

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**A ATUAÇÃO DA CAFEÍNA COMO INIBIDORA DE CORROSÃO
DO ZINCO METÁLICO EM MEIO ETANÓLICO**

Dissertação de Mestrado

Fabiana Nogueira Grosser

Porto Alegre, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fabiana Nogueira Grosser

Bacharel em Química

**A ATUAÇÃO DA CAFEÍNA COMO INIBIDORA DE CORROSÃO
DO ZINCO METÁLICO EM MEIO ETANÓLICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química.

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves
Orientador

Porto Alegre, Agosto de 2008

Trabalhos gerados durante o período de elaboração deste trabalho

1 – **GROSSER, F. N.**; NOBRE, K. M.; GONÇALVES, R. S. Caracterização da ação inibidora da cafeína nos processos corrosivos em meio etanólico. I - Estudos com zinco metálico. Anais da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

2 – **GROSSER, F. N.**; NOBRE, K. M.; GONÇALVES, R. S. Evidências eletroquímicas da atuação da cafeína como inibidora de corrosão do zinco metálico em etanol. Anais do 16º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007, Águas de Lindóia.

3 – **GROSSER, F. N.**; GONÇALVES, R. S. Electrochemical evidence of caffeine adsorption on zinc, *Corrosion Science*, *in press*, DOI:10.1016/j.corsci.2008.07.010 (2008).

4 – **GROSSER, F. N.**; TRINDADE, L. G.; GONÇALVES, R. S. Uso da cafeína como inibidora de corrosão em ambiente etanólico. Trabalho em preparação para publicação na revista Química Nova.

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz
Fernando e Virginia, por sempre terem me
ensinado valores os quais tento aplicar
no meu dia a dia.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Reinaldo Simões Gonçalves pela amizade e orientação na realização deste trabalho.

Aos Professores Doutores Emilse Maria Agostini Martini, Gelsa Edith Navarro Hidalgo e Sílvio Luís Pereira Dias por fazerem parte da banca examinadora.

Aos Professores, colegas e amigos do Laboratório de Eletroquímica pela convivência e colaborações durante o período de realização deste trabalho, em especial a Viviane Dalmoro por sua pronta ajuda.

À Fabrina Bentlin, Bruna Trolli e Fernanda Depoi pela amizade e incentivo durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, minha irmã e ao Felipe Cáceres pela compreensão, apoio, ajuda, carinho, incentivo e por estarem em todos os momentos ao meu lado.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XV
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	
2.1. Caracterização do eletrodo de zinco	
2.1.1. Em meio alcalino.....	4
2.1.2. Em meio neutro.....	5
2.1.3. Em meio ácido.....	6
2.1.4. Em meio etanólico.....	7
2.2. Efeito da água, do íon cloreto e do ácido acético.....	8
2.3. Efeito dos inibidores.....	9
2.4. Cafeína como inibidora de corrosão.....	11
3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 Variáveis exploradas.....	13
3.2 Soluções de trabalho.....	13
3.3 Eletrodos utilizados.....	14
3.4 Célula eletroquímica.....	14
3.5 Medidas eletroquímicas	
3.5.1. Potenciometria.....	15
3.5.2. Ensaios potenciodinâmicos.....	15
3.5.3. Curvas de polarização.....	16

3.5.4.	Cronoamperometria.....	16
3.5.5.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	16
3.6.	Medidas auxiliares	
3.6.1.	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	17
3.6.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	17
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1	Análise de superfície e pureza do metal.....	18
4.2	Comportamento eletroquímico do eletrodo de zinco	
4.2.1.	Ensaio em etanol puro	
4.2.1.1	Etanol contendo LiCl como eletrólito suporte.....	19
4.2.1.2	Etanol contendo LiClO ₄ como eletrólito suporte.....	20
4.2.1.3	Etanol contendo TBAP como eletrólito suporte.....	21
4.2.1.4	Etanol contendo LiCl e água 4% (v/v).....	21
4.2.1.5	Etanol contendo LiClO ₄ como eletrólito suporte e água 4% (v/v).....	22
4.2.1.6	Etanol contendo TBAP como eletrólito suporte e água 4% (v/v).....	23
4.2.2.	Ensaio em etanol comercial	
4.2.2.1.	Etanol contendo LiCl como eletrólito suporte.....	24
4.2.2.2.	Etanol contendo LiClO ₄ como eletrólito suporte.....	24
4.2.2.3.	Etanol contendo TBAP como eletrólito suporte.....	25
4.2.2.4.	Etanol contendo LiCl e água 4% (v/v).....	26
4.2.2.5.	Etanol contendo LiClO ₄ como eletrólito suporte e água 4% (v/v).....	27
4.2.2.6.	Etanol contendo TBAP como eletrólito suporte e água 4% (v/v).....	28
4.3	Estudos da adição de cafeína (CFN)	
4.3.1	Resultados obtidos na presença de LiCl como eletrólito suporte	
4.3.1.1	Ensaio potenciométrico.....	29
4.3.1.2	Ensaio por varredura potenciodinâmica.....	32
4.3.1.3	Ensaio por curvas de polarização.....	41
4.3.1.4	Ensaio cronoamperométrico.....	43
4.3.1.5	Ensaio por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	45

4.3.2	Resultados obtidos na presença de LiClO_4 como eletrólito suporte	
4.3.2.1	Ensaio potenciométrico.....	49
4.3.2.2	Ensaio por varredura potenciodinâmica.....	50
4.3.2.3	Ensaio por curvas de polarização.....	58
4.3.2.4	Ensaio cronoamperométrico.....	63
4.3.2.5	Ensaio por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	65
4.3.3	Resultados obtidos na presença de TBAP como eletrólito suporte	
4.3.3.1	Ensaio varredura potenciodinâmica.....	68
4.3.3.2	Ensaio por curvas de polarização.....	71
4.3.2.6	Ensaio por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	72
4.3.4	Efeito da presença de contaminantes	
4.3.4.1	Ensaio com ácido acético.....	74
4.3.4.2	Ensaio com adições controladas de íons cloreto.....	80
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da cafeína (1,3,7-trimetilxantina).....	3
Figura 2. Morfologia da superfície do zinco (a) e seus gráficos de EDS (b).....	18
Figura 3. Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a., contendo LiCl 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	19
Figura 4. Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a., contendo LiClO ₄ 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	20
Figura 5. Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a., contendo TBAP 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	21
Figura 6. Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a. e 4% de H ₂ O (v/v), contendo LiCl 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	22
Figura 7. Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a. e 4% H ₂ O, contendo LiClO ₄ 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	22
Figura 8. Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a. e 4% (v/v) água, contendo TBAP 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	23
Figura 9. Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial, contendo LiCl 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	24
Figura 10. Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial, contendo LiClO ₄ 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	25
Figura 11. Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial, contendo TBAP 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	26
Figura 12. Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial e 4% H ₂ O, contendo LiCl 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	27
Figura 13. Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial e 4% H ₂ O, contendo LiClO ₄ 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	27
Figura 14. Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial e 4% H ₂ O, contendo TBAP 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.....	28
Figura 15. Variação do PCA em função do t _{imersão} dos eletrodos na ausência (a) e presença de CFN (b) 5,0 mM e (c) 10,0 mM em etanol p.a.....	30

Figura 16. Variação do PCA em função do $t_{\text{imersão}}$ dos eletrodos na ausência (a) e presença de cafeína (b) 5,0 mM e (c) 10,0 mM em etanol p.a. na presença de água 4% (v/v).....	30
Figura 17. Variação do PCA em função do $t_{\text{imersão}}$ dos eletrodos na ausência (a) e presença de cafeína (b) 5,0 mM e (c) 10,0 mM em EtOH comercial.....	31
Figura 18. Variação do PCA em função do $t_{\text{imersão}}$ dos eletrodos na ausência (a) e presença de CFN (b) 5,0 mM, (c) 10,0 mM em EtOH comercial na presença de água 4% (v/v)....	32
Figura 19. Voltamogramas cíclicos na ausência (a) e presença (b) de CFN 1,0 mM.....	33
Figura 20. Variação da corrente, coletada em $E = -0,70V$, dos voltamogramas registrados com e sem cafeína $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do E_{ads}	33
Figura 21. Voltamogramas na ausência de cafeína registrados em diferentes velocidades de varredura, $t_{\text{ads}} = 30s$	34
Figura 22. Voltamogramas na presença de cafeína 5,0 mM registrados em diferentes velocidades de varredura, $t_{\text{ads}} = 30s$	34
Figura 23. Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. a 0,10 V/s, na ausência (a) e presença de cafeína (b) 1,0 mM, (c) 5,0 mM e (d) 10,0 mM	35
Figura 24. Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por voltametria cíclica através de três concentrações de CFN (1,0; 5,0 e 10,0 mM) sobre a superfície do Zn.....	37
Figura 25. Curvas I(E) do Zn em EtOH p.a. a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de CFN (b) 1,0 mM, (c) 5,0 mM e (d) 10,0 mM na presença de água 4% (v/v).....	38
Figura 26. Variação da corrente, coletada no potencial anódico de -0,70V, dos voltamogramas registrados em EtOH p.a. com e sem cafeína 5,0 mM a 0,10V/s, em função do t_{ads} aplicado no E_i (-1.10V).....	39
Figura 27. Voltamogramas cíclicos do Zn em EtOH comercial a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de cafeína (b) 1,0 mM, (c) 5,0 mM e (d) 10,0 mM	40
Figura 28. Curvas I(E) do Zn em EtOH comercial com água 4% (v/v) a 0,10 V/s após pré-tratamento com H_2SO_4 na ausência (a) e presença de CFN (b) 1,0 mM e (c) 5,0 mM.....	41
Figura 29. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a.....	42
Figura 30. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a. com água 4% (v/v).....	42

Figura 31. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de (b) CFN 1,0 mM e (c) 5,0 mM em EtOH comercial.....	43
Figura 32. Cronoamperogramas em EtOH p.a. na ausência (a) e presença (b) de CFN 1,0 mM.....	44
Figura 33. Cronoamperogramas em EtOH p.a. e água 4% (v/v) na ausência (a) e presença (b) de CFN 1,0mM.....	44
Figura 34. Cronoamperogramas em EtOH comercial na ausência (a) e presença (b) de CFN 1,0mM.....	45
Figura 35. Cronoamperogramas em EtOH comercial e água 4% (v/v) na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0mM.....	45
Figura 36. Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH puro com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	46
Figura 37. Diagramas de Bode para o Zn em EtOH puro com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	46
Figura 38. Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH puro com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 60 min de imersão.....	47
Figura 39. Diagramas de Bode para o Zn em EtOH puro com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 60 min de imersão.....	47
Figura 40. Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH p.a e 4% água (v/v) com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP e após 30 min de imersão.....	48
Figura 41. Variação do PCA em função do $t_{imersão}$ dos eletrodos na ausência (a) e presença de CFN (b) 5,0 mM e (c) 50,0 mM em EtOH p.a.....	50
Figura 42. Curva I(E) na ausência (a) e presença (b) de CFN 10,0 mM.....	51
Figura 43. Variação da corrente, coletada em $E = -0,70V$, dos voltamogramas registrados com e sem cafeína 10,0 mM em função do E_{ads}	51
Figura 44. Voltamogramas na ausência de cafeína registrados em diferentes velocidades de varredura, $t_{ads} = 30s$	52
Figura 45. Voltamogramas na presença de cafeína 10,0 mM registrados em diferentes velocidades de varredura, $t_{ads} = 30s$	52
Figura 46. Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. a 0,10 V/s, na ausência (a) e presença de cafeína (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	53

Figura 47. Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por VC através de quatro concentrações de CFN (0,50; 5,0; 10,0 e 20,0 mM) sobre a superfície do Zn.....	54
Figura 48. Curvas I(E) do Zn em EtOH p.a. a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de CFN (b) 1,0 mM, (c) 5,0 mM e (d) 10,0 mM na presença de água 4% (v/v).....	55
Figura 49. Variação da corrente, coletada no $E_{\text{anódico}} = -0,70\text{V}$, dos voltamogramas registrados em EtOH p.a. com e sem cafeína 1,0 mM a 0,10V/s, em função do t_{ads} aplicado no $E_i (-1.20\text{V})$	56
Figura 50. Voltamogramas cíclicos do Zn em EtOH comercial a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de CFN (b) 1,0 mM, (c) 5,0 mM e (d) 10,0 mM.....	57
Figura 51. Curvas I(E) do Zn em EtOH comercial com água 4% (v/v) a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de CFN (b) 1,0 mM, (c) 5,0 mM e (d) 10,0 mM.....	58
Figura 52. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a.....	59
Figura 53. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a. com água 4% (v/v).....	59
Figura 54. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de (b) CFN $0,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) CFN $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em EtOH p.a.....	60
Figura 55. Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por curvas de Tafel através de quatro concentrações de CFN (0,10; 0,50; 5,0 e 50,0 mM) sobre a superfície do Zn.....	61
Figura 56. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH comercial.....	62
Figura 57. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH comercial com água 4% (v/v).....	62
Figura 58. Cronoamperogramas em EtOH p.a na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM.....	63
Figura 59. Cronoamperogramas em EtOH p.a com água 4% (v/v) na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM.....	63
Figura 60. Cronoamperogramas em EtOH comercial na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM.....	64
Figura 61. Cronoamperogramas em EtOH comercial com água 4% (v/v) na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM.....	64

Figura 62. Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH puro com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	65
Figura 63. Diagramas de Bode para o Zn em EtOH puro com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	65
Figura 64. Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por EIE através de quatro concentrações de CFN (0,50; 10,0; 20,0 e 50,0 mM) sobre a superfície do Zn.....	67
Figura 65. Variação da corrente, coletada em $E = -0,50V$, dos voltamogramas registrados com e sem cafeína $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do E_{ads}	68
Figura 66. Variação da corrente, coletada no $E_{anódico} = -0,50V$, dos voltamogramas registrados em EtOH p.a. com e sem cafeína 0,50 mM a 0,10V/s, em função do t_{ads} aplicado no $E_i (-2.20V)$	69
Figura 67. Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. a 0,10 V/s, na ausência (a) e presença (b) de cafeína $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) de cafeína $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	70
Figura 68. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a.....	71
Figura 69. Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH puro com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	72
Figura 70. Diagramas de Bode para o Zn em EtOH puro com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	72
Figura 71. Curvas I(E) do Zn em EtOH p.a. com LiClO_4 0,10M, como eletrólito suporte, a 0,10 V/s, na ausência (a) e presença (b) de ácido acético 50ppm.....	74
Figura 72. Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. contendo LiClO_4 0,10M, como eletrólito suporte, com 50ppm ácido acético a 0,10 V/s.....	75
Figura 73. Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. contendo LiClO_4 0,10M, como eletrólito suporte, com 100ppm ácido acético a 0,10 V/s.....	75
Figura 74. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de ácido acético 100ppm (b) em EtOH puro contendo LiClO_4 0,10M, como eletrólito suporte.....	76
Figura 75. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN 5,0 mM (b) em EtOH p.a. com LiClO_4 0,10M, como eletrólito suporte, e 50ppm de ácido acético.....	77

Figura 76. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN 5,0 mM (b) em EtOH p.a. com LiClO ₄ 0,10M, como eletrólito suporte, e 100ppm de ácido acético.....	77
Figura 77. Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH puro e ácido acético 50ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	78
Figura 78. Diagramas de Bode para o Zn em EtOH puro e ácido acético 50ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	78
Figura 79. Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH puro e ácido acético 100ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	79
Figura 80. Diagramas de Bode para o Zn em EtOH puro e ácido acético 100ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	79
Figura 81. Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. contendo LiClO ₄ 0,10 M, com 100ppm de cloreto a 0,10 V/s.....	80
Figura 82. Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. contendo LiClO ₄ 0,10 M, com 200ppm de cloreto a 0,10 V/s.....	80
Figura 83. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn em etanol p.a. com LiClO ₄ 0,10 M, na ausência (a) e presença de CFN 10,0 mM (b) e 100ppm de cloreto.....	81
Figura 84. Curvas de Tafel do eletrodo de Zn em etanol p.a. com LiClO ₄ 0,10 M, na ausência (a) e presença de CFN 10,0 mM (b) e 200ppm de cloreto.....	81
Figura 85. Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH puro, contendo LiClO ₄ 0,10 M, e íons cloreto 100ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	82
Figura 86. Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH puro, contendo LiClO ₄ 0,10 M, e íons cloreto 200ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.....	83
Figura 87. MEV para o eletrodo de zinco: (A) na presença de 200 ppm de íons cloreto e ausência de CFN, (B) na presença de 200 ppm de íons cloreto e 20,0 mM de CFN e (C) na ausência de íons cloreto e presença de CFN 20,0 mM.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Parâmetros de Tafel retirados das curvas de polarização na ausência e presença de duas concentrações de cafeína em etanol p.a.....	61
Tabela II - Parâmetros de impedância obtidos em OCP na ausência e presença de diferentes concentrações de CFN, após 30min de imersão em EtOH p.a. com LiClO ₄ 0,10M.....	66
Tabela III - Parâmetros de impedância obtidos em OCP na ausência e presença de duas concentrações de CFN, após 30min de imersão em etanol p.a e TBAP 0,10M.....	73
Tabela IV - Parâmetros de impedância obtidos em OCP na ausência e presença de duas concentrações de cafeína, após 30min de imersão em etanol puro contendo LiClO ₄ 0,10M e ácido acético 50ppm.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS

(Ag/AgCl)	– Eletrodo de referência prata / cloreto de prata saturado com KCl
C_{CFN}	– Concentração de cafeína
$C_{\text{óxido}}$	– Capacitância do óxido
CFN	– Cafeína
E_{ads}	– Potencial de adsorção
E_{corr}	– Potencial de corrosão
E_f	– Potencial final
E_i	– Potencial inicial
$E(I)$	– Curva potencial versus corrente
EIE	– Espectroscopia de impedância eletroquímica
I_{corr}	– Corrente de corrosão
$I(t)$	– Curva corrente versus tempo
ΔI	– Variação de corrente
MEV	– Microscopia eletrônica de varredura
PCA	– Potencial de circuito aberto
Q	– Carga de oxidação
R_p	– Resistência à polarização
s	– Segundos
t_{ads}	– Tempo de adsorção
TBAP	– Perclorato de tetrabutilamônio
V	– Volt
v	– Velocidade de varredura

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo de zinco em meio etanólico, contendo diferentes eletrólitos suportes, na ausência e presença de cafeína. Esta substância foi escolhida por se tratar de um composto orgânico, derivado da biomassa, ambientalmente não tóxico e economicamente viável. A atuação da cafeína como inibidora dos processos corrosivos do zinco foi avaliada através de diversas técnicas eletroquímicas como a potenciometria, ensaios potenciodinâmicos, curvas de polarização, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Estudou-se, também, o efeito inibidor do composto sobre a superfície do metal em soluções com condições de agressividade maiores, ou seja, com adição de água, ácido acético e na presença de íons cloreto. Para este último meio, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada como ferramenta auxiliar para avaliar a estrutura superficial com e sem cafeína. Os resultados revelaram que a cafeína promoveu um atraso no processo de corrosão, comprovando que a mesma também atua no combate à corrosão por pites.

A cafeína apresentou-se como um inibidor anódico, dependente do potencial inicial e do tempo de adsorção. Essa dependência indica uma etapa de adsorção no processo de interação envolvendo a cafeína e o eletrodo de zinco, que foi confirmada quantitativamente através da isoterma de Langmuir. O valor de energia livre de adsorção calculado sugere uma adsorção química e espontânea. As diferentes técnicas empregadas mostraram um resultado bastante positivo quanto ao desempenho da cafeína como inibidora da corrosão para o zinco em etanol, mesmo quando na presença de um meio agressivo, com a adição de contaminantes.

