UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

PEDRO ALVES MACHADO

**Estudo da atuação e sinergismo de inibidores de
corrosão para o aço inoxidável austenítico 304 em meio
de ácido peracético comercial 0,2%**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01/04/2014

PEDRO ALVES MACHADO

**Estudo da atuação e sinergismo de
inibidores de corrosão para o aço inoxidável
austenítico 304 em meio de ácido peracético
comercial 0,2%**

Versão corrigida

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química*

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvia Maria Leite Agostinho

São Paulo

2014

***Dedico este trabalho aos meus pais, Sergio Jose
Esperança Machado e Neusa Maria Donizetti Alves
Machado, por todo apoio e incentivo ao longo de
todos esses anos.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primariamente, ao Sagrado, sob a óptica de qualquer fé, crença ou mitologia, que me serviu de inspiração e guia nos momentos de provação.

Aos meus pais, Sergio e Neusa, que me incentivam a buscar meus sonhos e desenvolver meus conhecimentos desde a mais tenra idade e, sem os quais, eu jamais teria alçado voos tão altos.

À professora Silvia Maria Leite Agostinho, que é muito mais do que uma orientadora para mim, cumprindo, por vezes, o papel de conselheira, terapeuta, amiga e avó. Boa parte de minha formação como ser humano, não somente acadêmica, se deve a ela.

À professora Terezinha de Jesus Andreoli Pinto e sua orientada Túlia Botelho, que me ajudaram de forma inestimável nos estudos microbiológicos.

Aos meus colegas e amigos de laboratório, Adriana Gonçalves, Eduardo Inada, Klester Souza, Luis Gustavo Barbosa, Hellen Czekster, Ruth Villamil, Nivalda Conceição e Juliana Custódio, pela companhia ao longo da jornada. Agradecimento especial a Tiago Sawczen, que me ajudou um sem-número de vezes ao longo dos últimos anos.

À minha namorada, Fernanda Baraldini, que sempre me garantiu que tudo daria certo, mesmo quando parecia que não seria o caso.

Às minhas amigas que me deram forças e acreditaram em mim, mesmo quando eu mesmo deixava de acreditar, Ligia Santos, Patrícia Graça, Flávia Silva, Juliana Serafim e Tiemi Hashizume.

Aos meus amigos e companheiros, tanto os que me acompanham desde a escola quanto os que entraram recentemente

em minha vida. Todos e cada um de vocês tiveram seu papel na construção da estrada que venho caminhando.

Às empresas Phago e Belltype pela ideia inicial do projeto e pelo material fornecido.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado, que tornou possível a realização desse trabalho.

Ao IQUSP pelo suporte acadêmico e financeiro.

Deixo a todos os meus mais sinceros agradecimentos.

“A paz é uma mentira. Existe apenas paixão.
Através da paixão, eu ganho força.
Através da força, eu ganho poder.
Através do poder, eu ganho a vitória.
Através da vitória, minhas correntes são quebradas.
A Força me fará livre.”

O código Sith, Livro dos Sith

RESUMO

Machado, P.A. **Estudo da atuação e sinergismo entre inibidores de corrosão para o aço inoxidável austenítico 304 em meio de ácido peracético comercial 0,2%.** 2014. 103p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O ser humano tem uma grande necessidade de se proteger de fontes de contaminação microbianas. Para tal, ao longo da história, diversos meios foram empregados, desde lavagem com água corrente até as mais modernas substâncias esterilizantes. Entre essas, o ácido peracético (APA) é o mais seguro, sob o ponto de vista ambiental, além de não ser cancerígeno ou tóxico para o corpo humano. O maior empecilho para a aplicação do APA em certas superfícies é seu caráter fortemente oxidante, que pode causar danos em materiais metálicos. Para que tal aplicação seja viável, é necessária a aplicação de inibidores de corrosão que reduzam os danos que o APA possa causar. Para tanto, foram estudadas sete substâncias empregadas comercialmente como inibidores de corrosão para aço inoxidável 304 em meio de ácido peracético a temperatura ambiente: benzotriazol (BTAH), molibdato de sódio, tungstato de sódio, fosfato monossódico, fosfato dissódico, hexametáfosfato de sódio e dodecilsulfato de sódio (SDS) e, posteriormente, sinergismos entre os mesmos. Seus desempenhos foram estudados por diferentes técnicas eletroquímicas: potencial de circuito aberto, polarização linear potenciodinâmica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica. A superfície do aço foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As técnicas eletroquímicas demonstraram que o aço 304 encontra-se passivado em meio de ácido peracético 0,2 %. Sua resistência à corrosão pode ser significativamente aumentada com o emprego de BTAH, e de sua mistura com SDS, chegando a uma eficiência inibidora de 70 %. Os outros inibidores ou pares de inibidores estudados apresentaram eficiências mais baixas. Ensaio microbiológicos foram realizados com o objetivo de se determinar se os inibidores de corrosão poderiam interferir no desempenho do APA como esterilizante. Os resultados obtidos comprovaram que a presença dos inibidores de corrosão BTAH e SDS não interfere sobre a ação esterilizante do APA.

Palavras-chave: Ácido peracético, aço 304, benzotriazol, dodecilsulfato de sódio, inibidores, corrosão.

ABSTRACT

Machado, P.A. **Study of the effect and synergism between corrosion inhibitors over the 304 austenitic stainless steel in 0,2% commercial peracetic acid media.** 2014. 103p. Master Thesis – Graduate program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The humanity has a great need to protect itself from microbial contamination. For that, through the history, several ways were employed, since running water washing until the most modern sterilizing substances. Between those, the peracetic acid (PAA) is the safest, under an environmentalist view, besides not being carcinogenic nor toxic to the human body. The great trouble to the application of PAA in some surfaces is its high oxidative property, which can cause damage to metallic materials. Therefore the application of corrosion inhibitor is necessary to reduces the damage that PAA might cause. For that, seven substances commercially applied as corrosion inhibitors for the 304 stainless steel in peracetic acid media were studied: benzotriazole (BTAH), sodium molybdate, sodium tungstate, monosodic phosphate, disodic phosphate, sodium hexametaphosphate and sodium dodecylsulphate, as well as the synergism between them. Their performances were studied through several electrochemical techniques: open circuit potential, linear polarization, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy. The steel surfaces were studied through scanning electronic microscopy (SEM). The electrochemical techniques showed that the 304 stainless steel presents passive behavior in 0.2 % PAA media. Its corrosion resistance can be significantly improved through the application of BTAH alone, and in combination with SDS, achieving 70 % of inhibitor efficiency. The other inhibitors and mixtures studied presented lower efficiency. Microbiological studies were performed aiming to define if the corrosion inhibitor could interfere with the PAA sterilizing performance. The results proved that the presence of BTAH and SDS corrosion inhibitors did not interfere with the sterilizing properties of PAA.

Keywords: Peracetic acid, 304 steel, benzotriazole, sodium dodecylsulfate, inhibitors, corrosion.

Índice de figuras

Figura 2-1 Estrutura da molécula de Benzotriazol (BTAH)	29
Figura 4-1 Superfície do aço 304 após polimento com pasta de diamante, com magnificação de 2000x e 10000x	48
Figura 4-2 Imagem da superfície do aço 304, com magnificação de 50000x, para avaliação da inclusão por EDS.	49
Figura 4-3 Diagrama de EDS para o ponto 1 apresentado na figura 4-2.	50
Figura 4-4 Diagrama de EDS para o ponto 2 apresentado na figura 4-2.	50
Figura 4-5 Diagrama de EDS para o ponto 3 apresentado na figura 4-2.	50
Figura 4-6 Curvas de polarização para o aço inoxidável 304 e suas repetições em diversos tempos em meio de ácido peracético 0,2%.	52
Figura 4-7 Determinação do potencial de corrosão, quase-estacionário do aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.	54
Figura 4-8 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão.	57
Figura 4-9 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de Tungstato de sódio $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L	58
Figura 4-10 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de BTAH $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L.	58
Figura 4-11 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de hexametáfosfato de sódio $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L.	59
Figura 4-12 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de monohidrógeno fosfato de sódio $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L.	59
Figura 4-13 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de dihidrógeno fosfato de sódio $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L.	60
Figura 4-14 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de molibdato de sódio $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L.	60
Figura 4-15 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de dodecilsulfato de sódio $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L.	61
Figura 4-16 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de BTAH em diversas concentrações (mol/L).	62
Figura 4-17 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de molibdato de sódio em diversas concentrações (mol/L).	62
Figura 4-18 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de dihidrogenofosfato de sódio em diversas concentrações (mol/L).	63
Figura 4-19 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de hexametáfosfato de sódio em diversas concentrações (mol/L).	63
Figura 4-20 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de tungstato de sódio em diversas concentrações (mol/L).	64
Figura 4-21 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de monohidrogenofosfato de sódio em diversas concentrações (mol/L).	64
Figura 4-22 Isoterma de Langmuir para o BTAH sobre o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%	67
Figura 4-23 Isoterma de Temkin para o BTAH sobre aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.	68
Figura 4-24 Isoterma de Frumkin para o BTAH sobre o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.	68
Figura 4-25 Isoterma de Flory-Hugins para o BTAH sobre o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.	69
Figura 4-26 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença da mistura binária BTAH+ MoO_4^- .	71
Figura 4-27 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença da mistura binária BTAH+SDS.	72

Figura 4-28 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença da mistura binária BTAH+(NaPO ₃) ₆ .	72
Figura 4-29 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença da mistura binária BTAH+WO ₄ -.	72
Figura 4-30 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na presença de inibidores de corrosão industriais.	75
Figura 4-31 : Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.	76
Figura 4-32 Curva de polarização catódica para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão e com acréscimo de peróxido de hidrogênio ao meio	77
Figura 4-33 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% em diversos potenciais (vs Ag/AgCl).	79
Figura 4-34 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 600mV vs Ag/AgCl.	80
Figura 4-35 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão, em 650mV vs Ag/AgCl.	80
Figura 4-36 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 750mV vs Ag/AgCl.	81
Figura 4-37 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 850mV vs Ag/AgCl.	81
Figura 4-38 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 950mV vs Ag/AgCl.	82
Figura 4-39 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 1050mV vs Ag/AgCl.	82
Figura 4-40 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 1150mV vs Ag/AgCl.	83
Figura 4-41 Corrente estacionária em função do potencial na ausência e presença de inibidores de corrosão para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%	84
Figura 4-42 Diagrama de Nyquist para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão	87
Figura 4-43 Diagrama de capacitância em função da frequência para o aço inoxidável 304 em meio	89
Figura 4-44 Diagrama de capacitância em função da frequência para o aço inoxidável 304 em meio	89
Figura 4-45 Diagrama de capacitância em função da frequência para o aço inoxidável 304 em meio	90
Figura 4-46 Espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência de inibidores de corrosão em potenciais distintos.	91
Figura 4-47 Espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência de inibidores de corrosão, em potenciais distintos.	92

Sumário

1	Introdução	16
2	Revisão bibliográfica	19
2.1	Limpeza e descontaminação	19
2.1.1	Desinfecção	19
2.1.2	Esterilização	20
2.2	Aços	25
2.2.1	Aços inoxidáveis	25
2.3	Inibidores de corrosão.....	28
2.3.1	Benzotriazol.....	29
2.3.2	Molibdato de sódio	29
2.3.3	Tungstato de sódio.....	30
2.3.4	Dodecilsulfato de sódio	30
2.3.5	Inibidores à base de fosfato	31
2.4	Fenômenos de adsorção	31
2.4.1	Adsorção física	32
2.4.2	Adsorção química.....	32
2.4.3	Isotermas de adsorção.....	33
3	Materiais e Métodos	39
3.1	Materiais	39
3.1.1	Ácido peracético	39
3.1.2	Eletrodos empregados	39
3.1.3	Inibidores de Corrosão	39
3.2	Técnicas	40
3.2.1	Potencial de circuito aberto	40
3.2.2	Polarização linear potencioestática	40
3.2.3	Cronoamperometria.....	41
3.2.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	42
3.2.5	Ensaio microbiológicos.....	42
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia	46
4	Resultados e discussão	48
4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS)	48

4.2	Potencial de Circuito Aberto (OCP)	51
4.2.1	Escolha do eletrodo auxiliar	51
4.2.2	Escolha do melhor tempo de imersão	52
4.3	Polarização Linear Potenciostática	56
4.3.1	Determinação da resistência de polarização	57
4.3.2	Efeito da concentração na eficiência inibidora	61
4.3.3	Estudo da ação e sinergismo de misturas binárias	70
4.3.4	Curvas de polarização em intervalos amplos de potencial	76
4.4	Medidas cronoamperométricas	78
4.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	87
4.6	Ensaio microbiológicos sobre a interferência dos inibidores na capacidade de esterilização do ácido peracético.	93
5	Conclusões	98
6	Considerações Finais e próximos passos	100
6.1	Considerações finais	100
6.2	Próximos passos.....	Erro! Indicador não definido.
7	Bibliografia	102

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

A preocupação do homem em tornar os materiais isentos de microrganismos data de muito tempo. Ainda anterior a esta preocupação, foi o fato do homem reconhecer a importância de se proteger de fontes de infecção.

Um dos registros mais antigos conhecidos nesse sentido pode ser encontrado na Bíblia, no livro do Levítico, onde, sob a forma de preceitos religiosos, são encontradas instruções sobre a purificação de alimentos e até mesmo procedimentos de quarentena para evitar epidemias de doenças infectocontagiosas.

Nos tempos modernos, Lister, jovem cirurgião inglês, em 1864, impressionado com os trabalhos de Pasteur, desenvolveu métodos para impedir o acesso de microrganismos aos ferimentos cirúrgicos, com a finalidade de evitar infecção microbiana nos tecidos após cirurgia. Realizando a esterilização escrupulosa dos instrumentos cirúrgicos, utilização de bandagens com antissépticos (iodo) e conduzindo a cirurgia sob vaporização de desinfetante para impedir a infecção pelo ar, conseguiu reduzir grandemente a sepsia cirúrgica [1] [2] [3].

