

TRABALHO DE FORMATURA

RELATÓRIO FINAL

PMT - 594

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO
ALUMÍNIO PURO EM MEIO DE ÁCIDO
ASCÓRBICO**

Aluna: Maria Áurea Marciano Martínez

Orientadores: Prof^a Dr^a Idalina Vieira Aoki
Prof Dr Stephan Wolynec

ÍNDICE

RESUMO	1
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	1
2.1. ALUMÍNIO	2
2.1.2. ALUMÍNIO EM EMBALAGENS PARA ALIMENTOS	2
2.2. FILME DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO	2
2.3. CORROSÃO POR PITE	4
2.3.1. MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE MEDIDA DE POTENCIAL DE PITE	5
2.3.2. INFLUÊNCIA DO MÉTODO UTILIZADO NO POTENCIAL DE NUCLEAÇÃO DE PITOS	5
2.3.3. EFEITO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL	6
2.3.4. EFEITO DA PRESENÇA DE ÍONS CLORETO	6
3. MATERIAIS E MÉTODOS	7
3.1. MATERIAL	7
3.2. MÉTODOS	8
3.2.1. Preparo da Superfície	9
3.2.2. Medida de Potencial em Circuito Aberto	10
3.2.3. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas	11
3.2.4. Planejamento dos Ensaios	11
4. RESULTADOS	12
4.1. VARIAÇÃO COM O TEMPO DO POTENCIAL DE CORROSÃO	12
4.2. LEVANTAMENTO DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	15
5. DISCUSSÃO	20
6. CONCLUSÕES	24
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	24
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

RESUMO

O presente trabalho consiste no estudo do comportamento eletroquímico do alumínio puro em meio de ácido ascórbico, tendo como variável o tratamento superficial. Foram empregadas as técnicas de medida de potencial vs tempo e medidas potenciodinâmicas.

1. INTRODUÇÃO

A propriedade fundamental do alumínio, além das propriedades mecânicas, é a sua boa resistência à corrosão a qual deve-se à formação de uma película passiva de óxido altamente protetora sobre a superfície do metal. Atualmente o alumínio e suas ligas são um dos materiais mais utilizados industrialmente, perdendo para os aços inoxidáveis. Um dos campos mais promissores na utilização industrial do alumínio é o de embalagens para alimentos.⁽¹⁾

O objetivo deste trabalho foi o de caracterizar por técnicas eletroquímicas o comportamento do alumínio puro, em meio contendo ácido orgânico como o ascórbico (que está presente no suco de laranja). Foram investigadas variáveis como tratamento superficial e composição da solução, e foram empregadas as técnicas de medida de potencial em circuito aberto, e de levantamento de curvas de polarização por medidas potenciodinâmicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta revisão será dada ênfase à utilização do alumínio como material para embalagens de alimentos e sobre o comportamento do alumínio quanto à corrosão localizada. Serão analisadas a influência do tratamento superficial dado ao alumínio e a influência do método utilizado na exploração do comportamento eletroquímico do material.

2.1. ALUMÍNIO

As qualidades específicas do alumínio como baixa densidade, resistência à corrosão, notável condutibilidade elétrica e térmica, atóxico, não-magnético e boa aparência, permitem-lhe numerosas aplicações nas indústrias de utensílios domésticos, fermentação, alimentícia, farmacêutica, química e elétrica.⁽²⁾ O alumínio também tem a vantagem de ser um produto reciclável, garantindo uma redução nos custos de produção.⁽¹⁾

O Brasil é a 3^a reserva mundial e o 5^o em produção.⁽¹⁾

2.1.1. ALUMÍNIO EM EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

As quatro principais funções das embalagens são: facilitar o transporte (e ao mesmo tempo torná-lo mais seguro), proteger o produto contra contaminações e perdas, proteger o produto contra danos e facilitar o consumo. Pode-se acrescentar ainda o apelo visual exercido pela embalagem. O alumínio é bastante adequado para o uso em embalagens devido a algumas de suas características como: adequada resistência mecânica, dutilidade, impermeabilidade a luz e a odores, alta refletividade, boa resistência à corrosão e baixa toxidez. Quanto ao apelo visual, o alumínio apresenta uma aparência sempre brilhante e facilidade para estampagem, envernizado e pintura.⁽¹⁾

As ligas de alumínio da série 3000 são amplamente utilizadas como embalagens na indústria alimentícia. As ligas dessa série tem como principal elemento de liga o manganês cujo limite de solubilidade no alumínio é de 1,5%. As principais ligas são: 3003, 3004 e 3105; e apresentam resistência mecânica moderada, boa trabalhabilidade e boa resistência à corrosão. O alumínio puro (série 1000) tem resistência mecânica de 90MPa (20% menor que a série 3000) e pode ser aumentada através da deformação/transformação do metal (como laminação à frio). A resistência à corrosão do alumínio puro (99,999%) é melhor do que a das ligas da série 3000.

2.2. PELÍCULA PASSIVA DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

A importância do alumínio na corrosão é a sua resistência em diversos meios químicos.⁽³⁾ A boa resistência à corrosão do alumínio deve-se ao fato de, na sua superfície, formar-se uma película de óxido de alumínio, que se danificada, refaz-se imediatamente na maioria dos meios.⁽⁴⁾ Esta película é composta por uma camada de proteção (barreira) amorfa (não-cristalina) e não-porosa adjacente à superfície

do metal, e por uma camada superior menos protetora, de maior espessura e relativamente porosa, com características cristalinas. A película protetora de óxido responde diferentemente frente a íons específicos.⁽³⁾ O processo de corrosão do alumínio tem sido investigado através do estudo das propriedades químicas desta camada de óxido.⁽⁴⁾ Quando o alumínio é exposto a agentes que dissolvem uniformemente o filme, o metal é atacado uniformemente. Quando o filme é localmente danificado, sob condições onde ele não se refaz, a corrosão do metal exposto toma a forma de pite.⁽³⁾ O filme pode ser visualizado como resultado de um equilíbrio dinâmico entre forças opostas: as que tendem a formar a camada compacta (barreira) e as que tendem a quebrar esta camada. Se as forças destrutivas estão ausentes, como no caso do ar seco, o filme será composto somente pela camada de barreira e se formará rapidamente. Se as forças destrutivas forem muito fortes, o óxido será mais rapidamente hidratado do que formado. As condições de estabilidade termodinâmica do filme de óxido são apresentadas no diagrama de Pourbaix (Figura 1).

