
A tabela 17 mostra as taxas de corrosão em relação ao tempo, no pH=5,0.

Tabela 17 - Taxa de corrosão, em mdd, para o aço-carbono em pH = 5,0 em diferentes concentrações de ácido oxálico

Tempo (h)	Branco	1.10 <sup>-5</sup> M	1.10 <sup>-4</sup> M	1.10 <sup>-3</sup> M
24	56,443	47,727	53,409	73,102
48	25,381	39,583	28,222	29,165
120	22,727	11,211	13,636	19,697
192	12,689	10,984	11,979	16,95
288	15,215	12,563	11,837	11,174
384	14,441	10,653	13,329	11,719
480	8,7311	9,7915	10,89	10,076

Fonte: Autoria própria

A figura 7 mostra a taxa de corrosão em (mdd) relação ao tempo (h) de imersão em soluções de pH=5,0 e diferentes concentrações de ácido oxálico. Os desvios de resultados estão mostrados pelas linhas de desvio padrão.



**Figura 7 - Taxa de corrosão do aço-carbono (mdd) x tempo (horas), para diferentes concentrações de ácido oxálico em pH = 5,0.**

**Fonte: Autorial própria**

A figura 7 apresenta uma curva menos atípica. Nas primeiras 24 horas a concentração  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  do inibidor apresentou a maior taxa de corrosão. Enquanto que para 48 horas a concentração  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  se mostrou menos eficiente. Diferentemente das figuras 5 e 6, no gráfico de pH = 5,0 a partir de 120 horas, a curva se estabiliza apenas para as concentrações  $10^{-4}$  e  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . A concentração que se mostrou mais eficiente para este pH foi  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , que na maioria dos pontos se ocupou uma pequena parte da linha de desvio padrão, apresentando resultados mais satisfatórios e distantes das outras concentrações.

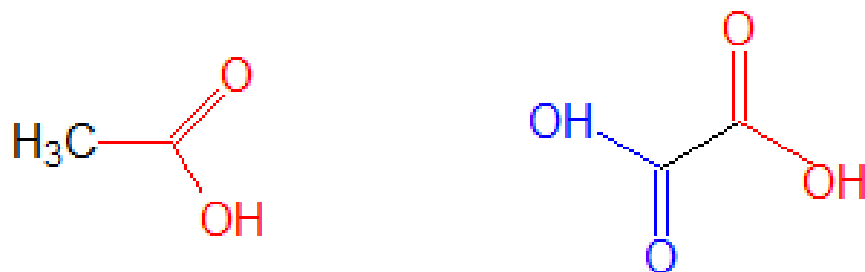
#### 4.3 TAXA DE CORROSÃO EM RELAÇÃO AO TEMPO

Um estudo parecido foi realizado por Singh e Mukherjee (2010), eles estudaram a cinética de corrosão do aço com baixo teor de carbono em soluções de ácido acético aquoso. Segundos eles, a redução na taxa de corrosão após 24 h pode ser tanto devido a uma diminuição na solubilidade do eletrólito, uma vez que lentamente torna-se saturado com o produto de corrosão; ou a formação de um filme de superfície que



retarda a corrosão do aço. Eles ainda complementam em seu artigo, que a diminuição da taxa de corrosão é inicialmente rápido, mas diminui com o tempo cada vez maior de exposição porque o material depositado sobre a superfície do metal atua como uma barreira deixando a área menos ativa na superfície.

A comparação entre o estudo do ácido acético e ácido oxálico é válida, pois a corrosão é devida aos grupos carboxílicos presentes na cadeia alifática do ácido orgânico. A figura 8 mostra as moléculas do ácido acético (esquerda) e do ácido oxálico (direita), ambas possuem os grupos carboxílicos, responsáveis pela formação de um filme protetor na interface metal-meio corrosivo.



**Figura 6 - Estrutura química do Ácido Acético e do Ácido Oxálico, respectivamente.**  
**Fonte: Autoria própria.**

#### 4.4 INFLUÊNCIA DO pH

Comparando os resultados apresentados na tabela 15, 16 e 17 que correspondem aos pH's 3,0; 4,0 e 5,0, respectivamente, verifica-se que não houve mudanças significativas nos valores de taxa de corrosão quando o pH é alterado.