O processo de esterilização compreende a eliminação de todos os microrganismos, incluindo esporos. Este termo não pode ser usado com sentido relativo: um material está ou não está esterilizado. Entretanto, deve ser salientado que determinados instrumentos não podem ser esterilizados utilizando calor, método usualmente empregado para essa finalidade. Nesses casos, a esterilização química se faz necessária [1] [2].

Entre os compostos químicos utilizados para a esterilização ou desinfecção de materiais de interesse médico e cirúrgico, podem ser citados: álcoois, compostos quaternários de amônio, compostos fenólicos, iodo/iodóforos, compostos clorados, aldeídos e peroxigênicos [1] [2] [3].

Dentre os compostos citados, apenas os aldeídos (formaldeído e glutaraldeído) e os peroxigênicos (peróxido de hidrogênio e ácido peracético) podem ser citados como esterilizantes de amplo espectro, com capacidade para eliminar toda a forma de

microrganismos contaminantes. O peróxido de hidrogênio não tem se demonstrado um esporicida completamente eficaz. Por outro lado, os aldeídos estão sendo cada vez menos recomendados pelos órgãos competentes, devido à sua toxicidade [1] [2] [3].

Destes compostos, o ácido peracético é o que reúne uma série maior de boas características: é um esterilizante que atua sobre todos os microrganismos, inclusive em forma esporulada, que é a forma mais resistente dos microrganismos conhecidos; apresenta baixa toxicidade e a sua decomposição se dá gerando substâncias que não agredem o meio ambiente. Em consequência tem crescido, nos últimos anos, o emprego do ácido peracético como esterilizante de materiais metálicos em ambiente de consultório e hospitalar, tanto na área médica quanto odontológica.

O maior empecilho para a utilização do ácido peracético em certos materiais é que, devido ao seu caráter fortemente oxidante, pode provocar a corrosão de metais durante o processo de esterilização dos mesmos. Uma das formas de se combater a ação corrosiva do ácido peracético sobre metais consiste no emprego de inibidores de corrosão.

Por esses motivos, a empresa Phago, em parceria com a empresa BellType, procurou nosso grupo com a proposta de uma cooperação em pesquisa, para o estudo e desenvolvimento de um inibidor de corrosão que permitisse a aplicação do ácido peracético sem danos colaterais.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade da aplicação de diferentes inibidores de corrosão em meio de ácido peracético, agindo sobre aço inoxidável 304, uma liga metálica ferrosa de interesse médico e odontológico. Outro aspecto do trabalho avaliou a possibilidade de interferência dos inibidores de corrosão sobre a ação esterilizante do ácido peracético.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2 Revisão bibliográfica

2.1 Limpeza e descontaminação

Em ambientes hospitalares, odontológicos e laboratoriais existe a possibilidade de contaminação por microrganismos, de forma direta ou indireta, a partir de fontes ambientais. Em geral, as infecções associadas a esse tipo de ambiente são raras, pois existe uma série de medidas adotadas para evitar que isso ocorra [3] [2].

Os microrganismos estão presentes em ambientes laboratoriais, em geral, em quantidade elevada, porém na maioria dos casos um processo comum de limpeza é suficiente para evitar que haja a contaminação de hospedeiros humanos. No entanto, em certos casos se faz necessário um processo mais avançado de desinfecção e esterilização.

2.1.1 Desinfecção

É um processo menos letal que a esterilização, eliminando quase todos os microrganismos patogênicos, mas não necessariamente toda a forma de vida microbiana (por exemplo, microrganismos na forma esporulada), em objetos inanimados [2] [3].

A eficácia de um processo de desinfecção é controlada por uma série de fatores, entre eles: natureza e número de microrganismos contaminantes; quantidade de matéria orgânica presente; tipo e estado dos instrumentos, dispositivos e materiais a serem desinfetados e a temperatura [2] [3].

Existe um amplo leque de atividades que podem ser caracterizadas como de desinfecção, indo desde a esterilização até a redução mínima de agentes microbianos. Em termos gerais, os processos de desinfecção podem ser divididos em três níveis: alto, intermediário e baixo [2] [3].

- Desinfecção de alto nível: elimina os microrganismos presentes e inativa os vírus, não necessariamente tem efeito sobre esporos;

- Desinfecção de nível intermediário: elimina os microrganismos vegetativos, incluindo os que podem causar danos a saúde, e inativa a maior parte dos vírus;
- Desinfecção de baixo nível: reduz a população microbiana, destruindo as bactérias vegetativas, porém nem todas as que são perigosas para a saúde, elimina alguns fungos e inativa alguns vírus.

2.1.2 Esterilização

Esterilização é o processo de limpeza que garanta a eliminação de toda a forma de vida microbiana sobre um objeto ou superfície, incluindo até mesmo vírus e esporos nessa definição.

Esterilidade é uma definição categórica e absoluta, sendo que um item pode estar esterilizado ou não, sem qualquer meio termo entre essas opções. Do ponto de vista operacional, um procedimento de esterilização não pode ser categoricamente definido. Em contraste, o procedimento é definido como um processo após o qual a probabilidade de um microrganismo sobreviver ao tratamento seja de 1:1.000.000. [2] [3]

O processo de esterilização de um objeto pode se dar por processo radioativo, térmico ou químico, enquanto superfícies podem apenas passar por esterilização química.

2.1.2.1 Térmica

O processo de esterilização térmica se dá ao submeter o objeto a ser esterilizado a altas temperaturas, o que garante a eliminação de toda a forma de vida microbiológica.

Esse processo pode ser realizado pela aplicação de chama, plasma, radiação ou o uso de um instrumento de autoclave, de acordo com a necessidade e conveniência de quem aplica o processo. [2] [3]

2.1.2.2 Química

A esterilização química é realizada ao se submeter o objeto ou superfície a ser esterilizado a um agente químico que cause a eliminação das formas de vida microbiológicas presentes.

Embora diversos compostos químicos possam ser utilizados como desinfetantes, pois eliminam boa parte dos microrganismos presentes, poucos podem ser considerados esterilizantes, visto que são raros aqueles que consigam agir sobre os agentes microbiológicos menores, como esporos e vírus, [1] [2].

Entre os agentes químicos esterilizantes, podem ser citados: ozônio, peróxido de hidrogênio, óxido de etileno, formaldeído, compostos liberadores de cloro ativo e ácido peracético, [1] [2].

Dentre os agentes químicos esterilizantes, aqueles em forma gasosa são difíceis de manipular, enquanto formaldeído é considerado cancerígeno em seres humanos e os liberadores de cloro ativo apresentam alta toxicidade se em contato com a pele ou inalados. Assim sendo, o ácido peracético é o que apresenta a maior gama de boas propriedades, pois apresenta baixa toxicidade e sua decomposição produz substâncias que não agredem o meio ambiente, [1] [2].

2.1.2.2.1 Ácido peracético

O ácido peracético é um peróxido de ácido acético, fortemente oxidante, e largamente aplicado como esterilizante e desinfetante.

Ele é produzido a partir de um equilíbrio entre ácido acético, peróxido de hidrogênio, ácido peracético e água e seu equilíbrio é dado pela seguinte equação [4]:

O ácido peracético é um dos desinfetantes mais eficazes que existem, apresenta baixa toxicidade e, devido ao seu produto de decomposição não ser ambientalmente nocivo, não necessita de tratamentos especiais no efluente após sua utilização, o que faz com que este seja o melhor desinfetante e esterilizante na atualidade, por agregar a maior quantidade de boas características.

A solução comercial de ácido peracético é constituída de um líquido incolor que possui um forte odor pungente de ácido acético e possui pH próximo a 2. Para uma solução de 5 % de ácido peracético, 20 % a 24 % de peróxido de hidrogênio e 10 % a 12 % de ácido acético, a densidade é igual a 1,11 g/cm³. O ácido peracético é solúvel em água em quaisquer proporções, assim como em solventes orgânicos polares, entretanto é apenas parcialmente solúvel em solventes aromáticos [5]. Sua decomposição resulta em ácido acético diluído e oxigênio, de acordo com a equação [6]:

A solução de ácido peracético é produzida a partir da reação entre ácido acético anidro e peróxido de hidrogênio, na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Em adição, um agente estabilizante ou sequestrante é empregado durante a produção do mesmo [5].

Em termos de estabilidade, o ácido peracético possui valores menores que o peróxido de hidrogênio. Uma solução 40 % de ácido peracético perde 1 % a 2 % de sua composição por mês, enquanto a perda de uma solução concentrada de peróxido de hidrogênio concentrada é de menos de 1 % ao ano. Ácido peracético diluído é ainda menos estável: uma solução de 1 % perde metade de sua concentração através de

hidrólise em 6 dias. Entretanto, o ácido peracético disponível comercialmente (concentração de 10 % a 15 %) utilizado em indústrias é muito mais estável, se comparado com soluções de alta e baixa concentração [5], devido à presença de estabilizantes, em geral em natureza e composição não reveladas.

As propriedades germicidas do ácido peracético foram reportadas inicialmente por Freer e Novy, em 1902. Posteriormente o ácido foi testado contra outros 22 germicidas, sendo aquele que teve melhor desempenho, por Hutchings e Xezones, em 1949. Greenspan e MacKellar, em 1951, avaliaram sua capacidade como esterilizante de amplo espectro, testando seu desempenho na eliminação de bactérias, fungos e esporos [5].

O ácido peracético vem sendo utilizado ou estudado em diversos ambientes, notadamente na desinfecção de efluentes industriais, trocadores iônicos, torres de resfriamento, membranas de fibras ocas e redução efetiva de patógenos em biossólidos [5].

Aplicações para o poder esterilizante do ácido peracético são feitas nas indústrias alimentícias e de bebidas, médicas e farmacêuticas, de polpa, papel e têxtil, nas quais é aplicado para desinfecção e esterilização de tanques, encanamento, caminhões de transporte, equipamento médico, emulsões, hidrogéis, e na eliminação de microrganismos em águas de preparação de papel.

2.1.2.3 Demais aplicações do ácido peracético

Além de um poderoso esterilizante, outras aplicações podem ser observadas para o ácido peracético, como:

- Agente de branqueamento (“bleaching”)
- Agente epoxidante

Como agente de branqueamento, o ácido peracético pode ser aplicado para fibras têxteis, como nylon, com a vantagem que não causa amarelamento em aplicação subsequente de calor, diferente do hipoclorito de sódio [7].

O ácido peracético também é largamente aplicado como agente epoxidante para a oxidação de olefinas para epóxidos desde a década de 50, principalmente utilizado para olefinas de alta massa molecular [7].

2.1.2.4 Processos de obtenção do ácido peracético

A obtenção do ácido peracético pode ser feita através de três métodos distintos, sendo eles:

- Manufatura pela mistura de ácido acético e peróxido de hidrogênio;
- Preparação através de oxidação de acetaldeído em fase líquida;
- Preparação de ácido peracético por oxidação de acetaldeído em fase de vapor;

A reação de obtenção mais comum para a síntese do ácido peracético é a primeira, que pode se dar na presença de um catalisador ácido, como ácido sulfúrico concentrado. A reação se dá em um equilíbrio metaestável reversível, que pode levar a uma rápida decomposição do produto obtido, [7] [6].

O processo de preparação de ácido peracético através da oxidação de acetaldeído, catalisado por acetato de cobre ou luz ultravioleta, é considerado a rota de obtenção mais eficiente, sendo assim a mais viável sob um ponto de vista comercial. O produto final desse processo corresponde a um complexo cristalino 1:1 entre ácido peracético e acetaldeído, o monoperacetato acetaldeído, cuja decomposição ocorre de forma violenta com possibilidade de explosões, [7].

A Union Carbide Corporation superou esse problema através da síntese do complexo cristalino em um solvente inerte, com a subsequente decomposição do monoperacetato seguida de separação e isolamento do ácido peracético, em um

conversor a vácuo a 100°C. Esse processo garante uma solução de alta pureza de ácido peracético diluído em solvente inerte, e a reciclagem do acetaldeído usado para a síntese do monoperacetato acetaldeído. [7]

2.2 Aços

Aço é, possivelmente, o grupo de ligas mais complexo de uso comum. Abrange desde uma simples liga ferro-carbono, até os aços inoxidáveis especiais duplex e tríplex.

Suas aplicações são as mais diversas, sendo utilizados em praticamente tudo que permeia o mundo moderno. Desde um parafuso que garante a integridade de um guarda-roupa às vigas que sustentam um poste, os aços são praticamente onipresentes na vida moderna.

A definição de aço é qualquer liga à base de ferro, com teor de carbono entre 0,008% e 2,11%. A partir disso, o acréscimo de outros materiais, metais e não-metais, é feito para garantir as propriedades desejadas à liga.

Os aços podem ser divididos em grupos, que são: aço carbono; aço inoxidável; aço rápido; aço de alta resistência e baixa liga, [8] [9].

Devido ao interesse desse trabalho, o aço inoxidável austenítico 304 será abordado de maneira mais detalhada.

2.2.1 Aços inoxidáveis

Aços inoxidáveis são compostos primariamente por ferro, cromo e carbono, podendo haver a presença de diversos outros elementos, como titânio, molibdênio, níquel, nióbio e enxofre, dependendo das propriedades que são requeridas para a liga.

Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com a fase formada na matriz ferrosa: austenítico (austenita), ferrítico (ferrita), martensítico (martensita), duplex (austenita e ferrita) e tríplex (austenita, ferrita e martensita).

A resistência à corrosão inerente a esses aços é atribuída a uma camada de passivação formada na superfície do aço quando exposto a um meio corrosivo. Essa camada deve ser composta por um óxido inerte e muito pouco solúvel, no caso dos aços inoxidáveis, composta de uma mistura de diversos óxidos, dependendo dos elementos da liga, porém o óxido de cromo sempre está presente nessa mistura.

