

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

ALINE BALBINOTTI BOLZAN

**ESTUDO DO PODER DE PROTEÇÃO DOS ÁCIDOS CÍTRICO E
OXÁLICO EM FOLHAS DE ESTANHO**

Pato Branco, 2016.

ALINE BALBINOTTI BOLZAN

**ESTUDO DO PODER DE PROTEÇÃO DOS ÁCIDOS CÍTRICO E
OXÁLICO EM FOLHAS DE ESTANHO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a conclusão do Curso de Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

Professora Orientadora: Dra. Maristela Fiorese Amadori

Pato Branco, 2016.

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Estudo do poder de proteção dos ácidos cítrico e oxálico em folhas de estanho foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora Nº 1.1.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

Dra. Maristela Fiorese Amadori

Dra. Patrícia Teixeira Marques

Dra. Mariana de Sousa Sikora

Dedico a minha mãe, Leoni Balbinotti, que com muito carinho, nunca mediu esforços para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTO

À minha família, agradeço pela confiança depositada em mim e principalmente por todo o carinho, amor, companheirismo e paciência.

A banca que avaliou meu trabalho, a Dra. Patrícia Teixeira Marques e a Dra. Mariana de Souza Sikora, por todas as críticas e sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento do meu trabalho.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela disponibilidade dos laboratórios e equipamentos utilizados.

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

"Tudo que o homem não conhece não existe para ele. Por isso o mundo tem, para cada um, o tamanho que abrange o seu conhecimento."
(Carlos Bernardo González Pecotche)

RESUMO

BOLZAN, Aline Balbinotti. Estudo do poder de proteção dos ácidos cítrico e oxálico em folhas de estanho. 2016. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

A corrosão do estanho gera grandes perdas econômicas principalmente na indústria de eletrônicos e facilita a ingestão do metal através de embalagens de alimentos, podendo causar riscos à saúde humana. Diante deste contexto, buscou-se novos inibidores orgânicos ambientalmente corretos, estudando a capacidade de proteção do ácido cítrico e do ácido oxálico, através de ensaios de imersão, obtendo a taxa de corrosão por meio do método gravimétrico. Diferentes concentrações (10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol.L⁻¹) destes potenciais inibidores foram analisadas em relação ao branco, sem inibidor, em meios agressivos com distintos pH's: 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0. A variação da perda de massa das peças de estanho possibilita analisar o comportamento da velocidade de corrosão e comportamento da taxa de corrosão em relação ao tempo. As curvas de velocidade indicaram que há deposição dos produtos da corrosão sobre a superfície metálica independente da concentração dos ácidos inibidores ou do pH do meio. O comportamento das taxas de corrosão do estanho, relataram que os ácidos auxiliam na deposição do óxido de estanho e do hidróxido de estanho formados pela corrosão, independentes da concentração do inibidor, facilitando a formação do filme sobre a superfície, impedindo a interação do metal com o meio agressivo, conseqüentemente diminuindo as taxas de corrosão. Dessa forma, os ácidos, cítrico e oxálico, apresentaram ser eficientes inibidores da corrosão do estanho.

Palavras-chave: Tratamento de superfícies metálicas; Inibidores verdes da corrosão; Corrosão do estanho; Ácidos Orgânicos.

ABSTRACT

BOLZAN, Aline Balbinotti. Estudo do poder de proteção dos ácidos cítrico e oxálico em folhas de estanho. 2016. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

The corrosion of Tin generates great economic loss mainly in the electronics industry and facilitates metal intake through food packaging, which may pose risks to human health. In this context, has been trying new environmentally friendly organic inhibitors, studying the protection capacity of citric acid and oxalic acid, through immersion tests, obtaining the corrosion rate through the gravimetric methods. Different concentrations (10^{-3} , 10^{-4} and 10^{-5} mol.L⁻¹) of these potential inhibitors were analyzed in relation to white, without inhibitor, in aggressive environment with different pH's: 3.0, 4.0, 5.0 and 6.0. The loss of mass Tin parts makes it possible to analyze the behavior of corrosion speed and behavior of corrosion rate with respect to time. Speed curves indicated that there is deposition of corrosion products on the metal surface independent of the concentration of inhibitors or the pH of the environment. The behavior of Tin corrosion rates reported that acids assist in deposition of Tin oxide and Tin hydroxides formed by corrosion, independent of the concentration of the inhibitor, facilitating the formation of the film over the surface, preventing metal interaction with the kind of aggressive, consequently decreasing corrosion rates. In this way, the acids, citric and oxalic, presented be efficient corrosion inhibitors of the Tin.

Keywords: Treatment of metallic surfaces; Green of corrosion inhibitors; Corrosion of Tin; Organic acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do ácido cítrico	19
Figura 2 – Estrutura molecular do ácido oxálico.....	19
Figura 3 – Taxas de corrosão do estanho em função do tempo na presença do ácido cítrico com diferentes concentrações em meio agressivo com pH = 4,0	23
Figura 4 – Taxa de corrosão do aço-carbono em função do tempo na presença do ácido oxálico com diferentes concentrações em meio agressivo com pH = 3,0.....	24
Figura 5 – Corpos de prova de estanho prontos para imersão	28
Figura 6 – Imersão das peças de estanho em recipientes de polietileno	30
Figura 7 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido cítrico em meio agressivo com pH = 3,0.....	32
Figura 8 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido cítrico no meio agressivo com pH = 3,0	34
Figura 9 – Diagrama de Distribuição das espécies ácido cítrico, hidrogenocitrato, di-hidrogenocitrato e citrato.....	36
Figura 10 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido oxálico em meio agressivo com pH = 3,0.....	37
Figura 11 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido oxálico no meio agressivo com pH = 3,0.....	39
Figura 12 - Diagrama de Distribuição das espécies ácido oxálico, hidrogeno oxalato e oxalato.....	41
Figura 13 - Modelo de adsorção do ácido succínico sobre a superfície do aço-carbono	42
Figura 14 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido cítrico em meio agressivo com pH = 4,0	49
Figura 15 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido cítrico em meio agressivo com pH = 5,0	49
Figura 16 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido cítrico em meio agressivo com pH = 6,0	50
Figura 17 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido cítrico no meio agressivo com pH = 4,0	51

Figura 18 – Taxa da corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido cítrico no meio agressivo com pH = 5,0	52
Figura 19 – Taxa de corrosão do estanho na presença do inibidor ácido cítrico no meio agressivo com pH = 6,0.....	53
Figura 20 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença de ácido oxálico em meio agressivo com pH = 4,0.....	54
Figura 21 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença de ácido oxálico em meio agressivo com pH = 5,0.....	54
Figura 22 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença de ácido oxálico em meio agressivo com pH = 6,0.....	55
Figura 23 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido oxálico no meio agressivo com pH = 4,0.....	56
Figura 24 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido oxálico no meio agressivo com pH = 5,0.....	57
Figura 25 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido oxálico no meio agressivo com pH = 6,0.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores para a constante de corrosão e fatores de conversão da TC.....	21
Tabela 2 – Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 3,0.....	34
Tabela 3 – Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd em meios agressivos com diferentes pH, na presença do inibidor ácido cítrico na concentração 10^{-5} mol.L ⁻¹	35
Tabela 4 - Eficiência de proteção contra a corrosão do ácido cítrico em porcentagem em meios agressivos com pH 3,0 a 6,0 após 30 horas de ensaios de imersão.....	36
Tabela 5 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 3,0.....	38
Tabela 6 – Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd em meios agressivos com diferentes pH, na presença do inibidor ácido oxálico na concentração 10^{-5} mol.L ⁻¹	40
Tabela 7 - Eficiência de proteção contra a corrosão do ácido oxálico em porcentagem em meios agressivos com pH 3,0 a 6,0 após 78 horas de ensaios de imersão.....	40
Tabela 8 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 4,0.....	51
Tabela 9 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 5,0.....	52
Tabela 10 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 6,0.....	52
Tabela 11 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido oxálico como inibidor em meio agressivo com pH = 4,0.	56
Tabela 12 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido oxálico como inibidor em meio agressivo com pH = 5,0.	57
Tabela 13 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido oxálico como inibidor em meio agressivo com pH = 6,0.	57

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Área geométrica do eletrodo de trabalho
AC	Ácido cítrico
AO	Ácido oxálico
d	Densidade do eletrodo de trabalho
ipy	Polegadas de penetração por ano
K	Constante de corrosão
mdd	Milímetros por decímetro quadrado por dia
mmpy	Milímetros de penetração por ano
mpy	Milésimos de polegada de penetração por ano
P	Perda de massa
TC	Taxa de corrosão
t	Tempo de imersão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 Corrosão	16
3.2 Inibidores de corrosão	17
3.2.1. Ácidos orgânicos	18
3.3 Monitoramento da corrosão	19
3.4 O Estanho	21
3.4.1 Dissolução e proteção do estanho	21
3.4.2 Problemas ocasionados pela dissolução do estanho	25
4 MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1 Eletrodos de trabalho	27
4.2 Soluções de trabalho	28
4.3 Ensaios de imersão	29
4.4 Tratamento estatístico	31
5 RESULTADOS E DISCUSÃO	32
5.1 Avaliação da inibição com ácido cítrico	32
5.1.1 Curvas de velocidade na presença do ácido cítrico	32
5.1.2 Avaliação das TC e eficiência de proteção na presença do ácido cítrico	33
5.2 Análise da inibição do ácido oxálico	37
5.2.1 Curvas de velocidade na presença do ácido oxálico.....	37
5.2.2 Avaliação das TC e da eficiência de proteção na presença do ácido oxálico ..	38
5.3 Modelo de Adsorção	42
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A corrosão metálica tem forte importância tecnológica, pelo impacto econômico em empresas e governos na substituição de peças metálicas danificadas (ANUNZIATO et al., 2010). O estudo dos processos de corrosão tem crescido amplamente, pois cerca de metade das falhas dos materiais tem sido atribuída a esse fenômeno (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

Entre os métodos mais utilizados para tentar solucionar este problema está o uso de inibidores de corrosão, que tornaram-se indispensáveis para minimizar as perdas financeiras (MOBIN; MASROOR, 2012; PAPOVA; CHRISTOV; VASILEV, 2011 e LI; DENG; FU, 2011). Esta técnica consiste em uma medida de caráter preventivo para proteger materiais metálicos da agressividade do meio que estão (AGUERO; AMADORI, 2004).

Atualmente o número de referências práticas e teóricas sobre a proteção de superfícies metálicas através de ácidos orgânicos ainda é baixo (MOBIN; MASROOR, 2012). O estudo para emprego destes ácidos surgiu principalmente pela necessidade de substituição dos inibidores inorgânicos, geralmente tóxicos por possuírem metais pesados (AGUERO; AMADORI, 2004). O uso dos inibidores orgânicos destaca-se principalmente por não apresentarem riscos ambientais. Além disso, apresentam boa eficiência de proteção (DE SOUSA; SPINELLI, 2009).

O estanho é um metal bastante estável, mas não está livre da corrosão em meios ácidos e alcalinos (JAFARIAN et al., 2008). Sendo, utilizado na produção de folhas de flandres, que são chapas de aço recobertas com estanho e utilizadas para fabricação de latas para alimentos, bebidas e produtos químicos e segmentos elétricos e eletrônicos (RAMOS, 2003). A corrosão do metal em embalagens de alimentos pode causar intoxicações moderadas ao ser humano (BORGES, 2008).

Esta pesquisa tem por objetivo estudar novos inibidores de corrosão ambientalmente corretos. Estudando o caráter preventivo de dois ácidos orgânicos, o ácido cítrico e o ácido oxálico, como inibidores da corrosão do estanho metálico. Visando minimizar perdas econômicas e possibilitando o aumento do tempo de prateleira de alimentos enlatados e conseqüentemente evitando intoxicações alimentares com o estanho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este projeto tem por objetivo buscar novos inibidores orgânicos ambientalmente corretos, estudando suas capacidades de proteção contra corrosão em peças de estanho, através de ensaios de imersão em meios ácidos, obtendo a taxa de corrosão por meio de métodos gravimétricos.

2.2 Objetivos específicos

- Comparação da ação inibidora dos ácidos oxálico e cítrico em peças de estanho.
- Avaliação da taxa de corrosão dos inibidores ácido oxálico e ácido cítrico.
- Análise da eficiência de inibição em diferentes concentrações destes ácidos orgânicos: 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol.L⁻¹.
- Avaliação do comportamento destes inibidores em diferentes pH's.
- Avaliar o tempo de imersão e a capacidade de proteção destes ácidos orgânicos como inibidores da corrosão.
- Comparação dos resultados obtidos com a eficiência de outros inibidores orgânicos já presentes na literatura.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Corrosão

Desde a pré-história, quando o homem aprendeu a trabalhar com os metais, ele vem lutando contra a corrosão, intensificando esforços após a revolução industrial e tecnológica (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014; AMADORI, 1998). A palavra corrosão tem de origem no latim “*corrodere*” que significa atacar. Ela consiste na deterioração espontânea de um material por ação química, física ou eletroquímica, prejudicando sua durabilidade, estrutura e desempenho. “A corrosão nada mais é do que a reversão natural dos metais para a forma de compostos mais estáveis, que são justamente os minérios de origem, isto é, os minerais existentes na natureza” (ROSSI; SCATENA; MACIEL, 2007; TELLES, 2003).

A corrosão é um processo eletroquímico espontâneo, passível de acontecer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde ocorrem, simultaneamente, reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução) (MERÇON; GUIMARÃES; MAINIER, 2004). Esse processo acontece devido à diferença de potencial eletroquímico entre o metal e o meio (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009). Os metais puros e ligas reagem com o meio corrosivo para formar um composto estável chamado produto da corrosão, geralmente depositado na superfície do metal, como consequência ocorre perda de massa do metal puro (RAJA; SETHURAMAN, 2008). Tais eletrólitos podem ser: a água do mar, ar atmosférico com umidade, o solo entre outros (MAINIER; SANDRES; TAVARES, 2007).

Outra forma de corrosão é a química que acontece quando há ataque de um agente químico diretamente sobre o material. Este processo baseia-se em uma reação química entre o meio corrosivo e o material exposto a ele, tendo como resultando a formação de um produto sobre a superfície do material. Esse mecanismo de corrosão, geralmente, ocorre em altas temperaturas, como em fornos e caldeiras. A taxa de corrosão pode ser acelerada com o aumento da temperatura, da pressão e de altas concentrações do meio corrosivo (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

A corrosão se apresenta de diferentes formas, entre elas, a mais comum é a uniforme que se caracteriza por ocorrer em toda a extensão da superfície, de forma

a perder uniformemente a espessura. Este tipo de corrosão também pode dar-se em apenas certas regiões e passa a ser chamada de corrosão por placas. Outra forma de corrosão muito comum é a puntiforme, também chamada de pites, a qual se processa formando pequenos pontos. Essa forma de corrosão traz bastantes danos por ser mais difícil de ser visualizada, devido ao fato de geralmente a profundidade será maior do que o diâmetro da corrosão na superfície (GELTIL, 2011, 45p.).

3.2 Inibidores de corrosão

A corrosão tem causado diversos problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nos meios de transportes aéreos, ferroviários, metroviários, marítimos, rodoviários, nas indústrias químicas e petrolíferas, e nos meios de comunicações, como sistemas de telecomunicações, na medicina ortopédica, na odontologia, e em obras de arte como monumentos e esculturas. A corrosão pode ocasionar fraturas repentinas, podendo causar acidentes colocando em risco a saúde humana. Mesmo em casa, em nossas atividades diárias, percebe-se o processo corrosivo em geladeiras, fogões, automóveis, eletrodomésticos em geral (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

Para minizar a corrosão eletroquímica são empregadas estratégias que reprimam as reações anódicas e catódica impedindo o movimento de íons metálicos ou isolando o metal do meio agressivo. Entre as técnicas, a mais popular é o uso de inibidores, que consiste na adsorção de íons ou moléculas fisicamente ou quimicamente na superfície metálica, formando uma camada protetora e isolando-o do meio agressivo, diminuindo assim, a taxa de corrosão (RAJA; SETHURAMAN, 2008; AMADORI 1998 e MOBIN; MASROOR, 2012).

Atualmente substâncias orgânicas são os inibidores mais utilizados nas indústrias, principalmente os que não apresentarem riscos ambientais, também chamados de “inibidores verdes de corrosão”. Além disso, apresentam boa eficiência de proteção (MOBIN; MASROOR, 2012 e DE SOUSA; SPINELLI, 2009). Esta linha de inibidores surgiu, sobretudo pela necessidade de substituir os inibidores inorgânicos como fosfatos, nitritos, molibdatos e sais de zinco que são tóxicos por possuírem metais pesados (AGUERO; AMADORI, 2004).