ABSTRACT

The present work shows a study of zinc behavior in ethanol, using different supporting electrolytes, in the absence and in the presence of caffeine. Many studies have been conducted to examine some naturally occurring substances in order to find environmentally safe substances which can act as corrosion inhibitors for different metals in a variety of environments, as caffeine. Electrochemical techniques were used to evaluate the caffeine (1,3,7-trimethylxanthine) adsorption ability on zinc surface in alcoholic solutions. More aggressive solutions containing water, acetic acid and chloride ions were also tested in absence and in the presence of caffeine. The addition of these contaminants did not avoid the action of caffeine as corrosion inhibitor for the zinc.

The interaction between the organic compound and the metal surface was first characterized by open-circuit potential measurements (potentiometry). It was found that caffeine has an ability to block anodic charge transfer reactions on the electrode surface. The interaction between the organic compound and the electrode surface was found to be potential-dependent. This dependence indicates an adsorption process involving caffeine and the zinc surface, confirmed by Langmuir isotherm. Adsorption on the electrode surface was confirmed by comparing the voltammograms, Tafel plots and EIS curves of a zinc electrode in the absence and presence of dissolved caffeine. The calculated standard free energy of adsorption confirms a spontaneous chemical adsorption step.

1. INTRODUÇÃO

A definição de corrosão segundo Furtado^[1] refere-se à deterioração de um corpo sólido por meio de uma reação química ou eletroquímica provocada pelo ambiente. Como ela é, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam^[2].

Bockris e Khan^[3] definem corrosão como o nome dado à deterioração e quebra do material, o qual ocorre como resultado de seu contato com o ambiente contendo espécies iônicas condutoras. Ela essencialmente atua como uma dissolução anódica de um átomo, de um material envolvido, para formar um íon na fase condutora iônica aderente.

Independente da definição do termo, o que se observa é que a corrosão tem despertado um grande interesse prático^[4]. A importância de se estudar os fenômenos da corrosão reside no fato de que os problemas econômicos associados a ele são frequentes, principalmente quanto ao desgaste progressivo ou ruptura repentina de peças metálicas que ocorrem nas mais diversas atividades.

Controlar a corrosão significa controlar a reação do metal com seu meio, de forma que as propriedades físicas e mecânicas do metal sejam preservadas durante seu tempo de vida útil^[5]. Embora difícil de evitar, podem ser tomadas diversas medidas para prevenir ou atenuar a corrosão de um metal. Quanto aos métodos de controle e prevenção da corrosão, podem ser citados como os mais utilizados: revestimento da superfície do metal com uma camada impermeável, tais como tintas e vernizes^[6], galvanização, modificação do projeto, modificação do meio agressivo^[1].

Uma das formas de se evitar os problemas da corrosão, que apresenta grande vantagem pelo fator econômico, é modificando o meio corrosivo seja ele aquoso ou não, através do uso de inibidores de corrosão. Esses inibidores são substâncias que quando adicionadas em pequenas concentrações a um meio, diminuem a taxa de corrosão^[7]. Os inibidores afetam a reação anódica, catódica, ou ambas e, de acordo com sua atuação, podem ser classificados como inibidores anódicos, catódicos ou mistos.

A utilização de compostos orgânicos, que se constituem nos chamados inibidores de adsorção, é um procedimento muito estudado^[8-11]. Os inibidores ácidos descritos na

literatura são, na sua maioria, compostos orgânicos contendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio^[12]. No entanto, a grande limitação dos seus usos refere-se ao fato de serem tóxicos. As pesquisas por novos produtos mais aceitáveis do ponto de vista ambiental levaram à utilização do heptanoato de sódio^[13], derivados da ftalazina^[14], derivados imidazólicos não tóxicos^[15] e do ácido ascórbico^[16] para diferentes metais.

O zinco é considerado um importante elemento devido ao seu uso em diferentes aplicações industriais^[17]. O seu maior uso é a galvanização, ou seja, o revestimento de vários metais como proteção contra a corrosão^[18]. A galvanização protege porque oferece proteção catódica ao metal^[7]. Outra importante aplicação desse metal é como constituinte na composição de ligas nas indústrias, construção civil e peças de automóveis^[19, 20]. Dentre essas peças pode-se citar os carburadores.

A crise provocada pelos elevados custos do petróleo na década de 70 originou, no Brasil, a necessidade da utilização do etanol como combustível nos motores à combustão interna, em substituição à gasolina. Devido a sua natureza, o etanol apresenta alguns aspectos de corrosão diferentes dos apresentados pela gasolina^[21].

O emprego do etanol combustível como uma fonte alternativa de energia tem contribuído para reduzir os níveis de emissão de CO₂. O etanol foi usado inicialmente como um aditivo na gasolina capaz de aumentar sua octanagem, substituindo os compostos organometálicos contendo chumbo^[22, 23]. Atualmente, além de ser utilizado como aditivo à gasolina, o etanol combustível é usado, em sua forma hidratada, como um novo combustível automotivo com vantagens econômicas e ambientais^[24]. Assim, as características extremamente vantajosas do álcool combustível, como ser obtido de fontes renováveis e ser menos poluente do que os derivados do petróleo, mostram que este combustível irá desempenhar um importante papel na política energética mundial nos próximos anos.

Com o desenvolvimento dos veículos movidos a álcool, foi constatada a incompatibilidade do uso de certos materiais metálicos na presença deste combustível. Neste caso, podem ser citadas as ligas de zinco até então utilizadas sem problemas nos tanques de combustível e nos carburadores dos veículos movidos à gasolina^[25]. Assim, justifica-se a importância de se realizar um estudo do comportamento do zinco em

solução etanólica, bem como identificar compostos aptos a inibir os processos corrosivos do metal no meio citado.

A descoberta de novos compostos com atividade inibidora, porém com características menos tóxicas, é de suma importância. Nesse sentido, a cafeína se apresenta como um composto altamente promissor, visto se tratar de um composto natural, de fácil extração, conservação e manipulação. Além disso, trata-se de um composto biodegradável que não induz nenhuma agressão ao meio ambiente.

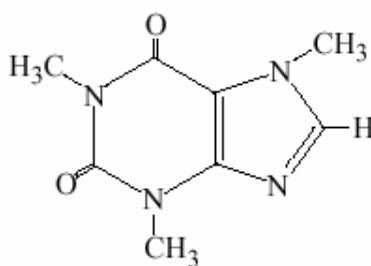


Figura 1: Estrutura da cafeína (1,3,7-trimetilxantina)

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um alcalóide, derivado do grupo das xantinas, que é produzido naturalmente em mais de 60 variedades de plantas^[26]. Ela apresenta-se sob a forma de um pó branco, é um composto de fácil obtenção e não tóxico. Estudos anteriores comprovaram a eficiência da cafeína como inibidor de corrosão para o cobre em um meio aquoso^[27] e acredita-se que a cafeína se adsorva sobre a superfície metálica devido à presença de insaturações, além de grupos funcionais específicos.

O presente trabalho apresenta evidências da atuação da cafeína dissolvida em etanol sobre a inibição dos processos corrosivos do zinco. O procedimento experimental consistiu na utilização de técnicas eletroquímicas como a potenciometria, a voltametria cíclica, curvas de polarização, cronoamperometria e impedância. As soluções etanólicas utilizadas foram de natureza p.a e comercial, adicionadas de eletrólito suporte e com a participação de cloreto de sódio e ácido acético.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

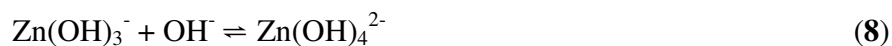
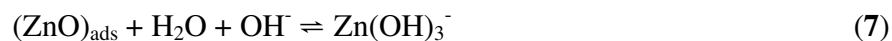
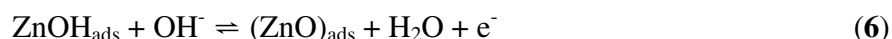
2.1 COMPORTAMENTO DO ELETRODO DE ZINCO

2.1.1 Em meio alcalino

Recentemente, vários mecanismos da dissolução e passivação do zinco, em soluções alcalinas, têm sido apresentados na literatura. É sabido que o processo corrosivo do zinco, em meio alcalino, é responsável pela formação de uma camada de óxido e hidróxido na superfície^[28]. Dirske e Hampson^[29] propuseram o seguinte mecanismo:

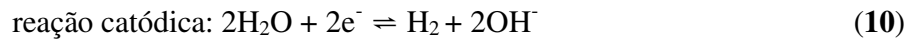


Cai e Park^[30] estudando a dissolução do zinco em meio aquoso 1,0M KOH acreditam que esse processo ocorra de acordo com o seguinte esquema:



Independente do verdadeiro mecanismo de corrosão desse metal, este processo sempre conduz a duas reações simultâneas^[31]





sendo que no meio alcalino, a corrosão do zinco é controlada pela reação catódica de redução da água.

2.1.2 Em meio neutro

Os processos anódico e catódico da corrosão do zinco em soluções neutras aeradas são, respectivamente, a dissolução do zinco e a redução da molécula de oxigênio, conforme as reações^[32]:



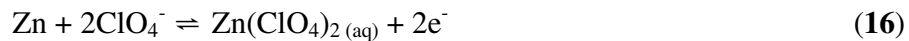
Uma vez que o produto solubilidade do hidróxido de zinco é bastante baixo, $3,0 \times 10^{-17}$ ^[33], após a formação deste, o mesmo é transformado em óxido de zinco,



resultando na formação do filme passivo^[34]. Amin^[35] estudou a corrosão por pite do eletrodo de zinco em soluções neutras aquosas contendo NaNO_3 , através de medidas de voltametria cíclica e cronopotenciometria. Os autores concluíram que a corrosão por pite aumenta com o acréscimo tanto da concentração de NO_3^- quanto da temperatura, porém decresce com o aumento da velocidade de varredura.

El Sherbini e El Rehim^[36] investigaram o comportamento do zinco em soluções aquosas neutras (pH 6,8) contendo Na_2SO_4 . Da mesma forma que no meio contendo nitrato, a corrosão por pite nesse meio aumenta com o aumento da concentração de SO_4^{2-} e da temperatura.

Hassan^[37] investigou o comportamento do eletrodo de zinco em soluções aeradas contendo perclorato. Foi estudada a agressividade do íon ClO_4^- com respeito à passivação do zinco no meio neutro. Sob condições neutras, é possível que a dissolução do Zn possa ser expressa através de duas reações:



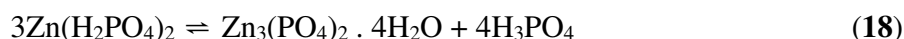
Os autores concluíram que a camada passiva é pobremente protetiva, pelo fato de a densidade de corrente não ter sido muito pequena. A quebra da camada passiva e a iniciação da corrosão por pite é devido à habilidade do ânion perclorato adsorver na superfície passivada.

2.1.3 Em meio ácido

O comportamento do zinco em uma solução para simular a chuva ácida foi investigado por Magaino et al.^[38]. Foi encontrado que o grau de corrosão aumentou drasticamente em solução com pH próximo a 3,0. Um filme de óxido de aproximadamente 1 μm de espessura se forma na superfície do zinco no pH 3,6, contudo nenhum filme foi detectado no pH 2,1. Foi concluído que o SO_2 adsorvido na superfície metálica é oxidado a SO_4^{2-} com redução do pH da solução. Então os íons SO_4^{2-} e H^+ reagem com ZnO, que é um componente do filme protetivo, formando ZnSO_4 .

De Pauli et al.^[39] também estudaram a passivação do Zn em soluções ligeiramente ácidas, contendo íons PO_4^{3-} . Essa passivação é formada sob condições de alta dissolução do metal, ocorrendo a formação de multicamadas. Os autores concluíram que a passivação opera através de um mecanismo de dissolução-precipitação com a participação do Zn^{2+} , o qual se difunde através do filme e das espécies fosfatadas da solução, conforme esquema de reações abaixo:





2.1.4 Em meio etanólico

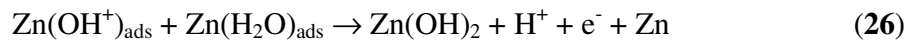
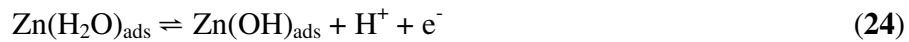
O álcool etílico tem sido amplamente utilizado como combustível automotivo renovável, alternativo aos derivados de petróleo^[40]. Como consequência, a corrosão de metais por esse álcool tem sido apontada em diversos trabalhos.

Wanderley et al.^[25] realizaram experimentos quanto à corrosividade do zinco em álcool etílico hidratado. Através de ensaios de imersão, os autores observaram que decorridos 12 dias, os corpos de prova apresentaram vestígios de ataque com formação de produtos brancos de corrosão e pequenos pontos escuros. O Zn mostrou ataque generalizado, originando a formação de abundantes produtos de corrosão constituídos fundamentalmente de carbonato básico de zinco. Segundo os autores, essa formação de produtos constituídos de carbonatos indica uma possível influência de gases ácidos (CO₂) dissolvidos no meio estudado.

O comportamento eletroquímico do zinco puro em soluções etanólicas foi investigado por Gonçalves e Chagas^[20], através de curvas potenciodinâmicas e de polarização na presença de diferentes concentrações de água e oxigênio. Os autores observaram que a dissolução do metal dependia da concentração de água. Os valores de corrente associados aos picos anódicos aumentaram com o aumento da concentração de água no meio. Como consequência, foi sugerido que o mecanismo de eletrooxidação envolvido nesse processo podia depender da participação da água, de acordo com as seguintes reações:



O envolvimento da água no mecanismo de corrosão do zinco em potenciais anódicos mais positivos, em relação ao potencial de circuito aberto, segue as reações abaixo:



El-Shazly et al.^[41] pesquisaram a influência da composição do meio na corrosão ácida do Zn puro em misturas de etanol-água. Os resultados indicaram que o i_{corr} diminui com o progressivo aumento de etanol em solução. Isto pode ser devido a três fatores principais: 1) o aumento da concentração de água; 2) o decréscimo na constante dielétrica do meio; 3) o decréscimo da acidez do meio. Os autores sugeriram que a energia de ativação da isocomposição (a energia de ativação para uma dada composição do solvente) aumenta com o acréscimo de etanol, o qual pode ser atribuído à solvatação do complexo ativado em uma menor extensão do que dos reagentes. Conseqüentemente, o transporte do íon metálico através da dupla camada para a interface requer altas energias de ativação, e isso contribuirá para o aumento de ΔG^* (energia livre de Gibbs) e assim um decréscimo na taxa de corrosão.

2.2 EFEITO DA ÁGUA, DO ÍON CLORETO E DO ÁCIDO ACÉTICO

Os primeiros trabalhos revelaram que a corrosão dos diversos metais e ligas está relacionada com as impurezas provenientes do processo de fabricação do etanol combustível, tais como água, cloreto e ácido acético^[42]. Dados obtidos indicaram que a água contida nos álcoois combustíveis desempenha um importante papel na corrosão dos metais^[43].

Antonijevic et al.^[44] investigaram o comportamento corrosivo da liga metálica Cu37Zn na presença e ausência de íons cloreto. Através da técnica de voltametria cíclica, foi concluído que as densidades de correntes anódicas aumentaram com o acréscimo nos

valores das concentrações de íons cloreto, devido à corrosão por pite na superfície do eletrodo.

Hinton e Wilson^[45] afirmam que quando o zinco ou materiais revestidos com esse metal são imersos em soluções contendo íons cloreto, a reação de redução do oxigênio:



é ativada nos sítios catódicos na superfície. Como resultado dessa reação, o pH nas vizinhanças desses sítios sobe e a precipitação de óxido de zinco hidratado ocorrerá.

O etanol apresenta, também, uma concentração apreciável de ácido acético que gera intensos danos em diferentes metais. Lechner et al.^[46] concluem o seu estudo afirmando que a presença de ácido acético em etanol anidro causa severa corrosão em alguns metais, como por exemplo: Zn (99,9%), Cu (99,99%) e aço-carbono.

O efeito das adições de água, cloretos e ácido acético ao álcool etílico sobre a corrosão do zamak (95% Zn) foi investigado por Wiggle^[47], utilizando métodos de polarização eletroquímica. Foi constatada uma sensível influência da água e do cloreto em aumentar a velocidade de corrosão, ao passo que o efeito do ácido acético foi menos acentuado.

2.3 EFEITO DOS INIBIDORES

Os inibidores de adsorção representam a maior classe de substâncias inibidoras. Geralmente, são compostos orgânicos que se adsorvem na superfície do metal e suprimem sua dissolução e as reações de redução. Na maioria dos casos, afetam ambos os processos anódico e catódico, embora muitas vezes o efeito seja desigual^[7].

Existem numerosos tipos e composições de inibidores. A maioria tem sido desenvolvida por experimentação empírica, e muitos inibidores são encontrados na natureza, porém nem sempre sua composição é determinada.

Em 1930, extratos de plantas de Celandina (*Chelidonium majus*) e outras plantas foram usados em banhos de decapagem de diferentes metais com H₂SO₄. Proteínas

animais, provenientes de produtos das indústrias de laticínios e de carnes, foram também utilizadas para retardar a corrosão ácida^[48].

Recentemente, devido a uma maior preocupação com o meio ambiente e a necessidade de desenvolver processos mais aceitáveis do ponto de vista ambiental, uma atenção especial tem sido dedicada às propriedades inibidoras de corrosão de produtos naturais com origens em plantas. Extratos de algumas plantas como *Opuntia*, *Azadirachta indica*, *Vernonia amydalina* e *Cocos nucifera* têm sido relatados como inibidores da taxa de corrosão em metais^[49]. Esta área de pesquisa é de muita importância uma vez que, além de ser ambientalmente correto e ecologicamente aceitável, produtos extraídos de plantas são economicamente viáveis, de grande disponibilidade e oriundos de fontes renováveis.

El-Etre et al.^[50] estudaram o processo de inibição da corrosão do zinco em soluções ácidas (0,10 mol L⁻¹ HCl), neutras (3,5% NaCl) e alcalinas (0,10 mol L⁻¹ NaOH), através da utilização de extratos aquosos das folhas da Lawsonia. Os autores concluíram que o extrato atua como um bom inibidor de corrosão para os três meios citados, sendo a eficiência no meio neutro maior que no alcalino, e este, por sua vez, é melhor que no meio ácido. O grau de proteção aumenta à medida que cresce a concentração do inibidor adicionado, e foi determinado que a adsorção do extrato na superfície do zinco segue a isoterma de Langmuir.

El-Hosary et al.^[51] investigaram o efeito de extratos de *Hibiscus Subdariffa* na dissolução do Zn em meio ácido e básico. Os autores utilizaram técnicas de polarização galvanostática e perda de massa. Os resultados indicaram que o aditivo atua por adsorção tanto em sítios catódicos quanto anódicos e, quando em concentrações suficientes, o inibidor decresce o grau de dissolução em até 85% do valor registrado na sua ausência.

Muller^[52] estudou o efeito do ácido ascórbico como inibidor da corrosão do zinco em meio alcalino. Como esperado, com o aumento da concentração de inibidor houve uma melhora na eficiência de proteção.

El-Sherbini et al.^[53] pesquisaram a utilização de ácidos graxos etoxilados como inibidores da corrosão do zinco em meio ácido, através de medidas de perda de massa e métodos eletroquímicos. O composto utilizado foi o monooleato de polioxietileno, que apesar de sintético é de natureza não-tóxica. A eficiência desse inibidor foi avaliada em

diversas concentrações e temperaturas, tendo-se observado que independente do tamanho da cadeia do oxietileno, o grau de corrosão diminuiu com o aumento da concentração do inibidor, enquanto que um acréscimo no valor da temperatura provocou aumento da velocidade de corrosão. Os autores finalizam seus estudos assumindo que a inibição ocorre via a adsorção das moléculas de ácidos graxos na superfície metálica, de acordo com a isoterma de Frumkin.

2.4 CAFEÍNA COMO INIBIDORA DE CORROSÃO

Alguns trabalhos têm sido relatados utilizando a cafeína como um inibidor de corrosão natural em diversos meios. Srivatsava e Sanyal^[54] avaliaram a performance da cafeína na inibição da corrosão do aço em meio neutro, enquanto Anthony et al^[55] pesquisaram o efeito da cafeína contra a corrosão do aço-carbono na presença de cloreto.