Diversos elementos de liga e impurezas podem ser encontrados na composição de um aço inoxidável, algum deles sendo [8] [9] [10] [11] [12]:

- Níquel: facilita a precipitação de austenita em aços austeníticos e garante maior resistência à corrosão e ao calor;
- Molibdênio: adicionado para melhorar a resistência à corrosão e ao calor, também pode ser usado, na forma de molibdato, como inibidor de corrosão;
- Titânio: estabilizante da estrutura do aço inoxidável possui grande afinidade por carbono, precipitando na forma de um carbeto estável, evitando assim a precipitação de carbeto de cromo, que poderia favorecer o aparecimento de corrosão intergranular na estrutura do aço;
- Alumínio: pode ser encontrado como inclusão na estrutura metálica. É acrescentado a banhos de aço na forma líquida para desoxidação da liga. A imensa maioria do alumínio é removida do banho na forma de óxido.
- Cálcio: inclusão comumente encontrada nos aços, usualmente resíduo do cadinho de fundição da liga.

2.2.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos em geral apresentam boa resistência à corrosão, superior a de outros aços. Estes aços se caracterizam por apresentarem, além do ferro, cromo e níquel em sua composição [13] [14] [15]. É um aço não magnético, que mantém a estrutura cúbica de face centrada, presente no ferro gama, estável a temperaturas elevadas. Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados, por exemplo, como materiais arquitetônicos, hospitalares, farmacêuticos, na indústria alimentícia e de bebidas, em peças de tubulações, utensílios domésticos, artigos esportivos, e equipamentos industriais.

2.2.1.1.1 Aço austenítico 304

O aço inoxidável austenítico 304 (AISI 304) possui a seguinte composição química:

C- 0,03 %~0,08 %, Mn – 2,00 % (max), Si – 1,00 % (max), P – 0,045 % (max),

S – 0,030 % (max), Cr – 18,0 %~20,0%, Ni – 8,00 %~10,5 %.

O Brasil utiliza esse material na construção de bancas de jornal, agências bancárias 24h, estações de metrô, esquadrias de correr, janelas de boxes de banheiros, mobiliário hospitalar e odontológico, materiais cirúrgicos, entre outros. Apesar do custo elevado, as empresas acreditam que a relação custo/benefício tende a ser menor devido à grande vida útil do material [13].

2.3 Inibidores de corrosão

Inibidores são substâncias, ou misturas, que são acrescentadas a um meio corrosivo, com o intuito de reduzir em várias ordens de grandeza a velocidade dos processos de corrosão.

Sua utilização é estimulada pela indústria, pois mitigam o desgaste que os processos corrosivos causam em estruturas e equipamentos.

Segundo o diário do comércio e indústria, os gastos com corrosão nos Estados Unidos chegam ao valor de 600 bilhões de dólares, e aproximadamente um quinto de toda a produção mundial de aço é destinado à reposição das perdas causadas pelos processos de corrosão, [16].

Os inibidores de corrosão podem ser classificados, em inibidores catódicos, anódicos e de adsorção [11] [17]:

- Inibidores anódicos: atuam sobre as reações anódicas da superfície, processos de oxidação, formando um filme com o produto da corrosão, e causando uma polarização anódica no eletrodo. Podem ser citados: hidróxidos, carbonatos, silicatos e boratos como inibidores anódicos;
- Inibidores catódicos: reprimem as reações catódicas, processos de redução, produzindo uma camada de compostos insolúveis que envolvem a área catódica. Podem, por exemplo, dificultar a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, polarizando catodicamente a superfície. Podem ser citados como inibidores catódicos: íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Ni^{2+} ;
- Inibidores de adsorção: formam uma película protetora sobre a superfície, impedindo que as reações catódicas ou anódicas ocorram. Essa película pode ser formada por moléculas adsorvidas ou pela formação de um complexo entre o inibidor e íons provenientes do substrato da superfície. Exemplos de alguns inibidores de adsorção: aldeídos, aminas, compostos triazólicos, uréia e tiouéria.

2.3.1 Benzotriazol

O benzotriazol (BTAH), um inibidor consagrado há mais de quarenta anos para o cobre [18] [19] [20], vem sendo estudado neste laboratório para diferentes materiais, tais como, cobre [21] [22] [23], latão [24] [25], liga cobre-níquel [26] [27], ferro [13] [28], aço carbono [29] [30], aços inoxidáveis austenítico, martensítico e ferrítico [13]. Os estudos se concentraram em meio ácido e o destaque, no caso de materiais ferrosos, para a sua ação sobre aços inoxidáveis austeníticos [13] [31] [32]. Os estudos em meio de ácido sulfúrico mostraram que, para o aço inoxidável austenítico 304, a eficiência inibidora é de 100% e o filme protetor se mantém na superfície, mesmo quando esta é imersa na solução ácida sem benzotriazol. O emprego do benzotriazol nesse estudo, portanto, em parte se deve ao conhecimento já adquirido pelo grupo e ao fato de ser um inibidor de baixo custo e de baixa toxicidade quando em baixas concentrações [33]. Estudos recentes apontam para a toxicidade do BTAH sobre animais aquáticos [34]. A inclusão deste inibidor se deve ao fato do mesmo estar sendo empregado comercialmente na composição de misturas inibidoras para aços inoxidáveis em meio de ácido peracético.

Figura 2-1 Estrutura da molécula de Benzotriazol (BTAH)

2.3.2 Molibdato de sódio

A adição de molibdênio a aços inoxidáveis tem como resultado uma maior resistência à corrosão. Estudos anteriores realizados pelo grupo mostraram que o íon molibdato já se encontra presente em soluções nas quais aços inoxidáveis contendo molibdênio estão imersos, mesmo no potencial de corrosão. A adição de íons molibdato a uma solução de cloreto de sódio, elevou a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico 254 [35]. Acredita-se, portanto que a exploração do íon molibdato seja de interesse nesse trabalho. Quin Qu et al, por outro lado mostraram que o íon molibdato atua como inibidor na corrosão do aço carbono 1005 laminado imerso em ácido peracético [36], e Mu et al [37] estudaram seu efeito inibidor para o mesmo aço em meio de ácido clorídrico, enquanto Alentejano e Aoki [38] caracterizaram o comportamento do mesmo como inibidor de corrosão localizada para o aço inoxidável 304 em meio de água pura na ausência e presença de íons cloreto.

2.3.3 Tungstato de sódio

Qu et al., em outro trabalho, mostraram que o tungstato de sódio pode ser empregado como inibidor de corrosão para o aço carbono 1005 laminado em meio de ácido peracético [39]. Os autores realizaram ensaios gravimétricos, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Mu et al [37] estudaram seu efeito inibidor para o mesmo aço em meio de ácido clorídrico. Alentejano e Aoki [38] verificaram que os íons tungstato atuam como inibidor de corrosão localizada para aço 304 em meio de água pura, na ausência e presença de íons cloreto.

2.3.4 Dodecilsulfato de sódio

Aditivo empregado em trabalho prévio do grupo, o dodecilsulfato de sódio (SDS) foi estudado por Villamil [14], que constatou, através de técnicas eletroquímicas

e de espectroscopia, o sinergismo entre o SDS e o benzotriazol, elevando a eficiência inibidora do BTAH para cobre em meio de ácido sulfúrico.

O dodecilsulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) é a molécula mais empregada na busca do entendimento de parâmetros biológicos, da termodinâmica e da cinética de surfactantes.

2.3.5 Inibidores à base de fosfato

Não se encontrou nenhum trabalho envolvendo esses inibidores para materiais ferrosos em meio de ácido peracético. No entanto, íons fosfato vêm sendo empregados há mais de um século como meio para proteger superfícies metálicas dos efeitos da corrosão, seja na forma de banhos fosfatizantes [40], como na forma de sais aplicados como inibidores de corrosão para diversos meios e materiais metálicos [41] [42] [43].

Os inibidores usados nesse trabalho foram fosfato monossódico (NaH_2PO_4), fosfato dissódico (Na_2HPO_4) e hexametafosfato de sódio ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$).

2.4 Fenômenos de adsorção

A adesão de moléculas ou espécies iônicas a uma superfície é chamada adsorção. A substância que se liga à superfície é chamada de adsorbato, enquanto a superfície em si é chamada de adsorvente, [44] [45] [46].

Esse fenômeno ocorre, prioritariamente, nos sítios ativos do adsorvente, pontos em que ocorre um desequilíbrio das forças intermoleculares ou interatômicas do substrato.

A extensão da adsorção é comumente definida pelo grau de cobertura (θ), que é dado por:

$$\theta = \frac{n^{\circ} \text{ de sítios ativos ocupados}}{n^{\circ} \text{ de sítios ativos na superfície}}$$

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para a medição do grau de cobertura, entre elas podem ser citadas: a dessorção instantânea, a gravimetria e variação na resistência de polarização de uma superfície na ausência e presença do adsorbato, por ensaios de curvas de polarização ou impedância eletroquímica.

O processo de adsorção pode se dar através de mecanismos físicos (fisissorção) ou químicos (quimissorção).

2.4.1 Adsorção física

A adsorção física se dá puramente através de forças de Van der Waals que atuam entre o adsorbato e o adsorvente. [17] [44] [45] [46]

Como as forças de Van der Waals são consideradas forças fracas, a fisissorção é considerada como um fenômeno intermolecular fraco, com baixa variação de energia livre, onde não ocorre qualquer alteração na molécula do adsorbato ou na superfície do adsorvente, sendo uma interação puramente física.

Esse fenômeno é empregado em processos de purificação de líquidos e gases, como, por exemplo, em filtros de carvão ativo.

2.4.2 Adsorção química

Na quimissorção, as moléculas do adsorbato se unem ao adsorvente através de ligações químicas, normalmente covalentes. [17] [44] [45] [46]

A molécula do adsorbato tende a se acomodar na superfície do adsorvente de forma a ter o máximo possível de coordenação com o substrato, onde ocorre uma variação de energia livre significativamente alta, pelo menos 10 vezes maior que na adsorção física. O efeito dessa ligação é que a própria molécula do adsorbato é alterada, podendo até mesmo ser decomposta pela superfície do adsorvente. No caso do substrato metálico, a adsorção química se destaca pela formação de complexos entre o ânion do inibidor e o cátion metálico.

A principal aplicação da adsorção química se dá em catálises heterogêneas ou em processos envolvendo o emprego de inibidores de corrosão.

2.4.3 Isotermas de adsorção

Existem modelos matemáticos que permitem calcular, empiricamente, a variação da energia livre de Gibbs padrão para um fenômeno de adsorção. Tais modelos consideram que a variação do grau de recobrimento da superfície ocorre de forma proporcional com a variação da concentração do adsorbato, e cada modelo corresponde a uma série de hipóteses para a ocorrência do fenômeno.

Uma vez aplicado o modelo correto, é possível se obter o valor de K_{ads} , a constante de equilíbrio de adsorção, e calcular a energia livre de Gibbs padrão do fenômeno, através da equação:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{ads}$$

Para se definir qual modelo de isoterma é seguido, é necessário que os dados sejam colocados em um gráfico de acordo com a equação que rege cada modelo. Aquele que apresentar o melhor fator de correlação linear (r^2) pode ser considerado o modelo mais adequado aos dados obtidos.

2.4.3.1 *Isoterma de Henry*

Presume que o adsorbato seja um gás ideal bidimensional e que todos os sítios ativos da superfície do adsorvente estejam livres.

Segue o modelo:

$$\Gamma = K_{\text{ads}} C$$

Onde K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção, Γ e C são as concentrações da espécie, adsorvida na superfície e presente na solução, respectivamente.

2.4.3.2 *Isoterma de Langmuir*

O modelo de Langmuir para fenômenos de adsorção segue algumas premissas básicas:

1. As moléculas se adsorvem na forma de uma única camada;
2. Os sítios ativos da superfície do adsorvente são bem definidos e localizados;
3. Cada sítio pode acomodar uma única molécula de adsorbato;
4. As moléculas adsorvidas não interagem lateralmente umas com as outras;

Originalmente o modelo foi proposto para a adsorção de gases em substratos sólidos, admitindo um gás ideal bidimensional, e posteriormente foi deduzida para fenômenos de adsorção de moléculas em solução. [17] [44] [47]

O modelo matemático apresentado por Langmuir é representado por:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C$$

Onde: K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e C é a concentração do adsorbato na solução.

Para verificar se o fenômeno de adsorção segue o modelo de Langmuir, deve ser montado um gráfico de C/θ vs C , onde o coeficiente angular deve ser igual a 1, e o coeficiente linear é igual a $1/K_{ads}$.

Outra dedução do modelo de Langmuir, apresentada por Silva [47], apresenta uma modificação do modelo original, passando a considerar a possibilidade de uma molécula de adsorbato ocupar mais de um sítio da superfície do adsorvente. Essa modificação do modelo acrescenta um fator n , número de sítios ocupados por cada molécula, na equação original, assim sendo:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nCa$$

Nessa modificação do modelo, o coeficiente angular é igual a n , enquanto o coeficiente linear é igual a n/K_{ads} .

2.4.3.3 Isoterma BET

O modelo de adsorção da isoterma BET (**B**runauer, **E**mmett, **T**eller) foi apresentado em 1938, como uma extensão do modelo de Langmuir, porém passando a considerar que o adsorbato se adsorva em múltiplas camadas sobrepostas, antes que a primeira camada recubra completamente a superfície do substrato.

Para a aplicação do modelo BET para interface solução/superfície, é aplicada a seguinte expressão matemática:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{C_0}{x} + \left[\frac{(x-1)}{x} \right] C$$

Onde C é a concentração do adsorbato, Co é a solubilidade do adsorbato e x é uma constante $\cong \exp[(\Delta H_{ads} - \Delta H_{crist})/RT]$ (onde ΔH_{ads} é a entalpia molar de adsorção e ΔH_{crist} a entalpia molar de cristalização).