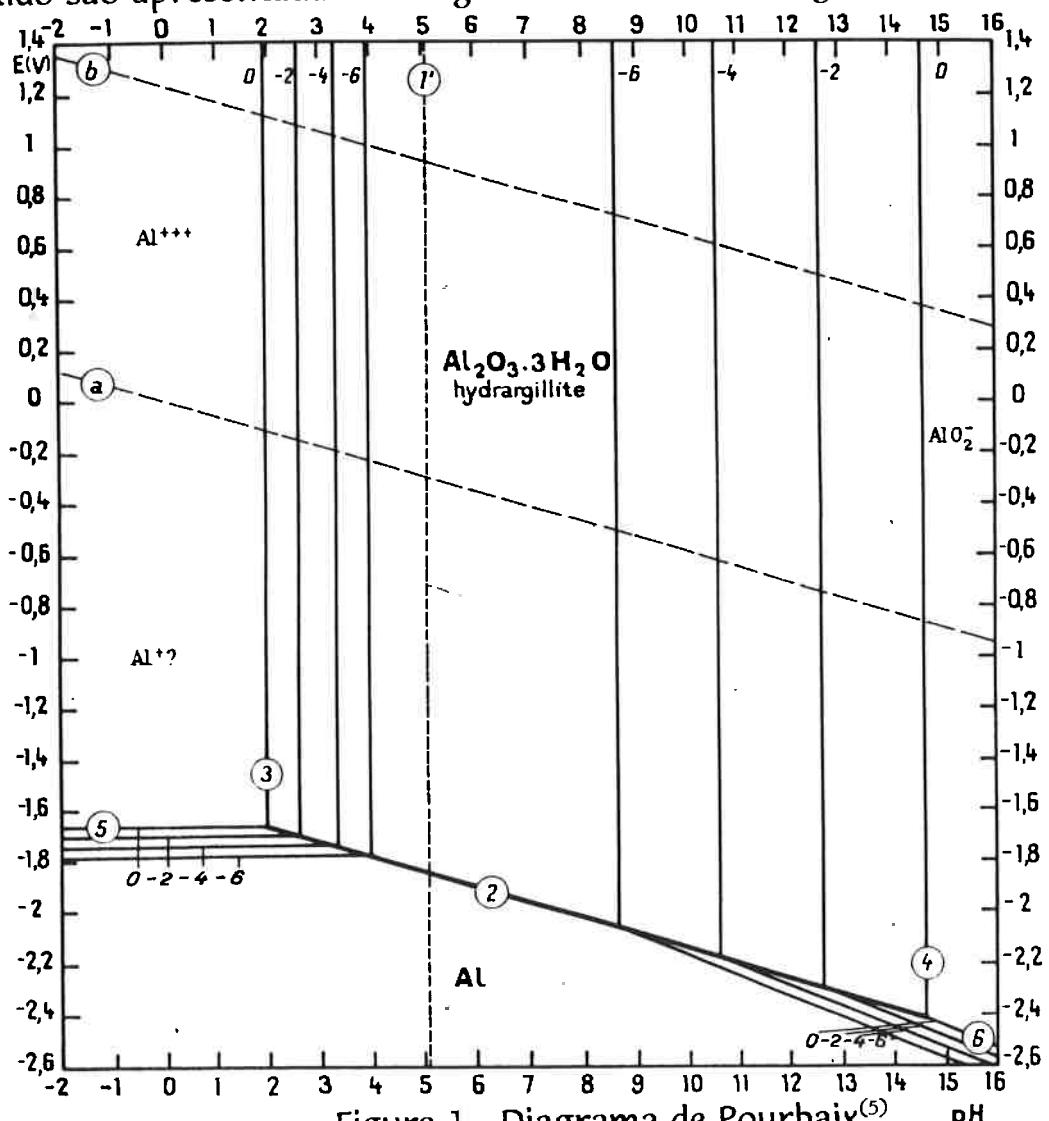


Figura 1 - Diagrama de Pourbaix⁽⁵⁾

Como observado na Figura 1, o alumínio é protegido pelo filme de óxido na faixa de pH entre 4 a 8,5 quando a concentração iônica de Al^{3+} na solução é de 10^{-6} M. Os limites desta faixa variam com a temperatura, com a forma específica do filme de óxido presente, e com a presença de substâncias que podem formar complexos solúveis ou sais insolúveis com o alumínio.⁽⁴⁾

2.3. CORROSÃO POR PITE

A corrosão do alumínio na faixa passiva (pH de 4 a 8,5) é localizada e caracteriza-se pela formação randômica de pites nas falhas do filme de óxido com estabelecimento de células de corrosão no local.^(3,4,6) Mais especificamente, a corrosão por pite é a dissolução localizada formando cavidades em metais passiváveis que estão expostos a soluções contendo ânions agressivos.^(6,7) As prováveis causas de formação de pites no alumínio são: impurezas na interface metal-meio, danificações mecânicas localizadas no filme de óxido, diferença na concentração ou composição do eletrólito, diferentes aerações, potenciais externos aplicados. Quanto mais pura a liga de alumínio, mais resistente ela é à corrosão por pite. Embora dependa do eletrólito, a formação de pites tende a aumentar com a temperatura, enquanto que a velocidade de penetração do pite tende a diminuir.⁽³⁾ Geralmente, quanto maior o número de pites, menor a profundidade destes. A composição do eletrólito tem uma forte influência sobre o início e velocidade de crescimento dos pites no alumínio.⁽⁶⁾

O potencial de pite é o potencial, numa determinada solução, acima do qual a formação de pites ocorre e abaixo do qual não ocorre. O potencial no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente e permanece alto é chamado de potencial de quebra do filme de óxido. Em amostras polidas o potencial de quebra do óxido é próximo do potencial de pite.⁽⁴⁾

No alumínio, a corrosão por pite é normalmente provocada pelos íons da família dos halogênios, e mais particularmente pelo íon Cl^- . A corrosão por pites do alumínio em soluções contendo estes íons e aeradas ocorre porque, na presença de oxigênio, o metal é rapidamente polarizado para o seu potencial de pite. Na ausência de oxigênio dissolvido ou outro reagente catódico, o alumínio não irá sofrer corrosão por pite porque não estará polarizado no seu potencial de pite. Geralmente, o alumínio não desenvolve pites em soluções aeradas de sais que não sejam da família dos halogênios porque o potencial de pite nessas soluções é consideravelmente mais

nobre (anódico) que nas soluções contendo halogênios.⁽⁴⁾ A determinação do potencial de pite é essencial na pesquisa sobre corrosão por pite porque permite a avaliação quantitativa da resistência vs susceptibilidade à pites de um dado material sob condições definidas.⁽⁷⁾

2.3.1. MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE MEDIDA DE POTENCIAL DE PITE

A) Método Potencioscópico

Este método consiste em aplicar ao corpo de prova ensaiado potenciais anódicos crescentes discretos, e em cada potencial registrar o decaimento da corrente com o tempo. Para potenciais inferiores ao potencial de pite a corrente decai continuamente com o tempo, enquanto no potencial de pite e em potenciais superiores, após um decaimento inicial, a corrente passa a aumentar com o tempo. A técnica potencioscópica é muito mais demorada do que a potenciocinética, porém os resultados são considerados mais confiáveis.⁽⁸⁾

B) Método Potenciodinâmico

Este método consiste no levantamento da curva de polarização do metal a partir de um certo potencial e com uma velocidade de varrimento padronizada. Por se tratar de metal passivo, após o potencial de corrosão, a densidade de corrente é pequena e varia pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente. O potencial de pite é normalmente considerado como sendo a intersecção da reta definida antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento. Pela sua simplicidade, esta técnica tem sido preferida na determinação do potencial de pite. Contudo em alguns casos, mesmo ocorrendo corrosão por pites não se observa o aumento brusco da densidade de corrente, tornando difícil a determinação do potencial de pite.⁽⁸⁾

2.3.2. INFLUÊNCIA DO MÉTODO UTILIZADO NO POTENCIAL DE NUCLEAÇÃO DE PITES

Quando medimos o potencial de nucleação de pites por métodos potenciocinéticos, obtemos valores que dependem da velocidade de varredura do potencial. A causa deste fenômeno foi discutida por Schwenk, que descobriu que quanto mais nobre o potencial, menor o tempo necessário para iniciar o pite. Isto significa que o potencial de nucleação do pite é mais positivo a altas velocidades de varredura, que a baixas velocidades. Este fato deve-se às características do filme de óxido formado.⁽⁷⁾ Em velocidades de varredura altas, o potencial de pite dependerá da cinética de formação do filme de óxido (película passiva). Se a cinética de formação for lenta, o filme será menos resistente e o potencial de pite será menor. Se a cinética for rápida, o filme formado terá características tais a dificultar a nucleação por pites e o potencial será mais nobre.⁽¹⁾

A melhor maneira de medir a resistência à corrosão por pites seria por métodos potenciodinâmicos preliminares, seguidos por métodos potencioestáticos nas proximidades do potencial de pite.⁽¹⁾

2.3.3. EFEITO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL

Quando a amostra é somente lixada, sua superfície apresenta um maior número de defeitos na camada de óxido do que quando a amostra é lixada e polida. A quantidade de defeitos na camada de óxido influí nos potenciais de pite, tendo um efeito mais forte sobre o potencial de pite. Quanto maior o número de defeitos, maior a probabilidade de nucleação de pites e menos probabilístico é o fenômeno.⁽¹⁾

2.3.4. EFEITO DA PRESENÇA DE ÍONS CLORETO

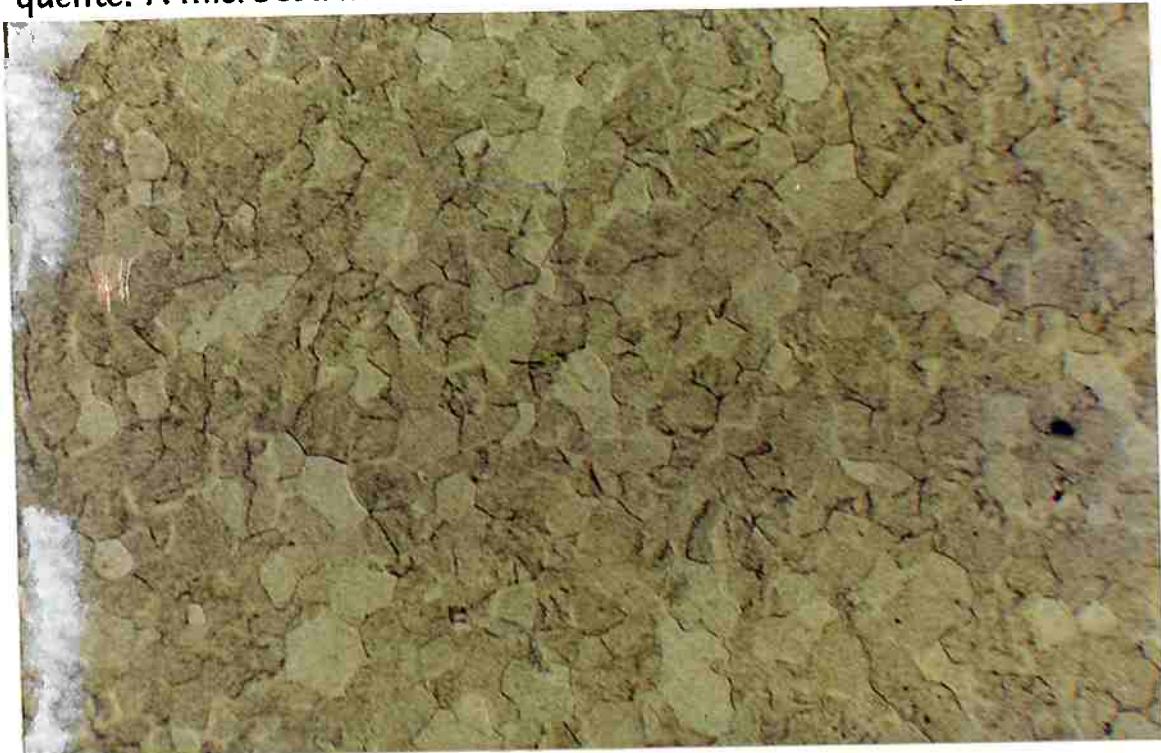
O íon cloreto é o grande incentivador de corrosão por pite em metais passiváveis. A adição de cloreto aumenta a velocidade de corrosão e portanto, diminui os valores dos parâmetros eletroquímicos e a região passiva. Os pesquisadores têm certeza a respeito da influência negativa exercida pelo íon cloreto sob o comportamento eletroquímico do alumínio, o mesmo não pode ser dito a respeito do mecanismo através do qual a iniciação desta corrosão acontece⁽¹⁾.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