Saba et al.^[56] estudaram a interação da cafeína com o eletrodo de platina em uma solução tamponada de fosfato (pH 7,0) em diferentes temperaturas. Foi mostrado que a quantidade de cafeína adsorvida na superfície metálica é diretamente proporcional à densidade de carga medida no metal, resultante da oxidação da cafeína a teofilina (1,3-dimetilxantina). Através da técnica de voltametria cíclica, os autores verificaram que o composto orgânico se adsorve na platina, bloqueando seus sítios ativos, e com isso acontece uma diminuição nos valores das correntes, devido ao decréscimo da área metálica disponível para os processos eletroquímicos. À temperatura ambiente, uma monocamada de cafeína se orienta de maneira plana à platina, ao passo que em temperaturas mais elevadas mudanças conformacionais ocorrem. Outrossim, o valor da energia de Gibbs de adsorção, $-51,10 \text{ kJ mol}^{-1}$, à temperatura ambiente, demonstrou a elevada afinidade da cafeína com o eletrodo de Pt.

Gonçalves et al.^[27] empregaram diferentes métodos eletroquímicos a fim de confirmar a habilidade da cafeína em inibir os processos corrosivos do cobre em solução aquosa de nitrato de potássio. A presença do composto orgânico adsorvido na superfície do eletrodo foi confirmada comparando-se os voltamogramas do cobre na ausência e presença de cafeína dissolvida no meio, bem como pela comparação das curvas de polarização. Houve uma diminuição significativa das correntes anódicas na presença da

cafeína e experimentos cronoamperométricos provaram a capacidade inibitória da cafeína em reduzir a dissolução do cobre sob polarização anódica. A eficiência de proteção atingiu valores da ordem de 75 %.

Spinelli et al.^[57] apresentaram evidências eletroquímicas da atuação da cafeína como inibidor de corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em solução aquosa aerada de sulfato de sódio 0,10 mol L⁻¹. Ensaio de perda de massa e de voltametria cíclica confirmaram a forte interação entre o composto e o metal. Os autores afirmam ter observado reduções de até 78 % na taxa de perda de massa com a adição de apenas 1,5 mmol L⁻¹ de cafeína. Outrossim, houve diminuição nos valores de correntes anódicas, bem como deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, indicando um retardamento no início dos processos corrosivos.

Gonçalves et al.^[58] estudaram a viabilidade do uso da cafeína como inibidora sobre os processos de corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em meio etanólico. Nesse trabalho, foram utilizadas três técnicas eletroquímicas como medidas do potencial de circuito aberto, voltametrias cíclicas e curvas de Tafel que confirmaram a forte interação entre a cafeína dissolvida e a superfície metálica. Os autores atingiram valores de 83 % de eficiência de proteção nos ensaios potenciodinâmicos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 VARIÁVEIS EXPLORADAS

O estudo da atuação da cafeína como inibidora de corrosão sobre os processos de eletrooxidação do zinco metálico em um meio etanólico foi realizado explorando-se o efeito das seguintes variáveis:

- Presença de diferentes eletrólitos suporte;
- Intervalo de potencial para voltametria cíclica;
- Velocidade de varredura de potencial;
- Concentração de cafeína dissolvida;
- Potencial de adsorção;
- Tempo de adsorção;
- Pureza do álcool;
- Efeito da presença de cloreto;
- Efeito da presença de ácido acético;
- Efeito da presença de água.

3.2 SOLUÇÕES DE TRABALHO

As soluções foram preparadas com etanol p.a. Nuclear e etanol comercial Farmaquímica (96°). Testaram-se diferentes eletrólitos suportes, sempre na concentração de 0,10 mol L⁻¹, tais como cloreto de lítio, perclorato de lítio e perclorato de tetrabutilamônio. Trabalhos anteriores não aconselham o uso de sais de amônio devido ao fato do sal de amônio quaternário se adsorver no metal^[59]. Embora a literatura seja contrária a sua utilização, resolveu-se insistir no estudo do perclorato de tetrabutilamônio como eletrólito suporte. Deu-se seguimento, então, ao trabalho com esses eletrólitos suportes, por serem solúveis e aumentarem a condutividade do meio experimental. Sem entrar nos problemas de interpretação que significam o uso de um eletrodo de vidro em meio etanólico e o termo “atividade” nestas soluções, as soluções originais apresentam

um pH de 4,5 para as soluções etanólicas oxigenadas. Essa medida foi realizada em pHmetro DIGIMED DM 20.

Utilizou-se cloreto de lítio p.a. da marca Hoechst, perclorato de lítio anidro p.a. da marca Vetec e perclorato de tetrabutilamônio da Fluka Chemie. Tanto o etanol quanto os eletrólitos suportes não tiveram qualquer tratamento antes do seu uso. Experimentos com etanol contaminado com diferentes quantidades de água, ácido acético e íons cloreto também foram realizados, simulando condições de maior agressividade. A água utilizada no preparo dessas soluções foi destilada e deionizada no equipamento Easy Pure LF. O ácido acético presente nas soluções foi da marca Nuclear, enquanto que os íons cloreto foram obtidos a partir de NaCl puro da marca Vetec. A cafeína utilizada foi da marca Acrós – Organics (98,5 % pureza) e todos os ensaios procederam-se à temperatura ambiente (25 °C) e sob condições aeradas.

3.3 ELETRODOS UTILIZADOS

Escolheu-se o zinco puro como eletrodo de trabalho por ser um metal não nobre, amplamente usado em aplicações industriais e como elemento de liga nas peças de motores a explosão. O eletrodo de trabalho foi confeccionado em um formato retangular, nas dimensões de 1,0 cm x 2,5 cm x 0,1 cm. A pureza do metal foi determinada através de análise de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Antes do início de cada experimento, o eletrodo foi lixado mecanicamente com lixa abrasiva número 600 e 1200, desengordurado com uma solução de acetona/clorofórmio e, então, seco. O contra-eletrodo foi constituído de um fio de platina e como eletrodo de referência utilizou-se Ag/AgCl saturado.

3.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de vidro EG&G da Parc para três eletrodos.

3.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Para o procedimento experimental da potenciometria foi utilizado um multímetro digital marca Minipa, modelo ET-1001. Os ensaios de voltametria cíclica, curvas de polarização e cronoamperometria foram realizados em um potenciostato da marca Autolab modelo PGSTAT 30/ GPES (General Purpose Electrochemical System). Já para a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizado o mesmo potenciostato Autolab, porém com um programa de software FRA (Frequency Response Analyser).

3.5.1 Potenciometria

O interesse de caracterizar a interação entre a superfície de um metal e um composto orgânico, como a cafeína, tem por objetivo avaliar a sua aplicação na inibição dos processos de corrosão. As curvas potencial x tempo de imersão, na ausência e na presença de cafeína, foram comparadas em função do deslocamento do potencial de circuito aberto. O sistema manteve-se sob leve agitação e todos os ensaios foram realizados em triplicata, para melhor confiabilidade dos dados.

3.5.2 Ensaios potenciodinâmicos

A voltametria cíclica consiste em controlar externamente o intervalo de potencial aplicado entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho e é um método muito útil no estudo de espécies eletroativas. A perturbação provocada pelo potencial aplicado ao sistema é registrada na forma de corrente elétrica, denominada de voltamograma cíclico ou curva $I(E)$. A base desse método envolve a aplicação de uma varredura de potencial ao eletrodo desde um potencial inicial (E_i) até um potencial final (E_f), com retorno ao potencial inicial^[60].

Nestes ensaios, verificou-se a resposta eletroquímica do eletrodo de zinco na ausência e presença da cafeína. Também neste procedimento experimental a

reprodutibilidade dos dados foi confirmada repetindo os ensaios por pelo menos três vezes, porém o sistema manteve-se estático durante a realização dos experimentos.

3.5.3 Curvas de polarização

As curvas de polarização potencioestática, quando aplicadas a estudos de corrosão, objetivam a obtenção de dados cinéticos das reações envolvidas nesse processo. O dado cinético mais importante que se obtém refere-se à velocidade de corrosão, determinada pelas curvas de polarização anódica e catódica. Essas curvas foram registradas realizando uma varredura linear com velocidade de 1,0 mV/s, após um pré-tratamento que consistiu na adsorção do composto orgânico por um tempo específico (tempo de adsorção, t_{ads}) no potencial de adsorção. O sistema manteve-se estático e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.5.4 Cronoamperometria

Nos ensaios cronoamperométricos, as curvas corrente x tempo foram registradas. Com a célula eletroquímica previamente montada, o eletrodo sofreu, primeiramente, um processo de decapagem em ácido sulfúrico 0,10 mol L⁻¹ durante 30 s, seguido de uma lavagem com água e outra com etanol, a fim de ambientá-lo. Em seguida o sistema foi montado como no procedimento da voltametria cíclica, onde o eletrodo foi polarizado no potencial de adsorção da cafeína durante 90 s. Após, o potencial do eletrodo foi deslocado para o potencial de oxidação do zinco (-0,5 V) e a corrente foi registrada durante 600 s. O sistema manteve-se sob leve agitação durante todo o procedimento experimental.

3.5.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência^[61]. Através dela obtêm-se informações rápidas e exatas sobre a cinética dos processos do eletrodo e das

propriedades da superfície do metal. Esse método tem sido aplicado com sucesso para investigações de inibidores^[62]. As medidas de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto (OCP), após um tempo de imersão de 30 minutos.

3.6 MEDIDAS AUXILIARES

3.6.1 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva é uma técnica de fundamental importância na identificação da composição de materiais. A fim de se verificar a pureza do eletrodo de trabalho, realizou-se análise de EDS comprovando tratar-se de zinco puro.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM 5800 com tensão de aceleração de 20 kV, capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. Pela microscopia óptica foi possível acompanhar as modificações da superfície do eletrodo ocorridas após 7 dias de imersão em solução agressiva na ausência e presença de cafeína.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE E PUREZA DO METAL

Este experimento teve por objetivo apresentar as características de pureza da folha de zinco utilizada através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Na Figura 2 é apresentada a imagem obtida por MEV do zinco, após este ser lixado mecanicamente com lixa abrasiva número 600 e 1200, mesmo procedimento recebido antes de cada experimento, bem como seus espectros de EDS dos pontos indicados na imagem.

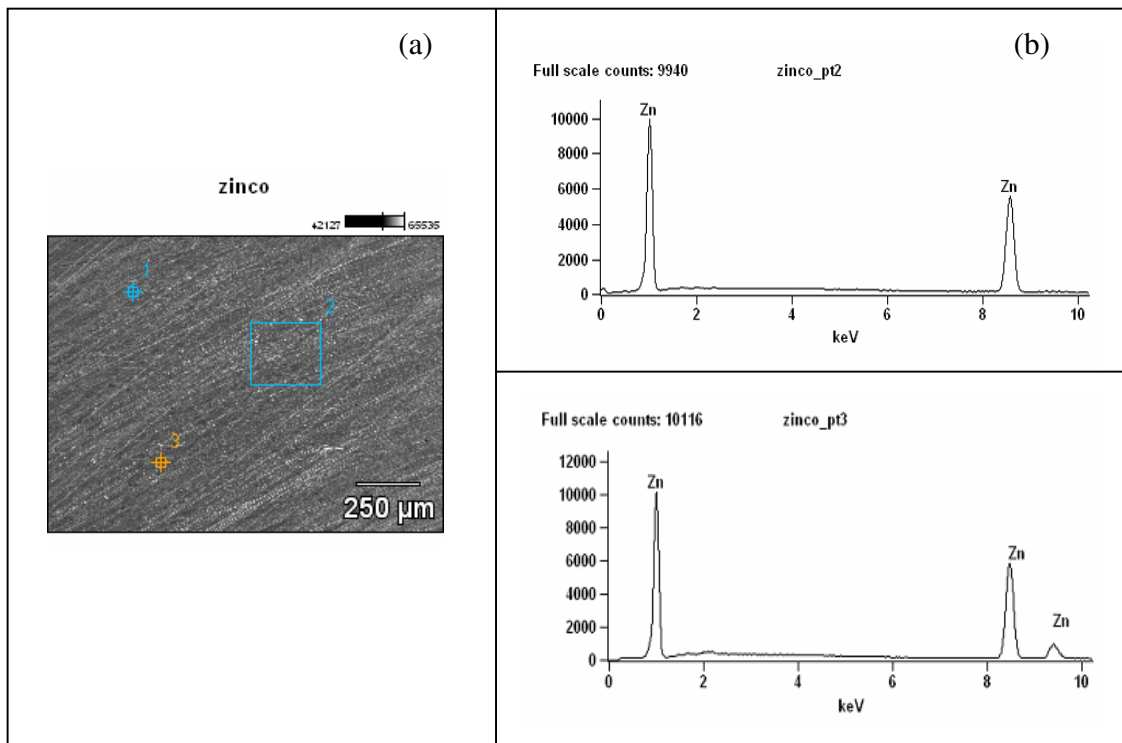


Figura 2: Morfologia da superfície do zinco (a) e seus gráficos de EDS (b).

Os resultados obtidos confirmaram que o metal apresenta uma pureza de 99 %. Este resultado permitiu assegurar que todos os dados obtidos referem-se ao metal puro.

4.2 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO DE ZINCO

4.2.1 Ensaio em etanol puro

Estudos por varredura potenciodinâmica

Primeiramente é apresentado o comportamento eletroquímico do eletrodo de zinco em etanol p.a., contendo diferentes eletrólitos suportes, na ausência e presença de água 4% (v/v). A varredura potenciodinâmica foi empregada com o objetivo de encontrar as melhores condições de trabalho. Neste sentido, diversos intervalos de potencial foram testados. Os voltamogramas cíclicos foram registrados a uma velocidade de 0,10 V/s.

4.2.1.1 Etanol contendo LiCl como eletrólito suporte

A Figura 3 apresenta a curva corrente x potencial para o eletrodo de zinco em etanol puro contendo cloreto de lítio como eletrólito suporte.

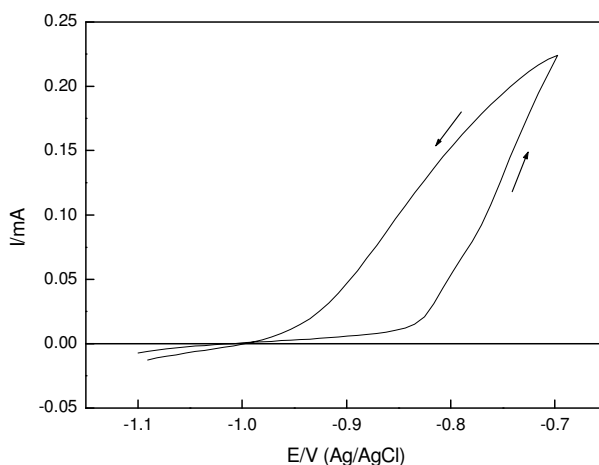


Figura 3: Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a., contendo LiCl 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

Pela Figura acima, observamos que no intervalo de -1,10V a -0,70V ocorrem processos redutivos e oxidativos. As correntes associadas à eletrooxidação do zinco iniciam-se em torno de -1,0V. No potencial de -0,83V, as correntes anódicas aumentam

significativamente, indicando um provável ataque localizado. Este processo não foi observado nos experimentos repetidos nas mesmas condições utilizando perclorato de lítio (Figura 4) e perclorato de tetrabutilamônio (Figura 5) como eletrólitos suporte.

4.2.1.2 Etanol contendo LiClO_4 como eletrólito suporte

Na Figura 4 é apresentado o registro da curva $I(E)$ em solução etanólica contendo LiClO_4 como eletrólito suporte.

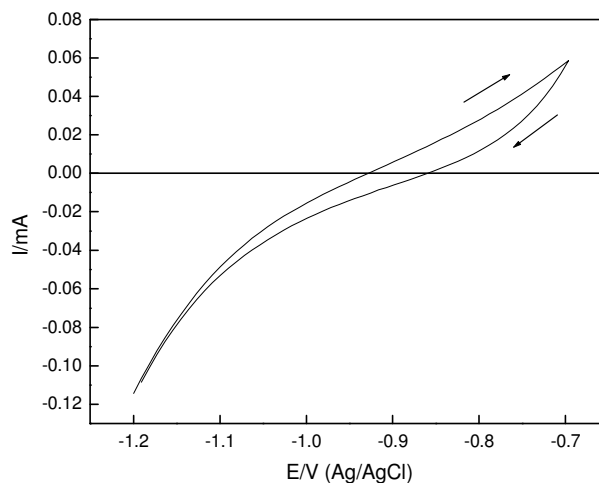


Figura 4: Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a., contendo LiClO_4 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

O perfil do voltamograma cíclico apresentou uma região de potencial onde ocorrem processos redutivos e uma onde ocorrem os oxidativos. Por comparação com o meio anterior (Figura 3) observou-se um aumento no valor da corrente catódica. O potencial de corrosão foi deslocado para valores próximos de -0,95 V quando comparado com o meio anterior (Figura 3) e não se observou qualquer indício de ataque localizado.

4.2.1.3 Etanol contendo perclorato de tetrabutilamônio (TBAP) como eletrólito suporte

A Figura 5 mostra o voltamograma cíclico para o eletrodo de zinco em etanol puro contendo perclorato de tetrabutilamônio como eletrólito suporte.

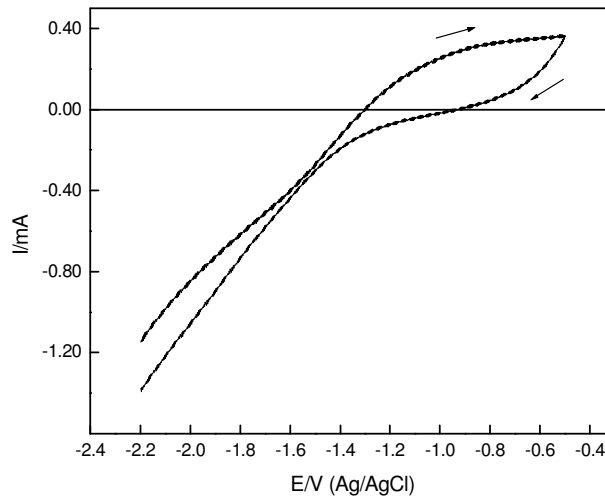


Figura 5: Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a., contendo TBAP 0,10M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

No estudo do comportamento do eletrodo de zinco frente ao perclorato de tetrabutilamônio, um sal de amônio quaternário, percebe-se, primeiramente, que o intervalo de potencial trabalhado é bastante distinto em comparação aos demais eletrólitos pesquisados (Figuras 3 e 4). A utilização desse sal altera significativamente o comportamento eletroquímico do metal, e, pelo gráfico, podemos perceber que o potencial inicial catódico pode ser deslocado para -2,20 V. O início dos processos oxidativos ocorreu em torno de -1,32 V e não há indícios de ataque por pite.

4.2.1.4 Etanol contendo LiCl e água 4% (v/v)

A estratégia da adição de água visa aumentar as condições de agressividade do meio. As Figuras 6, 7 e 8 apresentam o comportamento do eletrodo de zinco em etanol contendo 4% (v/v) de água nos três eletrólitos suportes estudados.