Para esse modelo, admite-se $C_0 \gg C$, de forma que o adsorbato se apresenta em baixa concentração no meio.

O coeficiente angular de um gráfico de C/θ vs C, vai ser dependente da diferença entre a entalpia molar de adsorção e da energia molar entre duas camadas de moléculas (entalpia de cristalização), definindo duas situações limites. A primeira se define por uma grande diferença nas entalpias ($x \gg 1$), e o coeficiente angular tende a 1, para esse caso, o modelo de Langmuir é válido. O segundo caso é onde a diferença entre as entalpias é nula, o que leva o coeficiente angular tender a zero, caso em que não ocorreria o fenômeno de adsorção. Para os casos em que o valor do coeficiente angular fica entre 0 e 1, o modelo considera a formação em múltiplas camadas antes que a primeira esteja completa.

2.4.3.4 *Isoterma de Frumkin*

O modelo de adsorção de Frumkin é um refinamento do modelo de Langmuir, onde é considerada a interação lateral entre as moléculas adsorvidas na superfície do substrato. O tratamento matemático é representado por:

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K + g\theta$$

Onde g é uma constante que representa o efeito da interação lateral entre as moléculas adsorvidas. Para valores de g positivos, a interação é atrativa, enquanto para valores de g negativos a interação é repulsiva. Para $g = 0$ o modelo de Langmuir é válido.

A verificação da aplicabilidade do modelo é feita em um diagrama $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ vs θ .

2.4.3.5 *Isoterma de Temkin*

O modelo de Frumkin é refinado por Temkin, que passa a considerar a variação de ΔG_{ads} e ΔH_{ads} linear com a variação do grau de cobertura. O modelo é dado por:

$$\log\frac{\theta}{c} = \log K + g\theta$$

A correspondência do fenômeno com esse modelo se dá por um diagrama de $\log\frac{\theta}{c}$ vs θ , onde o coeficiente linear é $\log K$ e o coeficiente angular é g .

2.4.3.6 *Isoterma de Flory-Huggins*

O modelo apresentado por Flory e Huggins é uma modificação do modelo de Langmuir que assume que o fenômeno de adsorção se dá pela substituição de moléculas de água adsorvidas na superfície do substrato por moléculas de adsorbato. Esse modelo é representado por:

$$\log\frac{\theta}{c} = \log xK + x \log(1-\theta)$$

Onde x é um coeficiente que relaciona o tamanho da molécula de inibidor com o tamanho da molécula de água, isto é, representa o número de moléculas de água substituídas por uma molécula de inibidor.

O diagrama de $\log\frac{\theta}{c}$ vs $\log(1-\theta)$ apresenta uma reta de coeficiente angular x e coeficiente linear $\log xK$. Para $x = 1$, o modelo de Langmuir é válido.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Ácido peracético

No presente trabalho foram utilizadas soluções 0,2% em volume de ácido peracético (0,026 mol/L), obtidas a partir de uma solução-estoque com concentração igual a 5%. O valor da concentração da solução final foi controlado através do uso de fitas indicadoras de concentração, fornecidas pela indústria. A concentração escolhida corresponde à utilizada em ambientes hospitalares e odontológicos.

3.1.2 Eletrodos empregados

Todas as medidas foram realizadas com um sistema de três eletrodos, preparados com um eletrodo de trabalho, feito de aço inoxidável austenítico 304, a ser estudado, um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl/KClsat) e um eletrodo auxiliar feito de aço inoxidável 254 de grande área.

Os eletrodos de trabalho, com área aproximada de 0,6 cm², em formato de disco, foram embutidos em teflon, com uma haste de latão para dar o contato elétrico.

3.1.3 Inibidores de Corrosão

Para esse estudo foram empregados os inibidores de corrosão benzotriazol, fosfatos monossódico e dissódico, hexametáfosfato de sódio, molibdato, tungstato e dodecilsulfato (SDS) de sódio, pureza analítica. Estes inibidores, com exceção do SDS, são utilizados comercialmente para materiais ferrosos em meio de ácido peracético, conforme informado pelas empresas Phago e Belltype.

3.2 Técnicas

Para se obter uma quantidade estatisticamente significativa de resultados, os ensaios foram feitos em três eletrodos de trabalho diferentes e em duplicata. Os valores apresentados ao longo desse trabalho são os resultados médios dos ensaios realizados.

Os eletrodos utilizados passaram por tratamento superficial com lixas de carvão de silício de 220, 320, 400, 600 e 2000 mesh, lavados com etanol e água destilada e secados com corrente de ar quente, antes de cada medida.

Para a técnica de MEV as amostras, após esse tratamento, foram polidas com pasta de diamante de 1 μ m.

3.2.1 Potencial de circuito aberto

A técnica de potencial de circuito aberto (OCP) consiste na exposição do material metálico ao meio agressivo, com o registro da variação do potencial em função do tempo, em relação ao eletrodo de referência. As medidas foram realizadas até que o potencial apresentasse um valor quase-estacionário, considerado o potencial de corrosão, E_{corr} . O critério para a obtenção do potencial quase-estacionário foi de uma variação de 2 mV a 3 mV em 10 minutos. Os motivos para esse critério são mostrados na sessão experimental.

3.2.2 Polarização linear potencioestática

Consiste na aplicação de uma varredura linear de potenciais, como variável de perturbação, medindo como resposta a corrente.

Através desta técnica, parâmetros como, densidade de corrente de passivação e resistência de polarização (R_p) podem ser determinados. A determinação dos valores de R_p é feita graficamente, através do inverso do coeficiente linear da reta de Densidade de Corrente *versus* Potencial ($i \times E$) na vizinhança do E_{corr} , com uma variação de $\pm 10\text{mV}$ em torno do mesmo. A comparação entre valores de R_p na ausência e presença do inibidor foi feita, e a partir destes valores, foi determinada a eficiência do inibidor (grau de cobertura da superfície) e foram levantadas isotermas de adsorção.

Foram realizadas três polarizações na superfície de cada eletrodo, foram estudadas duas superfícies distintas de cada eletrodo, e empregados três eletrodos de igual composição, totalizando 18 medições para cada sistema estudado. Esse procedimento teve como objetivo reduzir o erro em virtude de variações da superfície do aço.

3.2.3 Cronoamperometria

Técnica potenciostática que consiste na aplicação de um potencial constante, maior ou menor do que o potencial de corrosão, por um período de tempo suficiente para atingir o estado estacionário, e na leitura da resposta da corrente em função do tempo.

Empregou-se esta técnica para se obter dados sobre o filme formado na superfície do eletrodo, visto que a mesma permite avaliar a corrosão por pite, decorrente de imperfeições na camada que protege o metal. A corrosão por pite, através dessa técnica é observada com uma súbita elevação na corrente medida em função do tempo, enquanto a corrosão generalizada pode ser observada pelo valor elevado, porém constante, da corrente medida.

O experimento foi realizado ao longo de 30 minutos, quando a resposta da corrente tornou-se constante em relação ao tempo.

3.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Esta técnica permite determinar diferentes constantes de tempo dos diferentes processos envolvidos na interfase, favorecendo um estudo da cinética e do mecanismo da reação do eletrodo. No estado estacionário a interfase metal-solução é caracterizada pelo potencial elétrico ou pela corrente elétrica. Sendo assim, sob condição potencioestática, a corrente é uma função do potencial. Quando se sobrepõe a esse sistema uma perturbação senoidal de pequena amplitude em potencial, o sistema responderá, devido à pequena amplitude de perturbação, com uma variação senoidal de corrente. Essa resposta do sistema é função das diferentes constantes de tempo que caracterizam os diversos processos que podem estar ocorrendo na interface e que por sua vez podem estar atrasados ou adiantados em relação à perturbação, apresentando uma diferença de fase. Assim podemos definir a impedância de um sistema como $z = (|E|/|I|) \exp \phi t$, onde E é o potencial elétrico, I a corrente, ϕ a diferença de fase e t o tempo.

Esta técnica costuma ser empregada visando uma informação cinética mais detalhada sobre a interação metal-oxidante na ausência e presença de inibidores. Para o presente trabalho, esta técnica foi empregada de forma qualitativa, para comparação de seus resultados com os obtidos por polarização, com uma variação da perturbação entre 100 kHz e 0,01 Hz. Serão avaliados também os valores da componente imaginária da impedância, obtidos em altas frequências, com o objetivo de analisar a adsorção dos inibidores e seu efeito sobre a dupla-camada elétrica.

3.2.5 Ensaios microbiológicos

Foram realizados esses ensaios com o intuito de verificar se a capacidade esterilizante do ácido peracético seria de alguma forma comprometida pela presença dos inibidores de corrosão.

Preparo do Inóculo

Obtenção das suspensões de esporos *Bacillus subtilis*

O cultivo e operações subsequentes para a obtenção dos esporos do microrganismo de escolha abrangeram as diferentes etapas descritas a seguir.

Repique de manutenção

Foi utilizada cepa padrão do microrganismo anteriormente descrito, cujos repiques de manutenção foram feitos em tubos de ensaio contendo ágar, em superfície inclinada, esterilizados em autoclave a vapor. Foi a seguir efetuada a incubação dos tubos inoculados à temperatura de 35 ± 2 °C por 24h. Decorrido este tempo foram transferidas, em condições assépticas para câmara de fluxo laminar marca VECO®, modelo VLFS 12 (VECO, Campinas, Brasil), alçadas do tubo inclinado para volume de 100 mL de caldo caseína de soja, estéril e contido em tubo de ensaio de 37 x 200 mm. A incubação seguiu condições idênticas às anteriormente descritas.

Obtenção de esporos

Da suspensão anterior, alíquotas de 5 mL foram inoculadas, a partir da suspensão de repique de manutenção, em distintas garrafas de Roux contendo 200 mL de ágar para esporulação, previamente esterilizadas em autoclave a vapor em ciclo único.

Em continuidade, procedeu-se à incubação das garrafas de Roux nas mesmas condições indicadas para repique de manutenção, porém por períodos de cerca de 12 a 15 dias, durante os quais, diariamente, foi removida parte da massa microbiana utilizando-se alça de platina estéril para confecção de esfregaços e acompanhamento do grau de esporulação.

Acompanhamento do grau de esporulação

Os esfregaços obtidos a partir da massa microbiana de cada garrafa foram fixados e submetidos à coloração de *Wirtz-Conklin*, utilizando solução aquosa de safranina e verde malaquita.

O procedimento consistiu em aplicar a solução saturada de verde malaquita sobre o esfregaço, mantendo-se por 10 min sob leve aquecimento, seguindo-se lavagem

com água destilada, aplicação da solução de safranina por 30 s, enxágue com água destilada e secagem.

Após a contagem de dez campos microscópicos, foi determinada para cada garrafa de Roux a porcentagem de esporos em relação ao total de células vegetativas. Quando atingido o grau de esporulação de cerca de 95 %, o que ocorreu por volta do décimo segundo dia, foi interrompida a incubação.

Padronização das suspensões de esporos

O procedimento de padronização de esporos foi iniciado com a promoção de choque térmico (70°C por 15 min) para ativação dos esporos, seguindo-se diluições decimais em água destilada estéril, sendo as diluições submetidas à contagem, em triplicata, pela técnica de semeadura em profundidade *Pour Plate* (USP 31, 2011; FARM. BRAS. 4º Ed., 1998).

A diluição que obteve a quantidade de 30 a 100 UFC/mL foi padronizada como inóculo.

O ensaio foi realizado seguindo o método ASTM E1054-02 descrito a seguir.

O teste foi dividido em quatro ensaios distintos, A, B, C e D, sendo que os testes A e D foram realizados na ausência e presença dos inibidores de corrosão, e todos os testes foram realizados com intervalo de tempo de inoculação de 1 min e de 1 hora. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Teste A: Eficácia do neutralizante

Foi feita uma mistura de 1 mL de ácido peracético 0,2 %, na ausência e presença dos inibidores de corrosão, e 9 mL de tiosulfato de sódio. A mistura foi inoculada com 100 µL de inóculo de esporos da bactéria *Bacillus subtilis* e uma alíquota da mesma plaqueada, após um minuto de inoculação, em duplicata. Foi aguardada uma hora após a inoculação e uma nova alíquota da mistura foi plaqueada em duplicata.

Essa etapa do ensaio foi realizada visando verificar se haveria qualquer alteração no comportamento do ácido peracético frente ao neutralizante na presença dos inibidores de corrosão

Teste B: Toxicidade do neutralizante

Esse teste foi realizado com o acréscimo de 1 mL de PBS (tampão fosfato-salina) a 9mL de tiosulfato de sódio. A mistura foi inoculada com 100 µL de inóculo e uma alíquota foi plaqueada após 1 minuto de inoculação, em duplicata. Após 1 hora de inoculação, uma nova alíquota da mistura foi plaqueada, novamente em duplicata.

Essa etapa foi útil para verificar se o neutralizante em si possuía qualquer efeito nocivo sobre o esporo do *Bacillus subtilis*.

Teste C: Viabilidade do inóculo

Para essa etapa do ensaio, 10 mL de PBS foram inoculados com 100 µL do inóculo de esporos de *B. subtilis* e uma alíquota da mistura foi plaqueada em duplicata após um minuto de inoculação. Foi aguardado o período de uma hora e uma nova alíquota da mistura foi plaqueada, novamente em duplicata.

Essa parte do ensaio visa determinar se o inóculo preparado com esporo de *B. subtilis* apresenta crescimento populacional viável para a realização do ensaio.

Teste D: Controle de produto (demonstração da capacidade antimicrobiana do produto)

Para a realização desse teste, 10 mL de solução de ácido peracético 0,2 %, na ausência e presença dos inibidores de corrosão em suas concentrações otimizadas ao longo do trabalho, foram inoculados com 100 µL de inóculo e uma alíquota da mistura foi plaqueada em duplicata após um minuto de inoculação. Após o tempo de uma hora, uma nova alíquota da mistura foi plaqueada em duplicata.