Em seu artigo sobre a influência do pH na corrosão do ferro, Maia et al. (2015) diz que quanto mais ácido o meio maior será a velocidade de oxidação das estruturas metálicas, ou seja, maior será a taxa de corrosão. A figura 9 apresenta os diferentes valores de taxa de corrosão do ferro com relação ao pH. É possível observar que em meios muito alcalinos (pH entre 10 e 14) a taxa de corrosão apresenta valores muito baixos de corrosão, isto ocorre porque o ferro se torna passivo em presença de álcalis e oxigênio dissolvido (MAIA, et, al., 2015). Enquanto que em meios muito ácidos (pH

abaixo de 4,0), a taxa de corrosão tende a aumentar, isto é devido, segundo Gentil<sup>8</sup> (2011, apud COSTA, 2014), a possibilidade de redução do H<sup>+</sup> além do O<sub>2</sub> presente no meio. Nestes ambientes a difusão de O<sub>2</sub>, responsável pela velocidade da reação de corrosão, facilita o desprendimento do hidrogênio. Ainda de acordo com a figura 9, verifica-se que não há interferências na taxa de corrosão nos valores de pH entre 4,0 a 10. Isto é comprovado na prática quando analisado as figuras 5, 6 e 7, cuja as curvas de taxa de corrosão versus tempo, assumem valores muito próximos.

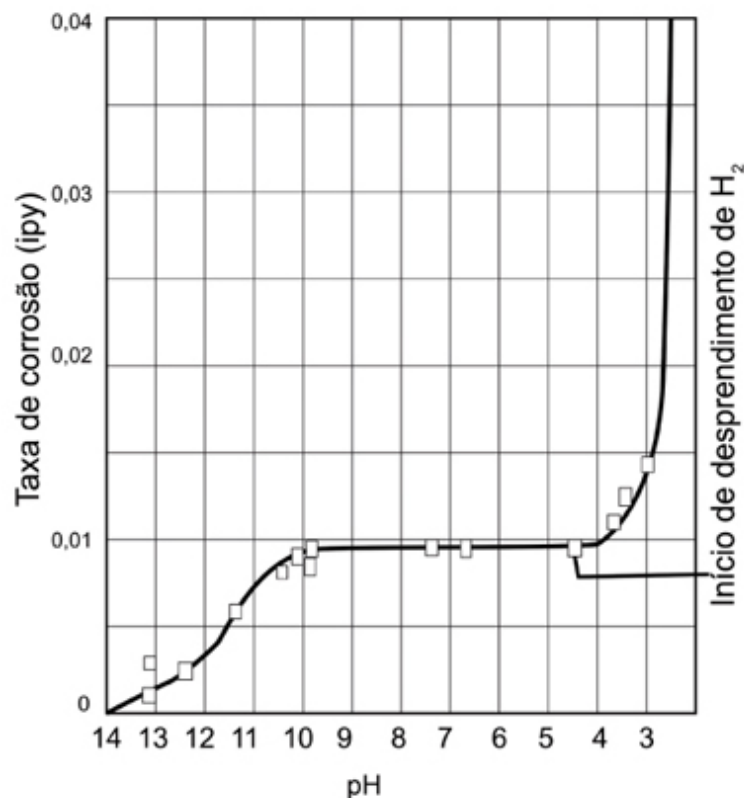


Figura 7 - Efeito do pH na taxa de corrosão.  
Fonte: Costa, et al, 2014.

#### 4.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO INIBIDOR

Baseando-se nos resultados obtidos nas figuras 5, 6 e 7, não é possível afirmar qual concentração foi a mais eficiente nos ensaios de corrosão. Na figura 5, as concentrações  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> apresentaram, em geral, as menores taxas de

<sup>8</sup> GENTIL, V.; Corrosão. 6ª Edição – Editora LTC, 2011.

corrosão; já na figura 6, isto ocorreu apenas com a concentração  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>; enquanto que na figura 7, as concentrações  $10^{-5}$  e  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> tiveram resultados mais satisfatórios.

Estudos com ácido oxálico em diferentes concentrações e em distintos pH, foram realizados por Baptista (1998). Seus resultados mostraram que a eficiência do inibidor é atingida quando o pH da solução é 4,0 e quando a concentração do inibidor é  $10^{-7}$  e  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. Comparando estes resultados com os da tabela 16, ensaios realizados em pH = 4,0, pode-se constatar que os mesmos se divergem, pois na figura 6 observa-se que nas primeiras 24 horas, o meio que não continha o inibidor foi o que apresentou menor taxa de corrosão. Considerando todos os pontos deste gráfico, a concentração mais eficaz seria  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, pois foi a condição que apresentou menores taxas de corrosão durante os ensaios de corrosão deste pH.