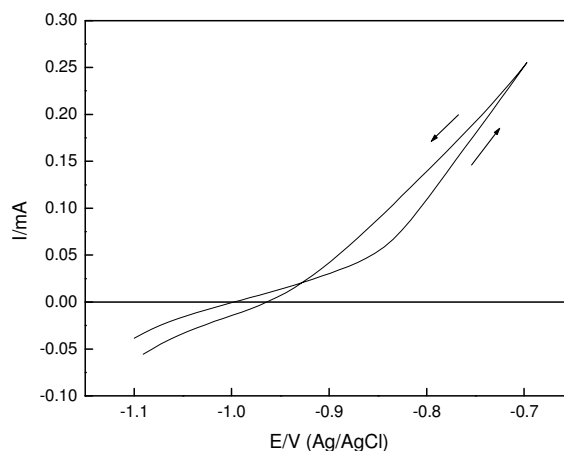


Figura 6: Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a. e 4% de H₂O (v/v), contendo LiCl 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

A presença de água no meio evidencia a sua participação nos processos de eletroredução pelo aumento nas correntes catódicas (Figura. 3), provavelmente associada à redução do H⁺. O aumento da agressividade do meio fica nítido no intervalo de potencial entre o potencial de corrosão e o potencial de pite, onde as correntes de eletrooxidação aumentaram significativamente, bem como no valor da corrente registrada no potencial anódico máximo (-0,70 V) superior àquela encontrada na ausência de água (Figura 3).

4.2.1.5 Etanol contendo LiClO₄ e água 4% (v/v)

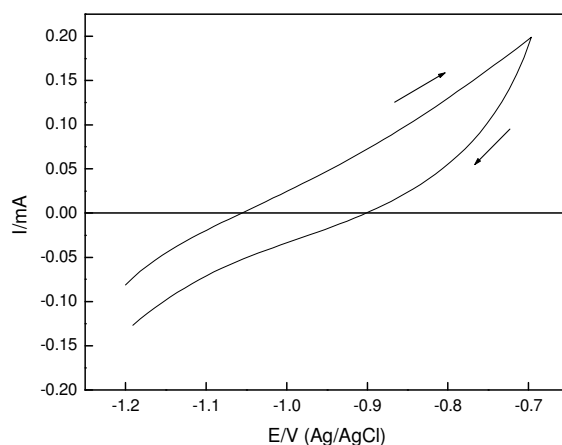


Figura 7: Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a. e 4% H₂O, contendo LiClO₄ 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

Na presença de LiClO_4 , o aumento da agressividade do meio ficou evidente pela alteração do valor da corrente anódica observada no potencial final $E = -0,70 \text{ V}$, aumentando de 0,06 para 0,20 mA, e pelo deslocamento do potencial de corrosão para valores mais catódicos, em torno de $-1,05 \text{ V}$.

4.2.1.6 Etanol contendo TBAP e água 4% (v/v)

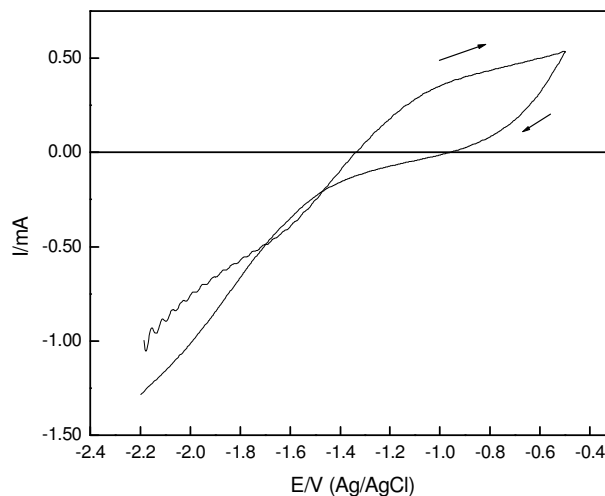


Figura 8: Voltamograma cíclico do zinco em etanol p.a. e 4% (v/v) água, contendo TBAP 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

A atuação da adição de água frente à solução etanólica contendo TBAP como eletrólito suporte também foi investigada. Comparando a Figura 8 com o resultado obtido na ausência de água (Figura 5), percebe-se que ocorre um aumento no valor da corrente anódica em $E = -0,50 \text{ V}$.

4.2.2 Ensaio em etanol comercial

Experimentos com os mesmos eletrólitos suportes, na ausência e presença de água 4 % (v/v), também foram realizados em etanol comercial nas mesmas condições anteriores, a fim de se estudar o efeito da pureza do álcool. As Figuras 9 a 14 apresentam os perfis das curvas corrente x potencial para o eletrodo de zinco em soluções preparadas com etanol comercial e os sais utilizados anteriormente como eletrólitos suporte. Cabe

salientar que o etanol comercial já possui uma certa quantidade de água na sua composição e, ainda assim, realizamos experimentos em meios acrescidos com mais 4 % de água.

4.2.2.1 Etanol contendo LiCl como eletrólito suporte

A Figura 9 apresenta a curva corrente x potencial para o eletrodo de zinco em etanol comercial contendo LiCl 0,10 M como eletrólito suporte.

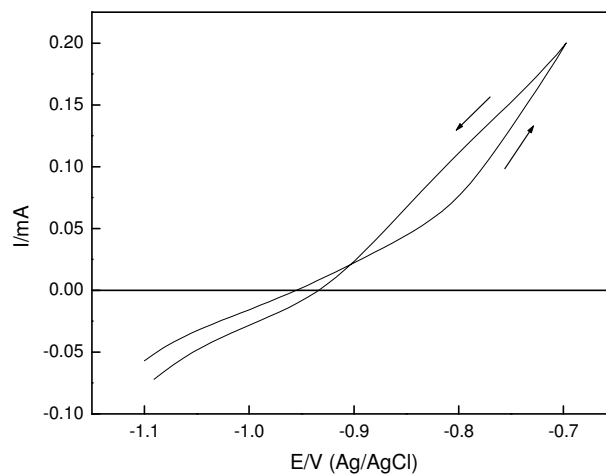


Figura 9: Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial, contendo LiCl 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

Na Figura 9, observa-se o aumento da agressividade do meio contendo etanol comercial, devido ao aumento das correntes anódicas na região compreendida entre o potencial de corrosão e o potencial de pite. Essa informação pode ser melhor compreendida, fazendo-se uma comparação com a Figura 3.

4.2.2.2 Etanol contendo LiClO₄ como eletrólito suporte

O comportamento eletroquímico do zinco também foi estudado em etanol comercial na presença de perclorato de lítio como eletrólito suporte. O resultado é mostrado na Figura 10.

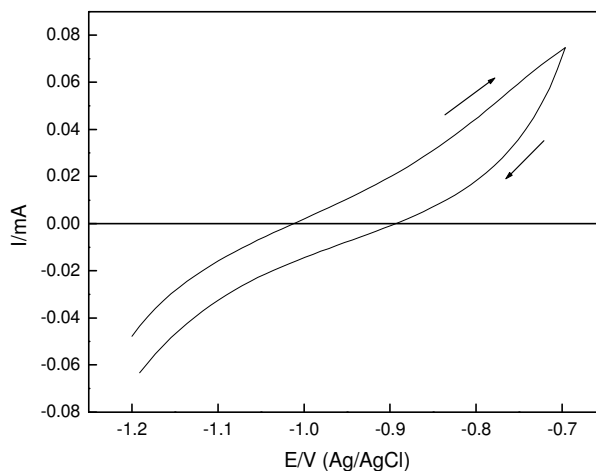


Figura 10: Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial, contendo LiClO_4 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

Assim como na Figura anterior, fica evidenciado, pela Figura 10, o aumento da corrosividade do meio provocado pela troca de etanol p.a. para o comercial. Em comparação aos estudos realizados em etanol p.a., percebe-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais catódicos, indicando que o processo de eletrooxidação do Zn é acelerado neste meio.

4.2.2.3 Etanol comercial contendo TBAP como eletrólito suporte

A Figura 11 apresenta o voltamograma cíclico para o eletrodo de zinco em álcool comercial contendo perclorato de tetrabutilamônio na concentração de 0,10 M como eletrólito suporte.

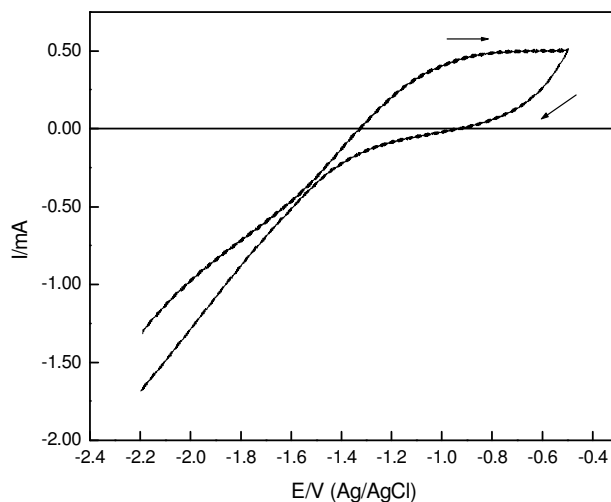


Figura 11: Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial, contendo TBAP 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

A Figura 11 apresenta um comportamento do zinco bastante semelhante ao encontrado quando este estava imerso em etanol p.a. contendo 4 % (v/v) de água (Figura 8). Não houve alteração do potencial de corrosão e os valores de correntes são praticamente iguais.

4.2.2.4 Etanol contendo LiCl e água 4% (v/v)

Ensaio em um meio mais agressivo também foram realizados. A Figura 12 apresenta o comportamento eletroquímico do zinco puro em etanol comercial acrescido de água 4 % (v/v). O eletrólito suporte estudado, neste caso, foi o LiCl 0,10 M.

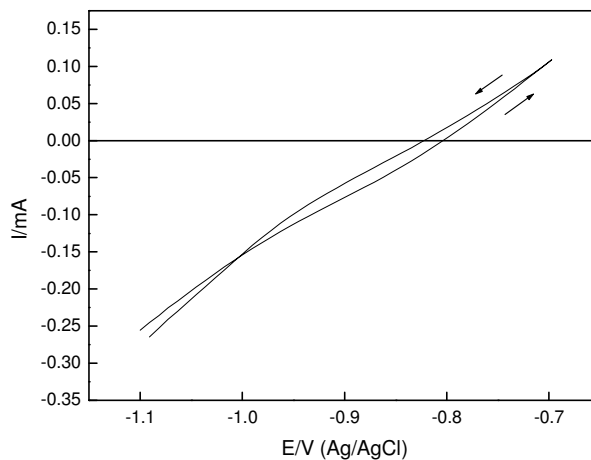


Figura 12: Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial e 4 % água, contendo LiCl 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

Analisando a Figura 12, é possível visualizar que não há alterações significativas com a adição de mais 4% (v/v) de água em etanol comercial contendo LiCl como eletrólito suporte.

4.2.2.5 Etanol contendo LiClO₄ e água 4% (v/v)

Seguindo a mesma estratégia, a Figura 13 apresenta a curva I(E) para o zinco em etanol comercial contendo água e LiClO₄ como eletrólito suporte.

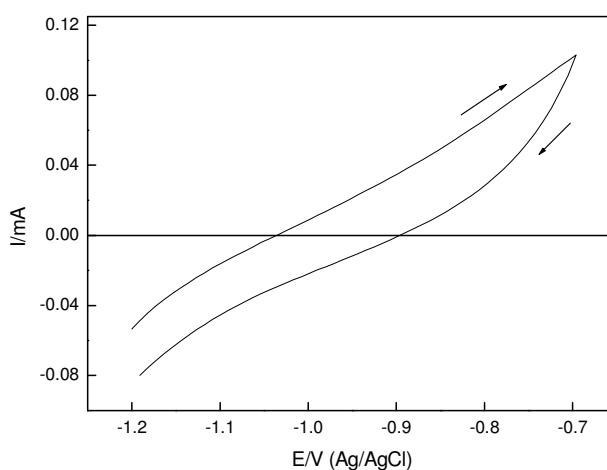


Figura 13: Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial e 4 % água, contendo LiClO₄ 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

Diferentemente do encontrado para o meio contendo LiCl, a adição de uma quantidade de água em etanol comercial potencializa ainda mais a agressividade desse meio. O potencial de corrosão é antecipado para valores mais negativos e há aumento da corrente anódica coletada no potencial anódico máximo.

4.2.2.6 Etanol comercial contendo TBAP e água 4% (v/v)

O último meio onde o eletrodo de zinco foi estudado foi quando imerso em etanol comercial acrescido de água 4 % (v/v) contendo TBAP como eletrólito suporte. O resultado é apresentado na Figura 14.

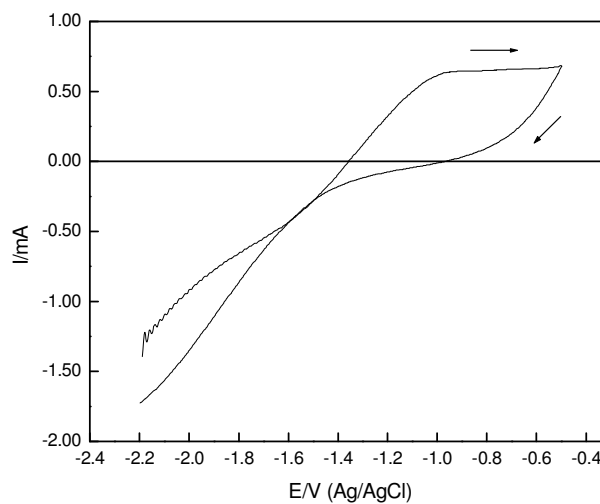


Figura 14: Voltamograma cíclico do zinco em etanol comercial e 4 % (v/v) água, contendo TBAP 0,10 M como eletrólito suporte, registrado a 0,10 V/s.

O aumento da agressividade deste meio é evidenciado na Figura 14. Ocorre um deslocamento da corrente anódica em $E = -0,50$ V, passando de 0,50 mA no voltamograma registrado em álcool comercial na ausência de água (Figura 11) para 0,68 mA quando o metal é imerso no mesmo meio contendo água 4% (v/v). Ainda assim, não há indício de corrosão por ataque localizado.

Conclusão parcial: A presença de diferentes eletrólitos, de água e o grau de pureza do álcool influenciam o comportamento eletroquímico do zinco em meio

etanólico. De forma mais evidente, a presença de Cl⁻ e de água tornam o meio mais agressivo quanto à suscetibilidade à corrosão do zinco.

4.3 ESTUDOS DA ADIÇÃO DE CAFEÍNA (CFN)

Depois de apresentado o comportamento eletroquímico do zinco metálico em solução etanólica, passou-se a estudá-lo na presença de cafeína, a fim de se evidenciar a ação inibidora do composto orgânico sobre o eletrodo de trabalho. A estratégia adotada a seguir foi a de apresentar os resultados obtidos por técnica eletroquímica de modo a se visualizar o efeito inibidor da cafeína como foco principal.

4.3.1 Resultados obtidos na presença de LiCl como eletrólito suporte

4.3.1.1 Ensaios potenciométricos

A potenciometria foi utilizada para se verificar a velocidade com que se estabelece a interação entre a superfície do metal e a cafeína adicionada bem como avaliar a influência de diferentes concentrações de cafeína dissolvida em etanol. Esta estratégia foi feita analisando a variação do potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo de imersão. Os ensaios foram realizados contendo LiCl 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, em etanol p.a. e comercial, na ausência e presença de água 4 % (v/v).

a) Etanol p.a. na ausência de água

Foi estudada a variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do eletrodo de zinco na ausência e presença de duas concentrações de cafeína em etanol puro. A Figura 15 apresenta os resultados.

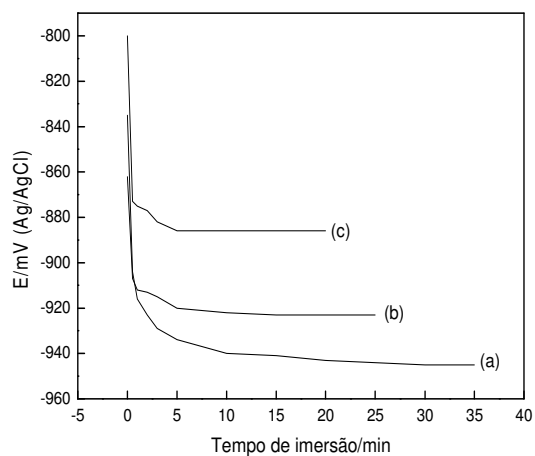


Figura 15: Variação do PCA em função do tempo de imersão dos eletrodos na ausência (a) e presença de cafeína (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol p.a com LiCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Pela Figura 15 pode-se observar que os potenciais dos eletrodos imersos nas soluções contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cafeína são fortemente deslocados para valores mais positivos em comparação com o potencial do eletrodo na solução sem cafeína. Este efeito permite-nos dizer tratar-se de um inibidor anódico.

b) Etanol p.a. na presença de água 4% (v/v)

Experimentos em etanol p.a. contaminado com água 4 % (v/v) também foram realizados. Os resultados são apresentados na Figura 16.

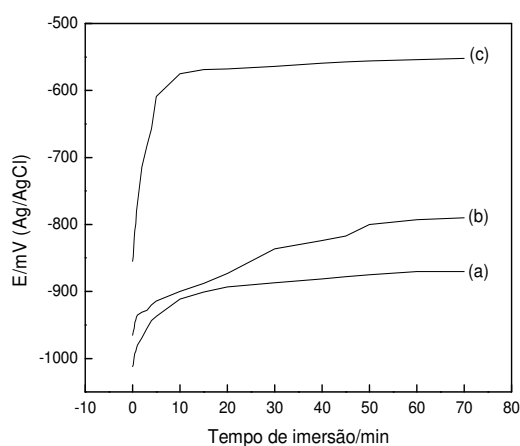


Figura 16: Variação do PCA em função do tempo de imersão dos eletrodos na ausência (a) e presença de cafeína (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol p.a na presença de água 4% (v/v) .

Avaliando os resultados obtidos pela Figura 16, percebe-se que mesmo em um ambiente agressivo a cafeína atua de maneira a deslocar os potenciais de circuito aberto para valores mais anódicos.

c) Etanol comercial na ausência de água

Assim como nos ensaios anteriores, os resultados de potenciometria em etanol comercial na ausência e presença de diferentes quantidades de cafeína se mostraram bastante satisfatórios. Os resultados são apresentados na Figura 17. Mesmo em um ambiente contendo impurezas, como é o caso do álcool comercial, a cafeína consegue interagir com a superfície do metal e fazer com que os seus potenciais de circuito aberto se desloquem para valores mais positivos.

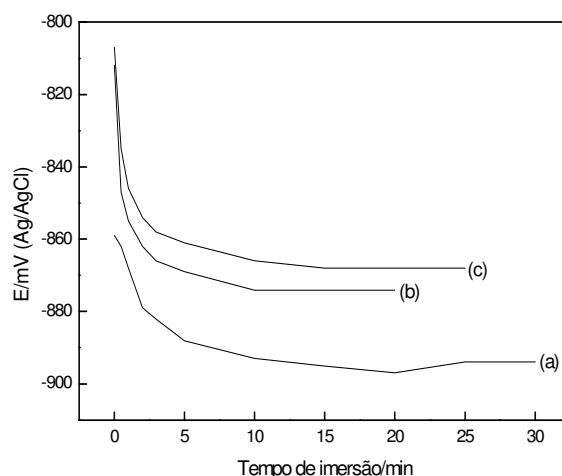


Figura 17: Variação do PCA em função do tempo de imersão dos eletrodos na ausência (a) e presença de cafeína (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol comercial com LiCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

d) Etanol comercial na presença de água 4% (v/v)

A Figura 18 comprova a interação do composto orgânico mesmo em condições muito adversas, como em um meio contendo etanol comercial contaminado com água. Mais uma vez, os potenciais de circuito aberto quando na presença de concentrações

crecentes de cafeína são deslocados para valores mais positivos, comprovando tratar-se de um inibidor anódico.