Essa etapa do ensaio é a que verifica se a solução esterilizante atua eficientemente sobre o esporo de *B. subtilis*, mesmo na presença de inibidores de corrosão.

Os ensaios A (na ausência e presença dos inibidores de corrosão) e B serão comparados via teste T com o ensaio C, no qual se espera que os grupos não possuam diferenças estatísticas entre si. No teste D espera-se que dê crescimento populacional igual a zero, indicativo de que o esterilizante está atuando.

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia

Microscopia eletrônica de varredura (MEV), com espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplada, foi empregada para se obterem informações sobre a composição da superfície do eletrodo bem como das inclusões nela presentes.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4 Resultados e discussão

4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

A técnica de MEV foi utilizada para obter imagens da superfície do eletrodo estudado e, com isso, foram avaliadas as condições do material e a presença de inclusões. O EDS permitiu que a composição dessas inclusões fosse determinada.

As imagens obtidas do eletrodo mostram uma superfície em que se vêem inclusões.

Nestas inclusões são notadas três regiões diferentes, que tiveram suas composições analisadas por EDS.

As análises por EDS da superfície do eletrodo indicam composição média comparável com a apresentada pela norma ABNT do aço, e sua composição encontrada em diversas fontes.

Figura 4-1 Superfície do aço 304 após polimento com pasta de diamante, com magnificação de 2000x e 10000x

As imagens mostram a superfície do aço 304, após polimento até pasta de diamante, com magnificação de x2000 e x10000.

Tabela 4-1 Composição, em % de massa, da superfície do aço 304, obtida por EDS

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>
<i>Si</i>	0.29	0.56
<i>P</i>	0.07	0.12
<i>S</i>	0.55	0.95
<i>Cr</i>	18.89	19.98
<i>Mn</i>	1.47	1.47
<i>Fe</i>	65.66	64.67
<i>Ni</i>	13.07	12.25
<i>Total</i>	100.00	100.00

A Tabela 4-1 apresenta o percentual em massa da composição da superfície por EDS, apresentando valores comparáveis com aqueles esperados para o aço 304.

Foram feitas imagens das inclusões por MEV e sua composição analisada por EDS, como apresentado nas figuras 4-44 a 4-47.

Figura 4-2 Imagem da superfície do aço 304, com magnificação de 50000x, para avaliação da inclusão por EDS.

Full scale counts: 1020

P_06_pt1

Figura 4-3 Diagrama de EDS para o ponto 1 apresentado na figura 4-2.

Full scale counts: 2112

P_06_pt2

Full scale counts: 2751

P_06_pt3

Figura 4-5 Diagrama de EDS para o ponto 3 apresentado na figura 4-2.

O ponto 1 na imagem apresenta um espectro rico em cromo e ferro, entre outros metais que fazem parte da composição da liga.

O ponto 2, a parte de coloração escura da inclusão, apresenta traços bastante evidentes de alumínio, magnésio e silício, além da presença de cálcio. A presença de oxigênio sugere fortemente que a presença desses elementos se dê na forma de uma mistura de óxidos.

No ponto 3, além de traços dos elementos encontrados no ponto 2, é também detectada a presença de titânio.

O titânio pode ter sido acrescentado como aditivo à liga para provocar precipitação na forma de carbeto, evitando assim que haja formação de carbeto de cromo, que pode causar corrosão intergranular no aço, [8].

Existem duas explicações para a presença de alumínio nas inclusões. O mesmo pode estar presente como resíduo do processo de tratamento superficial abrasivo com lixas, que carregam alumina (óxido de alumínio) em sua composição. Outra possível fonte para o alumínio, ou seu óxido, seria o aço ter passado pelo processo de desoxidação durante o estado líquido, chamado *killed bath*, [9].

4.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A técnica de OCP foi empregada buscando determinar o valor do potencial de corrosão, o potencial quasi-estacionário do aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%, bem como o tempo necessário para que o mesmo atingisse esse valor. A técnica também foi empregada para se verificar a viabilidade do emprego de um eletrodo de aço inoxidável austenítico especial, como eletrodo auxiliar. Antes, porém, foi necessário o estabelecimento das condições experimentais descritas a seguir.

4.2.1 Escolha do eletrodo auxiliar

Quando exposto ao meio de ácido peracético, o eletrodo auxiliar de platina catalisava em sua superfície a decomposição da água oxigenada, saturando a superfície do eletrodo de trabalho e do capilar de Luggin com bolhas de oxigênio. Além de alterar a área superficial do eletrodo de trabalho, as bolhas levavam a resistência elétrica dos locais onde se aderiam a tender ao infinito, tornando impossível a realização de

qualquer medida eletroquímica. Devido a esse fenômeno, o eletrodo auxiliar de platina foi substituído por um eletrodo auxiliar de aço inoxidável especial UNS 254 [35], de alta resistência à oxidação e de menor efeito catalítico.

O potencial do eletrodo auxiliar de aço inoxidável 254 quando medido contra o eletrodo de platina, apresentou uma diferença de potencial estável e menor do que 10 mV neste meio de estudo, podendo ser considerado adequado à função de eletrodo auxiliar.

4.2.2 Escolha do melhor tempo de imersão

O parâmetro tempo de imersão dos eletrodos foi determinado a partir de dois métodos: tempo necessário para que a variação de potencial em função do tempo fosse inferior a 1mV em 10 minutos em uma medida de OCP, e a reprodutibilidade das curvas de polarização levantadas na mesma superfície após a variação do tempo. Segundo o primeiro parâmetro, o tempo de imersão necessário seria de 5 horas. Porém, dado à natureza instável do meio, quanto menor o tempo de realização do ensaio, mais garantido seria que a concentração de ácido peracético permanecesse a mesma. Nessas condições, foram realizadas polarizações com os tempos de imersão de 2h, 3h, 4h e 5h, três curvas em cada tempo na mesma superfície, conforme mostrado na Figura 4-6.

Figura 4-6 Curvas de polarização para o aço inoxidável 304 e suas repetições em diversos tempos em meio de ácido peracético 0,2%.

Tabela 4-2: comparativo de coeficiente angular e E_{corr} para o aço 304 em meio de ácido peracético, sob diferentes tempos de imersão em horas

Amostra Tempo	1		2		3	
	dj/dE	$E_{i=0}$ (mV)	dj/dE	$E_{i=0}$ (mV)	dj/dE	$E_{i=0}$ (mV)
2 h	$6,84 \times 10^{-6}$	553	$7,22 \times 10^{-6}$	558	$6,80 \times 10^{-6}$	562
3 h	$8,10 \times 10^{-6}$	560	$8,14 \times 10^{-6}$	561	$8,39 \times 10^{-6}$	561
4 h	$6,48 \times 10^{-6}$	572	$6,96 \times 10^{-6}$	573	$7,49 \times 10^{-6}$	574
5 h	$4,88 \times 10^{-6}$	583	$5,24 \times 10^{-6}$	584	$5,13 \times 10^{-6}$	585

A Tabela 4-2, acima, mostra a variação do E_{corr} e do coeficiente angular para uma mesma superfície em 3 polarizações após intervalos de tempo de imersão diferentes. Tal ensaio foi feito buscando verificar qual seria o tempo mínimo necessário para que a superfície do aço 304 fosse reprodutível.

É notável que o período de imersão de 3 horas apresentou a maior reprodutibilidade em relação aos demais, apresentando pouca variação, tanto no E_{corr} quanto no coeficiente angular.

Esses dados levaram à escolha do tempo de 3 horas para imersão como sendo o ideal para a estabilização do potencial, tanto para estudos de OCP como para os demais ensaios eletroquímicos.

Na Figura 4-6, e Tabela 4-2, é possível comparar a reprodutibilidade das curvas de polarização, levantadas para uma mesma superfície, em diferentes tempos de imersão. Fica claro que a partir de 3 horas de imersão a liga apresenta um comportamento reprodutível no meio estudado, apresentando alta reprodutibilidade nas curvas levantadas.

A partir da determinação de que o tempo de imersão de 3 horas apresenta resultados reprodutíveis, a variação de potencial considerada quase estacionária passou a ser 2 mV a 3 mV em um intervalo de 10 minutos.

A partir dessa definição, todas as medidas foram feitas após a medição do potencial de circuito aberto do eletrodo por 180 minutos (3 horas), imerso na solução eletrolítica. O OCP foi medido na ausência e presença dos inibidores de corrosão, e das misturas binárias estudadas.

A Figura 4-7 abaixo mostra a estabilização do potencial em função do tempo.

Figura 4-7 Determinação do potencial de corrosão, quase-estacionário do aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.

A Tabela 4-3 mostra os valores médios de E_{corr} , em 18 medidas, para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de diversos inibidores de corrosão e misturas, as concentrações estão indicadas entre parênteses, as misturas seguiram as mesmas concentrações dos inibidores individuais.

Tabela 4-3 Média dos potenciais de corrosão para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão.

Meio c (mol/L)	E_{corr} / V
Branco	0.55 ± 0.02
BTAH (2×10^{-2})	0.59 ± 0.01
$(\text{NaPO}_3)_6$ (2×10^{-3})	0.60 ± 0.02
NaH_2PO_4 (2×10^{-2})	0.59 ± 0.02
Na_2HPO_4 (2×10^{-3})	0.61 ± 0.02
SDS (2×10^{-4})	0.59 ± 0.01
Na_2MoO_4 (2×10^{-3})	0.60 ± 0.01
Na_2WO_4 (2×10^{-3})	0.61 ± 0.01
BTAH + $(\text{NaPO}_3)_6$	0.53 ± 0.03
BTAH + SDS	0.59 ± 0.01
BTAH + Na_2WO_4	0.60 ± 0.01
BTAH + Na_2MoO_4	0.61 ± 0.01
BTAH + NaH_2PO_4	0.60 ± 0.02
BTAH + Na_2HPO_4	0.60 ± 0.01

O aumento pouco significativo dos valores de E_{corr} mostrados, em relação ao meio sem inibidor sugere que os aditivos não alteram a interface ou que ajam como inibidores mistos, isto é, atuam tanto sobre o ramo catódico quanto sobre o ramo anódico, não causando alteração significativa no deslocamento do E_{corr} .

4.3 Polarização Linear Potenciostática

A técnica de polarização linear potenciostática foi empregada visando:

- Obtenção da resistência de polarização do eletrodo de trabalho;
- Cálculo do grau de cobertura dos inibidores estudados, isto é, sua eficiência inibidora.

A Figura 4-8, a seguir, exemplifica as curvas de polarização levantadas na ausência e presença de BTAH e da mistura BTAH+SDS.

Figura 4-8 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão.

O cálculo da resistência de polarização é feito através do coeficiente angular da reta do gráfico de densidade de corrente em função do potencial. O coeficiente angular é igual ao inverso da resistência de polarização, determinada no intervalo de 20 mV, 10 mV no sentido anódico e 10 mV no sentido catódico, em relação ao potencial de corrosão. Esse cálculo é apresentado abaixo, onde o eixo y é igual a j, densidade de corrente e o eixo x é igual a η , sobretensão em relação ao E_{corr} . A resistência de polarização é dada por:

$$R = \frac{d\eta}{dj} \cong \frac{\Delta\eta}{\Delta j}$$

4.3.1 Determinação da resistência de polarização

As figuras abaixo mostram exemplos dos gráficos de polarização na vizinhança do E_{corr} , construídos para o cálculo da resistência de polarização (R_p).

Para a obtenção da resistência de polarização média, foram realizadas 18 medidas em cada meio estudado, na ausência e presença dos inibidores de corrosão, e o desvio foi calculado com base no resultado médio desses valores.

Figura 4-10 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de BTAH $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

Figura 4-9 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de Tungstato de sódio $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L

Figura 4-11 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de hexametáfosfato de sódio $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L.

Figura 4-12 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de monohidrógeno fosfato de sódio $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L.

Figura 4-13 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de dihidrógeno fosfato de sódio $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

Figura 4-14 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de molibdato de sódio $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L.

Figura 4-15 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de dodecilsulfato de sódio $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L.

É possível notar a redução do coeficiente angular na presença de inibidores de corrosão e a sua variação, evidenciando que os inibidores possuem eficiências de atuação distintas.

Para determinar a concentração ótima de cada um dos inibidores, isto é, a concentração em que cada um apresenta sua maior eficiência inibidora, diversas concentrações foram testadas.

4.3.2 Efeito da concentração na eficiência inibidora

Primeiramente foram realizados ensaios com variação da concentração dos inibidores estudados, com o objetivo de verificar aquelas que apresentassem melhor desempenho.

As figuras abaixo mostram os diferentes desempenhos dos inibidores frente à variação de concentrações estudadas, notadamente 2×10^{-4} mol/L, 2×10^{-3} mol/L e 2×10^{-2} mol/L.

Figura 4-16 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de BTAH em diversas concentrações (mol/L).

Figura 4-17 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de molibdato de sódio em diversas concentrações (mol/L).

Figura 4-19 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de hexametáfosfato de sódio em diversas concentrações (mol/L).

Figura 4-18 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de dihidrogenofosfato de sódio em diversas concentrações (mol/L).

Figura 4-20 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de tungstato de sódio em diversas concentrações (mol/L).

Figura 4-21 Curvas de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de monohidrogenofosfato de sódio em diversas concentrações (mol/L).

A resistência de polarização na ausência e presença dos inibidores de corrosão foi obtida a partir do coeficiente angular das retas, onde:

$$R_p = \frac{1}{a}$$

Onde R_p é o valor da resistência de polarização e a é o coeficiente angular da reta.

Para garantir maior precisão nos valores obtidos, dado a heterogeneidade inerente a uma liga, os valores na ausência dos inibidores foram realizados sempre antes dos ensaios na presença dos inibidores, garantindo assim superfícies bastante semelhantes para serem comparadas no cálculo da eficiência.