Estes compostos orgânicos contêm nitrogênio, enxofre e/ou átomos de oxigênio em sua estrutura, caracterizando funções polares de grande importância, pois é considerado o centro da reação para que o processo de adsorção ocorra (MOBIN; MASROOR, 2012 e DE SOUSA; SPINELLI, 2009). Neste processo há a formação de uma película sobre a superfície do metal. A composição e espessura da película depende das condições experimentais submetidas (ABD EL REHIM; ZAKY; MOHAMED, 2006). Tais inibidores, são adicionados no meio agressivo reprimindo reações anódicas (inibidores anódicos) e reações catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos), controlando a velocidade da corrosão. A adsorção também é dependente da composição do metal corroído, da concentração do inibidor e da temperatura (SAFAK et al., 2012 e AMADORI, 1998).

A adsorção também está presente em compostos orgânicos com ligações insaturadas e heteroátomos favorecendo a ligação eletrônica com o orbital d do metal (DAMBORENEA; BASTIDAS; VAQUEZ, 1997). Shylesha, Venkatesha e Praveen (2011) comentam que o aumento da adsorção na superfície metálica está relacionado com o aumento da massa molecular e do momento dipolar dos compostos orgânicos. A adsorção dos compostos heterocíclicos ocorre através dos anéis aromáticos, por vezes, em paralelo, mas principalmente em relação à superfície de metal.

3.2.1. Ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos tem sido alvo de estudos contra a corrosão do estanho em embalagem de alimentos apresentando boa eficiência (ABD EL REHIM; ZAKY; MOHAMED, 2006) e podem estar naturalmente presente em alimentos enlatados, sendo capazes de participarem diretamente da corrosão ou passivação do metal (JAFARIAN et al., 2008).

O ácido cítrico (AC) (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico) considerado um ácido orgânico fraco é produzido industrialmente através de fermentação submersa de melaço de cana-de-açúcar (NAJAFPOUR, 2015, p. 357). Também é encontrado em grandes quantidades em frutas cítricas, tais como a laranja e o limão. É amplamente utilizado em alimentos, bebidas, produtos químicos e indústrias metalúrgicas (XU et al., 2015). Na Figura 1 representa sua estrutura

molecular, que apresenta grupos carboxila, facilitando a adsorção na superfície do metal.

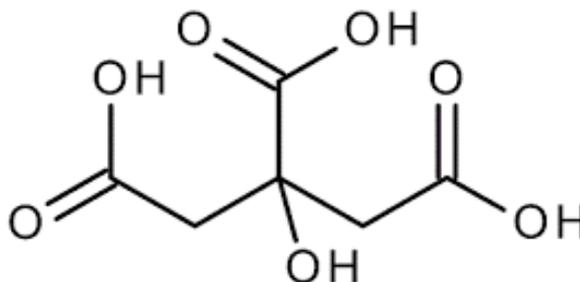


Figura 1 – Estrutura molecular do ácido cítrico
Fonte: Autoria própria.

Há um consenso geral na literatura que a alta resistência à corrosão do estanho em solução de AC é devido à presença de um filme passivo estável fino que se forma sobre a superfície do metal. (JAFARIAN et al., 2008).

O ácido oxálico (AO) (ácido etanodióico) é encontrado nas plantas do gênero *Oxalis*. Também pode ser encontrado no espinafre, no tomate, no inhame, na carambola e outros vegetais. É considerado um bom removedor de manchas e ferrugem, sendo usado em várias preparações comerciais de limpeza (FIORUCCI; SOARES; CAVALHEIRO, 2002). Na Figura 2 representa a estrutura molecular do ácido oxálico, que apresenta grupos carboxila, facilitando a adsorção na superfície do metal.

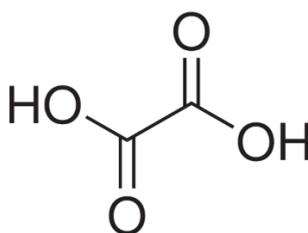


Figura 2 – Estrutura molecular do ácido oxálico
Fonte: Autoria própria.

3.3 Monitoramento da corrosão

O monitoramento da corrosão é uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de um determinado componente de um equipamento, com o objetivo de auxiliar a compreensão do processo corrosivo e/ou obter informações úteis para o controle da corrosão e suas

consequencias (HANDBOOK OF INDUSTRIAL CORROSION MONITORING, 1978).

O tempo de vida útil de uma estrutura pode ser definido através da análise da velocidade em que a corrosão ocorre. Outra importante informação que essa propriedade indica é a quantidade de inibidor necessário para que a proteção seja efetiva. Vários métodos podem ser utilizados para determinação dessa velocidade, como a perda de massa do eletrodo ou a concentração de íons metálicos, o método mais efetivo para essa determinação vai depender do tipo de corrosão que ocorre no metal (GENTIL, 2011, p.112).

Através do gráfico da perda de massa em função do tempo obtém-se a curva de velocidade, sendo possível identificar alguns aspectos da corrosão. Se o gráfico é linear a superfície metálica não varia, o produto da corrosão é inerte e a concentração do agente corrosivo é constante; se a curva tem concavidade para cima, então a velocidade é inversamente proporcional à quantidade de produto formado na corrosão, este caso ocorre quando o produto é insolúvel e adere a a superfície metálica; se a curva de velocidade tem concavidade para baixo é indicativo de que a velocidade cresce rapidamente, em casos em que os produtos da corrosão são solúveis (GENTIL, 2011, p.113).

A taxa de corrosão (TC), ou taxa de remoção de material, indica a perda de massa do eletrodo por área exposta por tempo de exposição (CALLISTER Jr., 2011, p. 509). Este método de avaliação apenas é aplicável em casos de corrosão uniforme. Esta taxa é comumente expressa em mdd (milímetros por decímetros quadrados por dia) ou em ipy (polegadas de penetração por ano), Já a NACE Standard TM-01-69, recomenda expressar a TC em mpy (milésimos de polegada de penetração por ano) ou mmpy (milímetros de penetração por ano) (GENTIL, 2011, p.316). Para este cálculo é utilizado uma constante de corrosão (K) cuja magnitude determinará as unidades utilizadas. A Tabela 1 apresenta as constantes mais usuais para o cálculo da TC.

Tabela 1 – Valores para a constante de corrosão e fatores de conversão da TC.

Unidade	Constante K	Conversão em mpy
mpy	$3,45 \cdot 10^6$	1,0
ipy	$3,45 \cdot 10^3$	1000,0
ipm	$2,87 \cdot 10^2$	12000,0
mmpy	$8,76 \cdot 10^4$	39,4
mdd	$2,40 \cdot 10^6 \cdot d$	1,41/d

Fonte: GENTIL, 2011, p.316.

Notas: d é a densidade do eletrodo de trabalho.

3.4 O Estanho

Com ocorrência natural, o estanho é extraído a partir da cassiterita (SnO_2), seu principal mineral, obtido por drenagem em depósitos aluvionares, contendo 60% de estanho, transformado lingotes de estanho em fornos elétricos. Na crosta terrestre pode ser encontrado em uma concentração que varia de 2 a 3 mg/Kg (RAMOS, 2003; BORGES, 2008).

A produção estanífera no Brasil criou força a partir da década de 70 com o II Plano Nacional de Desenvolvimento (PND) e o início da exploração na Região amazônica, tomando impulso e destaque. Alcançando em 1988-1990 a liderança mundial, sendo a mina de Pitinga a de principal importância. Atualmente, Malásia, Indonésia, Bolívia e Tailândia liberam a produção mundial deste minério e o Brasil ocupa a quinta colocação com 4,95% da produção mundial (CUTER; KON, 2008).

O principal uso do estanho é em ligas para soldas na indústria eletrônica, correspondendo a 34% das aplicações globais anual do metal. Outra importante função é a de revestimento de proteção de outros metais, principalmente em embalagens de alimentos enlatados, correspondendo a 25% da produção (BORGES, 2008).

3.4.1 Dissolução e proteção do estanho

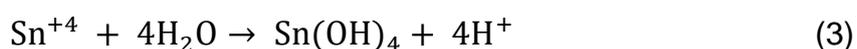
O estanho é um metal maleável e pouco dúctil. Geralmente, não se oxida facilmente com a água potável e com água do mar, tornando-o bastante resistente a

corrosão (GUEDES et al., 2009). Entretanto, tem como característica ser um metal anfótero, normalmente não ocorre modificação em meio neutro, contudo, pode sofrer dissolução do metal em meio ácido e alcalino (JAFARIAN et al., 2008). Desta forma, o estanho é largamente utilizado na galvanoplastia e na confecção de ânodo solúvel em diversos processos eletrolíticos (GUEDES et al., 2010).

Na região ativa, o estanho metálico dissolve-se. O estanho puro perde elétrons apresentando-se como Sn (II) que é imediatamente oxidado ao seu estado mais estável, o Sn (IV), o mecanismo ocorre de acordo com as Equações 1, e 2:



O estanho (IV) é susceptível sofrer hidrólise em meio ácido, como apresentado na Equação 3:



$\text{Sn}(\text{OH})_4$ é altamente insolúvel, tendendo a precipitar sobre a superfície metálica dando origem a uma película passivante. Este composto é bastante instável sofrendo desidratação. A Equação 4 apresenta a reação de desidratação:



Esta reação de formação de SnO_2 é termodinamicamente favorecida e irreversível (OGURA, 1980).

O comportamento químico do estanho está relacionado com as condições do meio que se encontra, tornando o processo de corrosão, principalmente na superfície do metal, bastante complexo. No entanto, independente das etapas de dissolução eletroquímica do metal, ocorre formação de óxidos e/ou hidróxidos na superfície como produto da corrosão (BEZERRA; SILVA, 2006).

Jafarian et al. (2008), pesquisaram a resistência à corrosão do estanho em soluções de AC (ácido cítrico) com diferentes concentrações, na presença de íons cloretos, através de métodos eletroquímicos, levando ao estado ativo/passivo. O estudo relatou a deposição do $\text{Sn}(\text{OH})_4$ e/ou SnO_2 sobre a superfície do metal, ocorrendo a formação de um filme na superfície. A presença de íons cloretos aumenta a dissolução do estanho, favorecendo a corrosão e provocando a quebra do filme protetor. Os autores concluem através do espectro de impedância a resistência e boa espessura da película de óxido.

Aguero e Amadori (2004), estudaram o potencial de proteção do AC como inibidor da corrosão de folhas flandres utilizando métodos gravimétricos, em diferentes pHs. A Figura 3 apresenta o gráfico do ensaio com meio agressivo com pH=4, onde os autores obtiveram a taxa de corrosão (mdd) em relação ao tempo (horas) que os metais foram expostos a agressão. Também está relacionando as variações das TC (taxa de corrosão) de acordo com as diferentes concentrações de AC em comparação ao meio sem inibidor.

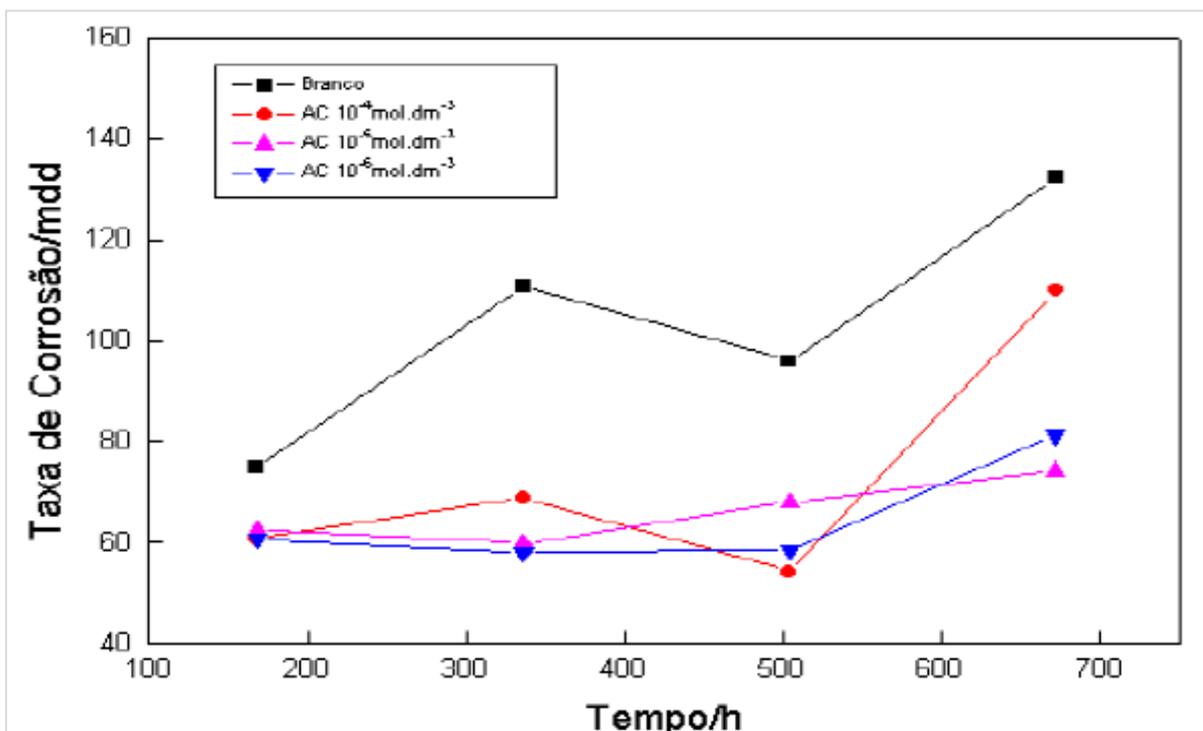


Figura 3 – Taxas de corrosão do estanho em função do tempo na presença do ácido cítrico com diferentes concentrações em meio agressivo com pH = 4,0
Fonte: Aguero e Amadori (2004).

A partir da TC em mdd (miligrama por decímetro por quadrado dia), Aguero e Amadori (2004), relataram que o AC é eficiente em pH = 4, independentemente de sua concentração. No entanto, em pH = 8, os ensaios apresentam maior quantidade de íons citrato, que impediram uma adequada formação do filme passivador, consequentemente houve dissolução das folhas flandres resultando em baixa eficiência do AC na proteção das folhas flandres em meio alcalino.

Siqueira (2015), estudou o poder de proteção do AO (ácido oxálico) em aço carbono através do método de imersão para obtenção da TC, avaliando as concentrações do inibidor (10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol.L $^{-1}$) em distintos pH's: 3,0; 4,0 e 5,0. A autora destaca a concentração 10^{-5} mol.L $^{-1}$ de AO em meio agressivo com pH = 3,0. Este resultado é apresentado na Figura 4.

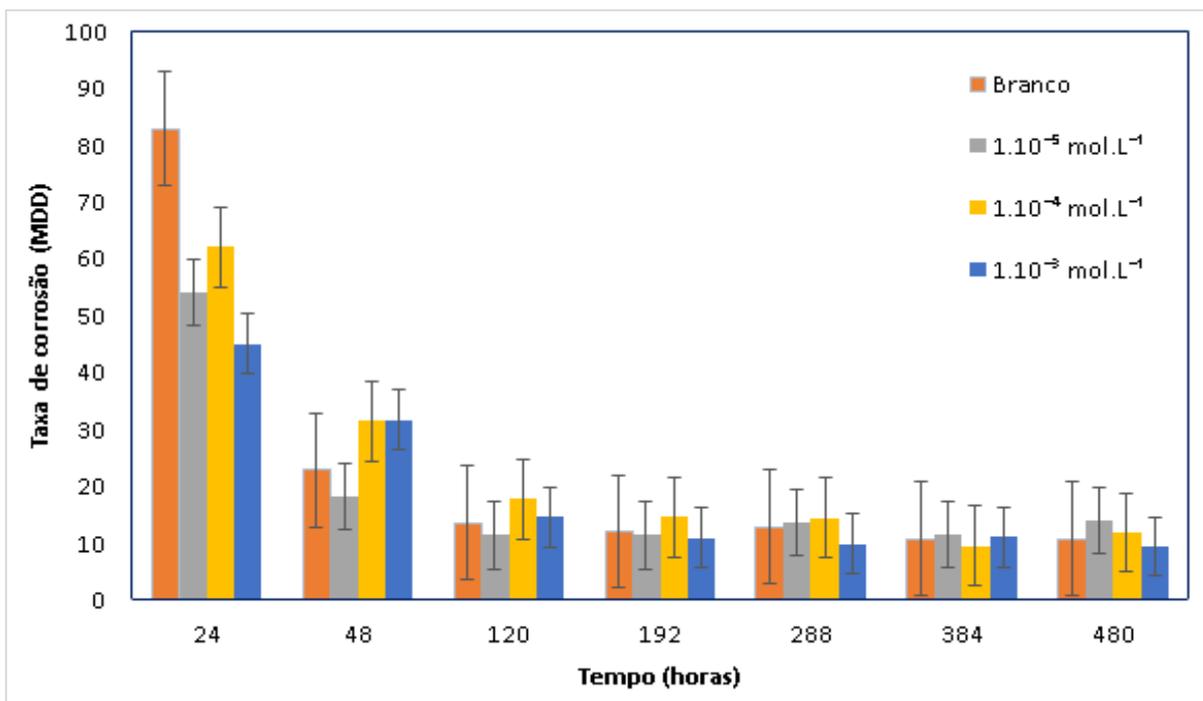


Figura 4 – Taxa de corrosão do aço-carbono em função do tempo na presença do ácido oxálico com diferentes concentrações em meio agressivo com pH = 3,0

Fonte: Siqueira, 2015.