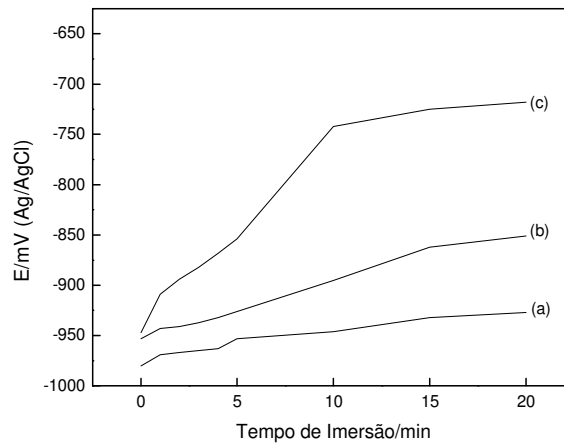


Figura 18: Variação do PCA em função do tempo de imersão dos eletrodos na ausência (a) e presença de cafeína (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol comercial na presença de água 4% (v/v) com LiCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

4.3.1.2 Ensaios por varredura potenciodinâmica

A evidência da atuação da cafeína como inibidor de corrosão também foi observada nos experimentos de voltametria cíclica. Esta técnica permitiu comprovar que a interação entre a cafeína e a superfície do eletrodo de zinco inicia-se por uma etapa de adsorção. A estratégia consistiu em adsorver o composto na superfície do metal em um potencial específico, seguida de uma varredura de potencial na direção anódica para se verificar o efeito da presença desta espécie sobre os processos oxidativos. Nestes ensaios, verificou-se a resposta eletroquímica do eletrodo de zinco na ausência e presença do composto orgânico. O efeito das variáveis que podem afetar o comportamento eletroquímico do eletrodo foi estudado na ausência e na presença de cafeína.

a) Potencial de adsorção

O potencial inicial foi escolhido para obter a condição ótima de adsorção da cafeína sobre a superfície do eletrodo. Para isto, coletaram-se as correntes no potencial

anódico máximo de -0,70 V, por ser este o potencial no qual ocorre a maior variação de corrente.

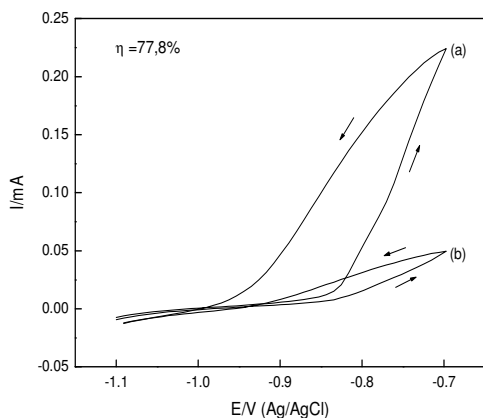


Figura 19: Voltamogramas cíclicos na ausência (a) e presença (b) de cafeína $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em EtOH p.a e LiCl 0,10M.

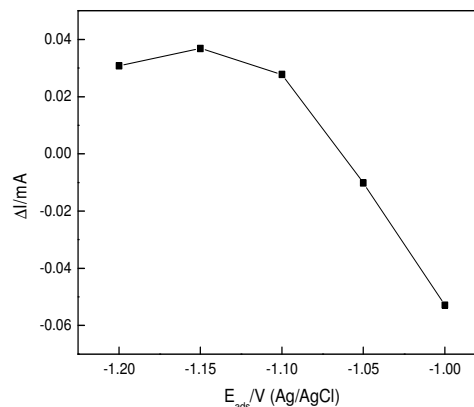


Figura 20: Variação de corrente, coletada em $E = -0,70 \text{ V}$, dos voltamogramas registrados com e sem cafeína $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do E_{ads} .

A estratégia consistiu em comparar os voltamogramas registrados em solução etanólica, com e sem cafeína $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $0,1 \text{ V/s}$ e após um tempo fixo de 30 s no potencial inicial, em função do potencial de adsorção^[16, 64]. O melhor potencial de adsorção foi determinado em função da maior variação de corrente anódica calculada diretamente dos voltamogramas (Figura 19) de acordo com a fórmula abaixo:

$$\Delta I = I_{a, \text{EtOH}} - I_{a, \text{CFN}} \quad (28)$$

onde $I_{a, \text{EtOH}}$ é a corrente anódica registrada na ausência de cafeína e $I_{a, \text{CFN}}$ é a corrente anódica registrada na presença do inibidor.

É inequívoca a conclusão de que o melhor potencial de adsorção da cafeína sobre o eletrodo de zinco ocorre em torno de -1,15 V, conforme se observa na Figura 20. Este resultado está de acordo com o que podemos visualizar nos voltamogramas, uma vez que se deslocarmos o potencial para valores mais catódicos ocorre uma competição com o processo de desprendimento de hidrogênio e em potenciais mais anódicos iniciam-se os

processos de eletrooxidação do metal. Conforme mostra a Figura 19, a eficiência de proteção (η) apresentada pela adição de apenas $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cafeína é de 77,8 %. Esse valor foi obtido através do cálculo:

$$\eta = [1 - (I_{a, \text{CFN}} / I_{a, \text{EtOH}})] \times 100 \quad (29)$$

onde I_a é a corrente coletada no potencial anódico máximo na presença e na ausência de cafeína.

b) Efeito da velocidade de varredura

Realizou-se um estudo comparativo em diferentes velocidades de varredura na ausência e presença de cafeína $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, conforme se observa nas Figuras 21 e 22.

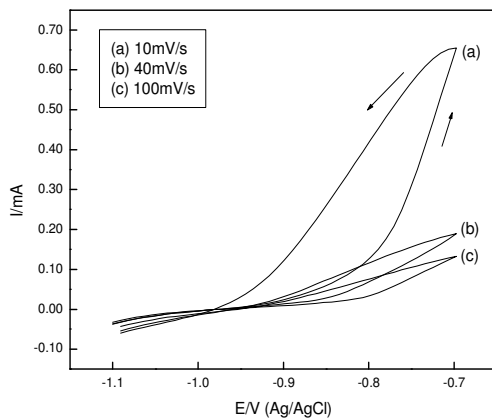


Figura 21: Voltamogramas em EtOH p.a e LiCl 0,10M na ausência de cafeína registrados em diferentes velocidades de varredura, $t_{\text{ads}} = 30\text{s}$.

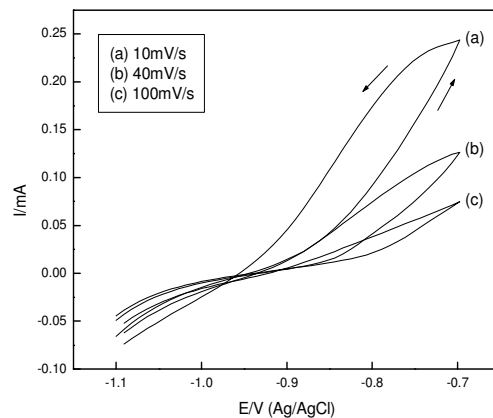


Figura 22: Voltamogramas em EtOH p.a e LiCl 0,10M na presença de cafeína 5,0 mM registrados em diferentes velocidades de varredura, $t_{\text{ads}} = 30\text{s}$.

Com o aumento da velocidade imposta houve uma diminuição nos valores das correntes no meio em ausência de cafeína. Este efeito se deve ao fato do ânion cloreto estar envolvido no processo de eletrooxidação do metal. Em velocidades mais elevadas, a adsorção do cloreto nos sítios ativos diminui. Na presença de cafeína também se observa uma diminuição das correntes com o aumento da velocidade de varredura, indicando que

ainda persiste uma forte interação entre a superfície do metal e o ânion cloreto. No entanto, se observa uma significativa redução das correntes anódicas, apesar da diferença de concentração entre a cafeína e o ânion ser de aproximadamente vinte vezes. A ausência de mudanças importantes no perfil voltamétrico aliada a uma menor interação entre a superfície metálica e o ânion cloreto fez com que se optasse por registrar todos os voltamogramas a uma velocidade de varredura de potencial de 0,10 V/s. Nesse sentido, todos os experimentos com esta técnica foram realizados nesta velocidade de varredura.

c) Efeito da concentração de CFN

Pela Figura 23, observa-se uma alteração significativa dos voltamogramas quando na presença de diferentes concentrações de cafeína. À medida que aumenta a concentração do composto orgânico, adsorvido no potencial inicial durante 30 s, os processos de eletrooxidação do metal diminuem, como pode ser visto pelo decréscimo nos valores da corrente na faixa de potencial anódico.

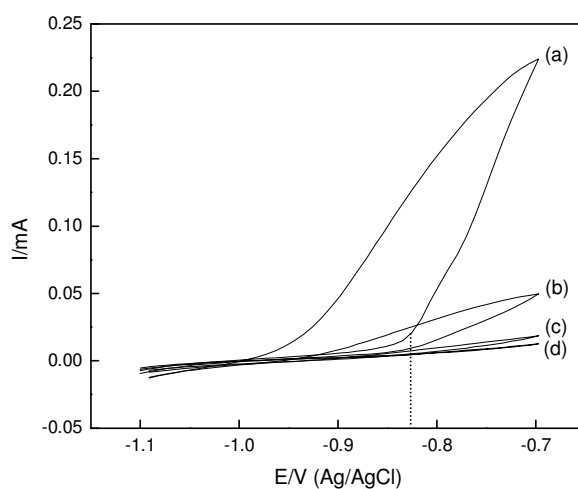


Figura 23: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. e LiCl 0,10M a 0,10 V/s, na ausência (a) e presença de cafeína (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Este comportamento indica uma inibição no processo de transferência de carga associada à oxidação do zinco pela cafeína na faixa de potencial mencionada. Os valores das correntes anódicas dos voltamogramas na presença de crescentes concentrações de

inibidor diminuíram tanto no potencial anódico máximo ($E = -0,70 \text{ V}$) como também no potencial de pite ($E = -0,83 \text{ V}$). Este efeito permite acrescentar uma constatação importante da capacidade inibidora da cafeína sobre o processo de formação e crescimento do pite (corrosão localizada). Os mesmos efeitos foram observados trabalhando os dados obtidos nos potenciais anódicos anteriores ao potencial de pite. Cabe salientar que o processo de formação de pite foi totalmente inibido em concentrações de cafeína superiores a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para esta velocidade de varredura.

Conforme foi mostrado na Figura 20, a interação entre o composto orgânico e a superfície do metal é dependente do potencial inicial da varredura (potencial de adsorção, E_{ads}). Essa dependência indica uma etapa de adsorção no processo de interação envolvendo a cafeína e o eletrodo de zinco. Assumindo esta etapa de adsorção, a fração da superfície recoberta por moléculas de inibidor adsorvidas (θ) pode ser determinada pela equação^[27]:

$$\theta = \left(1 - \frac{I_{\text{CFN}}}{I_0}\right) \quad (30)$$

onde I_0 e I_{CFN} são as correntes de oxidação do metal na ausência e presença de inibidor, respectivamente, obtidas em $-0,70 \text{ V}$ (Ag/AgCl), retiradas dos voltamogramas da Figura 23.

A partir dos dados de grau de recobrimento, foi possível obter um gráfico de C/θ versus a concentração do inibidor, C , presente na solução. A relação linear destes dados pode ser visualizada na Figura 24.

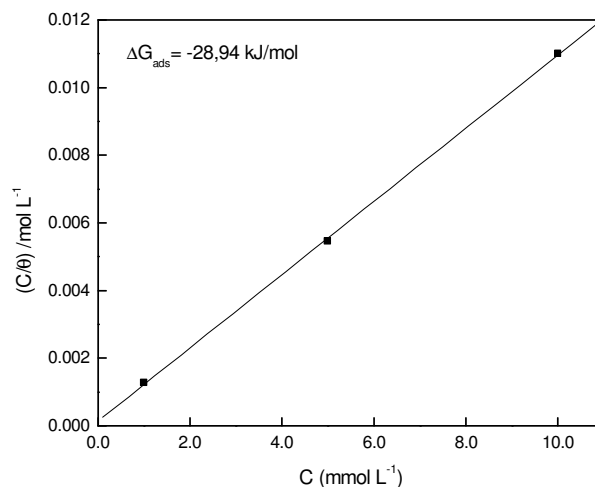


Figura 24: Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por voltametria cíclica através de três concentrações de cafeína (1,0; 5,0 e 10,0 mmol L⁻¹) sobre a superfície do zinco.

Uma forte correlação evidencia que a cafeína se adsorveu sobre a superfície do metal de acordo com a isoterma de Langmuir^[64-67]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (31)$$

onde K refere-se à constante de equilíbrio, que se relaciona com outros parâmetros termodinâmicos de acordo com a equação:

$$K = \frac{1}{17,13} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (32)$$

sendo que 17,13 é a concentração de etanol na solução, em mol L⁻¹, e $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ refere-se à energia livre de Gibbs de adsorção da cafeína sobre a superfície do eletrodo .

O valor da constante de equilíbrio K calculado a partir do gráfico obtido (inverso do coeficiente linear) foi de 6916,87 fornecendo, assim, um valor de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -28,94 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esse valor negativo sugere que a cafeína se adsorve espontaneamente sobre o

eletrodo de zinco e que a adsorção é química, ou seja, com a formação de uma única camada adsorvida (monocamada).

Experimentos avaliando o efeito da concentração do inibidor também foram realizados em etanol p.a. acrescido de água 4 % (v/v), a fim de analisar se há interação do composto orgânico com a superfície do zinco em um meio mais agressivo. Os voltamogramas são apresentados na Figura 25.

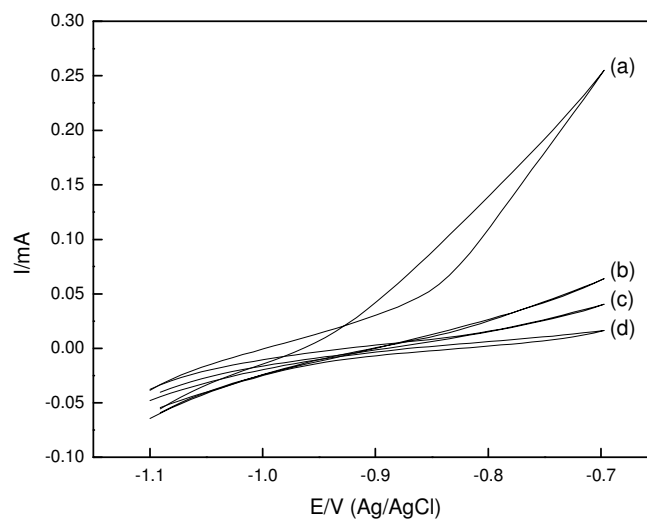


Figura 25: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. e LiCl 0,10M a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de cafeína (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de água 4 % (v/v).

É evidente a queda drástica nos valores das correntes em todo o intervalo de potencial anódico, bem como o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, ou seja, a cafeína está retardando o início do processo de corrosão no metal. Este resultado está em concordância com aqueles encontrados nos ensaios de potenciometria. Novamente, com uma concentração de $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ o processo de formação de pite foi totalmente inibido, nesta velocidade de varredura.

d) Efeito do tempo de adsorção

A influência do tempo de adsorção (t_{ads}) da cafeína aplicado no potencial inicial também foi discutida. Para isto aplicou-se a mesma estratégia utilizada para a determinação do potencial de adsorção, ou seja, a avaliação da influência do tempo de polarização do eletrodo no potencial inicial baseou-se nos valores de ΔI (eq. 28)^[68]. Na Figura 26, percebe-se claramente que à medida que cresce o tempo de adsorção aumenta também a variação da corrente coletada no potencial anódico de -0,70 V até atingir o valor de 80 s, sendo esse o tempo de adsorção (t_{ads}) ótimo. A partir deste valor, a variação da corrente é estabilizada sugerindo, possivelmente, a saturação da superfície do eletrodo com a espécie adsorvida.

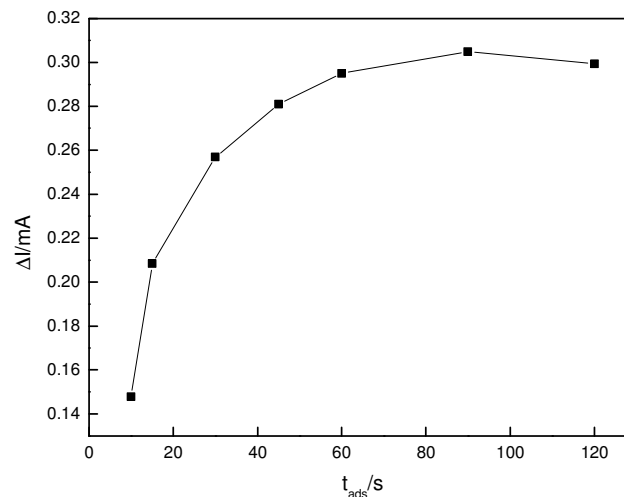


Figura 26: Variação da corrente, coletada no potencial anódico de -0,70 V, dos voltamogramas registrados em EtOH p.a e LiCl 0,10M com e sem cafeína $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 0,10 V/s, em função do tempo de adsorção aplicado no potencial inicial (-1.10V).

e) Efeito da pureza do álcool

As análises em álcool comercial mostraram que a cafeína atua como um inibidor no processo de corrosão do metal, mesmo sendo esse um meio com pureza inferior, conforme pode ser observado na Figura 27. Da mesma forma que nos voltamogramas anteriores, em etanol puro, há uma diminuição das correntes e alteração do potencial de corrosão para valores mais positivos, indicando um comportamento diferenciado do

eletrodo de zinco na ausência e na presença do inibidor. Reforça-se a constatação visual que os processos de corrosão localizada não ocorreram quando a concentração de cafeína foi de $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

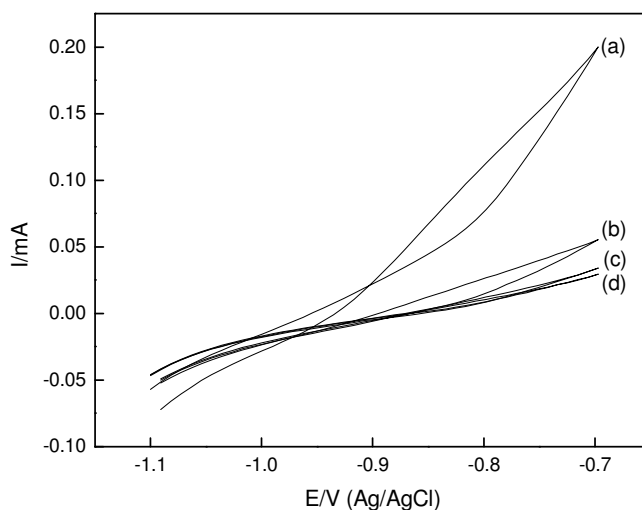


Figura 27: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol comercial e LiCl 0,10 M a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de cafeína (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Também foram realizados alguns experimentos para determinar o efeito da pureza do álcool em um meio ainda mais corrosivo, com adição de água 4 % (v/v) ao etanol comercial. Os resultados observados, porém, não foram tão satisfatórios. Uma alternativa encontrada para a obtenção de um melhor rendimento neste sistema, foi a realização de um processo de decapagem no eletrodo de trabalho imediatamente antes da imersão do mesmo na solução a ser estudada. Esse pré-tratamento consistiu, primeiramente, em mergulhar o eletrodo de zinco em uma solução de 0,10 M H_2SO_4 durante 30 s, após o eletrodo foi lavado com água deionizada e, finalmente, o mesmo foi imerso em etanol a fim de ambientá-lo. Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 28.

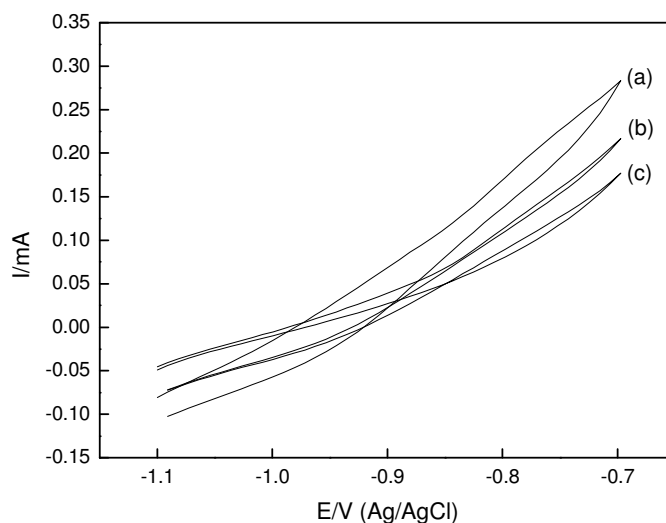


Figura 28: Voltamogramas cíclicos do zinco em EtOH comercial e LiCl 0,10 M com água 4 % (v/v) a 0,10 V/s após pré-tratamento com H₂SO₄ na ausência (a) e presença de cafeína (b) 1,0 mM e (c) 5,0 mM.