O material utilizado na realização de todas as experiências foi alumínio com pureza de 99,999%, fornecido pela Johnson Matthey. O alumínio tinha forma cilíndrica com diâmetro de 0,61cm e já estava embutido em resina.

Para o ensaio metalográfico, o corpo de prova foi obtido cortando-se um pedaço do eletrodo de alumínio puro no cut-off manual com resfriamento a óleo. As lixas utilizadas eram de carbeto de silício. O polimento foi feito com pasta de diamante. O ataque escolhido foi o Keller's (3A).⁽⁹⁾ O corpo de prova foi imerso no ataque durante 15 segundos e em seguida lavado em água e seco em ar quente. A microestrutura deste material é mostrada na Figura 2.



156,254μm
1cm

Figura 2 - Alumínio puro após ataque Keller's com aumento de 64 X

Foi possível observar no microscópio, a forma, o tamanho de grão e as diferentes orientações (diferença de tom de cor entre um grão e outro). Observou-se também que o corpo de prova não sofreu deformação (forma do grão).

3.2. MÉTODOS

No presente trabalho foram realizados dois tipos de ensaios eletroquímicos, a saber.

- ⇒ medida de variação com o tempo do potencial de corrosão
- ⇒ levantamento de curvas de polarização

Em ambos os ensaios eletroquímicos foi utilizada uma solução de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$). A solução era preparada pesando-se 0,5 g de ácido ascórbico em balança analítica com precisão de décimo de miligrama e avolumando com água deionizada até 1000 ml. O pH da solução é de 3,47.

Para a realização dos dois ensaios foi utilizado o arranjo experimental mostrado na Figura 3. O potenciómetro utilizado era EG&G INSTRUMENTS, Princeton Applied Research, potentiostat/galvanostat Model 283, acoplado a um microcomputador.

A célula de ensaio utilizada era um becker com volume de 1000 ml, com uma tampa de teflon com cinco orifícios. O eletrodo de trabalho era de alumínio puro, tinha diâmetro de 0,61 cm e área exposta de $0,292\text{ cm}^2$. O eletrodo de referência utilizado em ambos ensaios era de calomelano saturado (ECS). Nas experiências de levantamento de curvas de polarização utilizou-se além do eletrodo de referência, um contra-eletrodo de platina. No interior do capilar de Luggin colocou-se solução saturada de sulfato de potássio (K_2SO_4). E quando necessário, o eletrodo de referência de calomelano saturado era completado com solução saturada de cloreto de potássio (KCl).

As lixas utilizadas eram de carbeto de silício. E o polimento era feito com pasta de diamante.

Todas as vidrarias utilizadas nas experiências foram lavadas com água deionizada.

As experiências foram realizadas à temperatura ambiente em meio aerado, sem e com adição de íons cloreto (104 ppm de NaCl).

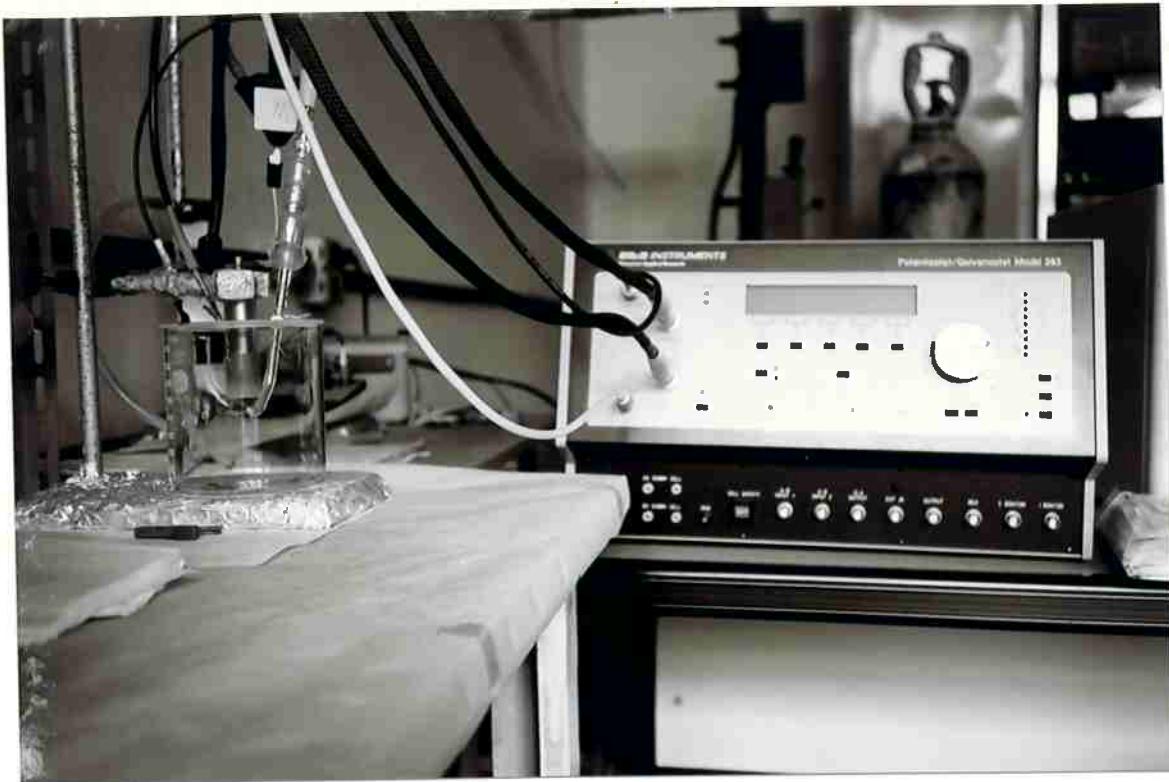


Figura 3 - Montagem da experiência

3.2.1. PREPARO DA SUPERFÍCIE

Os tratamentos superficiais realizados foram: lixamento com e sem guia de aço inoxidável, polimento e lixamento com imersão em NaOH. As lixas utilizadas eram de carbeto de silício. E o polimento foi com pasta de diamante.

A superfície lixada com auxílio da guia de aço inoxidável era preparada do seguinte modo:

- ⇒ lixamento manual em grana 600 com guia de aço inoxidável
- ⇒ lavagem com água, álcool e acetona (nesta sequência) e secagem com ar quente
- ⇒ lixamento manual em grana 1200 com guia de aço inoxidável
- ⇒ lavagem com água, álcool e acetona e secagem com ar quente
- ⇒ limpeza ultra-sônica em álcool durante 5 minutos
- ⇒ lavagem com álcool e acetona e secagem com ar quente

A superfície lixada sem guia de aço inoxidável era preparada conforme o procedimento descrito para o lixamento com guia, porém sem a guia auxiliar de aço inoxidável.