A conclusão do estudo de Siqueira (2015) apresenta que com o passar do tempo independente da concentração de AO utilizado e do pH da solução, a TC do aço carbono diminui gradativamente e atinge valores praticamente iguais, indicando provável formação de produtos da corrosão sobre o metal, que conseqüentemente acaba em proteger o aço-carbono.

A ação do ácido cafeico como inibidor de corrosão do aço carbono em meio ácido foi investigado por de Sousa e Spinelli (2009) através de testes de perda de massa, medidas de polarização, impedância eletroquímica e espectroscopia Raman. As diferentes técnicas concordaram entre si e confirmaram a adsorção do ácido orgânico sobre a superfície do metal. O ácido cafeico apresentou boa eficiência de proteção com um máximo de 96% para métodos de perda de massa. Os autores ainda afirmam que 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.

O comportamento do ácido tartárico na corrosão do estanho foi estudado por Abd El Rehim, Zaky e Mohamed (2006), através de métodos galvanostáticos e potenciodinâmicos, revelando a dissolução do metal em Sn (II) e sequencialmente oxidado em Sn (IV). Verificou-se a formação de uma película de Sn(OH)_4 na superfície do ânodo, podendo ser submetida a desidratação para obter um filme de SnO_2 , que

mostrou-se ser mais estável. Os autores acrescentaram que a presença de íons tartarato em soluções aquosas aumenta a corrosão do estanho, acelerando a dissolução ativa de estanho e concluíram que o aumento da concentração de tartarato aumenta essa característica.

3.4.2 Problemas ocasionados pela dissolução do estanho

A principal forma de contaminação por estanho é através dos alimentos, especialmente enlatados. Pois o metal é utilizado em embalagens de cervejas, frutas, vegetais, tomates e seus derivados. A dissolução do estanho metálico da parte interna da lata dos alimentos pode causar uma resposta toxicológica aguda, podendo ser afetada por diversos fatores tais como o tipo de alimento, sua acidez, presença de agentes oxidantes, presença de ar na embalagem, tempo e condições de armazenamento (BORGES, 2008).

A JECFA (Joint Expert Committe on Food Additives) recomenda que a dose tolerável de estanho semanalmente para um adulto de 60 Kg seja de 120 mg. Os estudos em seres humanos e animais têm relatado que a ingestão de grandes quantidades de compostos inorgânicos de estanho pode produzir dores fortes no estômago, anemia, danos no fígado e nos rins (BORGES, 2008).

Segundo Bernardo, Camargo e Costa (2002), o mercado europeu de conservas de pêssego não utiliza revestimento interno, enquanto o mercado nacional utiliza revestimento orgânico para evitar o contato do metal com o alimento, possibilitando um revestimento da embalagem de aço com uma fina camada de estanho, sem comprometer o produto. Também, explicam que, o processo de corrosão das folhas de flandres (aço revestido com estanho) é bastante complexo, por causa da homogeneidade do material. Também por este motivo, pode formar uma pilha galvânica entre os metais (ferro e estanho), onde o alimento atua como eletrólito, conseqüentemente ocorrendo deterioração do material.

Dantas et al. (2012) estudou a estabilidade do molho de tomate em embalagens metálicas revestidas com estanho com camadas de $2,0 \text{ g.m}^{-2}$ no lado interno, avaliando o tempo de estocagem a $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Tendo como resultado o tempo máximo de estocagem de 18 meses, a partir deste período as embalagens metálicas

apresentaram o início da dissolução do metal. Tempo este encontrado é menor que o prazo de validade, designando de 24 meses pelo fabricante.

4 MATERIAL E MÉTODOS

As estruturas moleculares foram desenhadas utilizando o software WinDrawChem na versão 1.6.2. Os diagramas de distribuição de espécies foram plotados utilizando o programa de simulação CurTiPot na versão 4.2.3 para Excel.

Todos os procedimentos foram executados no Laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná *campus* Pato Branco.

4.1 Eletrodos de trabalho.

Para confecção das amostras dos ensaios de imersão, foram utilizados corpos de prova de estanho do tamanho 20x20x1 mm, com um orifício de 2,5 mm de diâmetros, retirados de uma mesma chapa-matriz. Antes dos ensaios, os corpos de prova foram submetidos aos seguintes tratamentos: Primeiramente as peças foram lixadas utilizando lixas d'água com uma granulação maior (100), finalizando com lixas d'água de granulação menor (550). Após este polimento, os corpos de prova foram lavados com água destilada, acetona e secos com jatos de ar quente. Posteriormente, conectou-se um fio de nylon através do orifício, que funcionava como alça para manter o corpo de prova suspenso e imerso no meio agressivo. A Figura 5 apresenta os corpos de prova prontos para a imersão.

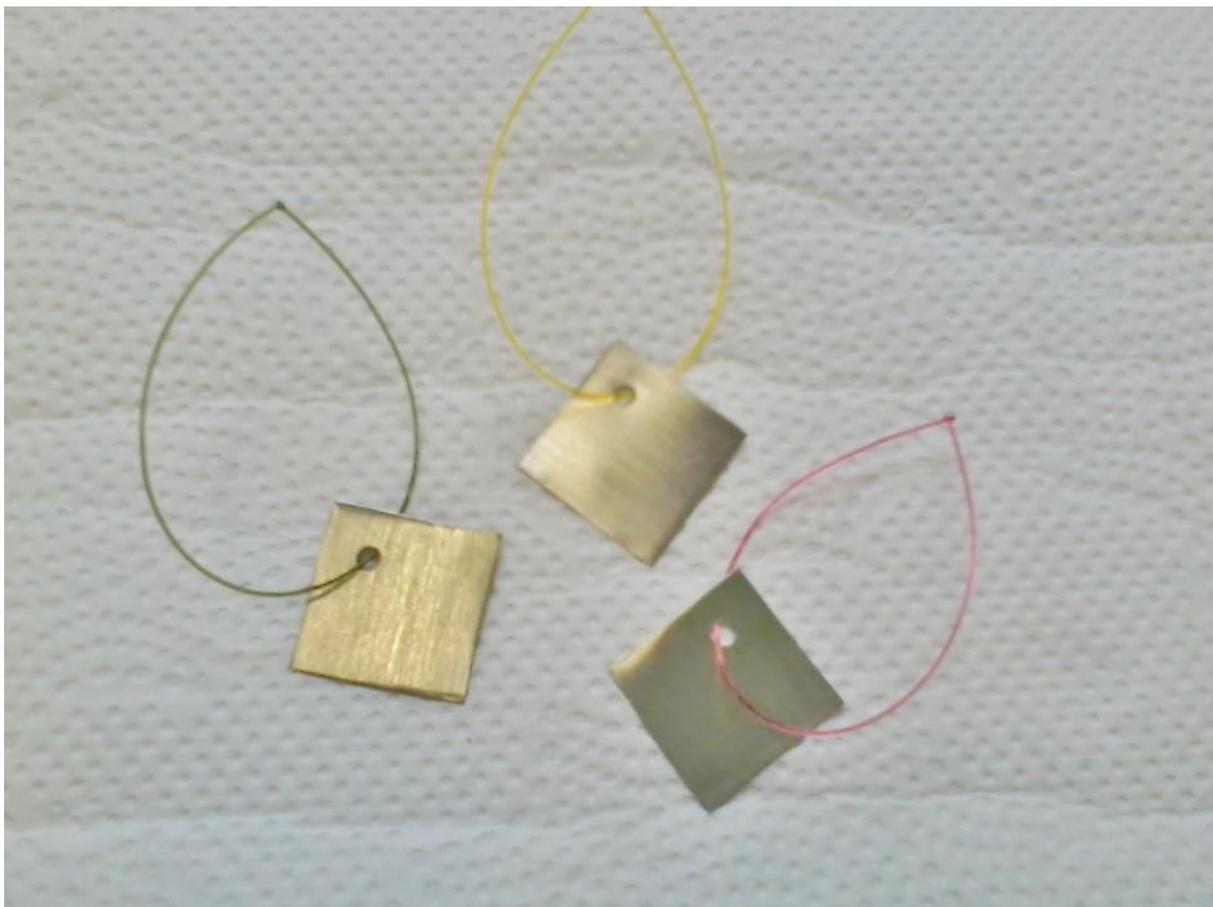


Figura 5 – Corpos de prova de estanho prontos para imersão
Fonte: Autoria própria.

Os corpos de provas foram medidos através de um paquímetro, fazendo a média de três medições, obtendo-se, portanto, a área geométrica do eletrodo. Os corpos de provas assim preparados foram armazenados em dessecador, onde só se retirou para pesagem antes do ensaio de imersão.

4.2 Soluções de trabalho

Inicialmente prepara-se uma solução estoque de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ por diluição com água destilada, a partir de H_2SO_4 96-98% concentrado (P.A.). Da solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ preparou-se as soluções de trabalho com seguintes valores de pH: 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0 como meio agressivo. O ajuste sendo feito através de sucessivas adições de NaOH (P.A) $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

De modo semelhante, preparou-se soluções estoque dos inibidores, ácido oxálico (AO) e ácido cítrico (AC) (P.A.) $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, seguindo por diluição para obter concentrações de: 10^{-4} , 10^{-5} e $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para cada um dos inibidores. A água utilizada para preparar as soluções era destilada, os ensaios de imersão foram conduzidos à temperatura ambiente ($\cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.3 Ensaios de imersão

O método empregado foi o gravimétrico, onde a diferença de massa foi utilizada para determinar a taxa de corrosão (TC). Para isso, após a preparação dos corpos de prova (peça de estanho com alça de nylon) é feita a pesagem inicial em balança analítica. Sequencialmente, expõem-se as amostras em meio agressivo com e sem inibidores, de modo que as peças não encostem nas paredes do recipiente e nem entre si. Os períodos de tempo determinados para retirada das imersões são: 3, 9, 30, 78, 190 e 262 horas. As soluções nos recipientes de polietileno foram preparadas com 20 mL de do meio agressivo (Ácido sulfúrico $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) com adição de 20 mL do inibidor AC ou AO na concentração desejada, então foi o pH foi ajustado com a adição do hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. A solução para a imersão sem à adição dos inibidores (branco), foi feita com 40 mL do ácido sulfúrico $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e o ajuste do pH alcançou-se na mesma maneira que as demais. A Figura 6 apresenta a imersão dos corpos de prova em recipiente de polietileno.

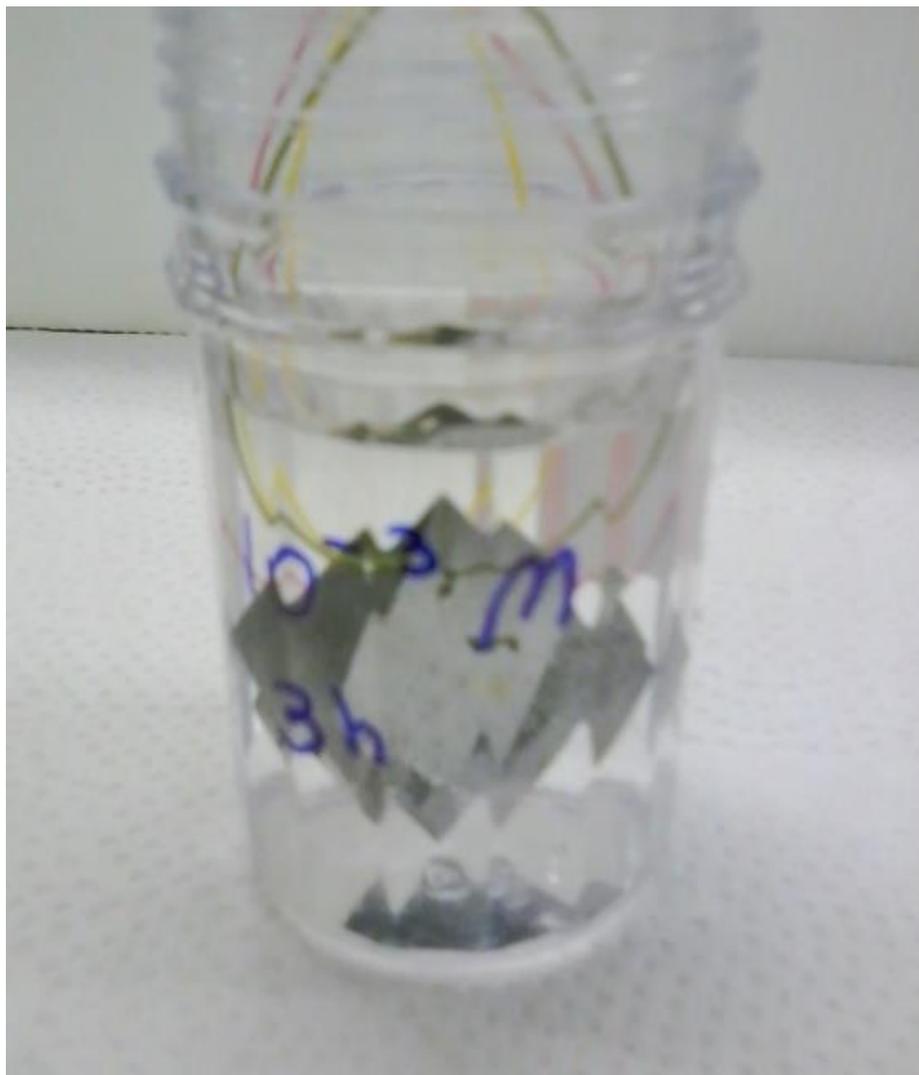


Figura 6 – Imersão das peças de estanho em recipientes de polietileno
Fonte: Autoria própria.

A finalização dos ensaios ocorreu com a retirada dos corpos de provas de acordo com o tempo determinado. Primeiramente foi feita uma decapagem ácida com H_2SO_4 10%, em seguida lavados em água destilada, banho de ultrassom e acetona e secados com jatos de ar quente, possibilitando a pesagem final do corpo de prova, obtendo-se a diferença de massa para análise da taxa de corrosão (TC).

A TC é calculada pela perda de massa influenciada pela área exposta e tempo de exposição. Essa taxa é adquirida através da seguinte da Equação 5,

$$TC = \frac{K \cdot P}{A \cdot t \cdot d} \quad (5)$$

onde, K é a constante de conversão; P é a perda de massa expressa em mg; A é a área geométrica do eletrodo de trabalho exposta em cm^2 ; t é o tempo de imersão em

dia; d é a densidade do metal em g.cm^{-3} . As TC serão expressas em mdd (miligramas por decímetro quadrado por dia) (CALLISTER Jr, 2006, p. 508-514).

A eficiência de proteção foi calculada de acordo com a Equação 6:

$$\text{Eficiência de proteção} = \frac{w_0 - w}{w_0} \cdot 100$$

Onde, onde w_0 e w são as TC do estanho sem e com a presença do inibidor respectivamente (AMADORI, 1998).

4.4 Tratamento estatístico

Os resultados foram expressos em médias e desvio padrão, sendo submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo teste de comparação de Tukey, ao nível α de probabilidade de 5% ($p < 0,05$), utilizando-se o Software Action versão 2.9.

5 RESULTADOS E DISCUSÃO

A velocidade da perda de massa não é constante, dessa forma torne-se interessante o acompanhamento dessa variação ao longo de tempo, onde os resultados são expressos em horas para melhor elucidação.

5.1 Avaliação da inibição com ácido cítrico

5.1.1 Curvas de velocidade na presença do ácido cítrico

A Figura 7 apresenta a curva de velocidade da corrosão do estanho em meio agressivo com pH = 3,0, na presença do AC como inibidor, comparando o comportamento desse inibidor nas concentrações 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol.L⁻¹.