Depois de aplicado o pré-tratamento, foi possível observar uma nítida diminuição das correntes no intervalo de potencial correspondente ao processo de eletrooxidação do metal. Com um metal mais ativo, a cafeína consegue se adsorver sobre o zinco, protegendo-o até mesmo em pequenas quantidades.

4.3.1.3 Ensaios por curvas de polarização

O efeito inibidor do composto orgânico sobre os processos de eletrooxidação do eletrodo de zinco também foi identificado pelas curvas de Tafel. Nessas medidas, foi realizada uma varredura linear a uma velocidade de 1,0 mV/s e o intervalo de potencial variou de -1,20 a -0,50 V. Antes desse procedimento, o eletrodo foi polarizado durante 30 s no potencial inicial de modo a favorecer a interação entre o composto orgânico (quando adicionado) e a superfície do metal. Todas as variáveis estudadas nos métodos anteriores foram aplicadas nesta técnica.

a) Etanol p.a.

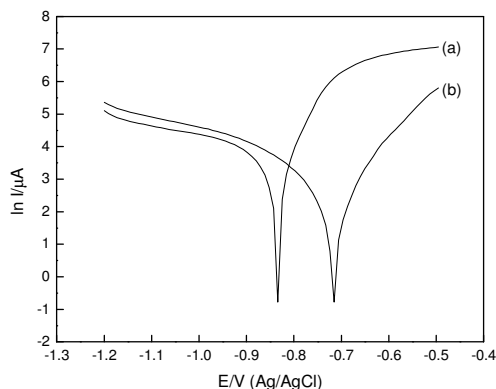


Figura 29: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a e LiCl 0,10 M.

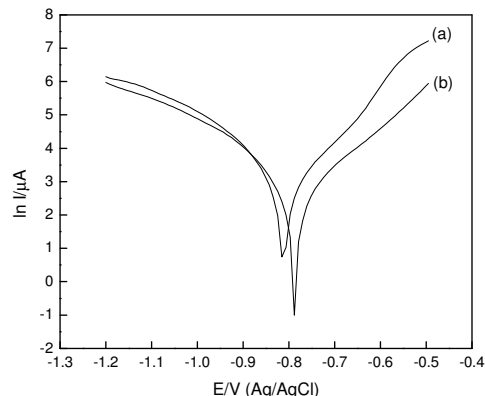


Figura 30: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a. e LiCl 0,10 M com água 4 % (v/v).

Pelas Figuras 29 e 30 mostradas acima, independente da ausência ou presença de uma quantidade de água adicionada ao etanol puro, nota-se que o composto orgânico presente no meio fez com que os valores das correntes diminuíssem em uma larga faixa de potencial anódico. Além disso, confirmou-se o deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) para valores mais positivos, como já havia sido mostrado pela potenciometria e pelos ensaios potenciodinâmicos. Na solução contendo apenas etanol p.a. o potencial foi deslocado de -0,83 V, na ausência de cafeína, para -0,70 V com o inibidor na concentração de apenas $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e a corrente de corrosão alterou-se de $21,3 \mu\text{A}$ para $8,17 \mu\text{A}$. Para o meio acrescido de água 4 % (v/v), o E_{corr} que era -0,81 V passou a ser -0,78 V, ao passo que a corrente de corrosão diminuiu de $13,3 \mu\text{A}$ para $11,3 \mu\text{A}$.

b) Etanol comercial

Ensaio por curvas de polarização em um meio com pureza inferior também foram realizados. Mais uma vez a cafeína mostrou ser um inibidor altamente eficiente ao deslocar tanto o E_{corr} para valores mais anódicos quanto a corrente de corrosão para valores menores, indicando a proteção do metal pela adsorção do composto orgânico à superfície, conforme se observa na Figura 31.

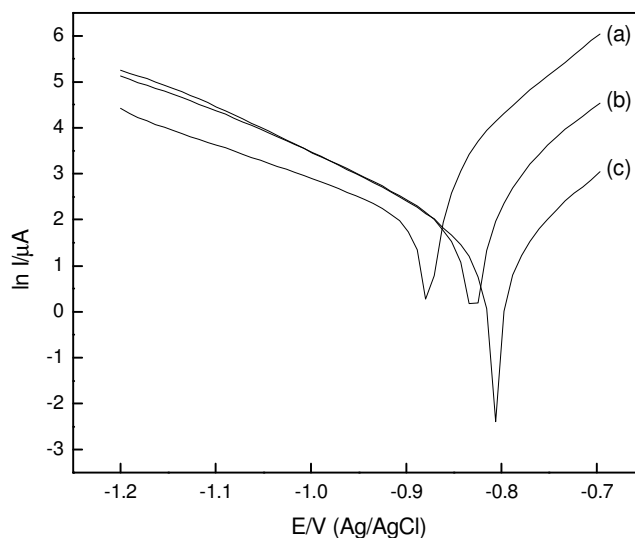


Figura 31: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em EtOH comercial e LiCl 0,10 M.

Neste meio, o E_{corr} foi deslocado de -0,89 V, na ausência de inibidor, para -0,82 V com cafeína na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e -0,79 V quando o inibidor estava presente na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Já a corrente de corrosão modificou-se de $6,80 \mu\text{A}$ para $4,91 \mu\text{A}$ e, posteriormente, para $2,14 \mu\text{A}$ na concentração mais alta.

4.3.1.4 Ensaios cronoamperométricos

Nesse método o eletrodo sofre uma pré-ativação (processo de decapagem descrito na pg. 16) e, logo após, passa por um programa de potencial, também já descrito anteriormente. Em seguida, o potencial do eletrodo é deslocado para um valor anódico (-0,50V) suficiente para induzir a sua eletrooxidação e mantido durante o tempo de ensaio (600s). A perturbação provocada pela imposição do deslocamento do potencial gera uma corrente que é registrada até a sua estabilização. Cabe salientar que o potencial anódico utilizado para o registro da corrente não é o favorável à adsorção da cafeína. O perfil da curva $I(t)$ mostrou-se completamente diferente quando se compararam as soluções na ausência e presença de cafeína sempre na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

a) Etanol p.a.

As Figuras 32 e 33 apresentam as curvas de corrente x tempo do eletrodo de zinco em etanol p.a. com e sem a adição de cafeína, obtidas na ausência e presença de água 4 % (v/v), respectivamente.

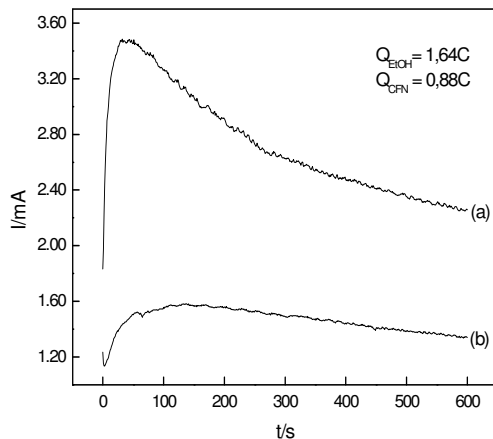


Figura 32: Cronoamperogramas em EtOH p.a. e LiCl 0,10 M na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM

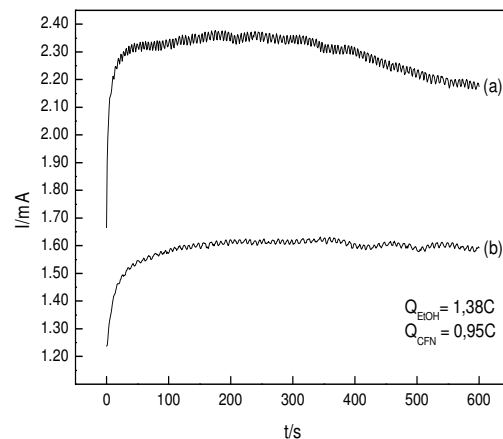


Figura 33: Cronoamperogramas em EtOH p.a. com LiCl 0,10 M e água 4 % (v/v) na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM

É evidente a diminuição da carga de oxidação (Q) obtida pela integração da curva $I(t)$, na presença de cafeína tanto em etanol p.a. (Figura 32) como em etanol contaminado com 4 % de água (Figura 33). Pela análise das mesmas, percebemos que o experimento na ausência de água apresenta uma maior variação de corrente e, por conseguinte, na carga de oxidação, quando comparado com os cronoamperogramas realizados no meio contaminado com água. A redução das cargas de oxidação do metal chega a ser de 46 % em etanol p.a. enquanto que na presença de água foi de apenas 30 %. Isto para uma concentração de apenas $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cafeína presente em ambos os meios.

b) Etanol comercial

As Figuras 34 e 35 apresentam as curvas de corrente x tempo do eletrodo de zinco em etanol comercial com e sem a adição de inibidor, obtidas na ausência e presença de água 4 % (v/v), respectivamente, aplicando a mesma estratégia utilizada para o etanol p.a.

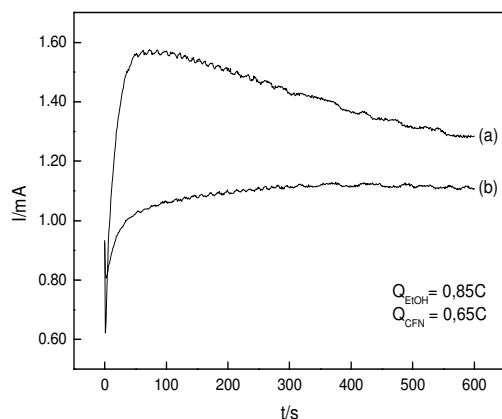


Figura 34: Cronoamperogramas em EtOH comercial e LiCl 0,10 M na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM

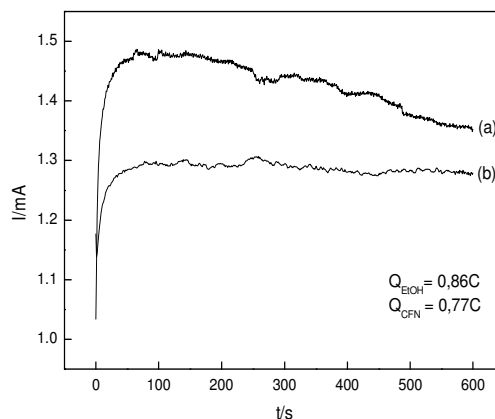


Figura 35: Cronoamperogramas em EtOH comercial com LiCl 0,10 M e água 4 % (v/v) na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM

No potencial anódico, as correntes registradas são relativas somente à eletrooxidação do metal. A diminuição das correntes na presença de cafeína demonstra a sua ação inibidora nos processos de dissolução do metal neste meio. Mesmo com o aumento do teor de água em solução, ocorre a diminuição da carga na presença do inibidor, em relação àquela obtida na ausência do mesmo, conforme Figura 35. Isto evidencia que a cafeína interage com a superfície do metal, diminuindo a taxa de corrosão do zinco. Esta afirmação baseia-se no valor da diminuição da carga de oxidação do metal que chega a ser de 23 % em etanol comercial sem água e de apenas 10 % na presença de água 4 % (v/v).

4.3.1.5 Ensaios por espectroscopia de impedância eletroquímica

Esta técnica proporciona informações sobre as constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces do eletrodo, bem como da resistência à polarização, R_p , e da capacitância do óxido, $C_{\text{óxido}}$. O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência variável ω , gerando assim uma corrente AC provocada por um potencial $E \sin(\omega t)$ que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância, $Z = [\Delta E \sin(\omega t)]/R$ ^[69].

As medidas foram realizadas de maneira comparativa, ou seja, compararam-se os diagramas de Nyquist e Bode para o eletrodo limpo e para o eletrodo modificado. A estratégia adotada consistiu em visualizar o efeito da presença da cafeína incorporada na estrutura do óxido de zinco em função do tempo de imersão (30 e 60 minutos), sobre os mesmos. As Figuras 36 e 37 mostram essa comparação em etanol puro, na ausência e presença de duas concentrações de cafeína, após um tempo de imersão de 30 minutos na solução de trabalho. Os diagramas foram obtidos no potencial de circuito aberto (OCP), no intervalo de frequência de 100 kHz –1 Hz e com a amplitude do potencial igual a 10 mV. A Figura 36 refere-se ao diagrama de Nyquist, enquanto que a Figura 37 apresenta a representação por Bode para o mesmo sistema.

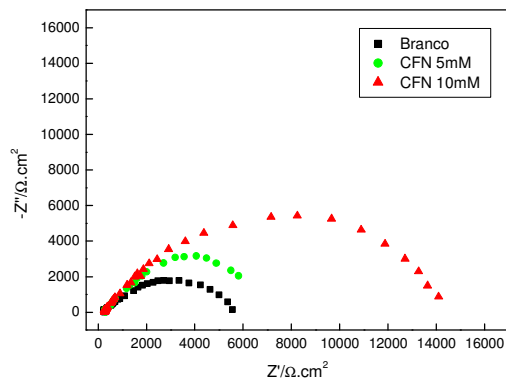


Figura 36: Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH p.a e LiCl 0,10M com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 30 min de imersão.

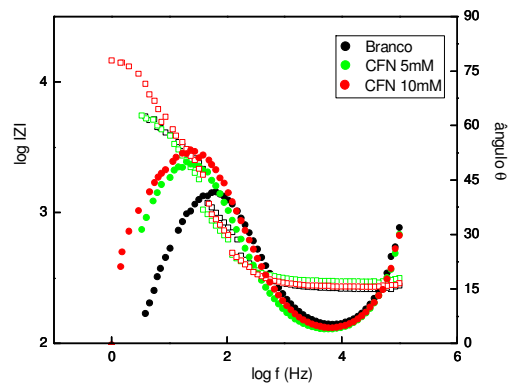


Figura 37: Diagramas de Bode para o Zn em EtOH p.a e LiCl 0,10M com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 30 min de imersão.

Os diagramas de impedância obtidos possuem a aparência de um quase-semicírculo. Isto indica que a corrosão do zinco em etanol p.a. é preferencialmente controlada pelo processo de difusão. Com o aumento da concentração de cafeína, ocorreu o aumento tanto do arco capacitivo quanto da resistência à polarização (R_p). A resistência em baixas frequências do eletrodo imerso em solução na ausência de cafeína foi de $5,31 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Já na presença de cafeína $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, esse valor foi deslocado para $6,20 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ e, posteriormente, com uma concentração de $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, atingiu-se o valor de $12,18 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Esses valores foram obtidos através dos diagramas de Nyquist.

Com relação ao Diagrama de Bode observou-se a confirmação dos processos adsorptivos e de crescimento do óxido pelo aumento do ângulo de fase e dos valores de resistência^[70].

A partir dos valores de R_p foi possível calcular a eficiência de inibição (EI) do composto orgânico, através da fórmula^[71, 72]:

$$EI (\%) = [R_{p,i} - R_p^{\circ}] / R_{p,i} \times 100 \quad (33)$$

onde $R_{p,i}$ é a resistência à polarização na presença de inibidor e R_p° é a resistência na ausência de inibidor.

Os resultados da eficiência de inibição confirmaram o efeito da concentração do orgânico. O valor para uma concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi de 14,38 %, enquanto que com a concentração mais elevada obteve-se 56,42 %.

Experimentos após um tempo maior de imersão na solução de trabalho também foram realizados. Os ensaios obtidos depois de 60 minutos de imersão são apresentados nas Figuras 38 e 39.

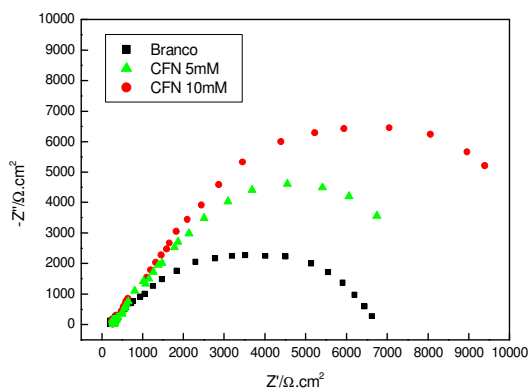


Figura 38: Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH p.a e LiCl 0,10M com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 60 min de imersão.

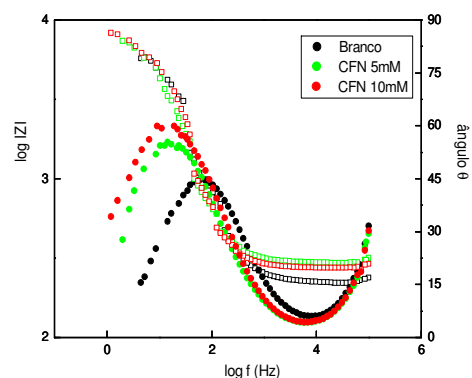


Figura 39: Diagramas de Bode para o Zn em EtOH p.a e LiCl 0,10M com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 60 min de imersão.

Com a elevação do tempo de imersão, constatou-se um significativo aumento nos arcos capacitivos, bem como nos valores de resistência em baixa frequência. Após um tempo de 60 minutos de imersão, a resistência do eletrodo imerso em solução na ausência

de cafeína foi de $6,41 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, o que representa um aumento significativo na camada de óxido formada, quando comparado com o valor obtido com 30 minutos de imersão. Já na presença de cafeína $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, esse valor foi deslocado para $8,11 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ e, na presença de uma concentração mais elevada, obteve-se o valor de $12,00 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Este resultado, apesar de indicar uma diminuição na eficiência de inibição ($EI = 46,6 \%$), merece ser discutido com mais profundidade. O fato do valor de R_p não ter crescido como se esperava sugere um possível bloqueio do acesso das espécies responsáveis pelo crescimento do óxido (H_2O , O_2) pela incorporação da cafeína na sua estrutura, selando os poros de acesso. Os mesmos comentários anteriores se aplicam ao gráfico de Bode obtido com 60 minutos de imersão. Estes resultados, no entanto, foram importantes para fixar-se o tempo de imersão em 30 minutos, uma vez que resultados em tempos maiores não poderiam refletir uma visualização mais direta do efeito da presença do inibidor. Nesse sentido, todos os ensaios utilizando esta metodologia foram feitos em um tempo de imersão de 30 minutos.

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica em um meio mais agressivo, contaminado com água 4 % (v/v), também foram realizados. Os diagramas de Nyquist na presença e na ausência de cafeína são apresentados na Figura 40.

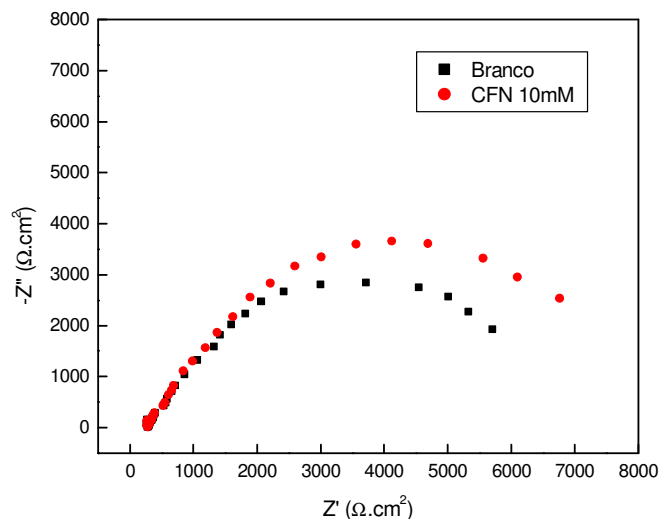


Figura 40: Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH p. com LiCl 0,10M e 4% água (v/v) com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 30 min de imersão.