A Tabela 4-4 abaixo apresenta os valores de resistência de polarização, em $10^5 \Omega \times \text{cm}^2$, para o aço 304 na ausência e presença dos inibidores de corrosão em diversas concentrações.

Tabela 4-4 Valores de resistência de polarização, em $10^5 \Omega \times \text{cm}^2$, para o aço 304 na ausência e presença dos inibidores de corrosão em diversas concentrações.

Concentração (mol/L) Inibidores	Branco (sem inibidor)	2×10^{-4}	2×10^{-3}	2×10^{-2}
BTAH	(2,46±0,07)	(3,28±0,05)	(4,2±0,1)	(4,5±0,2)
Na ₂ MoO ₄	(2,4±0,1)	(2,9±0,1)	(3,0±0,1)	(2,8±0,1)
Na ₂ WO ₄	(2,78±0,06)	(3,13±0,09)	(3,2±0,1)	(2,86±0,08)
NaH ₂ PO ₄	(2,32±0,06)	(2,9±0,1)	(3,13±0,08)	(3,4±0,1)
Na ₂ HPO ₄	(2,5±0,1)	(2,74±0,09)	(2,8±0,1)	(2,4±0,1)
(NaPO ₃) ₆	(2,68±0,05)	(3,5±0,1)	(3,5±0,1)	(2,5±0,2)

Para a obtenção das eficiências inibidoras o cálculo é feito relacionando a resistência de polarização na ausência de inibidor de corrosão (R_{po}) e na presença dos mesmos (R_{pi}). Assim, seguindo a equação abaixo, é possível calcular a eficiência inibidora (Θ).

$$\Theta = (R_{pi} - R_{po})/R_{pi}$$

As eficiências dos inibidores de corrosão, em diversas concentrações, para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2 %, é apresentado na Tabela 4-5 abaixo.

Tabela 4-5 Eficiência inibidora em função da concentração para os inibidores de corrosão aplicados sobre o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2 %

Concentração mol.L ⁻¹ Inibidores	2×10^{-4}	2×10^{-3}	2×10^{-2}
BTAH	(25 ± 9) %	(41 ± 2) %	(46 ± 3) %
Na ₂ MoO ₄	(18 ± 8) %	(22 ± 2) %	(15 ± 1) %
Na ₂ WO ₄	(11 ± 4) %	(13 ± 1) %	(3 ± 0) %
NaH ₂ PO ₄	(19 ± 7) %	(26 ± 1) %	(31 ± 2) %
Na ₂ HPO ₄	(10 ± 4) %	(10 ± 1) %	-*
(NaPO ₃) ₆	(22 ± 9) %	(24 ± 1) %	-*

*Os inibidores nessas concentrações não apresentaram eficiência fisicamente mensurável.

É evidente a superioridade apresentada pelo BTAH (Tabela 4-5), quando comparado aos demais inibidores estudados, ainda mais quando se nota que certos inibidores sequer apresentam eficiência inibidora em concentrações mais elevadas. O SDS não figura na presente tabela, pois seus resultados tornaram impossível a determinação da R_p para o cálculo da eficiência, devido à falta de um trecho linear suficientemente longo para a determinação do coeficiente angular de forma confiável.

4.3.2.1 Estudos de adsorção do BTAH sobre o aço inoxidável 304

Buscando compreender melhor o processo de atuação do BTAH sobre o material estudado, ensaios de adsorção foram realizados. Nesses ensaios, foram estudadas novas concentrações de BTAH em meio de ácido peracético 0,2% para o aço 304, através de técnica de polarização linear, e o grau de cobertura obtido por cada uma das mesmas foi aplicado frente a quatro modelos de isothermas de adsorção e seus valores são apresentados a seguir.

Figura 4-22 Isoterma de Langmuir para o BTAH sobre o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%

Figura 4-23 Isoterma de Temkin para o BTAH sobre aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.

Figura 4-24 Isoterma de Frumkin para o BTAH sobre o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.

Figura 4-25 Isoterma de Flory-Huggins para o BTAH sobre o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.

Observando o fator de correlação das isotermas, a que melhor atende a disposição dos dados experimentais é a de Langmuir, porém não a Langmuir usual, pois esta presume uma relação 1:1 entre os sítios ativos da superfície e as moléculas adsorvidas. A isoterma apresentada é a Langmuir modificada, conforme apresentada por Silva [47], que acrescenta um fator n , que indica a ocupação de mais de um sítio ativo da superfície por molécula de adsorbato. Esta isoterma, na forma que foi apresentada, indica que cada molécula de BTAH ocupa 2,1 sítios ativos na superfície do aço, seguindo a seguinte equação:

$$\frac{Ca}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + n \cdot Ca$$

Onde Ca é a concentração do adsorbato, θ o grau de cobertura da superfície, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e n o número de sítios ativos ocupados na superfície do adsorvente.

Esse modelo foi proposto por Silva [47] para a adsorção de Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) sobre níquel e cobre em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Silva atribuiu essa adsorção em mais de um sítio ativo ao tamanho da molécula do surfactante.

O diagrama apresentado na Figura 4-22 também pode ser usado para a verificação da adsorção segundo o modelo da isoterma BET, obtido por Maciel [26]

para o BTAH em meio de ácido sulfúrico sobre uma liga níquel-cobre, que prevê a adsorção em múltiplas camadas, seguindo o modelo apresentando pela equação:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{C_0}{x} + \left[\frac{(x-1)}{x} \right] C$$

Porém, para que esse modelo seja válido, é necessário que o coeficiente angular da reta possua valores entre 0 e 1. Isso mostra que o modelo BET também não é apropriado para os valores experimentais obtidos.

Esses resultados diferem dos obtidos por Rodrigues [13] e Aranha [48], que determinaram que a adsorção do BTAH sobre aço inoxidável 304 em meio de ácido sulfúrico seguia a isoterma de Langmuir clássica, com cada molécula ocupando um sítio ativo na superfície. Isso pode ser atribuído à molécula de BTAH se encontrar em pH>2 no presente trabalho, de maneira diferente à que se apresenta em pH = 0, em meio de ácido sulfúrico, podendo estar ligada a moléculas ou ânions do solvente e, consequentemente, com tamanho maior do que o obtido em estudos prévios.

Aplicando a equação do modelo sobre os valores apresentados na isoterma levantada, pode-se calcular que o valor de K é de 2170. Aplicando $\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln K_{\text{ads}}$, é obtido $\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -19,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Existem controvérsias na literatura sobre esse valor de ΔG° indicar um processo de adsorção física ou química. Seriam necessários estudos espectroscópicos para se determinar a natureza da adsorção, diante da evidência ou não da formação de complexos. O valor obtido por Villamil [14] para BTAH na interface cobre/ácido sulfúrico foi igual a 30kJ/mol e foi constatado por espectroscopia Raman tratar-se de adsorção química com formação do complexo Cu(I)BTA. Os resultados deste trabalho sugerem que a adsorção ocorrida seja de natureza química. Este valor é comparável aos obtidos por Rodrigues [13] e Aranha [48] para BTAH em interfaces aço304/ácido sulfúrico, da ordem de 20kJ/mol.

4.3.3 Estudo da ação e sinergismo de misturas binárias

Para se verificar se há sinergismo entre os inibidores de corrosão estudados, foram feitas misturas binárias, utilizando-se a concentração que apresentou melhor desempenho de cada um dos inibidores, entre BTAH e os demais inibidores de corrosão estudados.

As curvas abaixo ilustram o desempenho de cada mistura binária.

Figura 4-26 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença da mistura binária BTAH+MoO₄⁻.

Figura 4-29 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença da mistura binária BTAH+WO₄⁻.

Figura 4-28 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença da mistura binária BTAH+(NaPO₃)₆.

Figura 4-27 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença da mistura binária BTAH+SDS.

As concentrações dos inibidores das misturas binárias são iguais a 2×10^{-2} mol/L para o BTAH, 2×10^{-3} mol/L para o tungstato, 2×10^{-3} mol/L para o molibdato, 2×10^{-3} mol/L para o hexametáfosfato e 2×10^{-4} mol/L para o SDS.

As resistências de polarização obtidas para o aço 304, em $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, na ausência e presença das misturas inibidoras, em meio de ácido peracético 0,2 %, é apresentado na Tabela 4-6 abaixo.

Tabela 4-6 Valores de resistências de polarização obtidas para o aço 304, em $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, na ausência e presença das misturas inibidoras, em meio de ácido peracético 0,2%.

Mistura Inibidora	Branco	Mistura
BTAH + SDS	(1,28±0,06)	(4,2±0,4)
BTAH + (NaPO ₃) ₆	(2,63±0,08)	(3,96±0,09)
BTAH + Tungstato	(3,04±0,06)	(3,97±0,09)
BTAH + Molibdato	(3,4±0,1)	(4,0±0,2)

A Tabela 4-7 abaixo mostra as eficiências inibidoras médias, calculadas para as misturas binárias apresentadas nos diagramas das figuras de 4-26 a 4-29.

Tabela 4-7 Eficiência média para as misturas de inibidores aplicados sobre o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.

Mistura Inibidora	Eficiência (θ)
BTAH + SDS	$(70 \pm 11)\%$
BTAH + $(\text{NaPO}_3)_6$	$(30 \pm 10)\%$
BTAH + Tungstato	$(23 \pm 9) \%$
BTAH + Molibdato	$(15 \pm 6) \%$

É possível notar que a maior eficiência obtida foi para o BTAH enquanto comparado com os inibidores individualmente, o que levou ao mesmo fazer parte das misturas binárias estudadas. Das misturas, a combinação BTAH e SDS apresentou a maior eficiência inibidora obtida até o presente momento.

Valores de concentração distintos de SDS foram testados para a mistura BTAH+SDS, procurando encontrar uma concentração que aumentasse a resistência de polarização do eletrodo, apresentado na tabela abaixo.

Tabela 4-8 Efeito da concentração de SDS na ação sinérgica com BTAH

Concentração de SDS na mistura	Eficiência inibidora da mistura
$1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	16%
$2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	70%
$5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	26%

As concentrações usadas na Tabela 4-8 foram: 1×10^{-4} e 5×10^{-4} . Os resultados de eficiência inibidora (θ) foram, respectivamente, 16% e 26%, mostrando que a concentração 2×10^{-4} , pode ser considerada a melhor concentração de trabalho para o sinergismo entre BTAH e SDS, e que será explorada ao longo das demais técnicas apresentadas nesse trabalho.

Os inibidores fosfato monossódico (NaH_2PO_4) e fosfato dissódico (Na_2HPO_4) em mistura binária com BTAH, não apresentaram trecho linear na vizinhança do Ecorr para que fosse possível o cálculo da R_p e consequentemente da eficiência.

4.3.3.1 Comparação de desempenho com inibidores de uso industrial

Buscando-se determinar a efetividade da mistura BTAH e SDS e comparação com inibidores de corrosão aplicados industrialmente, duas misturas inibidoras, fornecidas pela empresa Phago, foram estudadas através de técnicas de polarização. Seus respectivos graus de cobertura (θ) foram comparados com o grau de cobertura atingido pela mistura considerada ótima obtida ao longo do desenvolvimento do presente trabalho.

Os inibidores industriais estudados não apresentaram um trecho linear suficientemente longo na vizinhança do potencial de corrosão para que pudesse ser obtido o coeficiente angular, portanto não foi possível calcular a resistência de polarização ou o grau de cobertura. Um exemplo de curva com os inibidores industriais é apresentado na Figura 4-30.

Figura 4-30 Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na presença de inibidores de corrosão industriais.

Apesar do fator de correção das curvas ficarem com valor próximo à 0,8, foi calculada a resistência de polarização do aço 304 na presença dos inibidores de corrosão industriais. Através das RPs foi calculado o grau de cobertura (θ) para ambos os inibidores, com o inibidor 1 apresentando 17 % de eficiência e o inibidor 2, 13 %.

Essas misturas inibidoras da indústria não possuem SDS, e sua concentração de BTAH é menor do que a melhor concentração obtida ao longo desse estudo, além de possuir aditivos que podem interferir no processo de adsorção do BTAH sobre o aço.

4.3.4 Curvas de polarização em intervalos amplos de potencial

Para a determinação do comportamento catódico e anódico do eletrodo, foram levantadas curvas de polarização entre -1V e 1V vs Ag/AgCl, como mostra a figura 6 a seguir.

Figura 4-31 : Curva de polarização para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%.

O valor relativamente baixo de densidade de corrente, apresentado no ramo anódico da curva, sugere que o eletrodo encontra-se passivado dentro da faixa de potencial aplicada, entre o E_{corr} e $E = 0,85$ V. Foi considerado que o comportamento passivo é caracterizado por densidade de corrente anódica com valores da ordem de 10^{-6} A/cm² a 10^{-5} A/cm², e o comportamento ativo é caracterizado por valores de densidade de corrente iguais ou superiores a 10^{-5} A/cm².

4.3.4.1 Estudo de redução do peróxido de hidrogênio presente na solução

A Figura 4-32 apresenta um comparativo entre curvas de polarização do aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença de inibidor de corrosão e com acréscimo de peróxido de hidrogênio à mistura do ácido peracético. Essa mistura foi feita dobrando-se a concentração presente de peróxido de hidrogênio (1% em volume) para se verificar a atuação da reação de redução do mesmo sobre as curvas de polarização.

Figura 4-32 Curva de polarização catódica para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão e com acréscimo de peróxido de hidrogênio ao meio

A Figura 4-32 mostra que a alteração na concentração de peróxido de hidrogênio muda o comportamento da curva no ramo catódico em potenciais inferiores a 0V, e a mudança fica mais evidente conforme se consideram potenciais mais negativos. Tal comportamento sugere que a presença de SDS não só aumenta a capacidade do BTAH como inibidor catódico para o aço 304, como também reduz a velocidade da reação de redução do peróxido de hidrogênio. Se isso se confirmar, o SDS poderia ser aplicado como estabilizante para o ácido peracético, inibindo a reação de decomposição que ocorre naturalmente nesse meio.