A superfície polida era preparada do seguinte modo:

- ⇒ lixamento manual em grana 600 (sem a guia de aço inoxidável)
- ⇒ lavagem com água e limpeza ultra-sônica em álcool durante 5 minutos
- ⇒ polimento manual em politriz de 6 micra
- ⇒ lavagem em água e limpeza ultra-sônica em álcool durante 5 minutos
- ⇒ polimento manual em politriz de 3 micra
- ⇒ lavagem com água e limpeza ultra-sônica em álcool durante 5 minutos
- ⇒ polimento manual em politriz de 1 micron
- ⇒ lavagem com água e limpeza ultra-sônica em álcool durante 5 minutos
- ⇒ lavagem com água e secagem em ar quente

A superfície do eletrodo que foi lixada e submetida a imersão em NaOH teve a etapa de lixamento igual à descrita no lixamento sem guia de aço inoxidável, e a etapa de imersão procedeu-se do seguinte modo:

- ⇒ imersão durante 1,5 minutos em solução de NaOH 0,5M
- ⇒ lavagem com água deionizada e secagem

3.2.2. MEDIDA DA VARIAÇÃO COM O TEMPO DA VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO

A solução era colocada no becker que serve como célula de ensaio. Encaixava-se o eletrodo de referência de calomelano saturado no capilar de Luggin e este, em um dos orifícios da tampa do becker. No outro orifício colocava-se o eletrodo de alumínio puro.

As experiências foram realizadas nas seguintes condições:

- ⇒ eletrodo de referência: calomelano saturado
- ⇒ tempo máximo de experiência: $9,000 \times 10^4$ segundos
(equivalente a 25 horas)

Após a montagem da célula e programação no microcomputador, o eletrodo de alumínio puro era mergulhado na solução e a leitura do potencial era iniciada.

3.2.3. LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS

A solução era colocada no becker que serve como célula de ensaio. Encaixava-se o eletrodo de calomelano saturado no Luggin e este, em um dos orifícios da tampa do becker. No outro orifício colocava-se o eletrodo de alumínio puro. E em outro, colocava-se o contra-eletrodo de platina.

As experiências foram realizadas nas seguintes condições:

- ⇒ eletrodo de referência: calomelano saturado
- ⇒ contra-eletrodo: platina
- ⇒ potencial inicial: - 1500 mV
- ⇒ potencial final: + 1500 mV
- ⇒ velocidade de varredura: 0,166 mV/s
- ⇒ área do eletrodo de alumínio puro: 0,292 cm²

Após a montagem da célula e programação no microcomputador, mergulhava-se o eletrodo de alumínio puro na solução de ácido ascórbico e a leitura era iniciada.

3.2.4. PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS

Os ensaios foram planejados de forma a se verificar a influência da presença dos íons cloreto e dos diferentes tratamentos superficiais.

Os ensaios realizados estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento dos ensaios

MEIO AERADO	Experiência	Tratamento Superficial
Sem Cl⁻	Potencial em Circuito aberto	Lixa com guia
		Lixa sem guia
		Polido
		Lixa com NaOH
	Polarização Potenciodinâmica	Lixa sem guia
		Polido
		Lixa com NaOH
Com Cl⁻	Potencial em Circuito aberto	Lixa sem guia
		Polido
		Lixa com NaOH
	Polarização Potenciodinâmica	Lixa sem guia
		Polido
		Lixa com NaOH

4. RESULTADOS

4.1. VARIAÇÃO COM O TEMPO DO POTENCIAL DE CORROSÃO

Os resultados típicos dos ensaios de medida de variação com o tempo do potencial de corrosão estão apresentadas na Figura 4 para a solução sem cloreto, e na Figura 5 para a solução com cloreto.

Observa-se que o tipo de acabamento superficial tem influência grande sobre essa variação, porém em todos os casos, a menos dos momentos iniciais do ensaio, esse potencial diminui com o tempo.

Na maioria dos casos esta diminuição tende a um valor de potencial que se mantém constante com o tempo, isto é, observa-se uma estabilização do potencial de corrosão. Os valores médios deste potencial estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores médios do potencial de corrosão, Ecorr, estabilizado.

Solução	Acabamento	Nº Ensaios	Ecorr	Tempo
Sem Cl ⁻	Lixa com guia	2	(-970 ± 42)	13h54min
	Lixa sem guia	3	(-1040 ± 35)	11h06min
	Polido	2	(-700 ± 57)	13h54min
	Lixa com NaOH	2	(-940 ± 85)	4h10min
Com Cl ⁻	Lixa sem guia	3	(-847 ± 55)	8h18min
	Polido	2	(-845 ± 106)	15h48min
	Lixa com NaOH	2	(-1040 ± 14)	8h20min

No ensaio em solução sem cloreto (ver Figura 4) observou-se que a amostra lixada e imersa em NaOH atingiu, após cerca de 4 horas e 10 minutos, um valor mínimo e depois passou a sofrer um contínuo aumento. O valor de Ecorr na Tabela 2 corresponde ao valor mínimo do potencial.

Por outro lado, observa-se que duas amostras não chegaram a apresentar até o fim do ensaio uma estabilização no valor do potencial. Trata-se da amostra lixada com guia de aço inoxidável no ensaio em solução sem cloreto (ver Figura 4) e da amostra polida no ensaio em solução com cloreto (ver Figura 5). Nestes casos o valor indicado na Tabela 2 corresponde ao valor assumido ao final do ensaio.

O exame da Tabela 2 mostra que nos ensaios em solução sem adição de cloreto o potencial de corrosão estabilizado tende para um valor em torno de -1000mV (ECS), com exceção daqueles realizados com a amostra polida, para os quais este valor tende para -700mV (ECS). Já para os ensaios realizados na solução com cloreto nota-se existir uma apreciável diferença entre o potencial de corrosão estabilizado dos ensaios com a amostra lixada e imersa em NaOH e ensaios com outro tipo de acabamento superficial. Enquanto para os primeiros, o potencial de corrosão estabilizado é da ordem de -1050mV (ECS), para os últimos ele é da ordem de -850mV (ECS).

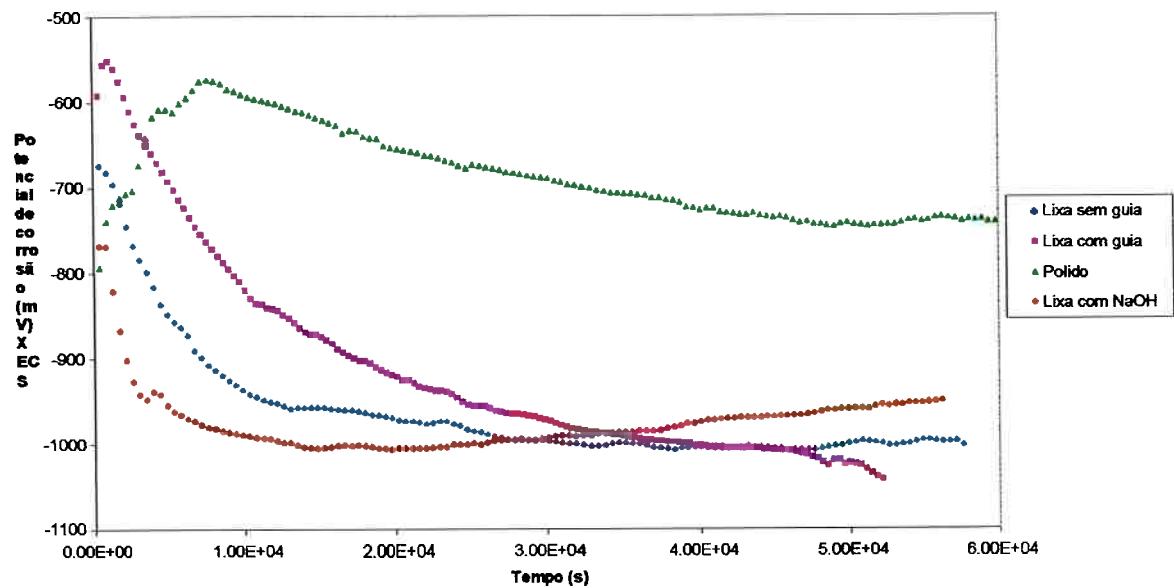


Figura 4 - Variação com o tempo do potencial de corrosão em circuito aberto do alumínio puro em meio de ácido ascórbico 0,05% aerado à temperatura ambiente.