A resistência à polarização passou de $5,31 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ na ausência de água para um valor de $6,40 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ na presença de água, indicando a formação de uma maior quantidade de óxido. Este valor aumentou para $8,32 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ quando o eletrodo permaneceu imerso na presença de cafeína $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, comprovando a presença do inibidor na estrutura do óxido. A eficiência de inibição para esta concentração, no entanto, foi de 23 %. A partir dos valores de R_p foi possível calcular a capacitância do óxido, $C_{\text{óxido}}$, através da equação^[73]:

$$C_{\text{óxido}} = 1 / [2\pi f_{\text{máx}} Z'' R_p] \quad (34)$$

onde $f_{\text{máx}} Z''$ é a frequência no máximo do arco capacitivo.

A capacitância do óxido do eletrodo de zinco imerso em etanol contaminado com água foi de $3,97 \mu\text{Fcm}^{-2}$, porém quando o metal foi imerso na mesma solução contendo cafeína $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ esse valor diminuiu para $3,05 \mu\text{Fcm}^{-2}$. A diminuição nos valores de $C_{\text{óxido}}$ e o aumento nos valores de R_p podem ser devidos à substituição gradual das moléculas de água e etanol pelas moléculas do inibidor adsorvidas na superfície do eletrodo.

Não há dúvidas sobre a atuação da cafeína como inibidor corrosivo nesse meio, mesmo na presença de grande quantidade de íons cloreto. O ânion cloreto se encontra em concentrações bastante superiores à cafeína e, mesmo assim, a cafeína interage positivamente com o zinco, inibindo os processos eletrooxidativos.

4.3.2 Resultados obtidos na presença de LiClO_4 como eletrólito suporte

Seguindo a mesma estratégia discutida anteriormente, repetiram-se os experimentos agora com perclorato de lítio como eletrólito suporte. Nesse sentido, foram realizados estudos explorando as mesmas variáveis, com as mesmas técnicas eletroquímicas.

4.3.2.1 Ensaios potenciométricos

Os ensaios de potenciometria foram realizados contendo LiClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, como eletrólito suporte, em etanol puro. A Figura 41 apresenta os resultados da variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão na ausência e na presença de cafeína.

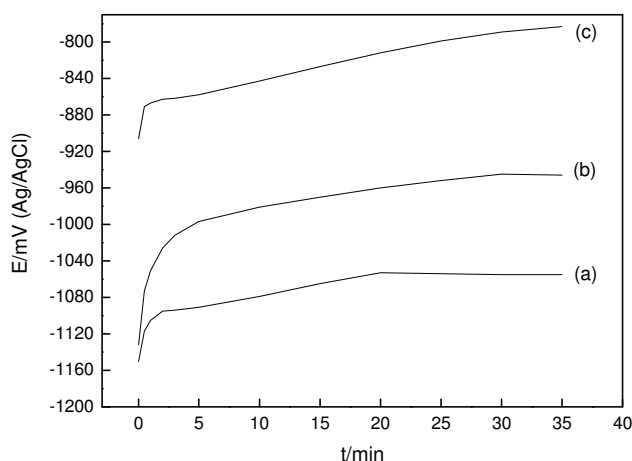


Figura 41: Variação do PCA em função do tempo de imersão dos eletrodos na ausência (a) e presença de cafeína (b) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $50,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol p.a e LiClO_4 $0,10 \text{ M}$.

Pela análise da Figura 41, observou-se que, igualmente como o que ocorreu com o meio contendo LiCl como eletrólito suporte (Figura 15), os potenciais dos eletrodos imersos nas soluções contendo cafeína nas concentrações de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $50,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ são fortemente deslocados para valores mais positivos em comparação com o potencial do eletrodo imerso na solução sem cafeína. Mais uma vez, fica nítido a interação do composto orgânico com a superfície metálica.

4.3.2.2 Ensaios por varredura potenciodinâmica

Novamente, a estratégia consistiu em adsorver a cafeína na superfície do metal em um potencial específico, seguida de uma varredura de potencial na direção anódica para se verificar o efeito da presença desta espécie sobre os processos oxidativos. O

efeito de cada variável que pode afetar o comportamento eletroquímico do eletrodo na ausência e na presença de cafeína é apresentado abaixo.

a) *Potencial de adsorção*

A influência da escolha do potencial inicial na varredura de potencial já foi discutida anteriormente e encontrada em muitas publicações^[27, 57]. Nesse meio, o efeito desta variável é apresentada nas Figuras 42 e 43.

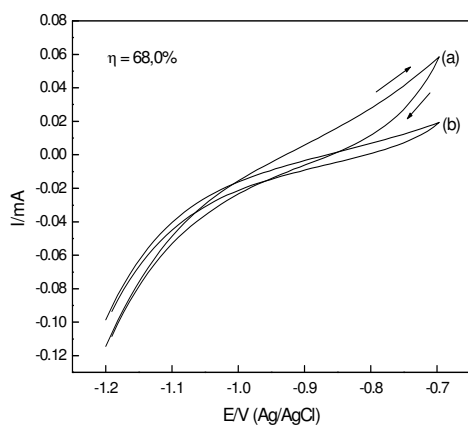


Figura 42: Voltamogramas cíclicos na ausência (a) e presença (b) de cafeína $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em EtOH p.a e LiClO_4 0,10 M.

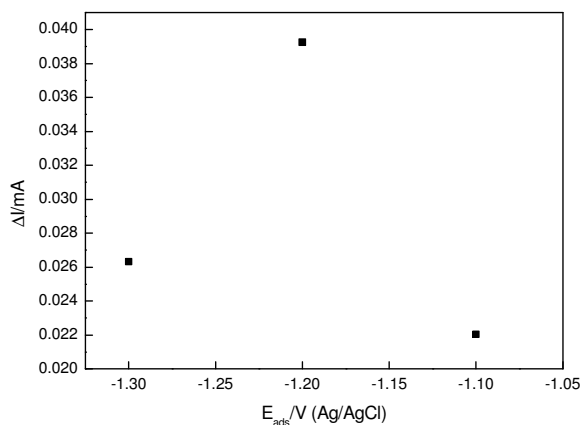


Figura 43: Variação da corrente, coletada em $E = -0,70 \text{ V}$, dos voltamogramas registrados com e sem cafeína $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do E_{ads} .

Neste caso, usou-se a mesma estratégia adotada anteriormente, ou seja, comparou-se a variação da corrente de oxidação do metal no potencial mais anódico ($E = -0,70 \text{ V}$), na ausência e na presença de cafeína, em função do potencial inicial. Em contraste com o resultado obtido com o cloreto de lítio como eletrólito suporte (Figura 20), percebe-se uma alteração no valor do potencial ótimo de adsorção da cafeína sobre a superfície do eletrodo de zinco. Para o meio contendo perclorato de lítio esse potencial ficou em torno de $E_{\text{ads}} = -1,20 \text{ V}$, conforme pode ser observado na Figura 43. Os cálculos foram realizados baseados na equação 28. Durante os experimentos foi possível visualizar que em potenciais mais negativos houve desprendimento de hidrogênio da

superfície do eletrodo, ao passo que em potenciais mais positivos não ocorreu uma interação significativa entre o composto orgânico e o metal.

b) Efeito da velocidade de varredura

Como discutido anteriormente, a velocidade de varredura pode apresentar evidências da influência desta variável sobre o perfil das curvas corrente x potencial. Estas observações são apresentadas na Figura 44, obtida na ausência de cafeína, e na Figura 45, obtida na presença de cafeína.

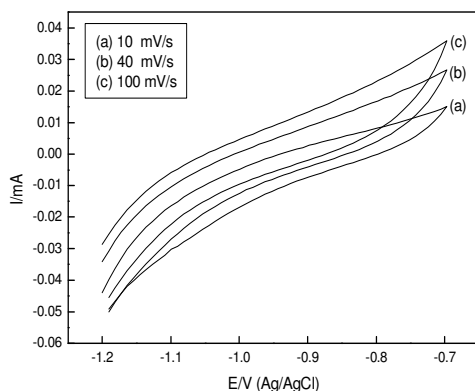


Figura 44: Voltamogramas em EtOH p.a e LiClO_4 0,10 M na ausência de cafeína registrados em diferentes velocidades de varredura, $t_{\text{ads}} = 30$ s.

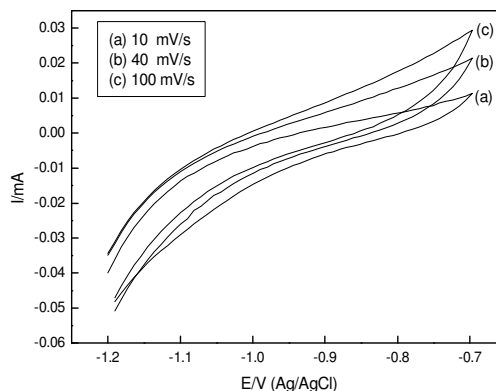


Figura 45: Voltamogramas em EtOH p.a e LiClO_4 0,10 M na presença de cafeína 10,0 mM registrados em diferentes velocidades de varredura, $t_{\text{ads}} = 30$ s.

Diferentemente daquilo que foi observado quando na presença de LiCl como eletrólito suporte (Figuras 21 e 22), com o aumento da velocidade de varredura houve aumento nos valores das correntes em ambos os meios. Levando-se em consideração que o perfil voltamétrico não sofreu alterações significativas e que a maior variação de corrente (ΔI) com e sem cafeína no potencial anódico de $-0,70$ V foi obtida à $0,10$ V/s, escolheu-se essa velocidade para a execução dos experimentos. Uma comparação entre as Figuras permite visualizar que na presença de cafeína, as variações de corrente são menos significativas (cerca de 36 %), principalmente próximo do potencial de $-0,90$ V. Esse fato reforça a idéia de que a molécula do inibidor orgânico, adsorvida na superfície do

eletrodo, bloqueia a participação da molécula de água na cinética do processo de oxidação do metal.

c) Efeito da concentração de CFN

O efeito de diferentes concentrações de cafeína sobre as curvas potenciodinâmicas do eletrodo de zinco foi investigado em etanol p.a. contendo 0,10 M LiClO₄, conforme pode ser visualizado na Figura 46. Estas curvas foram registradas nas condições ótimas previamente determinadas, ou seja, $E_{ads} = -1,20$ V e $v = 0,10$ V/s. O tempo de polarização aplicado ao potencial inicial foi de 30 s.

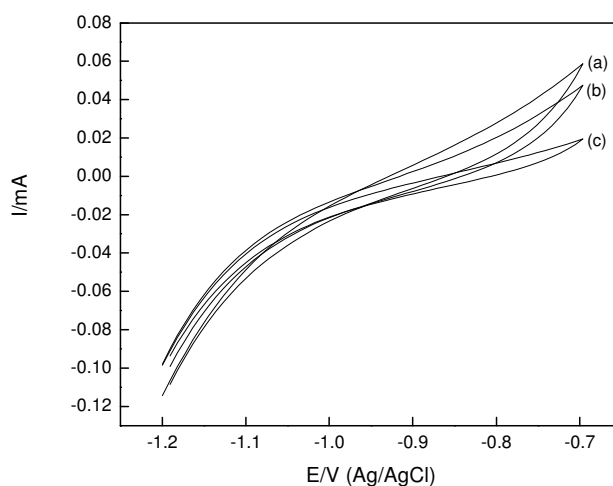


Figura 46: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. e LiClO₄ 0,10 M a 0,10 V/s, na ausência (a) e presença de cafeína (b) $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e (c) $10,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

Percebe-se uma significativa diminuição nos valores das correntes em todo o intervalo de potencial anódico, à medida que cresce a quantidade de inibidor adicionada à solução. A eficiência de proteção (η), determinada pela equação **29**, para a cafeína na concentração de 5,0 mM foi de 21,0 %, ao passo que para uma concentração de 10,0 mM o valor foi de 68,0 %. Outra importante constatação foi o deslocamento do potencial de corrosão para potenciais mais anódicos, retardando, assim, o início do processo de eletrooxidação do metal. O potencial de corrosão do metal imerso em solução na ausência de inibidor que era -0,93 V alterou-se para -0,90 V quando a concentração de cafeína era

de 5,0 mM e, por fim, o valor observado foi de -0,86 V para a concentração mais elevada de inibidor.

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente através das isotermas, sendo o valor do grau de recobrimento (θ) calculado de acordo com a equação 30 (pg. 36). Seguindo a mesma estratégia utilizada no meio contendo LiCl como eletrólito suporte (pg. 37), procedeu-se a determinação do valor da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}) do composto orgânico sobre a superfície metálica, em etanol p.a. contendo LiClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em diferentes concentrações de cafeína. O gráfico obtido é apresentado na Figura 47. A linearidade dos parâmetros confrontados permitiu que a constante de equilíbrio K fosse calculada a partir dos dados experimentais. Esta apresentou um valor de 862,07 e, por conseguinte, encontrou-se um valor de energia livre de adsorção da cafeína sobre a superfície do eletrodo de zinco de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -23,79 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor encontrado também sugere uma adsorção química e, conseqüentemente, estável sobre a superfície do metal.

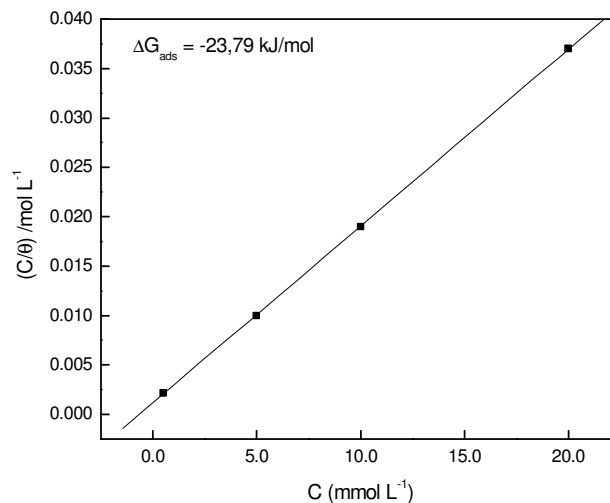


Figura 47: Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por voltametria cíclica através de quatro concentrações de cafeína ($0,50$; $5,0$; $10,0$ e $20,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) sobre a superfície do zinco.

A fim de se verificar a interação do composto orgânico com a superfície metálica em um meio mais agressivo, realizaram-se experimentos na presença de água 4 % (v/v). Os voltamogramas são apresentados na Figura 48.

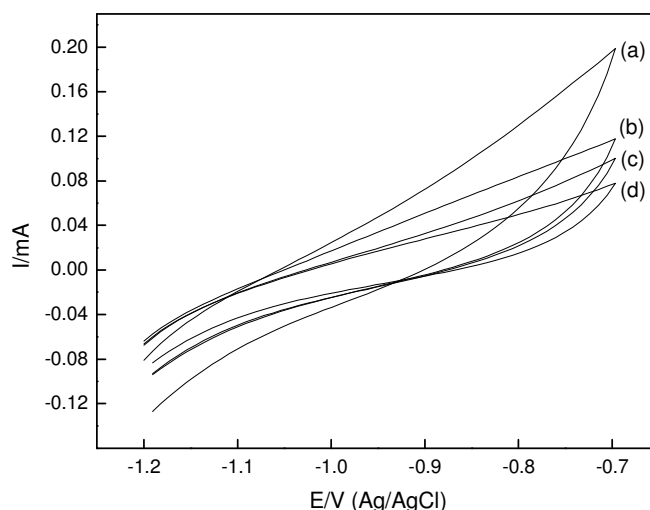


Figura 48: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. e LiClO_4 0,10 M a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de cafeína (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de água 4 % (v/v).

Analisando a Figura, nota-se que o potencial de corrosão do eletrodo imerso na ausência de inibidor modificou-se para -1,05 V, em comparação com a Figura 46. Este resultado confirma que o meio com água é mais corrosivo para o zinco que o meio contendo apenas etanol puro. Mesmo assim, com a adição de cafeína em três concentrações distintas, os valores das correntes anódicas diminuíram e o potencial de corrosão foi deslocado para valores mais positivos. No potencial de -0,70 V, a corrente anódica foi 61,5 % menor na presença de cafeína $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ que na sua ausência. Já o potencial de corrosão foi alterado para -1,01 V nesta mesma concentração de cafeína.

d) Efeito do tempo de adsorção

O efeito do tempo de adsorção aplicado no potencial inicial também foi discutido neste meio. Para isto, seguiu-se a mesma estratégia efetuada no meio contendo LiCl como eletrólito suporte (pg. 38). Os resultados são apresentados na Figura 49.

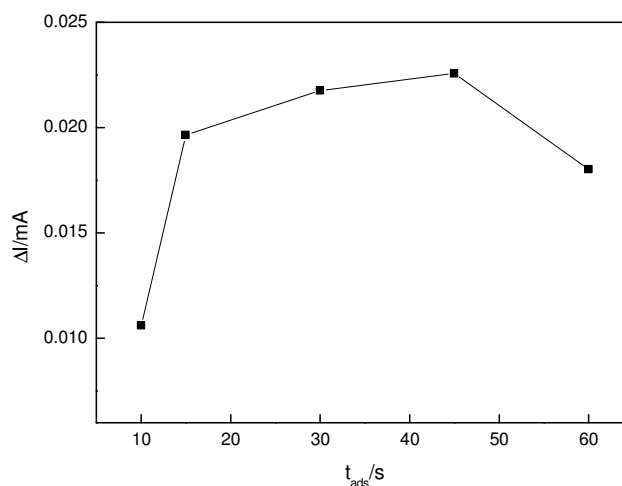


Figura 49: Variação da corrente, em $E_{anódico} = -0,70$ V, dos voltamogramas registrados em EtOH p.a e $LiClO_4$ 0,10 M com e sem CFN 1,0 mM a 0,10 V/s, em função do t_{ads} aplicado no E_i (-1.20 V).

Na Figura 49, tem-se que à medida que se aproxima do t_{ads} ótimo, há um aumento na variação da corrente (ΔI), isto é, ocorre uma diminuição nos valores das correntes anódicas nos eletrodos imersos em soluções contendo cafeína. Nas condições nas quais foram realizados os experimentos, mantendo-se o potencial inicial e a concentração de cafeína fixos, o maior valor de variação de corrente foi obtido mantendo o eletrodo polarizado durante 45 s. O perfil do gráfico obtido foi diferente daquele encontrado para o eletrólito suporte estudado anteriormente (Figura 26). Após o tempo de adsorção ótimo ser atingido, percebe-se uma diminuição no valor de ΔI , para um t_{ads} de 60 s. Esse fato pode estar relacionado com um processo de dessorção da cafeína adsorvida na superfície metálica ou relacionado com a saturação da superfície do eletrodo com a molécula do composto orgânico.

e) Efeito da pureza do álcool

Ensaio em etanol comercial também foram realizados, a fim de se estudar a interação da cafeína com o zinco em um meio cuja pureza é inferior. As curvas $I(E)$ são apresentadas na Figura 50.

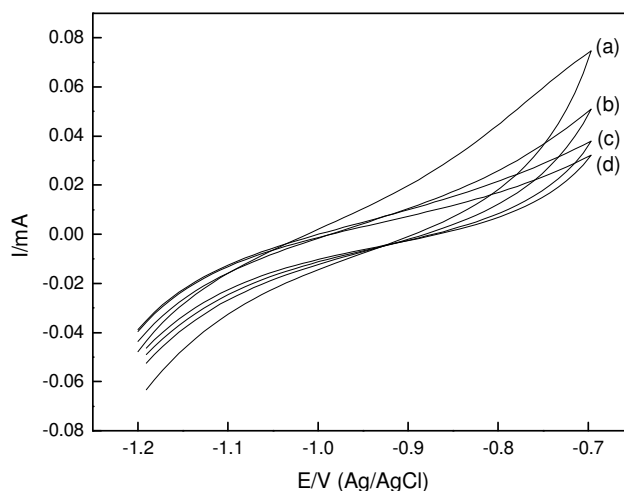


Figura 50: Voltamogramas cíclicos do zinco em EtOH comercial e LiClO_4 0,10 M a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de cafeína (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Igualmente como o que foi observado nos voltamogramas anteriores, a cafeína consegue se adsorver na superfície do eletrodo, diminuindo as correntes durante todo o intervalo de potencial anódico e alterando o potencial de corrosão para valores mais positivos. É evidente que, em se tratando de um ambiente em que as impurezas não podem ser mensuradas, a eficiência não foi tão acentuada, quando comparada ao etanol p.a. (Figura 46). Para uma concentração de cafeína de $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ adicionada à solução de etanol comercial contendo 0,10 M de LiClO_4 , a eficiência de proteção foi de 57,7 % enquanto que em etanol p.a. foi de 68,0 %. Já o potencial de corrosão foi deslocado de -1,01V para -0,98 V, ou seja, um deslocamento de apenas 30 mV.