Outro ponto notável é a atuação da mistura BTAH e SDS como inibidores no ramo catódico da curva de polarização, o que sugere que a mistura inibidora tenha caráter misto.

4.4 Medidas cronoamperométricas

Esta técnica foi empregada visando obter informações sobre a camada de passivação formada sobre o aço 304 em meio de ácido peracético, tais como:

- Potencial de rompimento da camada passiva;
- Possibilidade de formação de pite;
- Atuação dos inibidores de corrosão no comportamento do filme passivo a diferentes sobretensões anódicas.

Para melhor avaliar o comportamento anódico do eletrodo, e o efeito de inibidores de corrosão, sobre a ação do ácido peracético, foi empregada a técnica de cronoamperometria em diversos potenciais mais positivos que o E_{corr} . Todos os valores de potencial apresentados foram medidos contra um eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl/KCl_{sat}).

Figura 4-33 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% em diversos potenciais (vs Ag/AgCl).

A Figura 4-33 indica que até 850mV/ E_{AgCl} o aço pode ser considerado como apresentando um comportamento passivo, pois sua densidade de corrente se apresenta por volta de unidades de micro amperes por centímetro quadrado.

Em valores de potencial mais elevados, a partir de 950mV/ E_{AgCl} essa camada passiva pode ser considerada rompida, pois o aço passa a apresentar comportamento ativo, com densidade de corrente iguais ou superiores a 100 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$.

Através da cronoamperometria também foi estudado o comportamento da interface entre o ácido peracético e o aço 304 em diversos potenciais, na ausência e presença de BTAH e da mistura BTAH e SDS.

Figura 4-34 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 600mV vs Ag/AgCl.

Figura 4-35 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão, em 650mV vs Ag/AgCl.

Figura 4-36 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 750mV vs Ag/AgCl.

Figura 4-37 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 850mV vs Ag/AgCl.

Figura 4-38 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 950mV vs Ag/AgCl.

Figura 4-39 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 1050mV vs Ag/AgCl.

Figura 4-40 Cronoamperograma para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão em 1150mV vs Ag/AgCl.

Figura 4-34, Figura 4-35 e Figura 4-36 mostram um bom desempenho do inibidor, reduzindo significativamente as correntes durante os ensaios de cronoamperometria, porém também é visível que seu desempenho decresce à medida que ocorre elevação no potencial de realização do ensaio. O mesmo comportamento foi observado no meio em que SDS foi acrescentado como aditivo, onde seu sinergismo com o BTAH se reduz à medida que o potencial se eleva.

A partir da Figura 4-37, ocorre inversão nas curvas, indicando que os inibidores deixam de atuar sobre o metal e aumentam a atividade do mesmo. É notável também que o sinergismo entre BTAH e SDS deixa de ocorrer a partir desse potencial, de 750 mV.

Tabela 4-9 Valores de densidade de corrente estacionária (j_{est}) obtidos nas curvas de cronoamperometria.

Potencial (mV vs Ag/AgCl)	j_{est} (branco) (A/cm ²)	j_{est} (BTAH) (A/cm ²)	j_{est} (BTAH+SDS) (A/cm ²)
600	7,92E-07	3,52E-07	8,16E-08
650	1,95E-07	1,15E-07	2,64E-08
750	8,02E-07	6,02E-07	5,41E-07
850	1,28E-06	1,73E-06	2,30E-06
950	6,04E-05	1,06E-04	1,03E-04
1050	1,23E-04	1,18E-04	1,25E-04
1150	1,46E-04	1,61E-04	1,64E-04

Figura 4-41 Corrente estacionária em função do potencial na ausência e presença de inibidores de corrosão para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%

A Tabela 4-9 apresenta os valores de j_{est} obtidos através das curvas de cronoamperometria, que seria o valor da corrente quando a mesma assumisse comportamento quasi-estacionário durante a realização da medida.

Um efeito semelhante foi relatado por Villamil [14] para o benzotriazol como inibidor de corrosão para o cobre, onde em altas sobretensões o BTAH deixa de agir como inibidor de corrosão e passa a atuar como um catalisador. Villamil relatou que a etapa lenta do processo de oxidação do cobre para Cu^{2+} seria a transformação de Cu^+ para Cu^{2+} , o que permitiria que o benzotriazol formasse um complexo com Cu^+ pouco solúvel, e assim adsorvesse na forma de um filme protetor, porém, em potenciais mais elevados, a etapa de formação de Cu^{2+} a partir de Cu^+ é rápida, fazendo com que o BTAH forme um complexo solúvel com o Cu^{2+} de modo que o processo de corrosão é acelerado.

É possível fazer um comparativo com os resultados obtidos por Villamil, e levantar a hipótese de que, para o sistema estudado no escopo do presente trabalho, em altas sobretensões o ferro metálico passa a íon férrico (Fe^{3+}), enquanto em sobretensões menores o ferro metálico passa a íon ferroso (Fe^{2+}), e que, na presença do BTAH, o complexo formado com Fe^{2+} (benzotriazolato de ferro II), formado em baixas sobretensões, seja muito pouco solúvel e responsável pela formação de um filme protetor na superfície do eletrodo de aço, enquanto o complexo formado pelo BTAH com o íon Fe^{3+} (benzotriazolato de ferro III), formado em altas sobretensões, seja solúvel, favorecendo a dissolução do metal.

Também é notável que em altas sobretensões não ocorre qualquer efeito sinérgico do SDS com o BTAH, seja no sentido de reduzir o ataque ocorrido, seja no sentido de aumentá-lo, destacado pela sobreposição das curvas de cronoamperometria em altas sobretensões.

Com os valores de j_{est} torna-se possível o cálculo do grau de cobertura dos inibidores de corrosão (θ), seguindo a equação a seguir.

$$\Theta = \frac{j_{\text{est}}(0) - j_{\text{est}}(\text{inh})}{j_{\text{est}}(0)}$$

Onde $j_{\text{est}(0)}$ é o valor da densidade de corrente de corrosão no meio na ausência do inibidor, e $i_{\text{est}(\text{inh})}$ é o valor da densidade de corrente de passivação no meio na presença de inibidores de corrosão. O valor do grau de cobertura (θ) é facilmente convertido para percentual de eficiência inibidora multiplicando-se por 100 o seu valor.

Os valores de grau de cobertura são observados na Tabela 4-10, apresentada a seguir para os meios onde houve alguma atividade dos inibidores de corrosão.

Tabela 4-10 Grau de cobertura (θ) dos inibidores de corrosão estudados, para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2%

Potencial (mV, vs Ag/AgCl) \ Meio	BTAH	BTAH+SDS
600	0,55	0,90
650	0,41	0,86
750	0,25	0,33

A Tabela 4-10 mostra claramente a atuação dos inibidores de corrosão estudados, assim como o sinergismo entre o BTAH e o SDS, em média, quase dobrando a eficiência inibidora do mesmo, bem como seu decréscimo com o aumento do potencial aplicado, porém sem deixar de mostrar o referido sinergismo.

4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Esta técnica foi empregada buscando obter informações mais detalhadas sobre os fenômenos que acontecem na interface eletrodo/solução, bem como confirmar os resultados obtidos pelas técnicas de polarização e cronoamperometria.

A Figura 4-42 abaixo mostra o diagrama de Nyquist obtido através de EIS, na ausência e presença de inibidores de corrosão, bem como da mistura inibidora, no potencial de corrosão.

Figura 4-42 Diagrama de Nyquist para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão, no E_{corr} .

O arco capacitivo mais fechado, indicando menor resistência, sugere que o fechamento do mesmo ocorrerá em valores menores no eixo Zreal, pertence ao meio sem adição de inibidores. Este resultado confirma os obtidos por polarização, que indicam que os inibidores efetivamente atuam sobre a superfície no sentido de melhorar sua proteção e que a mistura SDS-BTAH apresenta sinergismo.

Os arcos mais abertos indicam a efetividade dos inibidores aplicados, visto que o ponto na frequência tendendo a zero é equivalente à resistência de polarização.

É possível, através da análise dos valores imaginários de impedância em alta frequência (no presente caso 50 kHz), verificar a atuação dos inibidores na carga da dupla camada elétrica. A Tabela 4-11 abaixo mostra os valores para a impedância em alta frequência.

Tabela 4-11 Valores de $Z_{img}(f = 50\text{kHz})$ para o aço 304 em meio de ácido peracético 0.2% na ausência e presença de inibidores de corrosão

Meio	$Z_{img} (\Omega.\text{cm}^2)$
Branco	8 ± 2
BTAH	$12,0 \pm 0,5$
BTAH + SDS	11 ± 2

A partir dos valores de Z_{img} foi possível calcular os valores de capacitância (C) em função da frequência para o aço 304 em meio de ácido peracético na ausência e presença de inibidores de corrosão, através da equação:

$$C = \frac{1}{2\pi f Z_{img}}$$

Onde:

f = frequência (Hz)

Z_{img} = componente imaginária da impedância (Ohm.cm²)

Figura 4-43 Diagrama de capacitância em função da frequência para o aço inoxidável 304 em meio

Figura 4-44 Diagrama de capacitância em função da frequência para o aço inoxidável 304 em meio

Figura 4-45 Diagrama de capacitância em função da frequência para o aço inoxidável 304 em meio

Os dados apresentados na Figura 4-43, Figura 4-44 e Figura 4-45 apresentam os diagramas de capacitância em função da frequência para o aço 304, em diferentes meios contendo ácido peracético. Em momento algum pode ser observado um valor constante na capacitância, que se porta de forma dependente da frequência ao longo de todos os diagramas, indicando que o eletrodo não apresenta comportamento de um eletrodo polarizado ideal. Isto indica que existe mais de um processo ocorrendo em alta frequência, sendo apenas um dos mesmos a carga da dupla camada elétrica.

A Tabela 4-12, a seguir, mostra o valor da capacitância em alta frequência (20 KHz) para o aço 304 em diferentes meios contendo ácido peracético.

Tabela 4-12 capacitância em frequência de 20kHz para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência e presença de inibidores de corrosão.

Meio	Capacitância (F/cm ²)
Branco	$(13 \pm 1) \times 10^{-7}$
BTAH	$(9,3 \pm 0,2) \times 10^{-7}$
BTAH+SDS	$(10,8 \pm 0,8) \times 10^{-7}$

É possível notar na Tabela 4-12 a atuação dos inibidores em alta frequência no sentido de reduzir a capacitância da interface eletrodo-solução, sugerindo que a adsorção dos inibidores de corrosão corresponde a um processo rápido, anterior às reações de transferência de carga.

As Figura 4-46 e Figura 4-47 a seguir apresentam os diagramas de impedância em potenciais diferentes do E_{corr} .

Figura 4-46 Espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência de inibidores de corrosão em potenciais distintos vs Ag/AgClsat.

Figura 4-47 Espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço 304 em meio de ácido peracético 0,2% na ausência de inibidores de corrosão, em potenciais distintos vs Ag/AgClsat.

As Figura 4-46 e Figura 4-47 apresentam diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica em quatro potenciais distintos, que caracterizam aumento na atividade do eletrodo de acordo com o aumento da sobretensão. Estes resultados estão de acordo com as curvas de cronoamperometria que mostram uma redução sistemática na resistência à oxidação do eletrodo de trabalho, demonstrado pelo valor estacionário da corrente que é cada vez maior conforme o potencial aumenta.

Também é possível notar que as constantes de tempo observadas dos diagramas da Figura 4-46 são distintas das observáveis na Figura 4-47, e que os diagramas da Figura 4-47 possuem constantes de tempo distintas entre si, sugerindo uma mudança no próprio mecanismo de reação do eletrodo, o que é algo justificado, visto que o mesmo perde o filme passivo, passando a sofrer oxidação generalizada à medida que se aumenta o potencial aplicado. O produto de oxidação do ferro passa a ser o Fe(III).

4.6 Ensaios microbiológicos sobre a interferência dos inibidores na capacidade de esterilização do ácido peracético.

Os ensaios microbiológicos foram realizados visando determinar se o comportamento do ácido peracético, enquanto solução esterilizante, poderia sofrer alguma alteração devido à presença dos inibidores de corrosão. Caso essa mudança de comportamento fosse observada, poderia prejudicar a viabilidade da aplicação de inibidores de corrosão para metais em meio de ácido peracético.

Os resultados de crescimento populacional para os testes A, B, C e D seguem na Tabela 4-13.

Tabela 4-13 Resultados de crescimento populacional da B.Subtilis no experimento, de acordo com a ASTM E1054-02

		Réplica 1				Réplica 2				Réplica 3			
		1 H	Média	1 Min	Média	1H	Média	1Min	Média	1H	Média	1Min	Média
Teste A	Ác. Peracético	19		20		19		22		17		12	
	Ác. Peracético	17	18,0	21	20,5	21	20,0	30	26,0	12	14,5	19	15,5
	BTAH	12		19		17		16		18		21	
	BTAH	16	14,0	17	18	19	18	23	19,5	21	19,5	24	22,5
	BTAH + SDS	17		19		20		21		18		21	
	BTAH + SDS	11	14,0	22	20,5	18	19	23	22,0	12	15,0	17	19,0
Teste B		19		20		13		13		25		12	
		12	15,5	17	18,5	20	16,5	12	12,5	20	22,5	8	10,0
Teste C		13		16		25		28		26		18	
		22	17,5	14	15,0	14	19,5	17	22,5	12	19,0	21	19,5
Teste D	Ác. Peracético	0		0		0		0		0		0	
	Ác. Peracético	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	BTAH	0		0		0		0		0		0	
	BTAH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	BTAH + SDS	0		0		0		0		0		0	
	BTAH + SDS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Os valores de crescimento populacional obtidos foram convertidos para $\log_{10}$, conforme apresentados na Tabela 4-14, e foram comparados, através do teste t de *student*, os testes A e B com o teste C. O teste D, apresentou resultado de crescimento populacional igual a 0 em todos os meios estudados, garantindo assim a eficácia do ácido peracético como esterilizante.