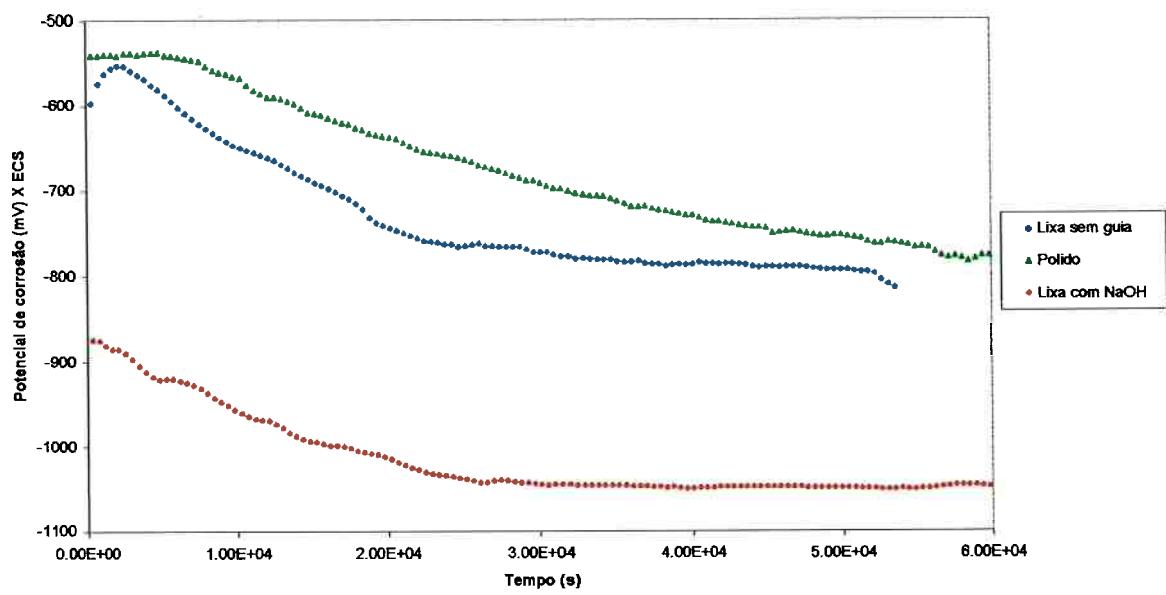


Figura 5 - Variação com o tempo do potencial de corrosão em circuito aberto do alumínio puro em meio de ácido ascórbico 0,05% aerado na presença de íons cloreto (104ppm) à temperatura ambiente

4.2. LEVANTAMENTO DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS

As curvas de polarização típicas obtidas por técnicas potenciodinâmica em solução de ácido ascórbico isenta de íons cloreto estão apresentadas nas Figuras 6 a 8. As curvas típicas obtidas em solução contendo cloreto estão apresentadas nas Figuras 9 a 11.

Os valores médios dos parâmetros potencial de corrosão (Ecorr), densidade de corrente de passivação (i_{pp}) e potencial de pite (Epite), estão reunidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores médios dos parâmetros das curvas de polarização potenciodinâmica

Solução	Acabamento	Nº Ensaios	Ecorr	Epite	i_{pp}
Sem Cl ⁻	Lixa sem guia	5	(-850 ± 129)	(-75 ± 318)	$10^{-5} - 10^{-4}$
	Polido	2	(-510 ± 410)	-----	$10^{-6,5} - 10^{-5,5}$
	Lixa com NaOH	4	(-838 ± 138)	-----	$10^{-6} - 10^{-4,5}$
Com Cl ⁻	Lixa sem guia	2	(-700 ± 70)	(-700 ± 70)	$10^{-2,7}$
	Polido	3	(-573 ± 96)	(-573 ± 96)	$10^{-2,8}$
	Lixa com NaOH	2	(-925 ± 35)	(-445 ± 7,1)	$10^{-4} - 10^{-3}$

Nas experiências em solução de ácido ascórbico sem cloreto, verifica-se que em todos os casos as curvas apresentaram, acima do potencial de corrosão, um trecho vertical, com densidades de corrente na faixa de 10^{-6} a 10^{-5} A/cm², o que é característico de estado passivo. No entanto, o tipo de preparo superficial, teve influência acentuada sobre o valor do potencial de corrosão, bem como, sobre a ocorrência ou não de corrosão por pite. Esta última somente foi detectada em amostras lixadas sem guia de aço inoxidável.

Nas experiências em solução de ácido ascórbico com cloreto, o exame das curvas mostra que nas amostras não tratadas com NaOH (ver Figuras 9 e 10) a densidade de corrente logo acima do potencial de corrosão cresce rapidamente até atingir valores limites na faixa de 10^{-3} a 10^{-2} A/cm², os quais são bem superiores aos valores da densidade de corrente de passivação constatados nos ensaios em solução sem cloretos (10^{-6} a 10^{-5} A/cm²).

Este comportamento indica que nesta solução o material assume um potencial de corrosão coincidente com o potencial de pite. Significando que nesta solução o material sofre naturalmente corrosão por pite.

Na Figura 9 pode-se observar que em torno de 10^{-6} A/cm² a curva logo acima do potencial de corrosão apresenta uma pequena dobra. Isto pode significar que neste caso o potencial de pite é ligeiramente superior ao potencial de corrosão. Porém para efeito prático, esta diferença pode ser considerada desprezível.

Nos ensaios com a amostra tratada com NaOH (Figura 11) constatou-se existir uma diferença significativa entre o potencial de corrosão e o potencial de pite. Isto significa que estas amostras, ao serem imersas na solução, não ficam sujeitas ao processo natural de pite, como o observado com as amostras não tratadas com NaOH.

Vale a pena ressaltar que os valores dos potenciais de corrosão determinados nestes ensaios são compatíveis com aqueles obtidos nos ensaios de determinação da variação com o tempo do potencial de corrosão (ver Tabela 2).

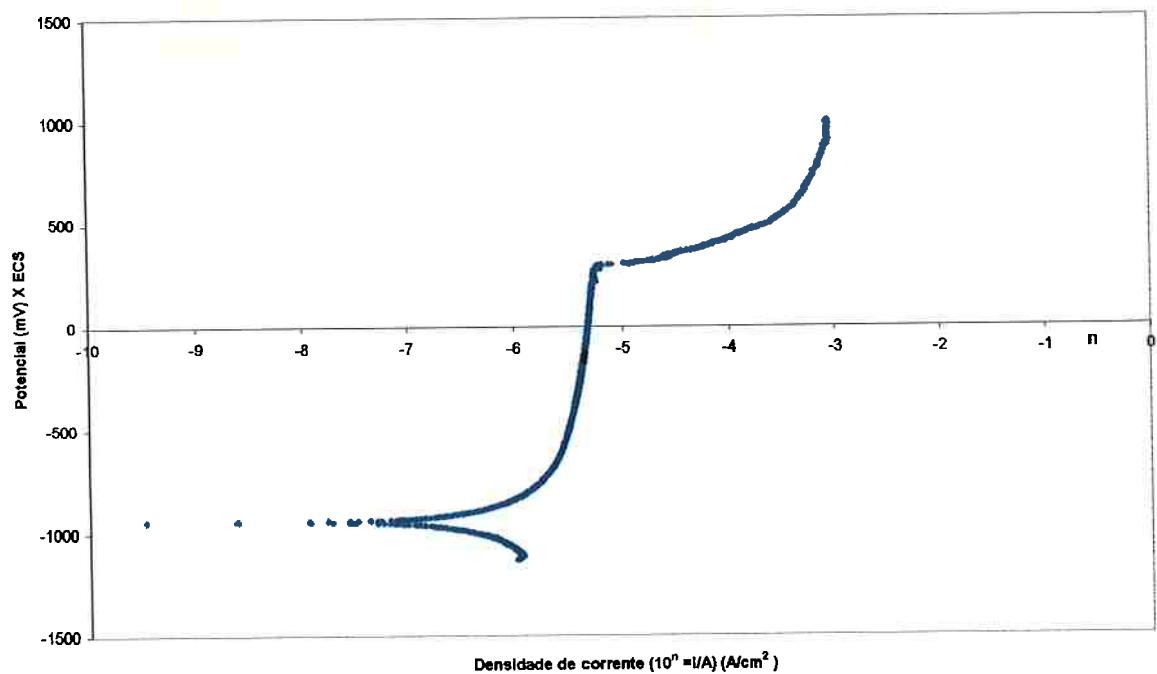


Figura 6 - curva de polarização potenciodinâmica do alumínio puro lixado sem guia de aço inoxidável em meio de ácido ascórbico 0,05% aerado à temperatura ambiente.