Observou-se que somente nas primeiras 120 horas dos ensaios de imersão há, aparentemente, uma influência de concentração do ácido oxálico sobre o processo de corrosão. A diminuição das taxas de corrosão com o passar do tempo indicam que a agressividade do meio diminui. Também pode ocorrer a formação de filme, o qual tende a diminuir o processo de corrosão.

A análise visual dos corpos de prova após o tempo de imersão mostrou que realmente haviam filmes amarelados depositados sobre os mesmos, mostrados na figura 10 abaixo. Estes filmes são mais nítidos após ensaios mais prolongados. Isto sugere que a diminuição da taxa de corrosão com o passar do tempo, como foi observado, deve estar mais relacionada com a formação de óxidos do que propriamente com ação do ácido oxálico, tendo em vista que este comportamento foi observado em todas as soluções inclusive o branco (sem inibidor).



**Figura 8 - Amostra de aço-carbono exposta ao ar devido evaporação**  
**Fonte: Autoria própria**

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi feita uma avaliação do efeito inibidor do ácido oxálico sobre a corrosão do aço carbono, através de ensaios de imersão que consistiam em colocar amostras de aço-carbono submersas em meios que continham meio corrosivo (ácido sulfúrico) e inibidor (ácido oxálico). Foi realizado a medição das massas, antes e depois dos ensaios de imersão, pelo qual foi possível através dos ensaios gravimétricos, calcular as taxas de corrosão. Com estes resultados, gráficos de taxas de corrosão versus tempo foram plotados, indicando o efeito do inibidor nos diferentes meios. Estes estudos permitem concluir que o ácido oxálico apresenta caráter inibidor, quando algumas condições são respeitadas.

Nos ensaios gravimétricos, conclui-se que com o passar do tempo independente da concentração de ácido oxálico utilizado e independente do pH da solução, a taxa de corrosão do aço carbono diminui gradativamente e atinge valores praticamente iguais, indicando provável formação produtos de corrosão sobre o metal, que conseqüentemente acaba em proteger o aço-carbono. Fazendo-se necessário, a análise dos resultados principalmente nas primeiras horas de imersão, já que nesta condição este produto de corrosão ainda não estava presente e o inibidor age individualmente perante o meio corrosivo.

Com os dados estatísticos promovidos pelo desvio padrão foi possível comparar os resultados entre si, estabelecendo os desvios das taxas de corrosão com relação às médias de todos os valores: quando alguma curva extrapolava a linha do desvio padrão, significa que sua taxa de corrosão foi maior que a média e quando esta ocupava uma pequena parte da linha do desvio, indicava que a taxa de corrosão foi pequena. Neste caso, constata-se um condição de destaque, que indica que o inibidor na determinada condição foi altamente mais eficiente. Portanto, fazendo uma análise dos gráficos, observou-se que, nos ensaios de imersão, quando a solução encontrava-se em pH 3,0 e 5,0, para curtos e longos períodos de imersão, na concentração  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, apresentaram menor taxa de corrosão. E da mesma forma, para pH igual a 4,0, a concentração mais eficiente foi igual a  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Indicando que o ácido oxálico é eficaz na inibição de processos corrosivos.

## REFERÊNCIAS

AGUERO, Raquel Leon de; AMADORI, Maristela Fiorese. **Estudo do ácido cítrico como inibidor da corrosão das folhas de flandres**. 2003

AMBROZIN, Alessandra Regina Pepe; KURI, Sebastião Elias; MONTEIRO, Marcos Roberto. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 7, 1910-1916, 2009.

Baptista, José Antonio Avelar. **Avaliação do poder de inibição do ácido oxálico frente ao aço carbono em soluções de diferentes pH's**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-graduação em Química. 1998.

CABEÇA, Marcelo Caethano Souza; FILGUEIRAS, Samuel; CANTANHEDE, Terezinho. **Estudo da taxa de corrosão (TC/TPC) através de ensaio de ultrassom em um tanque de armazenamento de derivados de petróleo: um estudo de caso**. Periódico do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB N. 1 agosto/dezembro 2014.