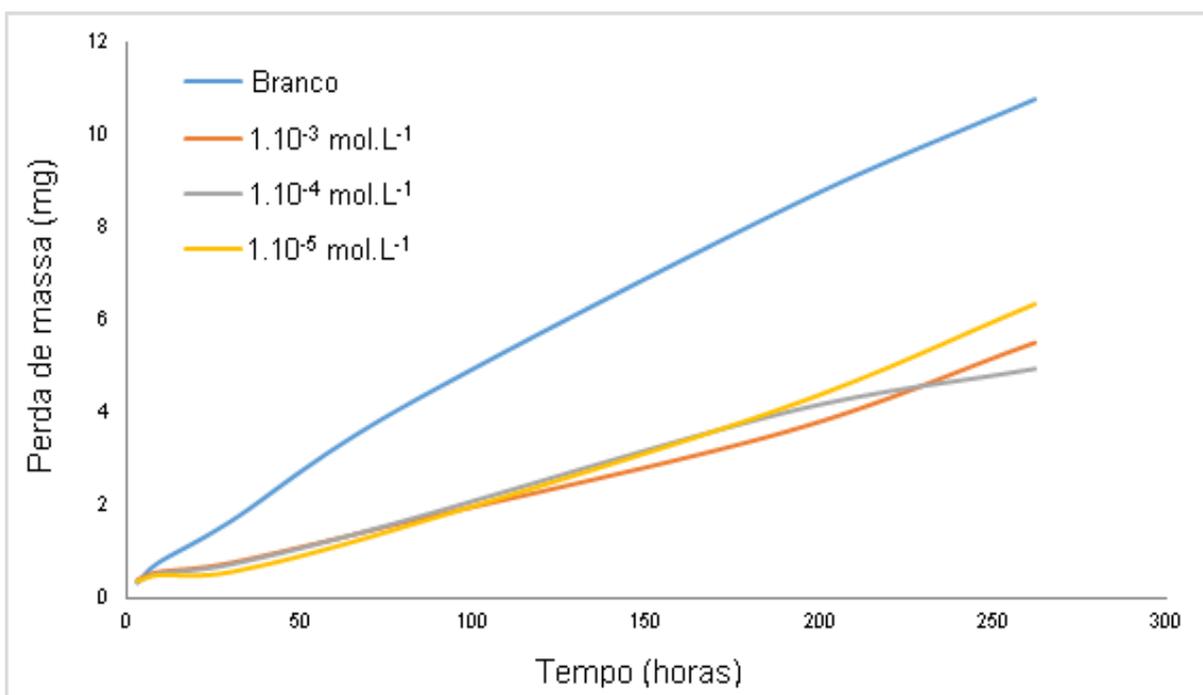


Figura 7 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido cítrico em meio agressivo com pH = 3,0
Fonte: Autoria própria.

A curva da velocidade nos ensaios de imersão sem inibidores, independente do pH do meio corrosivo, apresentou comportamento linear caracterizando o produto da corrosão como inerte, não alterando a concentração do meio corrosivo. Nos ensaios com os inibidores, a curva de velocidade aponta a deposição do produto da corrosão sobre a superfície metálica, anterior ao tempo de 75 horas, independente da concentração de AC, indicando a formação do filme protetor. Nesta análise da curva da velocidade, também é possível observar que os ensaios sem inibidores apresentaram maior valor de perda de massa em relação as concentrações 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol.L⁻¹ de AC, mostrando desta forma, que os meios que estão com inibidor estão sendo menos atacados de uma forma similar para todas as concentrações. As curvas de velocidade da corrosão do estanho na presença do AC em meios com pH 4,0, 5,0 e 6,0 apresentaram o mesmo comportamento e estão apresentados no Apêndice A.

Bezerra et al. (2007) estudando a corrosão do estanho em solução de cloreto na presença do fungo *Aspergillus Niger* como inibidor, obteve, da mesma maneira, uma curva de velocidade apresentando a formação de filme sobre a superfície a partir do décimo dia de exposição.

5.1.2 Avaliação das TC e eficiência de proteção na presença do ácido cítrico

A Tabela 2 e a Figura 8 apresentam os resultados da TC em mdd (miligramas por decímetros quadrados por dia) obtida através dos ensaios de imersão com o inibidor AC no meio agressivo com pH = 3,0, comparando as concentrações 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol.L⁻¹ do inibidor, com a solução branco, a qual não possuía inibidor.

Tabela 2 – Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 3,0.

Horas	Concentrações (mol.L ⁻¹)			
	Branco	1.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁵
3	180,791 ^{aC} ± 25,568	216,949 ^{aC} ± 44,188	198,870 ^{aC} ± 25,568	198,870 ^{aC} ± 25,568
9	138,606 ^{aB} ± 22,548	102,448 ^{aB} ± 30,729	96,422 ^{aB} ± 30,729	90,395 ^{aB} ± 25,568
30	90,395 ^{bAB} ± 11,144	41,582 ^{aA} ± 11,148	39,804 ^{aA} ± 13,561	30,734 ^{aA} ± 6,764
78	84,830 ^{bA} ± 7,091	33,373 ^{aA} ± 5,895	34,071 ^{aA} ± 2,602	31,290 ^{aA} ± 5,110
192	72,248 ^{bA} ± 4,216	30,841 ^{aA} ± 6,673	34,443 ^{aA} ± 2,648	35,410 ^{aA} ± 5,949
262	67,068 ^{bA} ± 6,147	34,362 ^{aA} ± 2,286	30,843 ^{aA} ± 5,833	39,537 ^{aA} ± 8,244

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

Fonte: Autoria própria.

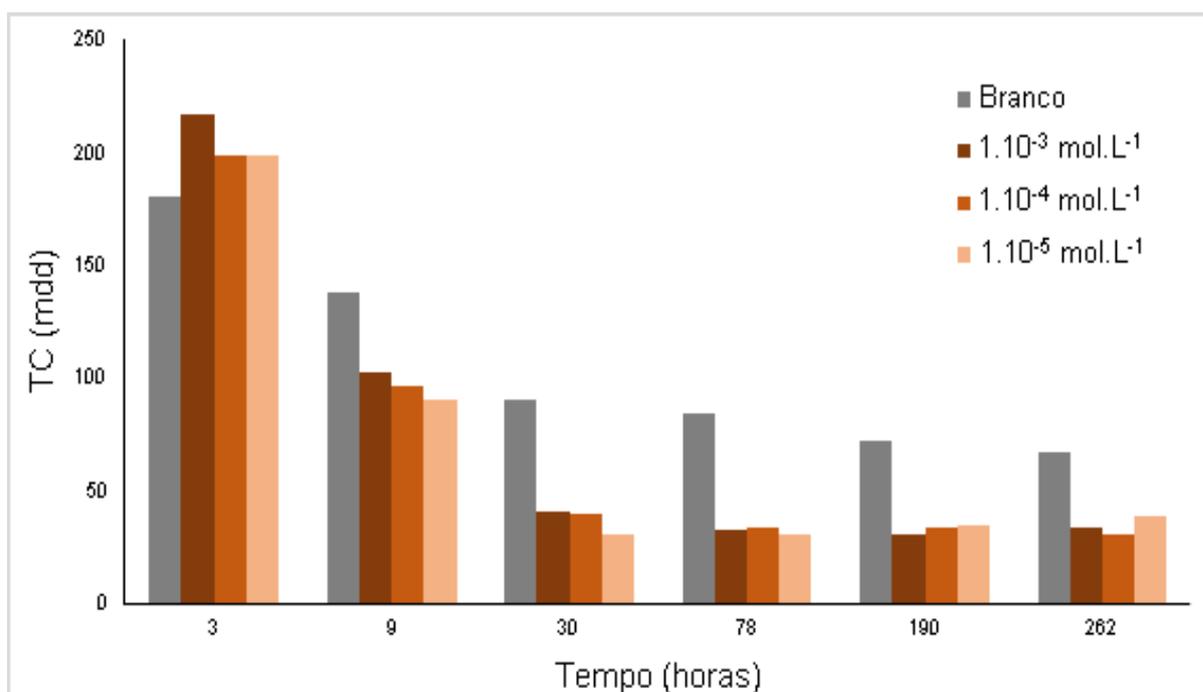


Figura 8 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido cítrico no meio agressivo com pH = 3,0

Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostram que o processo de corrosão é acelerado nas primeiras horas de imersão, que diminuem e tendem a estabilizar com o passar do tempo. A TC nas primeiras 9 horas não apresenta diferença estatística nos diferentes ensaios de imersão, este período é o início da formação do produto da corrosão, onde estes resultados, inicialmente, apontam que o AC não interferiu no processo. No entanto, há diminuição significativa da TC em relação à corrosão sem o inibidor, sendo mais significativa ainda com inibidor AC, a partir do período de 30 horas, relatando a eficiência do AC na proteção contra corrosão em ligas de estanho. Este

comportamento é indicativo que o AC não influencia na corrosão propriamente dita do estanho, ele age interferindo nas propriedades do produto da corrosão e como este produto interage com a superfície metálica. Este comportamento, também foi evidenciado por Amadori (1998) em seu estudo do ácido succínico como inibidor da corrosão do aço carbono.

O estanho é oxidado e sofre hidrólise em meio ácido ocorrendo à formação de hidróxido de estanho, este composto é instável podendo sofrer desidratação, dando origem aos óxidos de estanho que são bastante estáveis. O AC age acelerando o processo de deposição dos óxidos, de modo a formar um filme na superfície do metal, conseqüentemente provocando a redução da TC do estanho frente a esse ácido orgânico. Dessa forma, como pode ser observado, somente nas primeiras 30 horas, aparentemente, há influência do AC sobre o processo de corrosão.

Observa-se também, que a TC diminui independente da concentração do AC, de forma que não houve diferença estatística entre os ensaios. Os comportamentos das TC em meios corrosivos com os pHs 4,0, 5,0 e 6,0 são semelhantes ao ensaio de pH = 3,0 e são apresentados no Apêndice B.

A Tabela 3 apresenta a TC em mdd do estanho em função do tempo avaliando as mudanças de comportamento quanto a variação do pH do meio agressivo, na presença do inibidor AC com a concentração 10^{-5} mol.L⁻¹.

Tabela 3 – Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd em meios agressivos com diferentes pH, na presença do inibidor ácido cítrico na concentração 10^{-5} mol.L⁻¹.

Horas	pH			
	3,0	4,0	5,0	6,0
3	198,870 ^a ± 25,568			
9	90,395 ^a ± 25,568	98,431 ^a ± 7,516	72,316 ^a ± 14,761	84,369 ^a ± 8,522
30	30,734 ^a ± 6,764	32,542 ^a ± 7,671	28,926 ^a ± 5,113	41,482 ^a ± 9,218
78	31,290 ^a ± 5,110	31,290 ^a ± 6,141	35,462 ^a ± 6,775	36,157 ^a ± 2,602
190	35,410 ^a ± 5,949	36,267 ^a ± 9,484	37,124 ^a ± 3,852	37,695 ^a ± 2,522
262	39,537 ^a ± 8,244	39,330 ^a ± 5,562	43,470 ^a ± 7,871	34,155 ^a ± 8,970

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

Fonte: A autoria própria.

Observa-se que a ação do inibidor AC independente do pH meio agressivo, por não apresentar diferenças estatísticas. As diminuições da TC com o

passar do tempo também indicam que a agressividade do meio diminui, à medida que ocorre a formação do filme de óxidos.

A Tabela 4 apresenta a eficiência de proteção contra a corrosão do AC em porcentagem em meios agressivos com pH 3,0 a 6,0 após 30 horas de ensaios de imersão.

Tabela 4 - Eficiência de proteção contra a corrosão do ácido cítrico em porcentagem em meios agressivos com pH 3,0 a 6,0 após 30 horas de ensaios de imersão.

Concentração (mol.L ⁻¹)	pH			
	3,0	4,0	5,0	6,0
1.10 ⁻³	54,00	62,22	63,67	69,09
1.10 ⁻⁴	55,97	66,67	70,91	58,18
1.10 ⁻⁵	66,00	60,00	70,90	58,28

Fonte: Autoria própria.

Os resultados da Tabela 4, mostram que no pH = 5,0, na concentração 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹ o AC foi ligeiramente mais eficiente após 30 horas de imersão.

A interpretação dos resultados pode ser complementada com auxílio do diagrama de distribuição das espécies AC, hidogenocitrato, di-hidrogenocitrato e citrato em função do pH, como mostra a Figura 9.

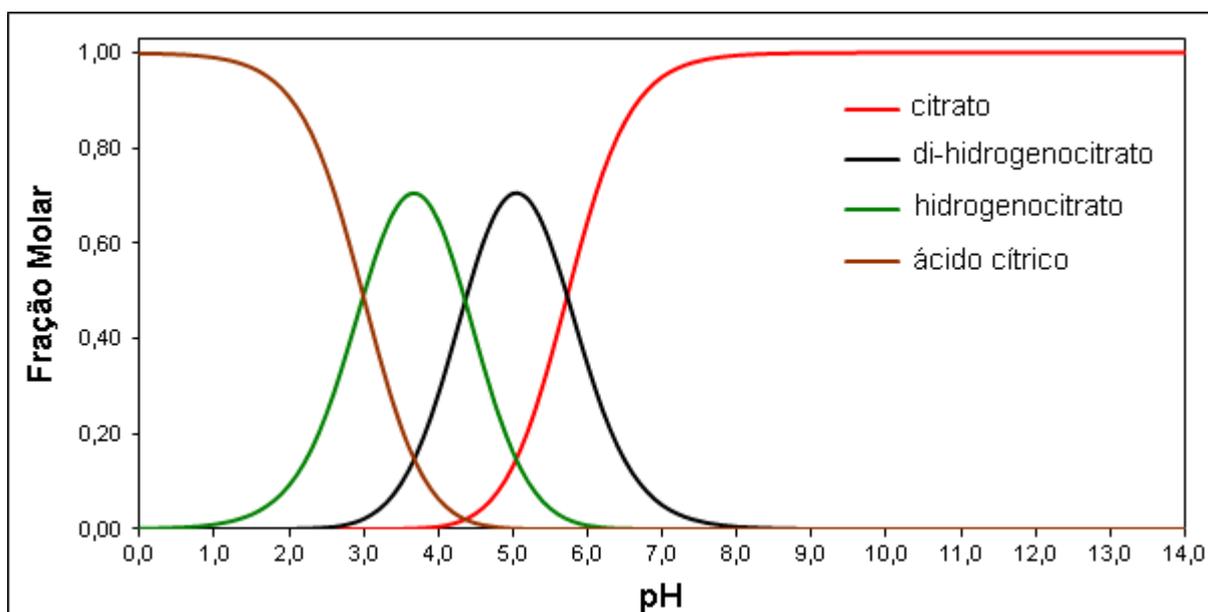


Figura 9 – Diagrama de Distribuição das espécies ácido cítrico, hidogenocitrato, di-hidrogenocitrato e citrato.

Fonte: autoria própria.

Em pH = 3,0, há predominância das espécies ácido cítrico não dissociado e do hidrogênio citrato, responsáveis pelo auxílio da formação do filme protetor neste pH. Em pH 4,0 e 5,0 o hidrogenocitrato e o di-hidrogenocitrato apresentam-se em maior concentração. Da mesma maneira que ácido não dissociado estas espécies também apresentaram boa eficiência de inibição. Já em pH = 6,0 a predominância é do citrato e do di-hidrogenocitrato. Dessa forma, todas as quatro espécies atuam como inibidores por cumprirem sua finalidade no auxílio na deposição do filme sobre a superfície.

5.2 Análise da inibição do ácido oxálico

5.2.1 Curvas de velocidade na presença do ácido oxálico

A Figura 10 apresenta a curva de velocidade da corrosão do estanho em meio agressivo com pH = 3,0, na presença do AO como inibidor, comparando o comportamento deste inibidor das concentrações 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol.L⁻¹.