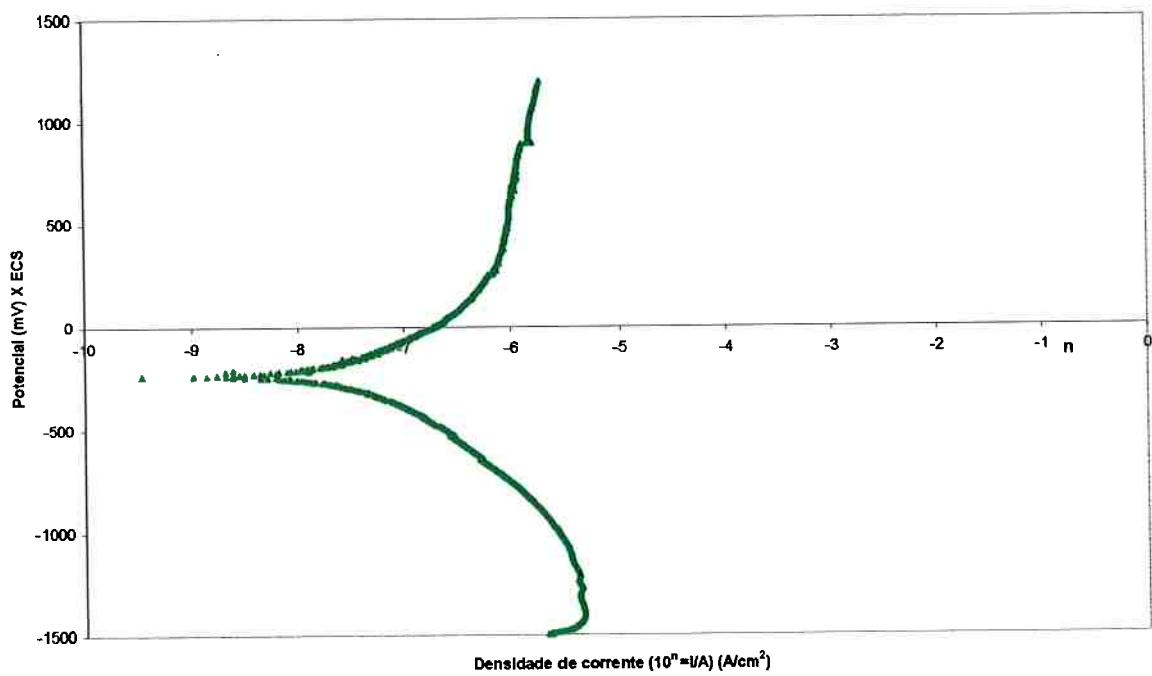


Figura 7 - Curva de polarização potenciodinâmica do alumínio puro polido até 1 micron em meio de ácido ascórbico 0,05% aerado à temperatura ambiente

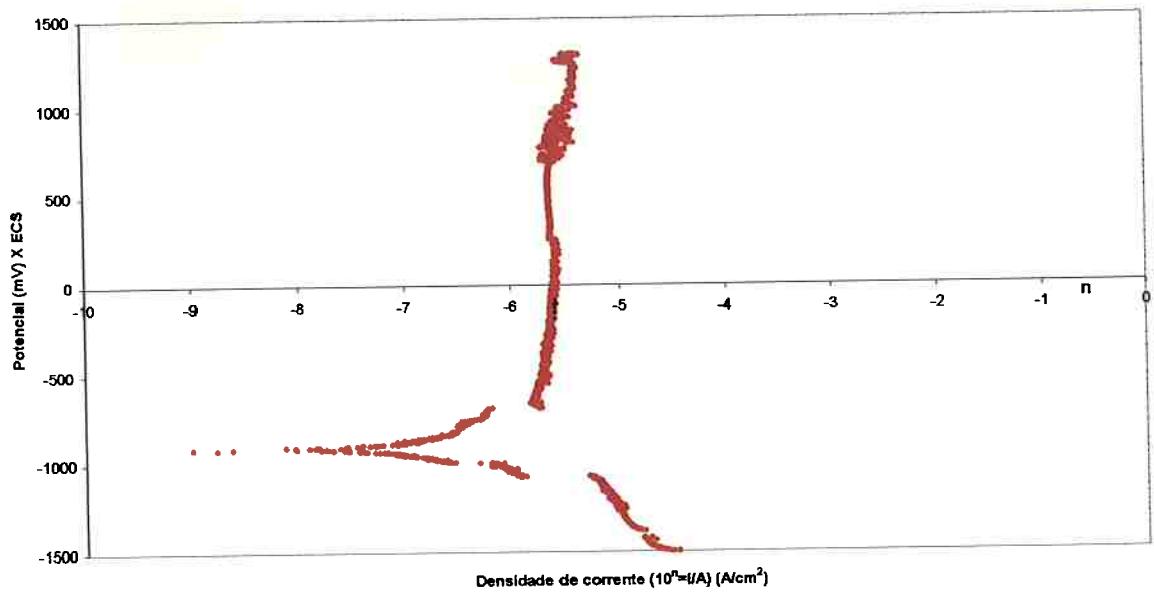


Figura 8 - Curva de polarização potenciodinâmica do alumínio puro lixado e imerso em NaOH 0,5M em meio de ácido ascórbico 0,05% aerado à temperatura ambiente.

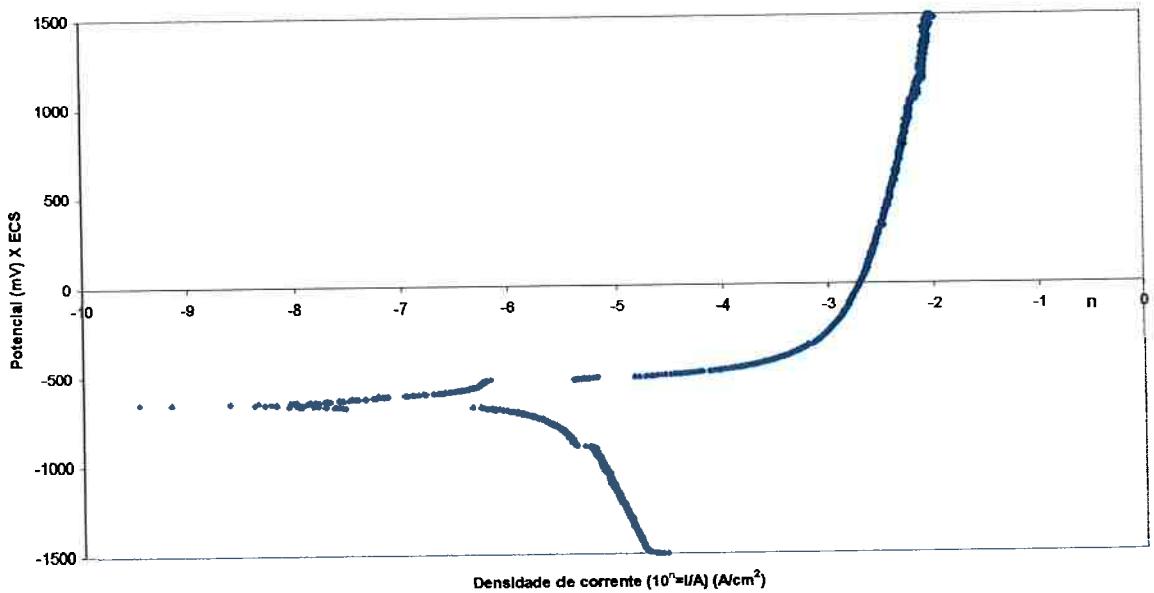


Figura 9 - Curva de polarização potenciodinâmica do alumínio puro lixado em meio de ácido ascórbico 0,05% aerado na presença de íons cloreto (104 ppm) à temperatura ambiente.

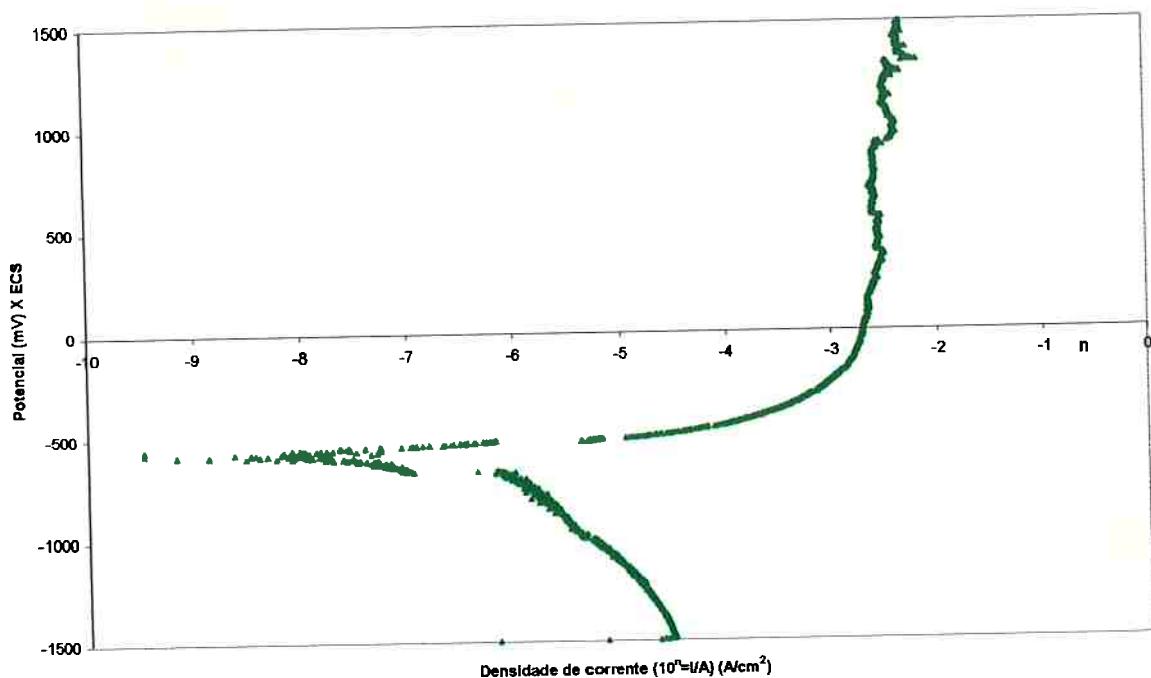


Figura 10 - Curva de polarização potenciodinâmica do alumínio puro polido até 1 micron em meio de ácido ascórbico 0,05% aerado na presença de íons cloreto (104 ppm) à temperatura ambiente.