CAPIOTTO, Nelson. **Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono**. Dissertação Mestrado. São Paulo, 2006

CARDOSO, Mayara Lopes. **Corrosão**. Disponível em: <http://www.infoescola.com/quimica/corrosao>. Acesso em 09 de julho de 2014.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 7 ed. ampl e rev. São Paulo. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

CIMM – Centro de Informação Metal Mecânica. **Elementos químicos presentes e sua influência**. Disponível em: <http://www.cimm.com.br>. Acesso em 05 de outubro de 2015.

COSTA, Rodrigo Cardoso; DACOREGGIO, Michel Volpato; KEJELIN, Norton Zanette; COMELI, Franco Wronski. **Avaliação da resistência a corrosão de revestimentos metálicos depositados por aspersão térmica a arco: uma aplicação em trocadores de calor**. Soldag. insp. vol.19 no.4 São Paulo Oct./Dec. 2014.

FIORUCCI, Antonio Rogério; SOARES, Márton Herbert Flora Barbosa; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. **Ácidos Orgânicos: dos Primórdios da Química Experimental à sua Presença em Nosso Cotidiano**. Química Nova na Escola, 2002.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3.edição. RIO DE JANEIRO: LTC, 1996

HMAMOUA, D. Bem; SALGHIA, R.; ZARROUKB, A.; ZARROKC, H.; TOUZANIB, R.; HAMMOUTIB, B.; ASSYRYE, A. El. **Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches**. J

ournal of Environmental Chemical Engineering, 2015.

JOIA, Carlos J. B. M.; FRANCO, Rogaciano M. Moreira, César V.; MATTOS, Eduardo M. Cardoso, Oscar R.; BRABOSA, Flávio D. Moraes, Benicio C. **Corrosão pelo CO<sub>2</sub> em meios aquosos de aço carbono, aço baixa liga com 1% de Cr, aço inoxidável 13%Cr e aço inoxidável 13%CR-5%NI-2%Mo**. Bahia. 2002

LOUREIRO, Mário. **Corrosão: corrosão de metais**. Disponível em: [www.marioloureiro.net](http://www.marioloureiro.net). Acesso em 24 de agosto de 2015.

MAIA, Daltamir Justino; SEGRE, Nádia; SCATIGNO, Andreza Costa; STELLA, Mercia Breda. **Experimento sobre a Influência do pH na Corrosão do Ferro**. Quím. nova esc. – São Paulo-SP, Vol. 37, N° 1, p. 71-75, FEVEREIRO 2015

MAINIER, Fernando Benedicto. SILVA, Rosenir Rita de Cassia Moreira. **As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente**. ENGEVISTA, v. 6, n. 3, p. 106-112, dezembro 2004

MARIANO, Neide Aparecida; PIRES, Amandio da Cruz; MUROLO, João Paulo; Kuri, Sebastião Elias. **Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas**. Rev. Esc. Minas vol.59 no.1 Ouro Preto Jan./Mar. 2006

MERÇON, Fábio; GUIMARÃES, Pedro Ivo Canesso; MAINIER, Fernando Benedicto. **Corrosão: Um Exemplo Usual De Fenômeno Químico**. Química Nova na Escola, n. 19, maio 2004.

MODESTO, Marina Gracinda. **Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%**. Dissertação de mestrado. São

Paulo, 2008.

PANNONI, Fábio Domingos. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. Coletâneo do uso do aço. 4ª Edição. 2007

PONTE, Haroldo de Araújo. **Fundamentos da corrosão**. Apostila de eletroquímica aplicada e corrosão. Curitiba. 2003

POSTAL, Mauricio. **Materiais para construção mecânica**. ENAI-MG. CETAL/FAM. Uberlândia, 1999.

RIBEIRO, Amanda Gonçalves. "**Medidas de dispersão: variância e desvio padrão**"; Brasil Escola. Disponível em <<http://www.brasilecola.com/matematica/medidas-dispersao-variancia-desvio-padroo.htm>>. Acesso em 25 de novembro de 2015.

ROSSI, Cátia G. F. T.; SCATENA, Hélio; MACIEL, Maria Aparecida M. **Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono**. 2007. Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, 1128-1132.

SILVA, R.C.B.; PONTES FILHO, T.R.; **Corrosão do aço carbono em meio sulfato na presença da bactéria Salmonella anatum**. Revista Matéria, v. 13, n. 2, pp. 282 – 293, 2008

SINGH, S.K.; MUKHERJEE, A.K.. **Kinetics of Mild Steel Corrosion in Aqueous Acetic Acid Solutions**. J. Mater. Sci. Technol., 2010, 26(3), 264-269.