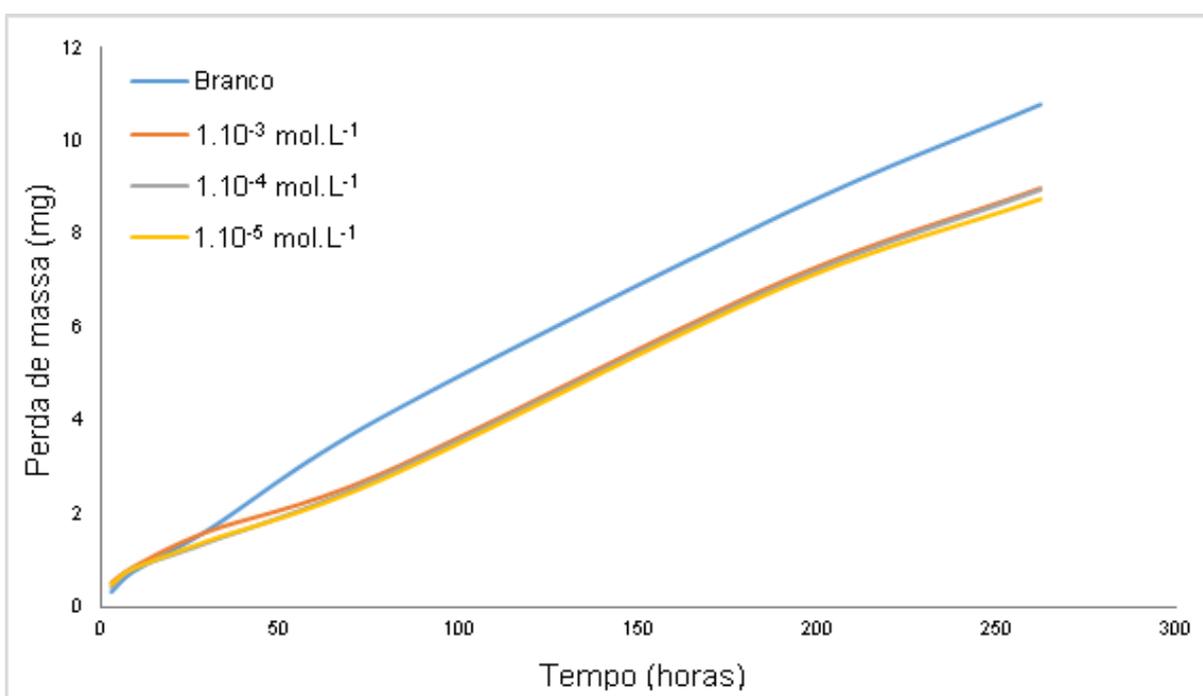


Figura 10 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido oxálico em meio agressivo com pH = 3,0

Fonte: Autoria própria.

O comportamento da curva da velocidade da corrosão na presença do AO é semelhante ao AC. Apresenta inclinação mais acentuada para cima até o período de 90 horas, este comportamento mostra que o inibidor está sendo eficiente, auxiliando a deposição do produto da corrosão formando o filme de superfície. Assim como, nos ensaios com AC, o AO não varia a curva de velocidade à medida que o pH aumenta, estes resultados com meio agressivo com pH 4,0, 5,0 e 6,0 são apresentados no Apêndice C.

5.2.2 Avaliação das TC e da eficiência de proteção na presença do ácido oxálico

A Tabela 5 e a Figura 11 apresentam os resultados da TC em mdd obtida através dos ensaios de imersão com o inibidor AO em pH = 3,0, comparando as concentrações 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol.L⁻¹ do inibidor com a solução que não possuía inibidor.

Tabela 5 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 3,0.

Horas	Concentrações (mol.L ⁻¹)			
	Branco	1.10^{-3}	1.10^{-4}	1.10^{-5}
3	180,791 ^{aC} ± 25,568	289,265 ^{aC} ± 67,646	235,029 ^{aC} ± 11,145	271,186 ^{aC} ± 44,285
9	138,606 ^{aB} ± 22,548	156,685 ^{aB} ± 59,658	150,659 ^{aB} ± 47,451	150,659 ^{aB} ± 51,841
30	90,395 ^{bAB} ± 11,144	88,587 ^{aB} ± 13,529	75,962 ^{aAB} ± 17,677	77,740 ^{aAB} ± 6,765
78	84,830 ^{bA} ± 7,091	59,799 ^{aA} ± 7,091	58,408 ^{aA} ± 3,406	57,017 ^{aA} ± 4,286
190	72,248 ^{bA} ± 4,216	59,969 ^{aA} ± 3,895	59,397 ^{aA} ± 2,827	58,827 ^{aA} ± 7,145
262	67,068 ^{bA} ± 6,147	55,901 ^{aA} ± 4,029	55,694 ^{aA} ± 5,282	54,452 ^{aA} ± 4,261

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

Fonte: Autoria própria.

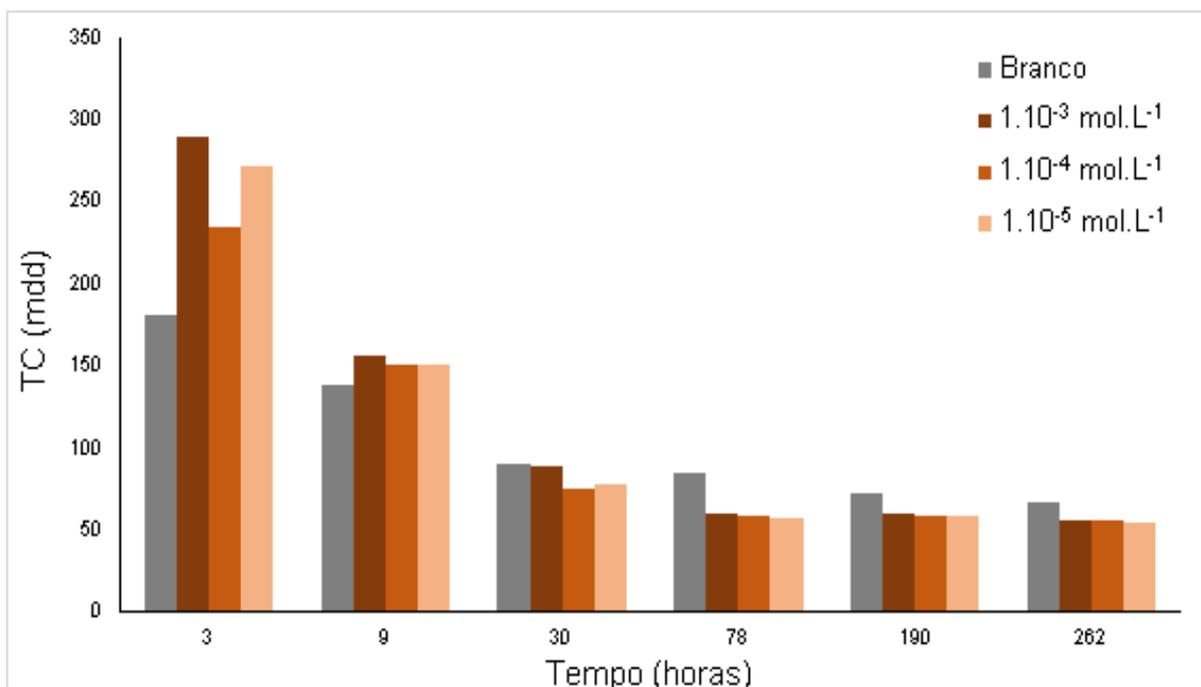


Figura 11 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido oxálico no meio agressivo com pH = 3,0

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o mecanismo de ação do AO na corrosão do estanho em meio ácido é semelhante à inibição do AC. A TC nas primeiras horas não apresenta diferença estatística entre ensaios de imersão. A partir de 78 horas há diminuição significativa da TC em relação à corrosão sem o inibidor, relatando a eficiência do AO na proteção contra corrosão em ligas de estanho, porém com menos eficiência que AC que apresentou redução mais elevada da TC em tempos menores.

Da mesma maneira como o comportamento da corrosão na presença do AC, que a eficiência de proteção independe da concentração, pois não há um aumento da proteção com o aumento da concentração do inibidor. Os comportamentos das TC em meios corrosivos com os pHs 4,0, 5,0 e 6,0 são semelhantes ao ensaio de pH = 3,0 e são apresentados no Apêndice D.

O potencial de inibição do AO na proteção de ligas de aço carbono foi estudado por Siqueira (2015), onde a concentração 10^{-5} mol.L⁻¹ mostrou-se mais eficiente para curtos e longos períodos de imersão em soluções com pH = 3,0, com uma TC de 14,621 mdd em 120 horas, período no qual a TC passa a ficar constante. Da mesma forma que em ligas de estanho não houve mudanças significativas nos valores das TC quando o pH do meio é alterado. A autora explica em seu trabalho que a diminuição da TC inicialmente é rápida, mas diminui com o tempo exposição cada vez

maior porque o material depositado sobre a superfície do metal atua como uma barreira deixando a área menos ativa na superfície.

A Tabela 6 apresenta a TC em mdd do estanho em função do tempo avaliando as mudanças de comportamento quanto a variação do pH do meio agressivo, na presença do inibidor AO com a concentração 10^{-5} mol.L⁻¹.

Tabela 6 – Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd em meios agressivos com diferentes pH, na presença do inibidor ácido oxálico na concentração 10^{-5} mol.L⁻¹.

Horas	pH			
	3	4	5	6
3	271,186 ^{aC} ± 44,285	216,95 ^{aD} ± 44,283	253,109 ^{aD} ± 51,137	253,109 ^{aD} ± 51,137
9	150,659 ^{aB} ± 51,841	132,580 ^{aC} ± 8,522	144,633 ^{aC} ± 14,761	144,633 ^{aC} ± 14,761
30	77,740 ^{aAB} ± 6,765	79,547 ^{aB} ± 6,794	81,355 ^{aB} ± 4,428	81,355 ^{aB} ± 8,856
78	57,017 ^{aA} ± 4,286	58,401 ^{aA} ± 2,945	56,322 ^{aA} ± 6,141	57,960 ^{aA} ± 1,630
190	58,827 ^{aA} ± 7,145	55,216 ^{aA} ± 4,514	55,114 ^{aA} ± 2,912	55,114 ^{aA} ± 3,589
262	54,452 ^{aA} ± 4,261	57,960 ^{aA} ± 1,630	51,750 ^{aA} ± 5,877	58,581 ^{aA} ± 2,286

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

Fonte: Autoria própria.

A eficiência de proteção contra a corrosão com AO como inibidor em meios agressivos com pH 3,0 a 6,0 após 78 horas de ensaios de imersão é apresentada na Tabela 7 em porcentagem.

Tabela 7 - Eficiência de proteção contra a corrosão do ácido oxálico em porcentagem em meios agressivos com pH 3,0 a 6,0 após 78 horas de ensaios de imersão.

Concentração (mol.L ⁻¹)	pH			
	3,0	4,0	5,0	6,0
1.10^{-3}	29,51	20,56	24,35	31,14
1.10^{-4}	31,15	18,69	26,09	31,66
1.10^{-5}	32,79	21,50	29,56	31,66

Fonte: Autoria própria.

Os resultados da Tabela 7, mostram que no pH = 3,0, na concentração 1.10^{-5} mol.L⁻¹ o AO foi ligeiramente mais eficiente após 78 horas de imersão.

A interpretação dos resultados pode ser complementada com auxílio do diagrama de distribuição das espécies AC, hidrogeno oxalato e oxalato em função do pH, como mostra a Figura 12.

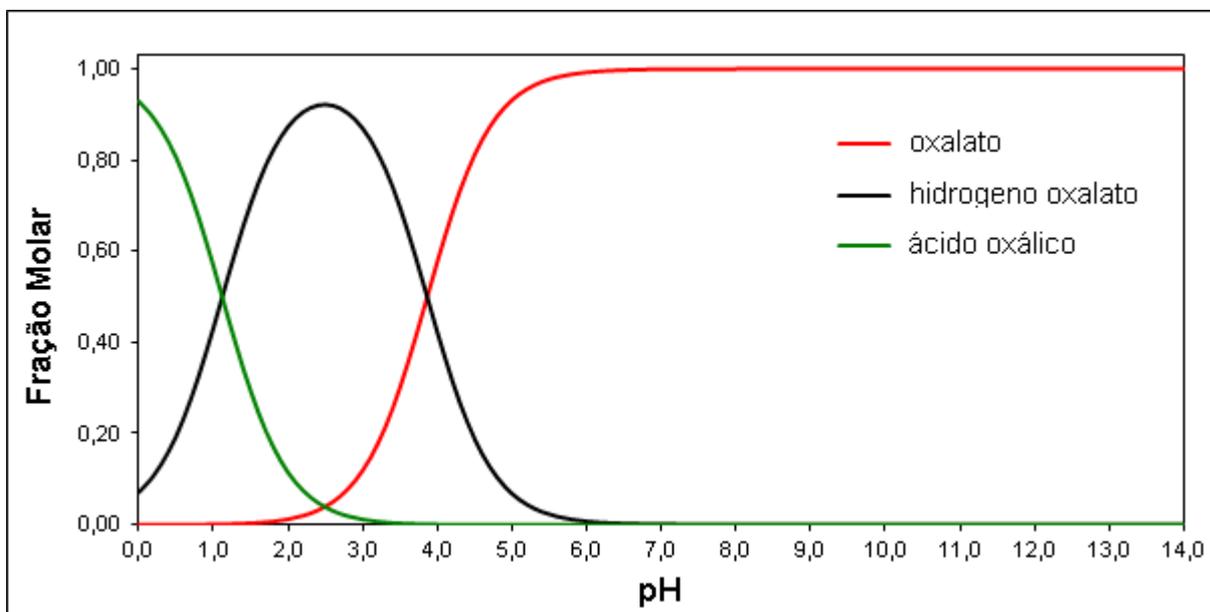


Figura 12 - Diagrama de Distribuição das espécies ácido oxálico, hidrogeno oxalato e oxalato. Fonte: autoria própria.

Em pH = 3,0, constata-se que mais de 90% das espécies em solução encontram-se na forma de ácido dissociado. Isso indica que a proteção oferecida se deve à ação desta espécie e não das outras. Em pH mais elevados, predominam o hidrogeno oxalato e o oxalato. Mesmo nestas condições há proteção do estanho, indicando que estes compostos agem de maneira eficaz sobre a corrosão do aço-carbono.

A análise visual dos corpos de prova após os ensaios de imersão, mostrou que realmente haviam filmes amarelados depositados sobre os mesmos. Estes filmes foram mais nítidos após ensaios mais prolongados. Reforçando que a diminuição da TC com o passar do tempo, como observado nos ensaios do estanho com os inibidores AC e AO, devem estar mais relacionados com a formação de óxidos do que propriamente com a ação dos inibidores AC e AO, tendo em vista que este comportamento foi observado em todas as soluções, inclusive o branco.

5.3 Modelo de Adsorção

Amadori (1998) propôs em seu estudo o modelo de adsorção para os ácidos orgânicos em superfícies metálicas. A autora explica, que a ação de inibição é exercida basicamente pelas moléculas de ácidos não dissociado, através do oxigênio presente na função carboxila. O estudo leva em conta a alta densidade eletrônica dos átomos de oxigênio. Dessa forma, os ácidos orgânicos unem os óxidos e hidróxidos formados à superfície metálica formando uma estrutura denominada sanduíche. A representação do modelo proposto pela autora é apresentada na Figura 13.

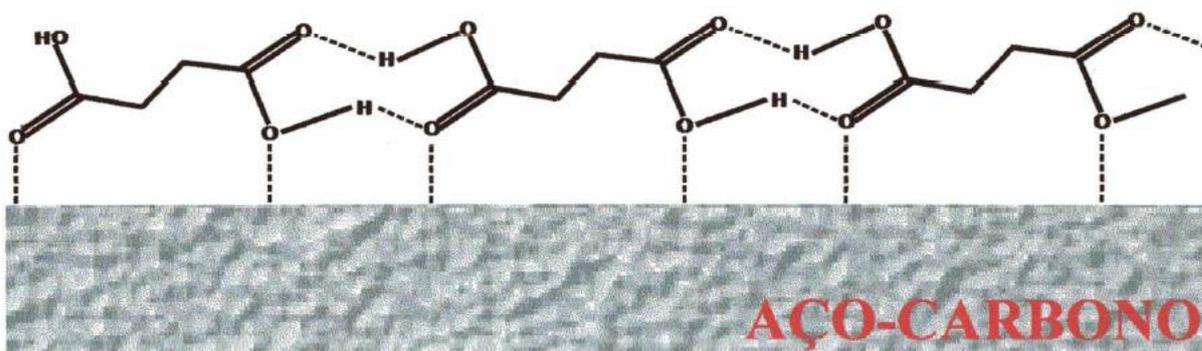


Figura 13 - Modelo de adsorção do ácido succínico sobre a superfície do aço-carbono
Fonte: Amadori, 1998.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa se propôs, como objetivo geral, buscar novos inibidores orgânicos de corrosão ambientalmente corretos, que atendessem reprimir a dissolução do estanho. O poder de proteção dos ácidos, cítrico e oxálico, foi estudado através do método gravimétrico, revelando há deposição do óxido de estanho e do hidróxido de estanho, que são produtos da corrosão, sobre a superfície metálica formando um filme protetor diminuindo a interação do estanho com o meio corrosivo.