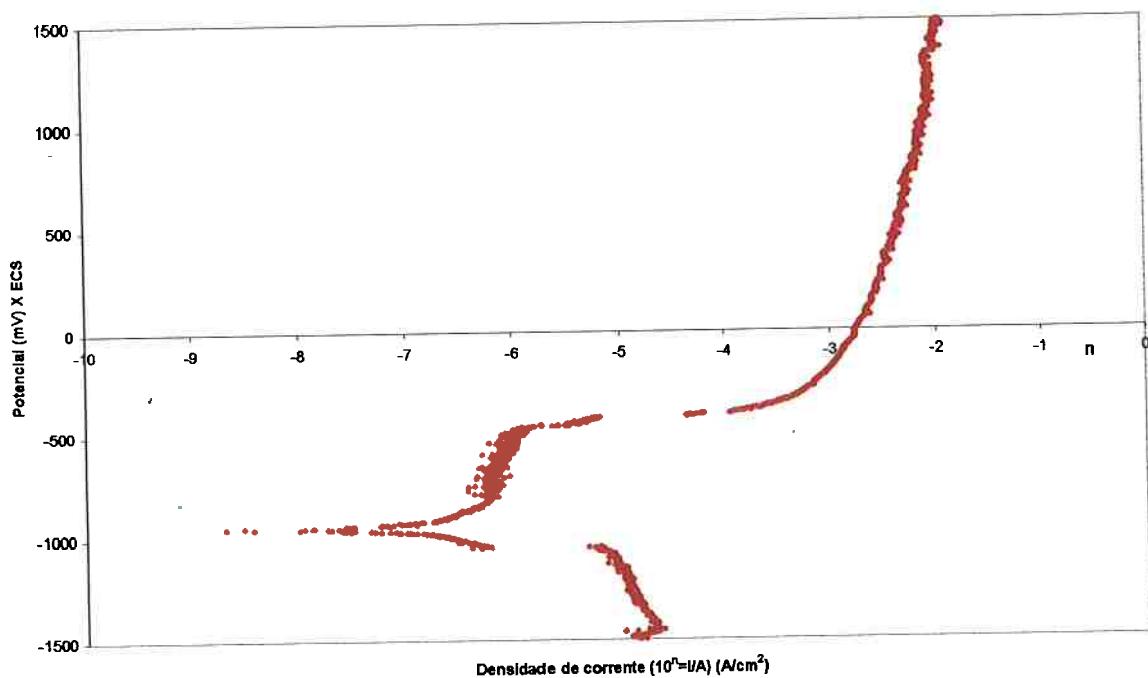


Figura 11 - curva de polarização potenciodinâmica do alumínio puro lixado imerso em NaOH 0,5M em meio de ácido ascórbico 0,05% aerado na presença de íons cloreto (104 ppm) à temperatura ambiente.

5. DISCUSSÃO

Ao ser exposto ao ar o alumínio forma quase que instantaneamente uma película de óxido. Assim é praticamente impossível ter-se amostras livres de óxido independentemente do tipo de tratamento superficial a que as mesmas venham a ser submetidas. Durante um lixamento, por exemplo, o óxido é removido mecanicamente da superfície do alumínio, porém quase que simultaneamente o mesmo é reconstruído pela interação com o ar atmosférico.

Ao ser imerso em uma solução o óxido formado na superfície de um metal pode sofrer um rápido processo de dissolução redutiva a custa da oxidação do próprio metal nas eventuais falhas da película de óxido. É o que ocorre por exemplo, com o ferro. No entanto no caso do alumínio esta redução é termodinamicamente impossível⁽¹⁰⁾. Isto significa que o óxido de alumínio somente se dissolve a custa de quebras em falhas mecânicas da película. É por este motivo que, enquanto o óxido de ferro formado sobre o ferro leva apenas alguns minutos para se dissolver, o de alumínio mantém suas características protetoras por várias horas, a menos que existam agentes complexantes.

O potencial de corrosão de um metal passivo numa solução aerada é normalmente definido pela intersecção da curva catódica de redução do oxigênio ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) e a curva anódica passiva do metal, conforme ilustrado na Figura 12.

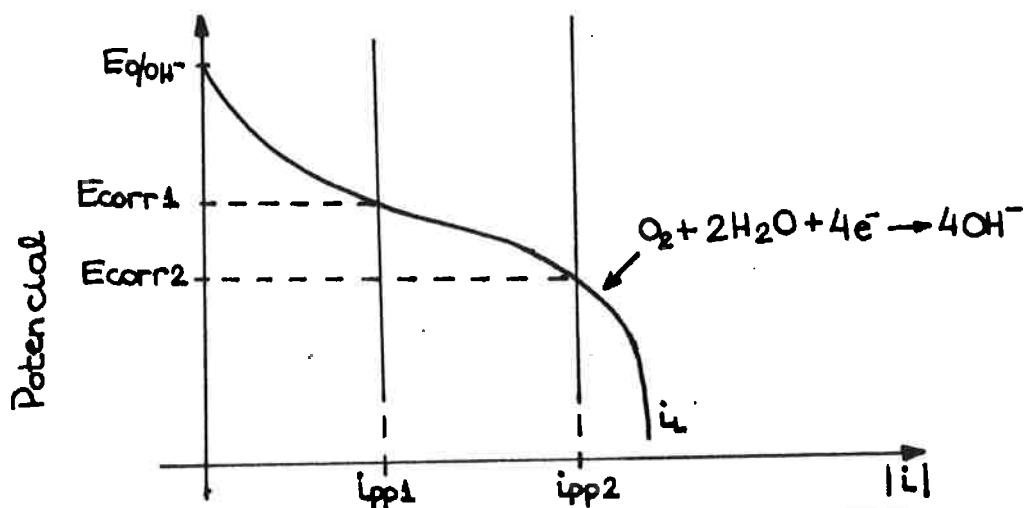


Figura 12 - Ilustração esquemática da definição do potencial de corrosão de um metal passivo para duas situações em que as densidades de corrente de passivação ipp são distintas.

Nesta Figura foi assumido que a densidade de corrente de passivação i_{pp} do metal não depende do potencial (o que nem sempre é verdade). Além disso, estão indicados dois valores distintos de i_{pp} e o seu respectivo efeito sobre o valor do potencial de corrosão E_{corr} . Nota-se que um valor de i_{pp} maior, indicando uma película passiva menos protetora, determina um potencial de corrosão menor, e vice-versa.

Face ao acima exposto, pode-se atribuir a diminuição com o tempo do potencial de corrosão do alumínio, observada na presente investigação, a uma diminuição das qualidades protetoras da sua película passiva, o que pode ser consequência da diminuição da espessura dessa película ou de aumento de falhas na película, ou de ambos.

No caso dos ensaios de variação com o tempo do potencial de corrosão conduzidos na solução de ácido ascórbico sem cloretos nota-se que, com exceção das amostras polidas, as amostras lixadas tendem com o tempo a assumir um potencial de corrosão da ordem de -1000mV (ECS). Já as amostras polidas assumiram, até o final do ensaio, um potencial de corrosão da ordem de -700mV (ECS). Mais ainda, durante os instantes iniciais do ensaio este potencial sofreu um enobrecimento saltando de -800mV (ECS) para mais de -600mV (ECS) (ver Figura 4). Este comportamento diferenciado pode ser atribuído à formação, durante o polimento, de uma superfície menos irregular e menos deformada mecanicamente, a qual possibilitou o crescimento de uma película de óxido com menos falhas e, portanto, mais resistente à dissolução pelo mecanismo proposto por West⁽¹⁰⁾. É possível que para tempos maiores o potencial de corrosão das amostras polidas continuem caindo.

É sabido que o NaOH tende a dissolver o óxido de alumínio. Assim durante o lixamento com posterior imersão em NaOH a reoxidação da superfície do alumínio não seria tão efetiva como nos outros tipos de lixamento, possivelmente devido ao pH elevado. Assim, a película presente nessas amostras não seria tão protetora o que explicaria o baixo potencial de corrosão assumido no instante da imersão, bem como, a rapidez com que este potencial tenderia para o valor de -1000mV (ECS). Mais ainda, é possível que essa película menos protetora favoreceria a dissolução do alumínio provocando a remoção da camada superficial irregular e deformada mecanicamente durante o lixamento. Com isto, estariam-se criando condições para a formação de uma película de óxido mais protetora, o que explicaria o aumento do potencial de corrosão.