Tabela 4-14 resultados utilizados para o teste t Student.

		Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
		1H	1Min	1H	1Min	1H	1Min
Ác							
	Peracético	1,26	1,31	1,30	1,41	1,16	1,19
Teste A	BTAH	1,15	1,26	1,26	1,29	1,29	1,35
BTAH +							
	SDS	1,15	1,31	1,28	1,34	1,18	1,28
Teste B		1,19	1,27	1,22	1,10	1,35	1,00
Teste C		1,24	1,18	1,29	1,35	1,28	1,29

Os valores para o teste t, para que o experimento seja considerado bem sucedido, devem ser maiores ou iguais a 0,05, significando que não há diferença estatística entre os grupos. Como pode ser observado na Tabela 4-15.

Tabela 4-15 resultados do teste t de Student.

1 hora		1 minuto	
Teste	Resultado	Teste	Resultado
A (APA)	0,28	A (APA)	0,34
A (BTAH)	0,17	A (BTAH)	0,30
A (BTAH+SDS)	0,07	A (BTAH+SDS)	0,26
B	0,37	B	0,17

Todos os valores do teste t realizado para esse ensaio apresentaram valor igual ou maior do que 0,05, mostrando assim que não há diferenças estatísticas entre os grupos. Tal resultado atesta a baixa toxicidade do neutralizante, conforme explicado no item da página 42, assim como sua atuação sobre o ácido peracético. De acordo com a norma ASTM utilizada para a realização desse ensaio [49], é possível afirmar que a presença dos inibidores de corrosão não afeta de qualquer maneira o comportamento do ácido peracético como esterilizante.

Capítulo 5

Conclusões

5 Conclusões

- O aço inoxidável 304 apresenta comportamento passivo em uma ampla faixa de potencial, entre 550mV (E_{corr}) e 850mV, e apresenta comportamento ativo a partir de 950mV vs Ag/AgCl.
- Com a melhor concentração de BTAH, igual a $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L e de SDS igual a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, a maior eficiência inibidora foi obtida, igual a $(70 \pm 11) \%$;
- A atuação do BTAH e da mistura BTAH + SDS se faz tanto no sentido anódico quanto no sentido catódico, indo, no sentido anódico até próximo a 850mV (vs Ag/AgCl/KCl_{sat}), potencial em que o BTAH passa a agir como catalizador para a oxidação do aço.
- O melhor tempo para se realizar um ensaio envolvendo o ácido peracético 0,2% como meio, para eletrodo de aço 304, é de 3 horas; O seu estado quase-estacionário pode ser determinado dentro desse tempo, com uma variação de 2 a 3 mV em 10 minutos;
- A presença dos inibidores de corrosão não afeta, de qualquer forma, o comportamento microbiológico da solução de ácido peracético.

Capítulo 6

Considerações Finais e sugestões

6 Considerações Finais e sugestões

6.1 Considerações finais

- A presença de um eletrodo auxiliar de platina prejudica os ensaios envolvendo ácido peracético, e que o mesmo pode ser substituído sem qualquer perda por um eletrodo de aço inoxidável especial de alta resistência à corrosão, no presente trabalho, o UNS S31 254.
- A presença de BTAH e BTAH+SDS pode agir sobre a reação de redução do peróxido de hidrogênio, porém maiores investigações são necessárias nesse sentido.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como estudos futuros, são sugeridos:

- Estudos espectroscópicos do fenômeno de adsorção do BTAH sobre o aço 304, em meio de ácido peracético;
- Estudos mais detalhados da variação de concentrações na mistura BTAH+SDS, procurando a otimização do efeito inibidor;
- Expandir os inibidores estudados, com o intuito de se obter uma mistura inibidora final mais eficiente e com baixa toxicidade;
- Levar o estudo a outros materiais metálicos em meio de ácido peracético, visto que este é cada vez mais usado em ambientes industriais.

Capítulo 7

Bibliografía

7 Bibliografia

- [1] R. A. Cereta, “Avaliação da eficiência do ácido peracético na esterilização de equipamentos odontológicos,” Dissertação Universidade Extremo Sul Catarinense, 2008.
- [2] G. Artico, “Eficácia do ácido peracético na desinfecção de instrumentos contaminados,” Dissertação Faculdade de Odontologia - USP, São Paulo, 2007.
- [3] M. H. Hirata, R. D. C. Hirata e J. Macini Filho, Manual de Biossegurança, 2012.
- [4] X. Zhao, T. Zhang, Y. Zhou and D. Liu, "Preparation of pereacetic acid from hydrogen peroxide Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, pp. 246 - 252, 2007.
- [5] M. Kitis, “Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review.,” *Environment International*, pp. 47 - 55, 2004.
- [6] X. Zhao, K. Cheng, J. Hao e D. Liu, “Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide Part II: Kinetics for spontaneous decomposition of peracetic acid in the liquid phase.,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, pp. 58 - 68, 2008.
- [7] J. John e F. Weymouth, “The manufacture and uses of peracetic acid,” *Chemistry and Industry.*, pp. 62-69, 1962.
- [8] R. Honeycombe, Steels: microstructure and properties, Edwar Arnold Publishers Ltda, 1981.
- [9] G. Krauss, Steels: Processing, Structure and Performance, ASM, 2005.
- [10] Villares Aços Inoxidáveis, Aços Inoxidáveis, Boletim Interno, 1994.
- [11] V. Gentil, Corrosão, Rio de Janeiro: LCT, 2009.
- [12] A. Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, 1979.
- [13] P. Rodrigues, “O Benzotriazol Como Inibidor de Corrosão para Ferro e Ligas Ferrosas em Meio de H₂SO₄,” Tese Universidade de São Paulo, 1997.
- [14] R. Villamil, “Estudo eletroquímico do Dodecilsulfato de Sódio na ausência e presença de Benzotriazol nas interfaces Cu/H₂SO e Cu/HCl.,” Tese IQUSP, 2000.
- [15] H. Khatak e B. Raj, Corrosion of Austenitic Stainless Steel. Mecanism, mitigation

and monitoring, New Delhi: Naosa Publishing House.

- [16] D. Marangoné, “Diário do Comércio e indústria,” [Online]. Available: <http://www.dci.com.br/opiniao/manutencao-de-pontes-e-viadutos-id260857.html>. [Acesso em 01 04 2014].
- [17] I. Guedes, “Eficiência dos Inibidores de Corrosão Benzotriazol, N-Feniltiouréia e Cloreto de Haxametiltrimetil Amônio Quaternário Para Ferro Puro, Aço Carbono e Aço Arbl Em Meio de Ácido Sulfúrico.,” Tese EPUSP, São Paulo, 1996.
- [18] R. Walker, “Benzotriazole as a Corrosion Inhibitor for Immersed Copper,” *Corrosion*, p. 290, 1973.
- [19] P. Fox, G. Lewis e P. Boden, “Some chemical aspects of the corrosion inhibition of copper by benzotriazole,” *Corrosion Science* 19, p. 457, 1979.
- [20] G. Poling, “Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu,” *Corrosion Science* 10, p. 359, 1970.
- [21] S. Costa, S. Agostinho, H. Chagas e J. Rubim, “Inhibiting Action Of Benzotriazole On Copper Corrosion In Deaerated Sulfuric Acid Containing Ferric Ions By Rotating Disk Electrode. Fluorescence And Raman Spectroscopies,” *Corrosion* 43, p. 149, 1987.
- [22] S. Costa, J. Rubim e S. Agostinho, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 220, p. 59, 1987.
- [23] S. Costa e S. Agostinho, “Electrochemical Behavior Of Copper In 0.5 M H₂SO₄ Solution In The Absence And Presence Of Fe(III) And Benzotriazole (BTAH),” *Corrosion* 45, p. 472, 1989.
- [24] S. Costa, S. Agostinho e J. Rubim, “Spectroelectrochemical Study Of The Corrosion Of A Copper Electrode In Deaerated 1.0 M HCl Solution Containing Fe(III).Effect Of The Corrosion. Inhibitor Benzotriazole (BTA),” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 295, p. 203, 1990.
- [25] S. Costa, S. Agostinho e K. Nobe, “Rotating ring - disk electrode studies of Cu and Cu - Zn alloy electrodisolution in 1M HCl. Effect of benzotriazole (BTA),” *Journal of Electrochemical Society* 140, pp. 3483-3488, 1993.
- [26] J. Maciel, “Construção, Caracterização e Emprego de Um Eletrodo de Cilindro Rotativo no Estudo da Corrosão da Liga Cupro-Níquel 90:10.,” Tese Universidade de São Paulo, 1996.
- [27] J. Maciel, R. Villamil, P. Corio, J. Rubim, P. Volte, A. Agostinho Neto e S. Agostinho, “The Characterization of the protective film formed by benzotriazole on

- the 90/10 copper-nickel alloy surface in H₂SO₄ media.,” *Corrosion Science*, p. 879, 2008.
- [28] M. Cunha, P. Rodrigues, G. Cordeiro, E. D'Elia e S. Agostinho, “Electrochemical studies of the interface Fe/0,5 Mol/L H₂SO₄ in the presence of benzotriazole and tolytriazole.,” *Materialss Chemistry and Physics*, pp. 469-473, 2009.
- [29] J. Custodio, S. Agostinho e A. Simões, “Electrochemistry and surface analysis of the effect of benzotriazole on the cut edge corrosion of galvanized steel.,” *Electrochimica Acta* 55, pp. 5523-5531, 2010.
- [30] I. Santos, “Filmes de benzotriazol sobre materiais ferrosos: formação, eficiência, resistência, efeito de aditivos e do transporte de massa,” Dissertação IQUSP, 2003.
- [31] P. Rodrigues, J. Zerbino e S. Agostinho, “Voltametric and Ellipsometric Studies of Films formed on 304 Stainless Steel in Sulfuric Acid solutionss without and with Benzotriazole,” *Material Science Forum* 292, pp. 1299-1310, 1998.
- [32] P. Rodrigues, I. Aoki, A. Andrade, E. Oliveira e S. Agostinho, “Effect of Benzotriazole on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Type 304 Stainless Steel in 2M Sulphuric Acid Solution,” *British Corrosion Journal* 31, pp. 305-308, 1996.
- [33] “Benzotriazole: category justification and testing rationale,” 2001. [Online]. Available: <http://www.epa.gov/HPV/pubs/summaries/benzo/c13456.pdf>. [Acesso em 09 11 2009].
- [34] J. Custódio, “Estudos em interfases eletroquímicas envolvendo aço-carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol,” Tese IQUSP, 2010.
- [35] M. Afonso, “Caracterização do aço inoxidável austenítico UNS S312 254 em meio de NaCl 0,11 mol/L, visando o seu emprego em implantes ortopédicos,” Tese IQUSP, 2006.
- [36] Q. Qu, L. Li, S. Jiang, W. Bai e Z. Ding, “Effect of sodium molybdate on corrosion behavior of cold rolled steel in peracetic acid solution,” *Journal of Applied Electrochemistry* 39, pp. 569-576, 2009.
- [37] G. Mu, X. Li, Q. Qu e J. Zhou, “Molybdate and tungstate as corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution,” *Corrosion Science* 48, pp. 445-459, 2006.
- [38] C. Alentejano e I. Aoki, “Localized corrosion inhibitor of 304 stainless steel in pure water by oxyanions tungstate and molydbate,” *Electrochimica Acta* 49, pp.

2779-2785, 2004.

- [39] Q. Qu, L. Li, S. Jiang, W. Bai e Z. Ding, "Sodium tungstate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in peracetic acid solution," *Corroison Science* 51, pp. 2423-2428, 2009.
- [40] G. Lorin, "Phosphating of metals. Constitution, physical chemistry and technical applications of phosphating solutions", LTD, 1974.
- [41] H. Amar, J. Benzeakour, A. Derja, D. Villemin e B. Moreau, "A corrosion inhibitor study of iron by phosphonic acid in sodium chloride solution.," *Journal of Electroanalytical Chemistry* 558, pp. 131-139, 2003.
- [42] N. Etteyb, H. Dhouibi, M. Alonso e E. Triki, "Corrosion inhibitor of carbon steel in alkaline chloride media by Na_3PO_4 ," *Electrochimica Acta* 52, pp. 7506-7512, 2007.
- [43] H. Moudgil, S. Yadav, R. Chaudhary e D. Kumar, "Synergistic effect of some antisclatants as corrosion inhibitor for industrial cooling water system," *Journal of Applied Electrochemistry* 39, pp. 1339-1347, 2009.
- [44] P. Atkins e J. de Paula, Físico-Química 2, Rio de janeiro: LTC, 2012.
- [45] G. Barrow, Physical Chemistry, 1996.
- [46] G. Castellan, Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company, 1971.
- [47] M. Silva, "Estudo comparativo do comportamento eletroquímico do níquel e do cobre em ausencia e presença de surfatantes aniônicos," Dissertação IQUSP, 1997.
- [48] H. Aranha, "O Benzotriazol (BTAH) Como Inibidor de Corrosao do Aço Inoxidavel 304 Imerso Em Banhos de Decapagem Acidos," Dissertação IQUSP, 1994.
- [49] ASTM E1054-02 "Standard Test Methods for Evaluation of Inactivators of Antimicrobial Agents".
- [50] Q. Qu, S. Jian, L. Li, W. Bai e J. Zhou, "Corrosion behavior of cold rolled steel in peracetic acid solutions," *Corrosion Science* 50, pp. 35-40, 2008.
- [51] L. Li, Q. Qu, W. Bai, Y. Chen, S. Zhang, G. Gao e Z. Ding, "Effect of NaCl on the corrosion of cold rolled steel in peracetic acid solution," *Journal of Electrochemical Science*, pp. 3773-3786, 2012.