Os ácidos orgânicos influenciam na deposição auxiliando para que o processo ocorra de forma mais eficiente e rápida, diminuindo a taxa de corrosão. As curvas de velocidade nos ensaios com ácido cítrico mostrou que o inibidor cumpriu sua finalidade no tempo de 75 horas, momento que para de haver deposição dos produtos, enquanto, os ensaios com o ácido oxálico levaram 90 horas. Estes resultados são visualizados independente do pH do meio agressivo ou da concentração do inibidor em ambos os casos.

O caráter inibidor destes ácidos orgânicos é reforçado com a visível diminuição das taxas de corrosão. Nos ensaios na presença do ácido cítrico resultados satisfatórios são observados a partir de 30 horas, tempo menor que nos ensaios com ácido oxálico, onde a taxa de corrosão foi menor em relação ao branco em 78 horas. De modo geral, o ácido cítrico mostrou-se mais eficiente por revelar o início da inibição em tempos mais curtos e taxas de corrosão menores que o ácido oxálico.

Conclui-se que, com o passar do tempo, independente da concentração dos ácidos estudados e do pH do meio agressivo analisados, a taxa de corrosão do estanho diminui gradualmente quando comparado com os ensaios sem inibidores. De forma que, confirma a efetividade destes ácidos na proteção do estanho contra a corrosão em meios ácidos em tempos curtos e longos.

REFERÊNCIAS

ABD EL REHIM, Sayed S.; ZAKY, Ayman M.; MOHAMED, Noble F. Electrochemical behaviour of a tin electrode in tartaric acid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 424, n. 2, p. 88–92, nov. 2006.

AGUERO, Raquel L. de.; AMADORI, Maristerla F. Estudo do ácido cítrico como inibidor da corrosão das folhas de cromo. In: SEMINÁRIO ANUAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO (SAEPE) e JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO CEFET (JICC), 2004, Pato Branco. **Anais...** Pato Branco, LabEditor CEFET-PR/Unidade Sudoeste. SAEPE/JICC, 2004.

AMADORI, Maristela F. **Estudo do ácido succínico como inibidor de corrosão do aço-carbono**. 1998, 80 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Departamento de Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

AMBROZIN, Alessandra R. P.; KURI, Sebastião E.; MONTEIRO, Marcos R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, ago. 2009.

ANUNZIATO, Priscila; TUSSOLINI, Marha; CAPARICA, Rebeca; FURSTENBERGER, Cynthia B.; RODRIGUES, Paulo R. P. A influência do Thiobacillus Thiooxidans na corrosão do aço inoxidável 430 em H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 97-102, mar. 2010.

BERNARDO, Paulo E. M.; CAMARGO, Cléber D.; COSTA, Necésio G. Avaliação do processo de corrosão em folhas-de-flandres com e sem revestimento orgânico interno, utilizadas em conservas de pêssegos. Ln: 6º CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS (COTEQ) e 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO (CONBRASCORR), Salvador, 2002. **Anais...** Salvador, Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), 2002.

BEZERRA, D. P.; CASTRO, R. A. O.; HOLANDA, L. M.; FREIRE, J. A. K.; SILVA, R. C. B. Corrosão de estanho em solução de cloreto na presença do fungo *Aspergillus niger*. In: XLVII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA (CBQ), Natal, 2007. **Anais...** Natal, Associação Brasileira de Química (ABQ), 2007.

BEZERRA, D. P.; SILVA, R.C.B. Estudo Preliminar da Dissolução Química de

Estanho em Soluções Ácidas na Presença do Fungo *Aspergillus Fumigatus*. In: XLVI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA (CBQ), Salvador, 2006. **Anais...** Salvador, Associação Brasileira de Química (ABQ), 2006.

BORGES, Renato M. **Determinação de Sn em leite humano por espectrometria de absorção atômica no forno de grafite**. 2008. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

CALLISTER Jr., Willian D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2 Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CUTER, Julio. C., KON, Anita. Cartel internacional do estanho: a importância da indústria brasileira na quebra do conluio. **Economia e Sociedade**, Campinas, v. 17, n. 1, p. 157-171, abr. 2008.

DAMBORENEA, J.; BASTIDAS, J. M.; VAQUEZ, A. J. Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**. Grã-Bretanha, v. 42, n. 3, p. 455-459, 1997.

DANTAS, Sílvia T.; GATTI, Jozeti B.; SARON, Elisabete S.; KIYATAKA, Paulo H. M.; DANTAS, Fiorella B. H. Estabilidade de molho de tomate em embalagens metálicas com baixo revestimento de estanho. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 2, p. 110-117, abr/jun, 2012.

DE SOUZA, F. S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 51, n. 3, p. 642–649, 2009.

FIORUCCI, Antônio R.; SOARES, Márlon H. F. B.; CAVALHEIRO, Éder T. G. Ácidos Orgânicos: dos Primórdios da Química Experimental à sua Presença em Nosso Cotidiano. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 6-10, 2002.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 293-309, mar/abr. 2014.

GELTIL, Vicente. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GUEDES, J. A. C.; GONDIM, T. A.; ARAUJO, S. V. L.; PAIVA, D. V. M.; FILHO, M. A. N. S.; MAGALHÃES, C. E. C.; SILVA, R. C. B. Corrosão do estanho na presença de bactérias em meio neutro. In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA

(CBQ), São Luís, 2011. **Anais...** São Luís, Associação Brasileira de Química (ABQ), 2011.

GUEDES, J. A. C.; PEREIRA, W. G.; ABREU, F. D.; GONDIM, T. A.; MAGALHÃES, C. E. C.; SILVA, R. C. B. Corrosão do estanho em meio cloreto na presença de pseudomonas. 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA (CBQ), Cuiabá, 2010. **Anais...** Cuiabá, Associação Brasileira de Química (ABQ), 2010.

GUEDES, J. A. C.; SILVA, L. F. S.; LIMA, V. L.; MAGALHÃES, C. E. C.; SILVA, R. C. S.; SOUSA, L. S. Influência do estanho em meio neutro na presença de bactérias. 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA (CBQ), Porto Alegre, 2009. **Anais...** Porto Alegre, Associação Brasileira de Química (ABQ), 2009.

Handbook of Industrial Corrosion Monitoring, Dept. of industry – Committee on Corrosion, HMSO, London, 1986.

JAFARIAN, M.; GOBAL, F.; DANAEI, I.; BIABANI, R.; MAHJANI, M. G. Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl⁻. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 13, p. 4528-4536, jan. 2008.

LI, Xianghon, DENG, Shuduan; FU, Hui. Thiazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions. **Corrosion Science**. n. 53, p. 302-309, 2011.

MAINIER, Fernando B.; SILVA, Rosenir R. de. C. M. da. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. **Engevista**. v. 6, n. 3, p. 106-112, dez. 2004.

MAINIER, Fernando B.; SANDRES, Gisele C.; TAVARES, Sérgio S. M. Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas Implicações no meio ambiente e na segurança industrial. 8º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA, Cusco, 2007. **Anais...** Cusco, Federación Iberoamericana de Ingeniería Macánica, 2007.

MERÇON, Fábio; GUIMARÃES, Pedro I. C.; MAINIER, Fernando B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 1, n. 19, p. 11-14, mai. 2004.

MOBIN, Mohammad; MASROOR, Sheerin. Alkanediyl- α , ω -bis (Dimethyl Cetylammmonium Bromide) Gemini Surfactants as Novel Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Formic Acid. **Materials Research**, v. 15, n. 6, p. 837-847, mai. 2012.

NACE Standard TM-01-69, National Association of Corrosion Engineers. March, 1969.

NAJAFPOUR, Ghasem D. **Engenharia bioquímica e biotecnologia**. Capítulo 12 - produção de ácido cítrico. 2ª ed. - Elsevier, 2015.

OGURA, K. A dissolution - precipitation model for metal passivation. **Electrochimica Acta**, v. 25, n. 3, p. 335-339, mar. 1980.

POPOVA, A.; CHRISTOV, M.; VASILEV A. Mono- and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part II: Electrochemical impedance and polarisation resistance results. **Corrosion Science**, n. 53, p. 1770-1777, 2011.

RAMOS, Carlos R. Estanho na Amazônia: o apogeu e o caso da produção. **Novos Cadernos NAEA**. v. 6, n. 2, p. 39-60, dez. 2003.

RAJA, Pandian B.; SETHURAMAN, Mathur G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media. **Materials Letters**, v. 62, n. 1, p. 113-116, jan. 2008.

ROSSI, Cátia G. F. T.; SCATENA, Hélio; MACIEL, Maria A. M. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p.1128-1132, jul. 2007.

SAFAK, Sepil; DURAN, Berrin; YURT. Aysel; TÜRKÖGLÜ, Gülsen. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. **Corrosion Science**. v. 54, p. 251-259, jan. 2012.

SIQUEIRA, Letícia P. **Ação do ácido oxálico como inibidor de corrosão do aço-carbono**. 2015. 40 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) – Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

SHYLESHA, B. S.; VENKATESHA, T. V.; PRAVEEN, B. M. Corrosion Inhibition Studies of Mild Steel by New Inhibitor in Different Corrosive Medium. **Research Journal of Chemical Sciences**. v. 1, n. 7, p. 46-50, out. 2011.

TELLES, Pedro Carlos da Silva. **Materiais para equipamentos de processo**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

XU, Jian; SU, Xian-Feng; BAO, Jia-Wei; CHEN, Yang-Qiu; ZHANG, Hong-Jian; TANG, Lei; WANG, Ke; ZHANG, Jian-Hua; CHEN, Xu-Sheng; MAO, Zhong-Gui. Cleaner production of citric acid by recycling its extraction wastewater treated with anaerobic digestion and electro dialysis in an integrated citric acid–methane production process. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 186–194, ago. 2015.

APÊNDICE A – Curvas de velocidade da corrosão do estanho na presença do AC como inibidor em meios agressivos com diferentes pH

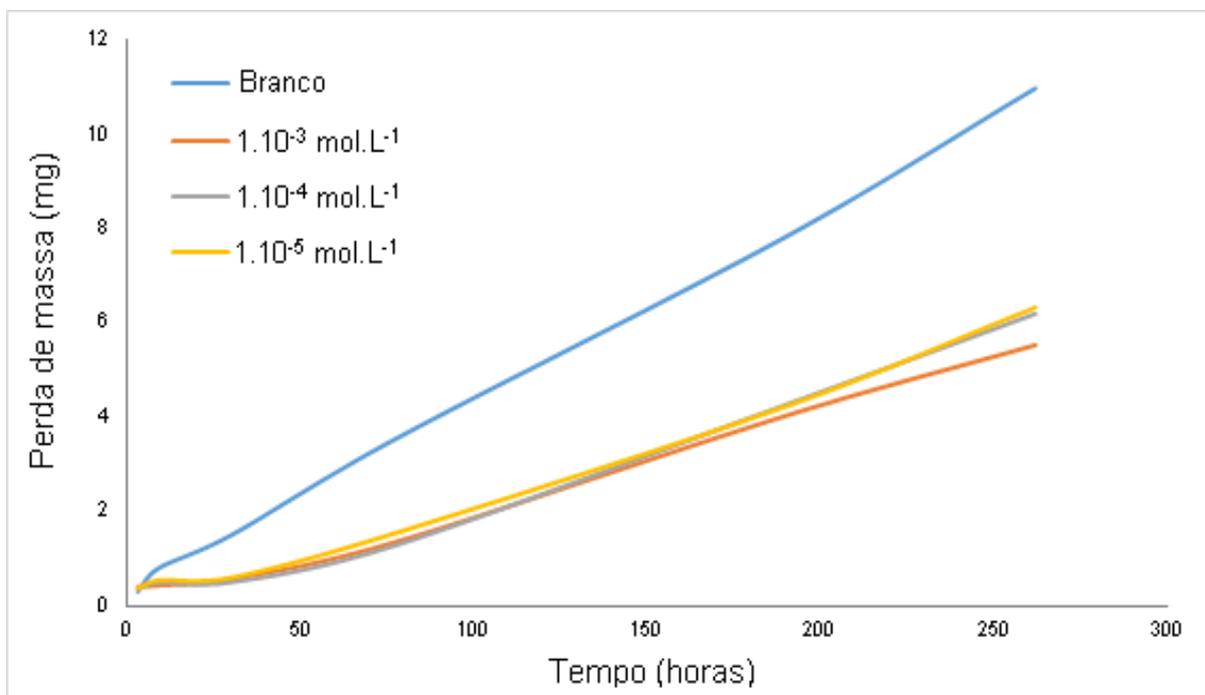


Figura 14 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido cítrico em meio agressivo com pH = 4,0

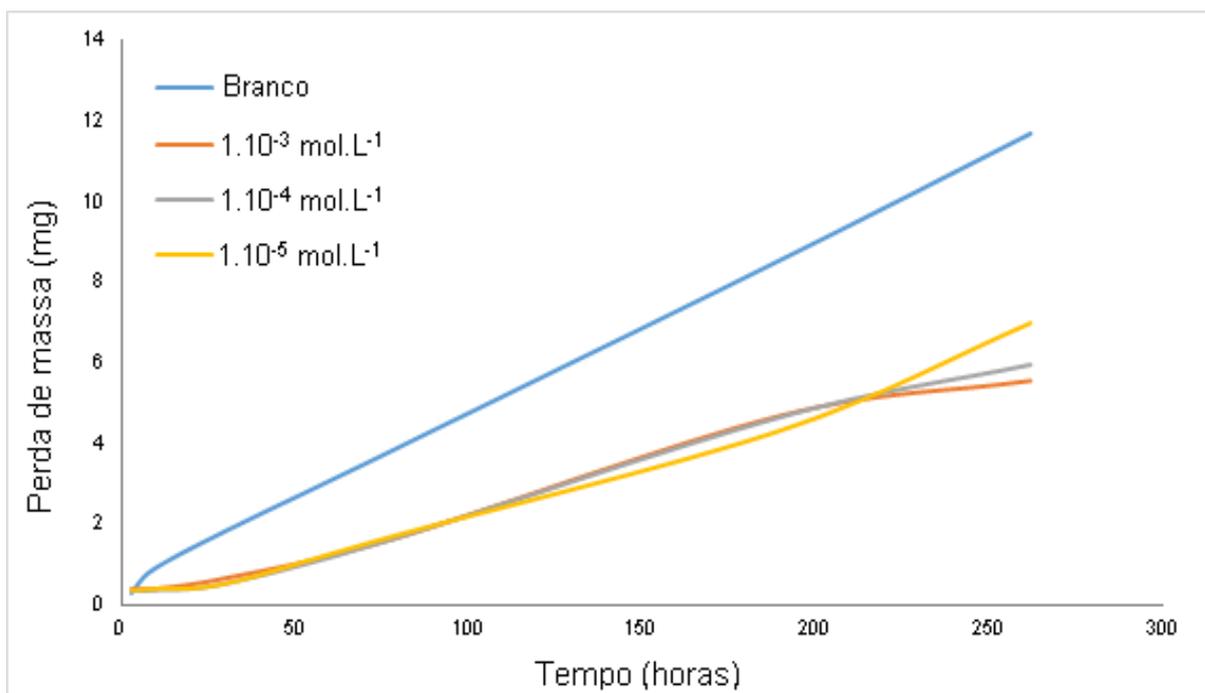


Figura 15 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido cítrico em meio agressivo com pH = 5,0

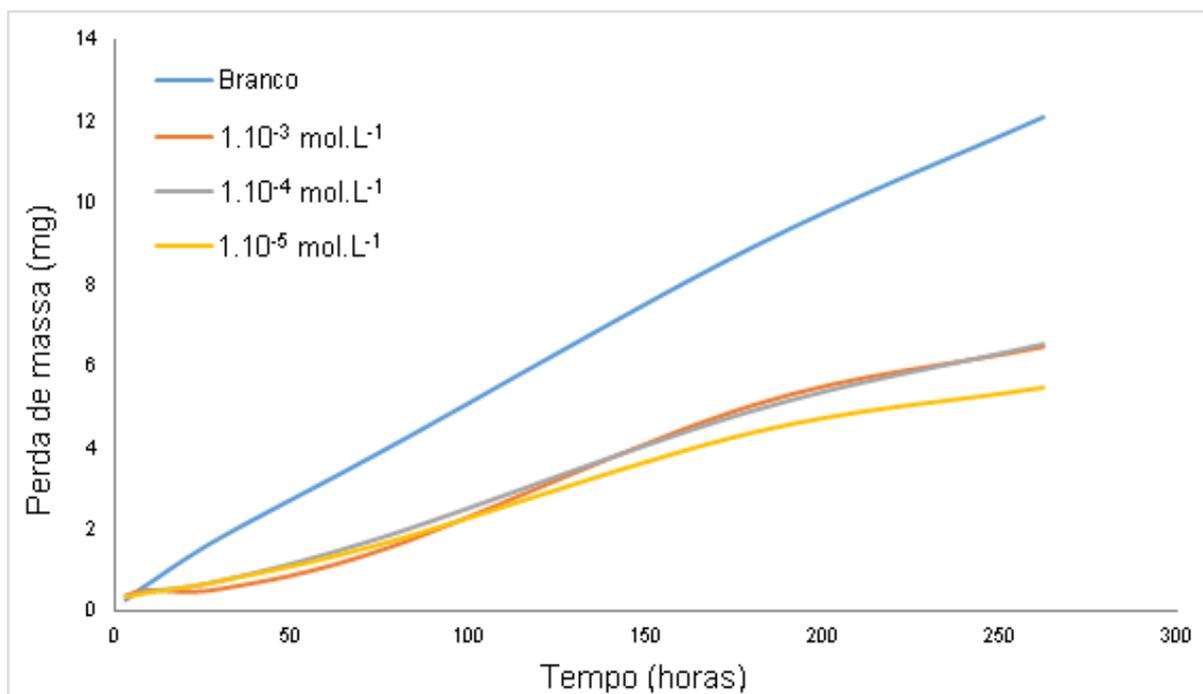


Figura 16 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença do ácido cítrico em meio agressivo com pH = 6,0

APÊNCICE B – Resultados da TC do estanho em mdd na presença do AC como inibidor em meios agressivos com diferentes pH

Tabela 8 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 4,0.