Face às considerações acima é plausível supor-se que para tempos mais longos, tanto o potencial de corrosão das amostras

polidas como das lixadas tenderiam para um único valor intermediário entre -700mV (ECS) e -1000mV (ECS), característico de uma superfície praticamente livre de deformações mecânicas, na qual se teria atingido um estado estacionário entre a cinética de crescimento da película de óxido e a cinética de sua dissolução.

Os valores do potencial de corrosão no ácido ascórbico contendo cloretos têm que ser analisados à luz de uma possível corrosão por pite. Os ensaios de polarização potenciodinâmica com amostras tanto polidas como lixadas, mas não imersas em NaOH, indicam que o potencial de corrosão para essas amostras é coincidente com o potencial de pite (ver Figuras 9 e 10) e está na faixa de -700mV (ECS) a -550mV (ECS). Estes valores são compatíveis com os potenciais de corrosão obtidos para estas amostras no ensaio de medição de variação desse potencial com o tempo (ver figura 5) nos estágios iniciais do ensaio. Como com o tempo a película passiva tende a se tornar menos protetora, o potencial de pite tende a ser menor, com o que o potencial de corrosão também diminui, já que os dois seriam coincidentes.

O comportamento das amostras lixadas e tratadas com NaOH é bem diferente, já que o seu potencial de corrosão é bem inferior ao das demais amostras (ver Figura 5) e, além disso, no ensaio de polarização potenciodinâmica, conforme observado na Figura 11, o potencial de corrosão é menor que o potencial de pite. Isto significa que estas amostras, quando imersas na solução, não ficam sujeitas à corrosão por pite, ao contrário das submetidas a outro tratamento superficial. A possível explicação para este comportamento é a de que a lavagem destas amostras não remove totalmente o NaOH ou então deixa adsorvidas na sua superfície as hidroxilas. Com isto criam-se na superfície do alumínio condições alcalinas que afetariam a curva catódica de redução do oxigênio, diminuindo tanto o seu potencial de equilíbrio como aumentando o seu grau de polarização (a densidade de corrente de troca é diminuída).

A diferença entre as duas situações pode ser melhor visualizada na Figura 13.

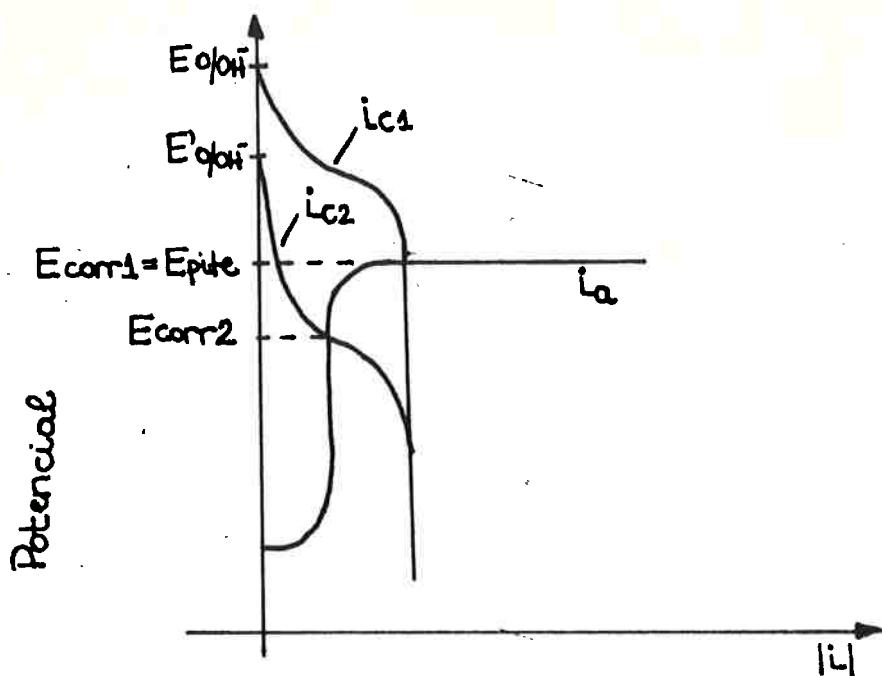


Figura 13 - Ilustração esquemática do efeito da imersão em NaOH sobre a curva catódica i_c de redução do oxigênio. i_{c1} - sem imersão em NaOH; i_{c2} - com imersão em NaOH; i_a - curva anódica do alumínio com aumento brusco de corrente no potencial de pite Epite.

Para amostras não imersas em NaOH a curva catódica i_{c1} de redução do oxigênio, por apresentar maior potencial de equilíbrio e uma maior densidade de corrente de troca, intercepta a curva anódica i_a do alumínio na parte em que a corrente aumenta bruscamente devido à corrosão por pite, isto é, no potencial de pite. Dessa forma o potencial de corrosão E_{corr_1} é o próprio potencial de pite. Já para amostras imersas em NaOH a curva catódica i_{c2} intercepta a curva anódica i_a num potencial E_{corr_2} abaixo do potencial de corrosão, justificando o resultado observado na Figura 11.

Um fato que merece atenção é o de que para amostras imersas em NaOH o potencial de corrosão mantém-se ao longo do tempo num valor bem baixo (inferior a -1000mV (ECS)), sugerindo que as condições de alcalinidade superficial não são afetadas com o tempo de imersão. Isto indica que este tipo de tratamento pode eventualmente constituir-se num método de prevenção por pite, ao menos por períodos da ordem de dias. Ensaios de duração mais longa são necessários para verificar se estas condições se mantêm para ordem de meses, por exemplo.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

⇒ o potencial de corrosão do alumínio puro (99,999%) em uma solução de 0,05% de ácido ascórbico, tanto sem adição como com adição de íons cloreto (104ppm), sofre com o tempo uma sensível diminuição do potencial de corrosão com relação ao valor observado nos instantes iniciais logo após a imersão;

⇒ a variação deste potencial é altamente afetada pelo tipo de tratamento superficial;

⇒ na solução sem cloretos o potencial de corrosão das amostras lixadas tende à estabilização num valor da ordem de -1000mV (ECS), enquanto as amostras polidas tende a um valor da ordem de -700mV (ECS), porém em todos os casos a taxa de corrosão é, conforme indicado pelas curvas de polarização, da ordem de 10^{-6} A/cm², isto é, o metal mantém-se passivo;

⇒ as curvas de polarização potenciodinâmica indicam que na solução com cloretos as amostras não imersas após o lixamento em NaOH sofrem corrosão por pite, visto ser o potencial de corrosão coincidente com o potencial de pite;

⇒ já as amostras imersas após lixamento em NaOH não sofrem corrosão por pite na solução com cloretos, sugerindo que este tipo de tratamento superficial afeta a reação catódica de redução do oxigênio no sentido de levar a um potencial de corrosão inferior ao de pite.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para a continuação do trabalho são:

⇒ estudo do comportamento eletroquímico do alumínio puro em meio de ácido ascórbico 0,05% em meio desaerado na presença e ausência de íons cloreto;

⇒ estudo do comportamento eletroquímico do alumínio puro em meio de ácido cítrico em meios aerado e desaerado, na presença e ausência de íons cloreto;

⇒ estudo do comportamento eletroquímico da liga 3004, que tem propriedades mecânicas adequadas para fabricação de embalagens rígidas para acondicionar alimentos, em meios de ácido ascórbico e cítrico, aerado e desaerado, na presença e ausência de íons cloreto.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MELO, H. G. Estudo do comportamento eletroquímico da liga de alumínio 3004-H39 em meio de ácido acético na presença e na ausência de íons cloreto
São Paulo, 1994
Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo
2. ENCICLOPÉDIA TECNOLÓGICA PLANETARIUM
Itália, Planetarium, 1974
V.1, p.127- 8
3. CARUTHERS Jr., W. H. Aluminium and its alloys in process industries corrosion
Houston, NACE, 1975
p. 201 - 4
4. DAVIS, J. R. Aluminium and aluminium alloys
Metals Park, ASM International, 1993
p. 579 - 80
5. POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions
Houston, NACE, 1974
p. 171
6. HATCH, J. E. Aluminium: properties and physical metallurgy
Metals Park, ASM, 1984
p. 253 - 4
7. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrossions of metals
Houston, NACE, 1986
p. 3 - 5, 8, 43 - 50
8. WOLYNIEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrossão
São Paulo, EPUSP, 1997
p. 2 - 5
9. METALS HANDBOOK
Ohio, Metals Park, ASM, 1978
V. 9, p. 354 - 5

10. WEST, J. M. *Electrodeposition and corrosion processes*
London, Van Nostrand, 1970
p.94