Horas	Concentração			
	Branco	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
3	162,712 ^{aB} ± 44,284	216,949 ^{aC} ± 44,284	198,870 ^{aC} ± 25,568	198,870 ^{aC} ± 25,568
9	114,501 ^{bAB} ± 22,549	78,344 ^{aB} ± 8,522	90,395 ^{aB} ± 14,762	98,431 ^{aB} ± 7,516
30	81,356 ^{bA} ± 11,717	30,734 ^{aA} ± 10,227	27,118 ^{aA} ± 8,857	32,542 ^{aA} ± 7,671
78	74,401 ^{bA} ± 5,203	28,509 ^{aA} ± 5,475	29,204 ^{aA} ± 8,516	31,290 ^{aA} ± 6,141
190	67,108 ^{bA} ± 2,465	34,553 ^{aA} ± 3,521	36,553 ^{aA} ± 3,306	36,267 ^{aA} ± 9,484
262	65,205 ^{bA} ± 2,324	34,362 ^{aA} ± 3,299	38,502 ^{aA} ± 5,847	39,330 ^{aA} ± 5,562

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

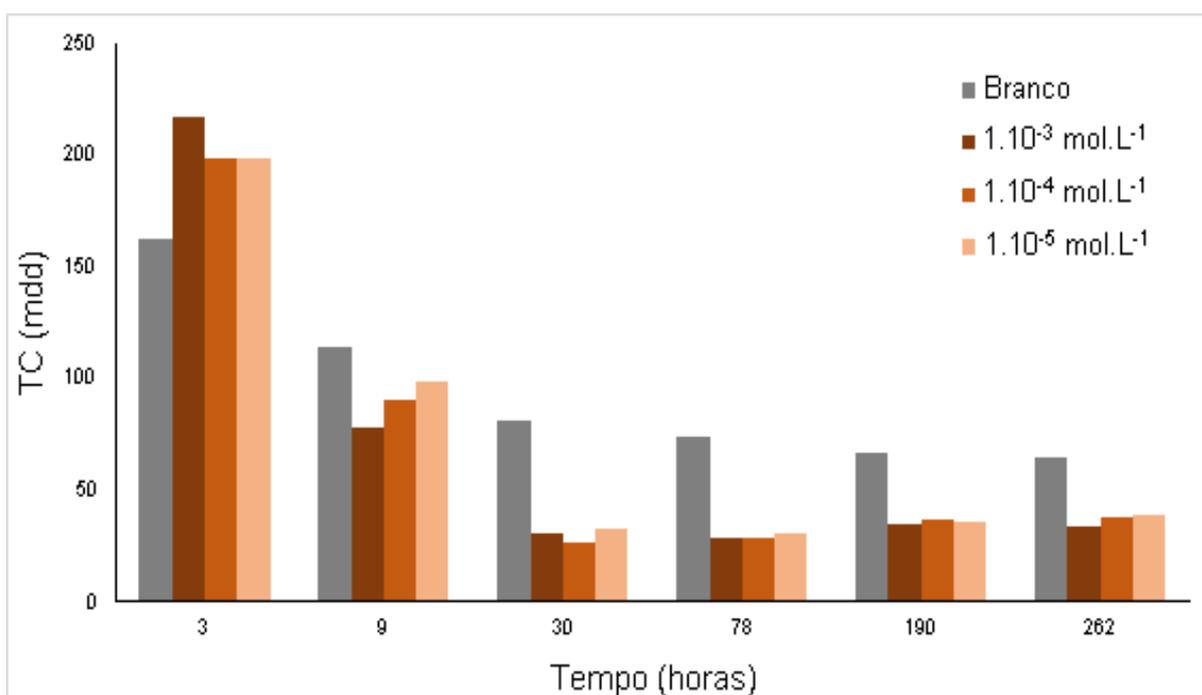


Figura 17 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido cítrico no meio agressivo com pH = 4,0

Tabela 9 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 5,0.

Horas	Concentrações			
	Branco	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
3	162,712 ^{aB} ± 44,284	216,949 ^{aC} ± 44,284	198,870 ^{aC} ± 25,568	198,870 ^{aC} ± 25,568
9	156,686 ^{bB} ± 22,549	72,316 ^{aB} ± 14,761	66,256 ^{aB} ± 8,597	72,316 ^{aB} ± 14,761
30	99,435 ^{bAB} ± 11,145	36,158 ^{aA} ± 2,557	28,923 ^{aA} ± 6,764	28,926 ^{aA} ± 5,113
78	79,963 ^{bA} ± 9,381	34,071 ^{aA} ± 8,740	34,071 ^{aA} ± 6,448	35,462 ^{aA} ± 6,775
190	73,394 ^{bA} ± 3,871	40,263 ^{aA} ± 4,978	39,979 ^{aA} ± 2,457	37,124 ^{aA} ± 3,852
262	72,660 ^{bA} ± 3,162	34,569 ^{aA} ± 2,793	37,053 ^{aA} ± 5,079	43,470 ^{aA} ± 7,871

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

Fonte: Autoria própria.

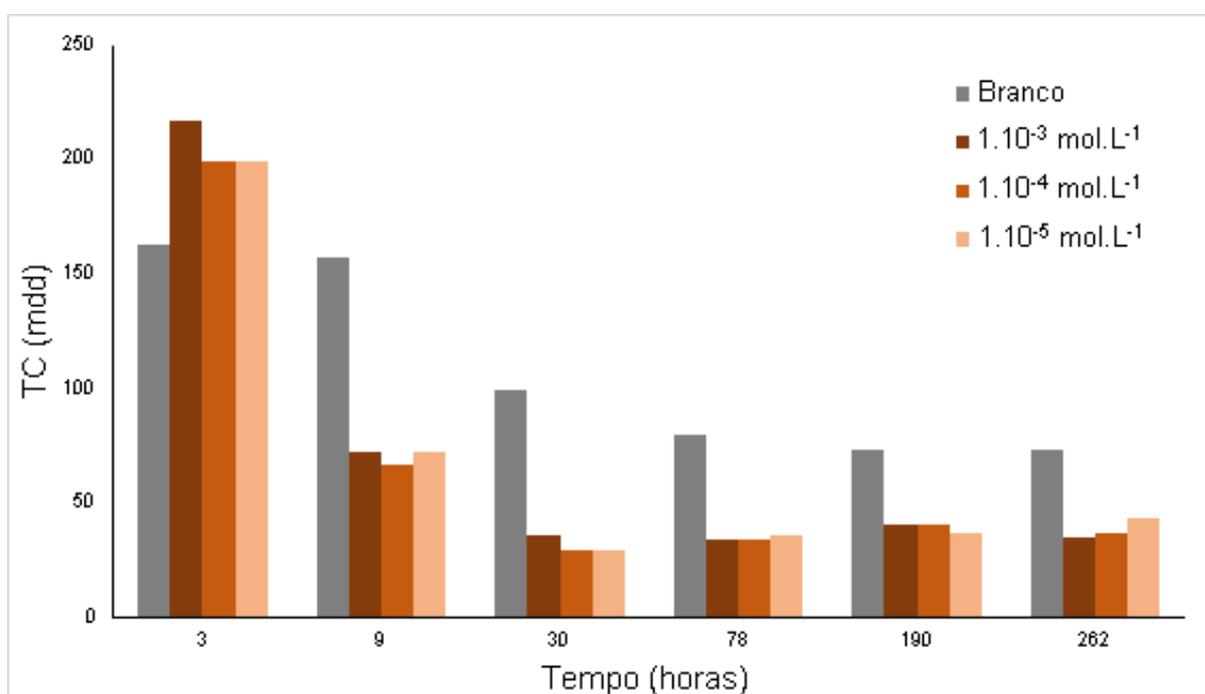


Figura 18 – Taxa da corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido cítrico no meio agressivo com pH = 5,0

Tabela 10 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido cítrico como inibidor em meio agressivo com pH = 6,0.

Horas	Concentrações			
	Branco	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
3	162,712 ^{aC} ± 44,284	216,949 ^{aC} ± 44,284	198,870 ^{aC} ± 25,568	198,870 ^{aC} ± 25,568
9	120,527 ^{aB} ± 22,549	96,422 ^{aB} ± 37,149	90,395 ^{aB} ± 14,762	84,369 ^{aB} ± 8,522
30	99,434 ^{aAB} ± 13,529	30,734 ^{aA} ± 9,218	41,582 ^{aA} ± 9,218	41,482 ^{aA} ± 9,218
78	84,819 ^{bA} ± 8,756	33,376 ^{aA} ± 4,506	39,634 ^{aA} ± 8,850	36,157 ^{aA} ± 2,602
190	76,632 ^{bA} ± 2,137	43,406 ^{aA} ± 0,404	42,264 ^{aA} ± 0,807	37,695 ^{aA} ± 2,522
262	75,348 ^{bA} ± 1,630	40,364 ^{aA} ± 3,827	40,779 ^{aA} ± 2,971	34,155 ^{aA} ± 8,970

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

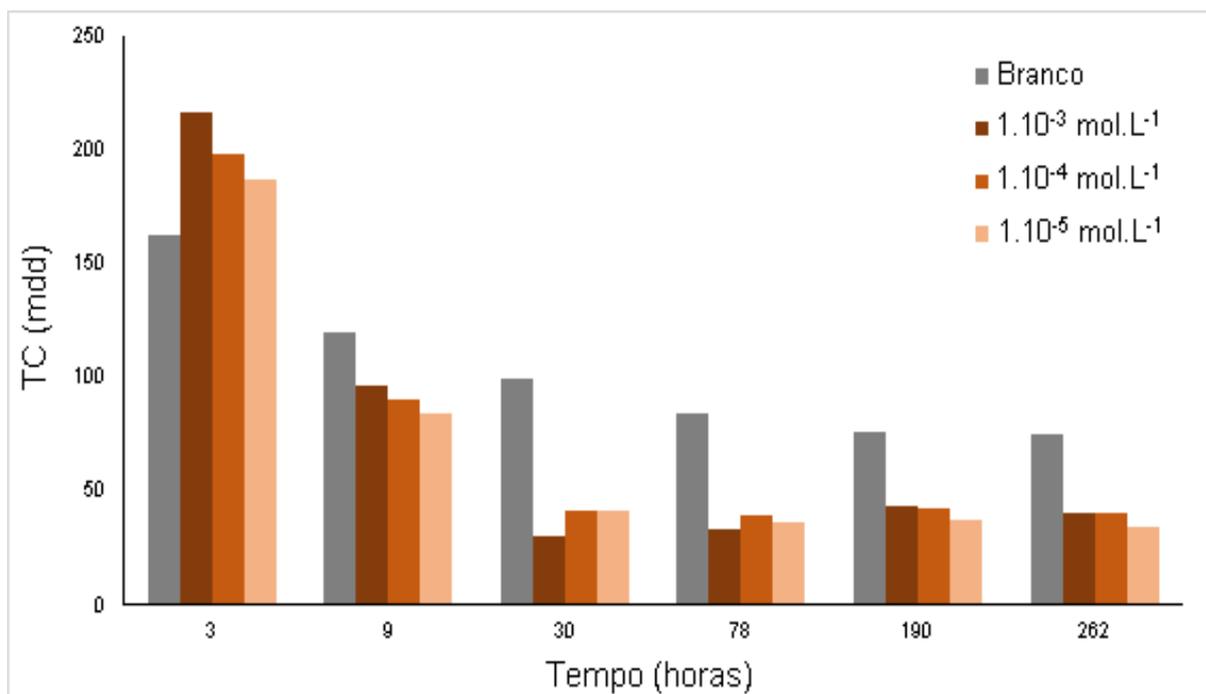


Figura 19 – Taxa de corrosão do estanho na presença do inibidor ácido cítrico no meio agressivo com pH = 6,0

APÊNDICE C – Curvas de velocidade da corrosão do estanho na presença do AO como inibidor em meios agressivos com diferentes pH

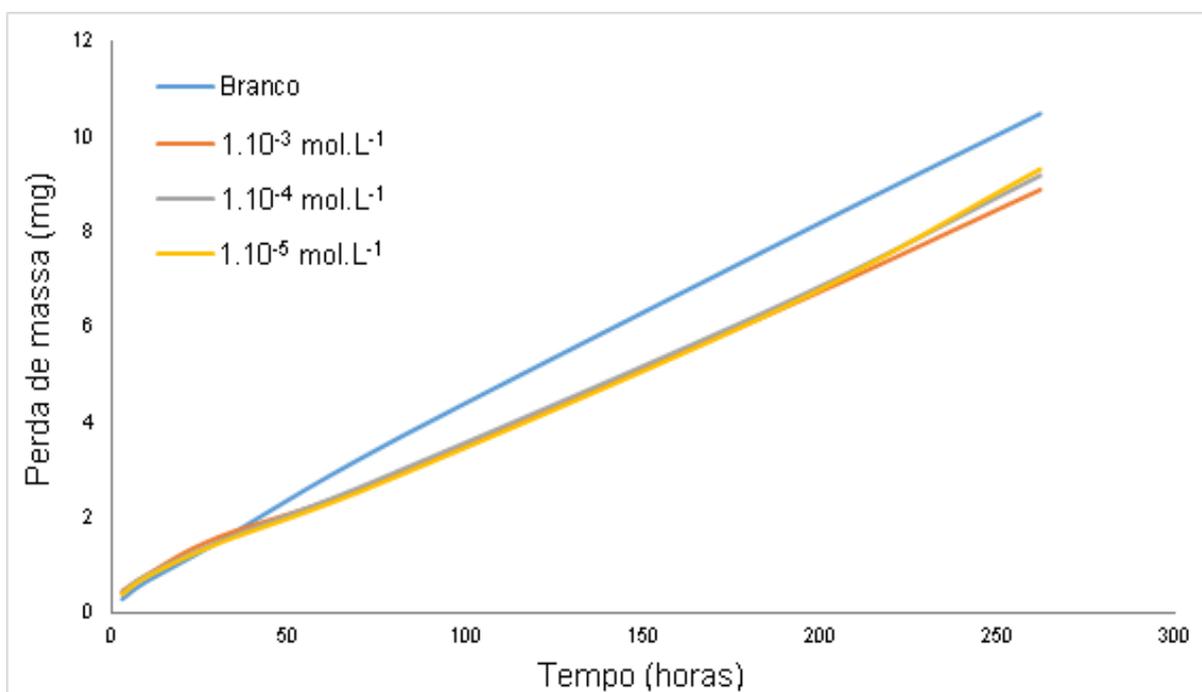


Figura 20 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença de ácido oxálico em meio agressivo com pH = 4,0

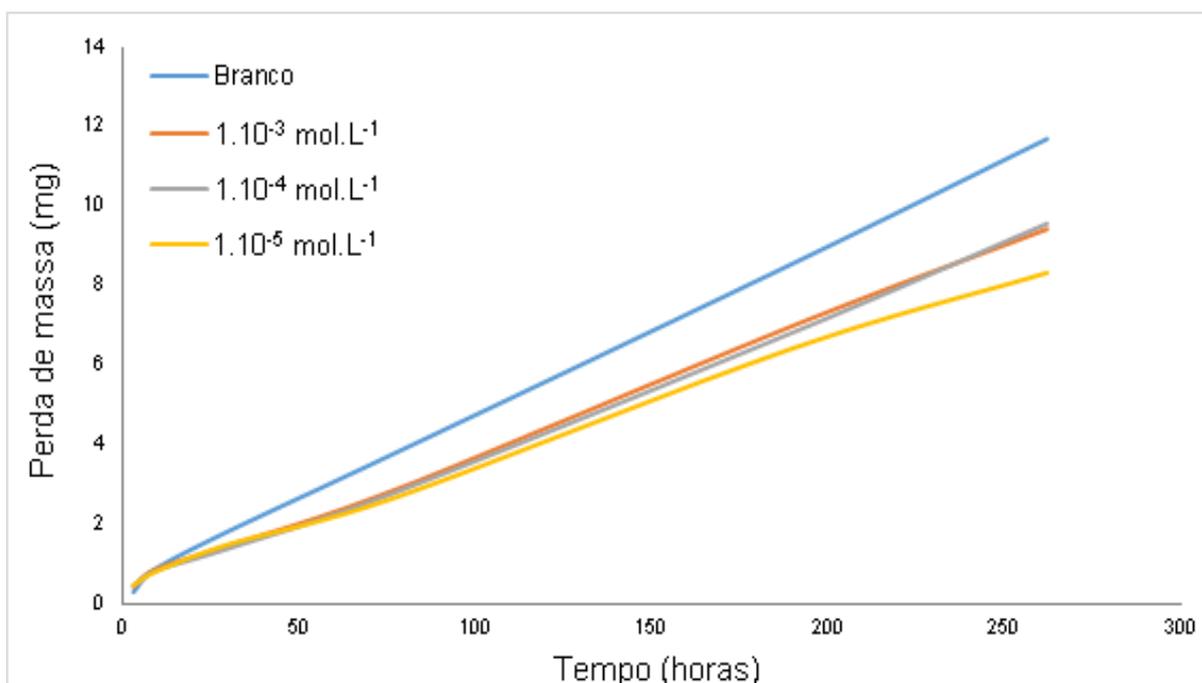


Figura 21 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença de ácido oxálico em meio agressivo com pH = 5,0

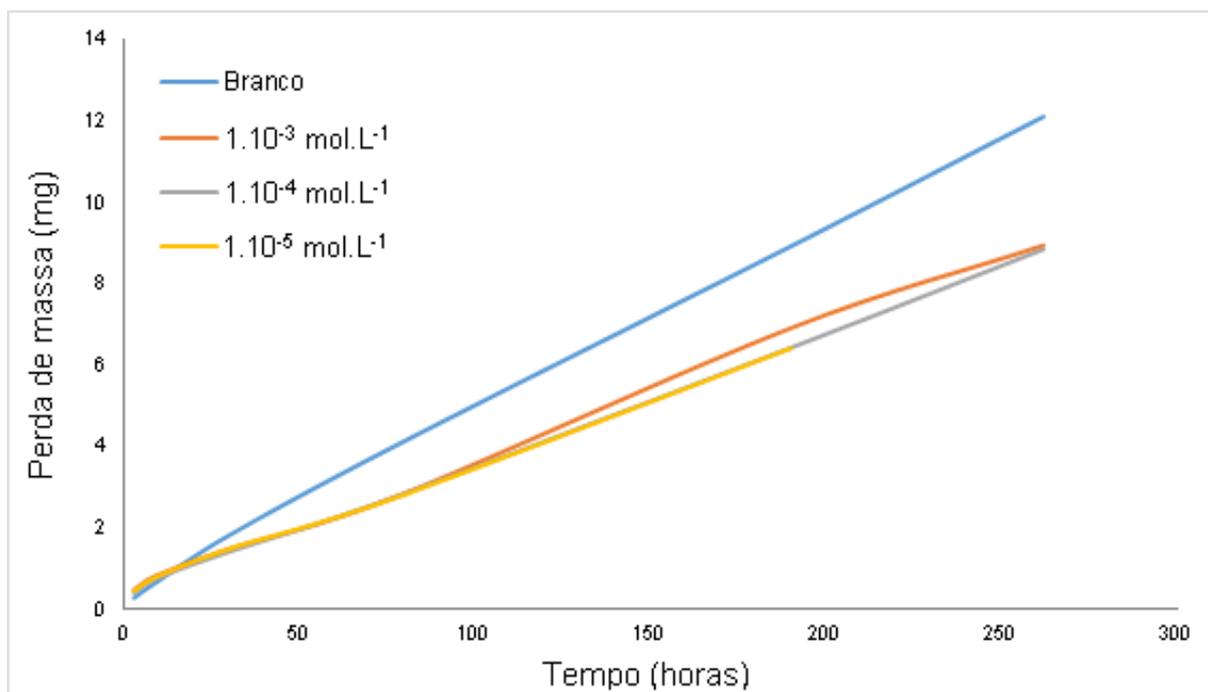


Figura 22 – Curva de velocidade da corrosão do estanho na presença de ácido oxálico em meio agressivo com pH = 6,0

APÊNCICE D – Resultados da TC do estanho em mdd na presença do AO como inibidor em meios agressivos com diferentes pH

Tabela 11 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido oxálico como inibidor em meio agressivo com pH = 4,0.

Horas	Concentrações			
	Branco	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
3	162,712 ^{aB} ± 44,284	253,107 ^{aD} ± 25,567	235,028 ^{aD} ± 25,567	216,95 ^{aD} ± 44,283
9	114,501 ^{aAB} ± 22,549	138,607 ^{aC} ± 8,522	138,607 ^{aC} ± 17,045	132,580 ^{aC} ± 8,522
30	81,356 ^{aA} ± 11,717	86,779 ^{aB} ± 4,429	81,355 ^{aB} ± 8,856	79,547 ^{aB} ± 6,794
78	74,401 ^{aA} ± 5,203	59,103 ^{aA} ± 6,448	60,494 ^{aA} ± 7,805	58,401 ^{aA} ± 2,945
190	67,108 ^{aA} ± 2,465	55,114 ^{aA} ± 3,589	55,898 ^{aA} ± 3,510	55,216 ^{aA} ± 4,514
262	65,205 ^{aA} ± 2,324	55,269 ^{aA} ± 4,837	57,132 ^{aA} ± 1,341	57,960 ^{aA} ± 1,630

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

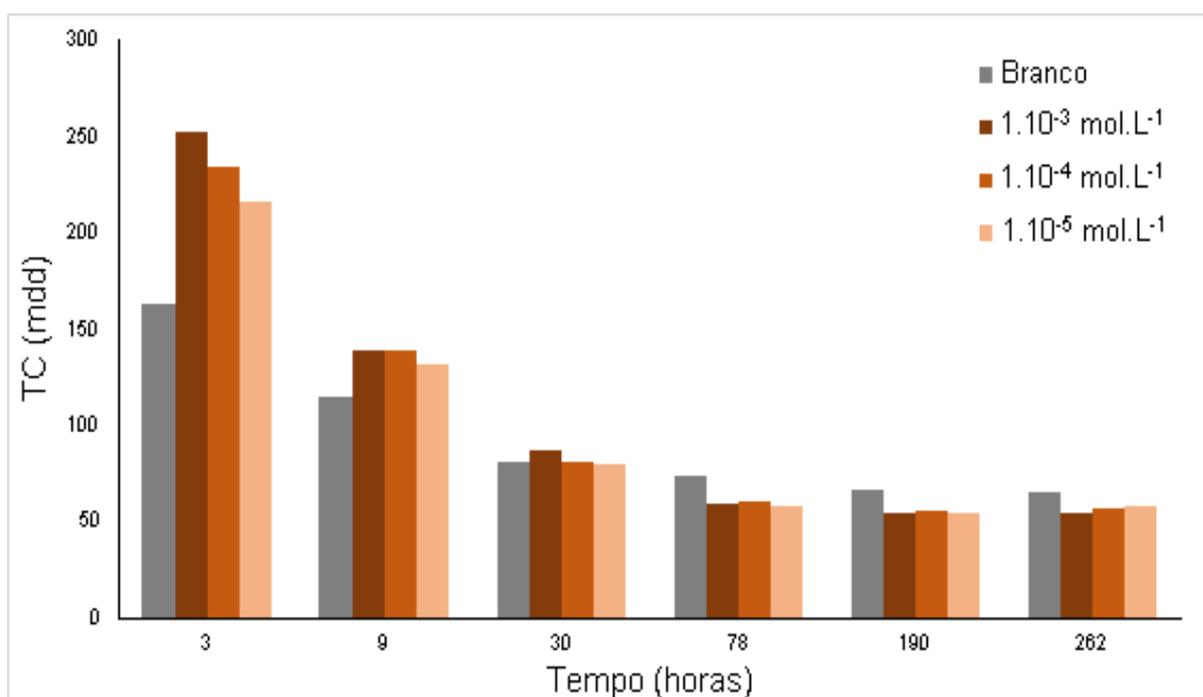


Figura 23 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido oxálico no meio agressivo com pH = 4,0

Tabela 12 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido oxálico como inibidor em meio agressivo com pH = 5,0.

Horas	Concentrações			
	Branco	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
3	162,712 ^{aB} ± 44,284	235,028 ^{aC} ± 51,135	253,110 ^{aD} ± 25,570	253,109 ^{aD} ± 51,137
9	156,686 ^{aB} ± 22,549	156,686 ^{aC} ± 8,522	150,659 ^{aC} ± 8,522	144,633 ^{aC} ± 14,761
30	99,435 ^{aAB} ± 11,145	79,548 ^{aB} ± 5,113	75,932 ^{aB} ± 9,394	81,355 ^{aB} ± 4,428
78	79,963 ^{bA} ± 9,381	60,494 ^{aA} ± 7,805	59,103 ^{aA} ± 4,917	56,322 ^{aA} ± 6,141
190	73,394 ^{bA} ± 3,871	59,969 ^{aA} ± 3,895	58,547 ^{aA} ± 2,466	55,114 ^{aA} ± 2,912
262	72,660 ^{bA} ± 3,162	58,581 ^{aA} ± 2,286	59,409 ^{aA} ± 3,451	51,750 ^{aA} ± 5,877

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

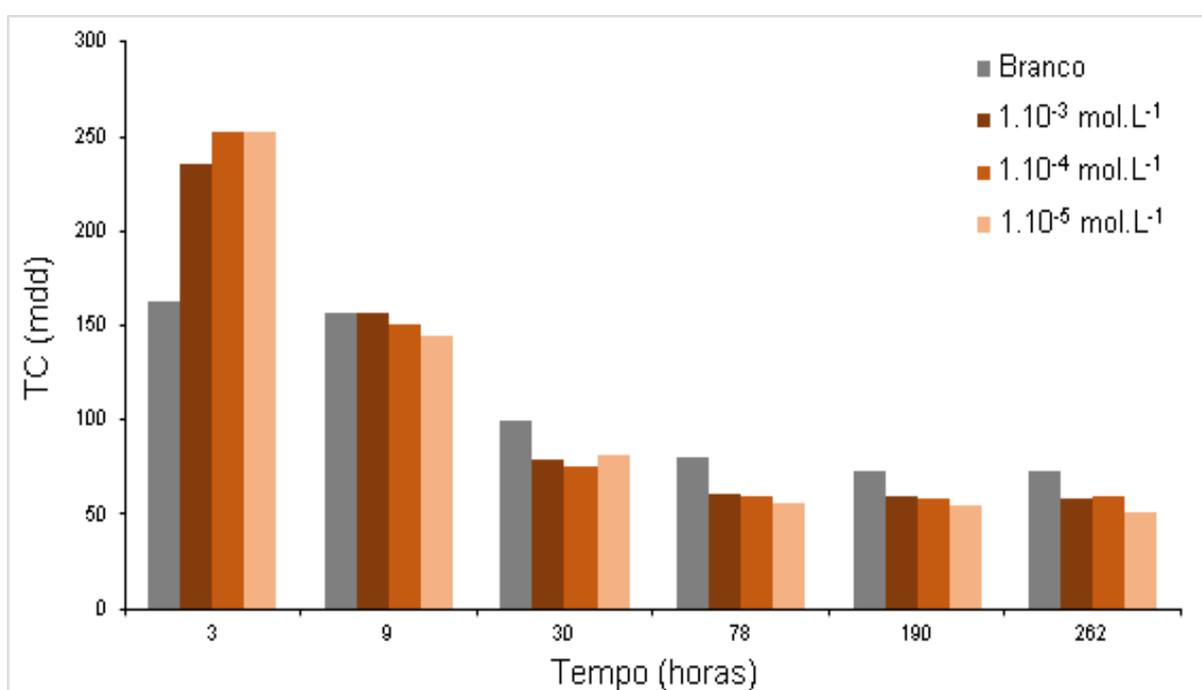


Figura 24 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido oxálico no meio agressivo com pH = 5,0

Tabela 13 - Resultados da taxa de corrosão do estanho em mdd na presença do ácido oxálico como inibidor em meio agressivo com pH = 6,0.

Horas	Concentrações			
	Branco	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
3	162,712 ^{aC} ± 44,284	271,186 ^{aC} ± 44,285	235,028 ^{aD} ± 25,567	253,109 ^{aD} ± 51,137
9	120,527 ^{aB} ± 22,549	150,659 ^{aC} ± 51,841	138,607 ^{aC} ± 17,045	144,633 ^{aC} ± 14,761
30	99,434 ^{aAB} ± 13,529	81,355 ^{aB} ± 4,428	77,740 ^{aB} ± 6,765	81,355 ^{aB} ± 8,856
78	84,819 ^{bA} ± 8,756	58,408 ^{aA} ± 3,406	58,408 ^{aA} ± 2,945	57,960 ^{aA} ± 1,630
190	76,632 ^{bA} ± 2,137	59,397 ^{aA} ± 2,827	55,269 ^{aA} ± 4,837	55,114 ^{aA} ± 3,589
262	75,348 ^{bA} ± 1,630	55,694 ^{aA} ± 5,282	55,114 ^{aA} ± 3,589	58,581 ^{aA} ± 2,286

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 0,05 de significância.

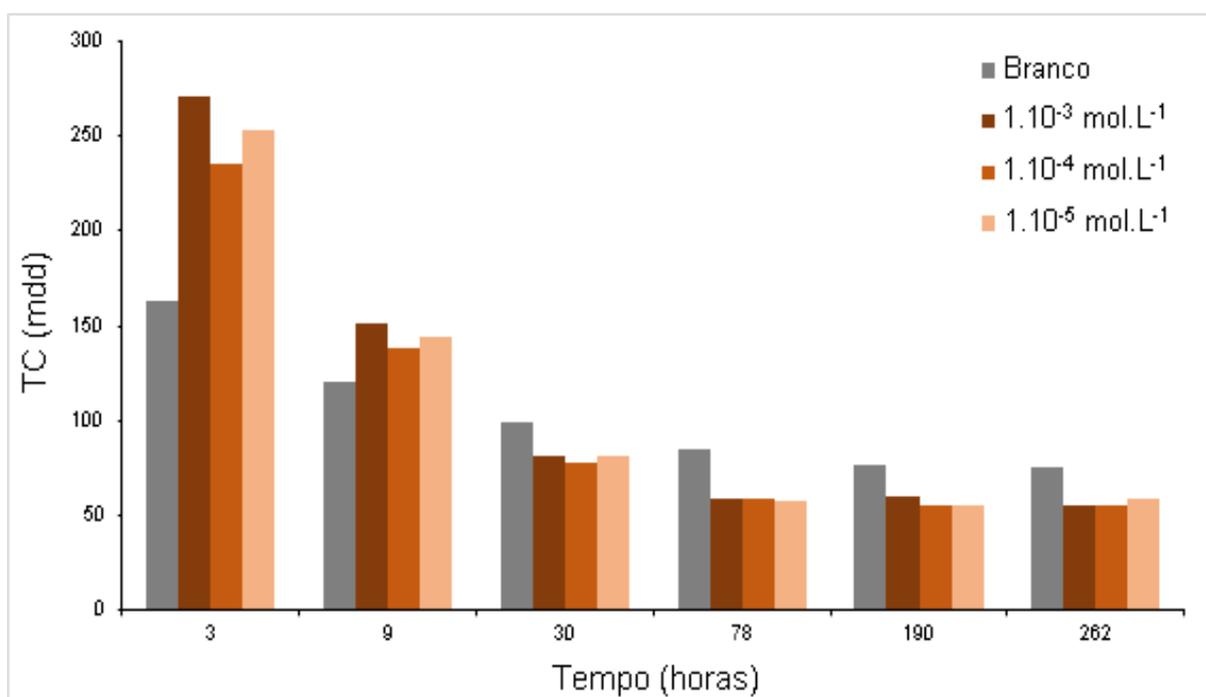


Figura 25 – Taxa de corrosão do estanho em função do tempo na presença do inibidor ácido oxálico no meio agressivo com pH = 6,0