O registro de voltamogramas em um meio contaminado com grande quantidade de água, como é o caso do álcool comercial acrescido de água 4 % (v/v), também foi realizado. Os resultados são apresentados na Figura 51.

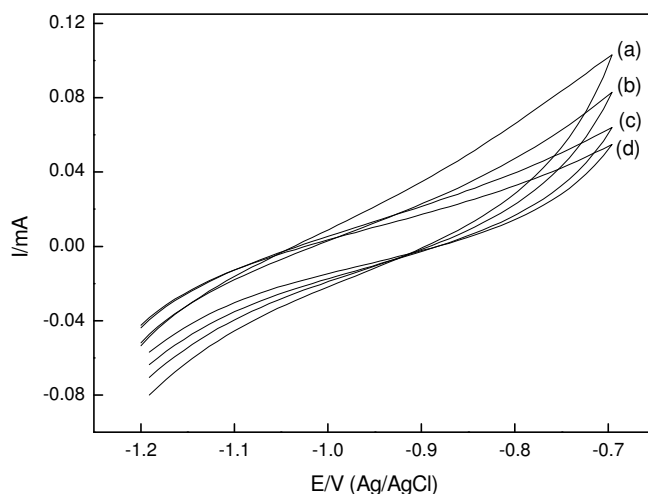


Figura 51: Voltamogramas cíclicos do zinco em EtOH comercial e LiClO_4 0,10 M com água 4 % (v/v) a 0,10 V/s na ausência (a) e presença de cafeína (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Uma vez mais, quanto maior a concentração de inibidor adicionada à solução de estudo, menor é a corrente anódica observada. Coerentemente com os resultados obtidos anteriormente, para uma concentração de cafeína igual a $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a eficiência de proteção (η) foi de apenas 48,4 %, devido ao fato do meio ser mais agressivo. Cabe salientar, no entanto, que este resultado é significativo se levarmos em conta a quantidade de inibidor adicionado, bem como a agressividade do meio.

4.3.2.3 Ensaios por curvas de polarização

As curvas de polarização catódicas e anódicas do eletrodo de zinco em etanol puro e comercial, na ausência e presença de água 4 % (v/v), foram registradas a uma velocidade de varredura de 1,0 mV/s na ausência e presença de cafeína. O intervalo de potencial variou de -1,20 V a -0,50 V e foi aplicado um tempo de adsorção de 30 s no potencial inicial.

a) Etanol p.a.

A Figura 52 apresenta as curvas de polarização obtidas em etanol puro, na ausência e na presença de cafeína. Já a Figura 53 mostra os resultados para um meio acrescido de água 4 % (v/v).

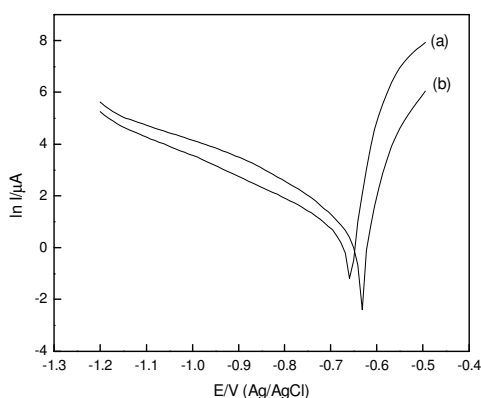


Figura 52: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a. e LiClO_4 0,10 M.

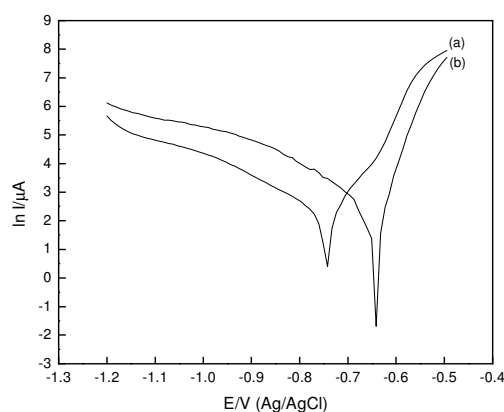


Figura 53: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a. e LiClO_4 0,10 M com água 4 % (v/v).

Nota-se que a presença de apenas $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do composto orgânico no meio fez com que os valores das correntes anódicas diminuíssem em uma larga faixa de potencial anódico, tanto na ausência como na presença de água. Além disso, confirmou-se o deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) para valores mais positivos, como já havia sido mostrado pela potenciometria e pelos ensaios potenciodinâmicos. No meio sem a adição de água, a corrente de corrosão (I_{corr}) que era de $1,19 \mu\text{A}$, na ausência de cafeína, diminuiu para $0,97 \mu\text{A}$, quando o inibidor foi adicionado, e o potencial de corrosão deslocou-se de $-0,65 \text{ V}$ para $-0,62 \text{ V}$. Quando o meio estava contaminado com água 4 % (v/v), a corrente de corrosão (I_{corr}) que inicialmente era $5,92 \mu\text{A}$ passou a ser $2,57 \mu\text{A}$, na presença de uma pequena quantidade de inibidor adicionada, ao passo que o potencial de corrosão alterou-se drasticamente de $-0,74 \text{ V}$ para $-0,64 \text{ V}$.

Estudos com diferentes concentrações de cafeína foram realizados com a finalidade de avaliar melhor o processo de adsorção e poder determinar o valor da sua

energia livre, seguindo a mesma estratégia descrita anteriormente. Os resultados são apresentados na Figura 54.

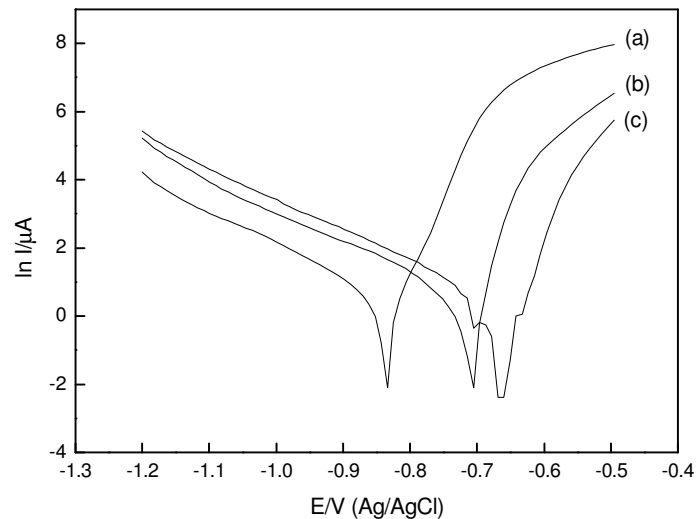


Figura 54: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN (b) $0,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em EtOH p.a. e LiClO_4 $0,10 \text{ M}$.

Seguindo a mesma teoria que a ação do inibidor pode ser atribuída à adsorção da cafeína sobre a superfície do zinco, o grau de recobrimento (θ) das moléculas adsorvidas foi determinado pela equação^[74-76]:

$$\theta = \left(1 - \frac{I_{\text{corr}}^{\text{cfn}}}{I_{\text{corr}}^{\circ}} \right) \quad (35)$$

onde I_{corr}° e $I_{\text{corr}}^{\text{cfn}}$ são as correntes de corrosão na ausência e presença de inibidor, respectivamente, obtidas a partir dos parâmetros de Tafel.

A Tabela I apresenta os parâmetros de Tafel retirados das curvas de polarização (Figura 54), contendo todas as variáveis analisadas. Como esperado, uma diminuição nos valores de corrente de corrosão e um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos são observados.

Tabela I - Parâmetros de Tafel retirados das curvas de polarização na ausência e presença de duas concentrações de cafeína em etanol p.a.

C_i (M)	Sem inibidor	$0,10 \times 10^{-3}$	$0,50 \times 10^{-3}$
I_{corr} (μA)	1,03	0,75	0,53
E_{corr} (V)	-0,83	-0,70	-0,64
θ	----	0,27	0,49
E.I (%)	----	27,4	48,7

Como observado na Tabela I, a eficiência de inibição (E.I) calculada de acordo com a equação^[77]

$$I.E. = \theta \times 100 \quad (36)$$

aumenta com o acréscimo da concentração de cafeína, atingindo o valor de quase 50 % mesmo com uma pequena quantidade adicionada ($0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

O gráfico $C/\theta \times C$ também fornece uma linha reta. O resultado é apresentado na Figura 55.

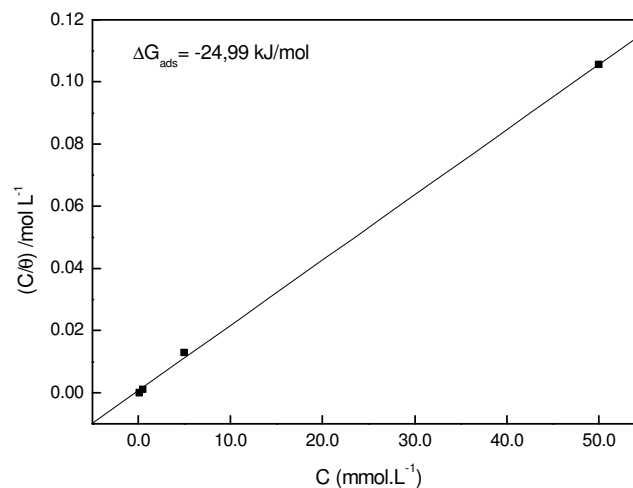


Figura 55: Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por curvas de Tafel através de quatro concentrações de cafeína ($0,10$; $0,50$; $5,0$ e $50,0 \text{ mmol L}^{-1}$) sobre a superfície do zinco.

A energia livre de adsorção foi calculada seguindo a mesma estratégia de acordo com as equações 31 e 32, resultando em uma variação da energia livre de adsorção de Gibbs de $\Delta G_{ads}^{\circ} = -24,99 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor é bem próximo daquele determinado pelas

curvas potenciodinâmicas, confirmando que a adsorção da cafeína sobre o metal é um processo quimicamente espontâneo.

b) Etanol comercial

As curvas de polarização em um meio com pureza inferior, na ausência e presença de água 4 % (v/v), também foram realizados. Os resultados são mostrados nas Figuras 56 e 57.

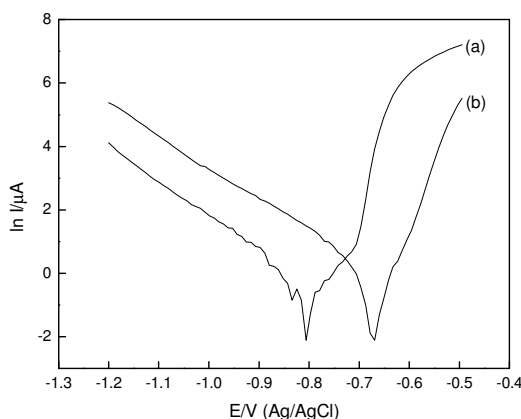


Figura 56: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH comercial e LiClO_4 0,10M.

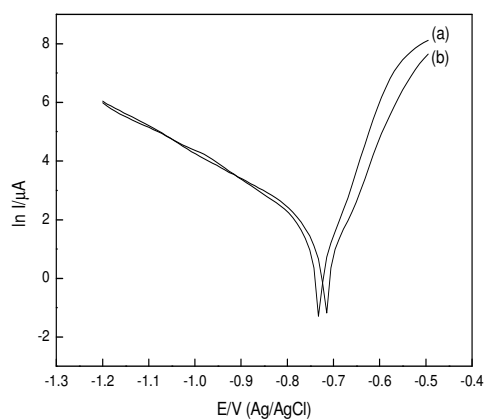


Figura 57: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH comercial e LiClO_4 0,10M com água 4% (v/v).

Coerentemente com o que foi observado nos voltamogramas anteriores, a cafeína consegue interagir com o zinco, retardando o processo de eletrooxidação do metal. Para o meio contendo apenas etanol comercial, a corrente de corrosão diminuiu de $0,26 \mu\text{A}$ para $0,21 \mu\text{A}$ e o potencial de corrosão alterou-se de $-0,80 \text{ V}$ para $-0,67 \text{ V}$ quando se adicionou cafeína na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Na presença de uma quantidade maior de água (Figura 57), devido ao fato do meio ser mais agressivo, percebeu-se uma menor diminuição nos valores das correntes anódicas, bem como um menor deslocamento do potencial de corrosão do metal neste meio.

4.3.2.4 Ensaios cronoamperométricos

Alguns experimentos cronoamperométricos foram executados a fim de verificar a habilidade da cafeína em inibir as reações anódicas do processo de corrosão do zinco em etanol. O procedimento envolveu a polarização do eletrodo anodicamente (-0,50 V) durante 600 s, conforme descrito anteriormente (pg. 43). As soluções contendo cafeína foram preparadas sempre na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

a) Etanol p.a

As Figuras 58 e 59 apresentam as curvas corrente x tempo registradas a partir da polarização do eletrodo no potencial anódico de -0,50 V, em meio etanólico puro acrescido ou não de água 4 % (v/v), na ausência e na presença de cafeína.

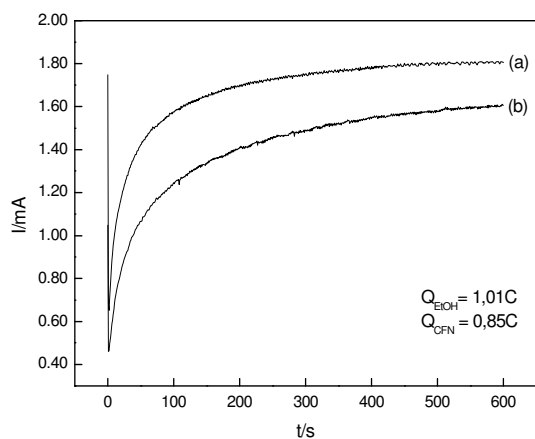


Figura 58: Cronoamperogramas em EtOH p.a e LiClO_4 0,10 M na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM

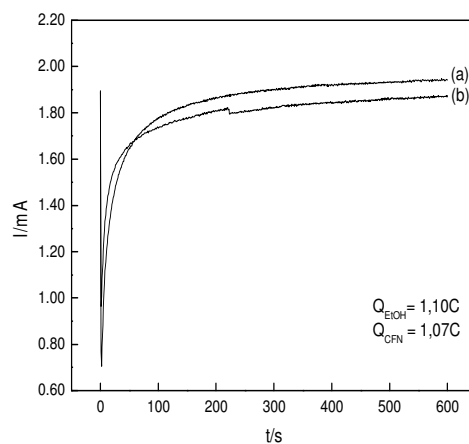


Figura 59: Cronoamperogramas em EtOH p.a e LiClO_4 0,10 M com água 4 % (v/v) na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM

A integração das curvas corrente x tempo foi usada para calcular a carga de oxidação (Q) associada aos processos de eletrooxidação do metal. A eletrooxidação do zinco em etanol puro diminuiu 16 % devido à presença de cafeína $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ que interagiu positivamente com a superfície do eletrodo, passando de 1,01 C para 0,85 C. Este efeito é significativo se levarmos em conta que o potencial aplicado ao eletrodo não

foi o ideal para a adsorção do composto orgânico. Outro fator a ser considerado é que, apesar da pequena concentração de inibidor adicionada, a presença da cafeína foi suficiente para bloquear os sítios ativos envolvidos no processo onde a oxidação do Zn ocorre. Na presença de água, o efeito foi significativamente menor, onde a carga de oxidação do metal passou de 1,10 C para 1,07 C, devido às condições desfavoráveis à adsorção da cafeína e a maior concentração de água no meio que compete pelo mesmo sítio de adsorção.

b) Etanol comercial

Ensaio de cronoamperometria em álcool comercial contendo LiClO_4 0,10 M também foram realizados para avaliar o comportamento do eletrodo de trabalho e do composto orgânico frente a um ambiente de pureza inferior. Os resultados são apresentados nas Figuras 60 e 61.

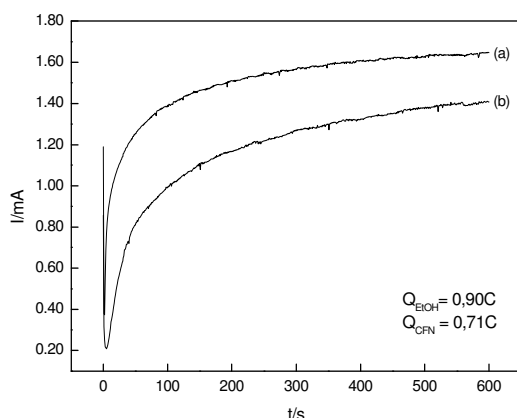


Figura 60: Cronoamperogramas em EtOH comercial e LiClO_4 0,10 M na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM

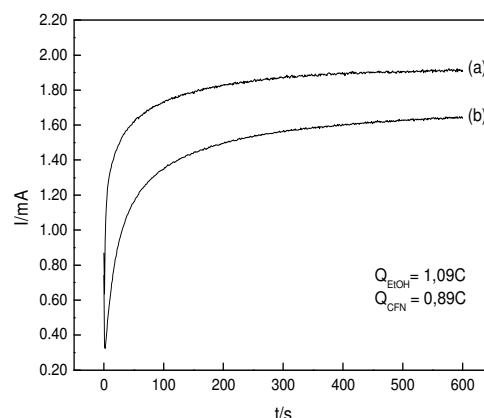


Figura 61: Cronoamperogramas em EtOH comercial e LiClO_4 0,10 M com água 4 % (v/v) na ausência (a) e presença (b) de cafeína 1,0 mM

Analisando os cronoamperogramas obtidos, percebe-se que a presença de impurezas não impede a cafeína de se adsorver sobre o metal, reduzindo seus processos de eletrooxidação. Em etanol comercial, houve uma queda de 21,1 % no valor da carga de oxidação, com a adição de cafeína $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que no mesmo meio acrescido de água 4 % (v/v), a diminuição foi de 18,3 %. A única forma de explicar esta

diferença de comportamento com relação à performance do inibidor, etanol p.a e etanol comercial, seria a de associar a presença de impurezas não determinadas no etanol comercial.

4.3.2.5 Ensaios por espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada no potencial de circuito aberto (OCP) após 30 minutos de imersão apenas em etanol puro na ausência e presença de cafeína. O intervalo de frequência variou de 100 kHz a 1 Hz e a amplitude do potencial foi igual a 10 mV. A Figura 62 refere-se ao diagrama de Nyquist, enquanto que a Figura 63 mostra a representação de Bode para os mesmos sistemas.

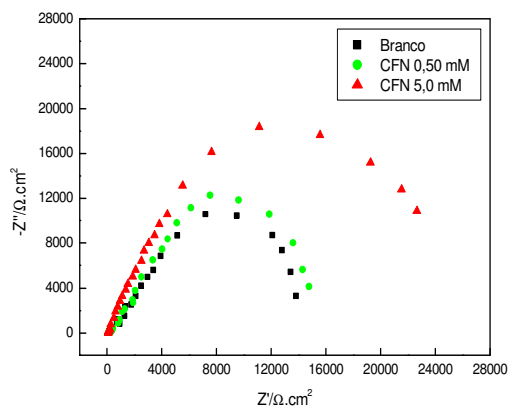


Figura 62: Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH p.a e LiClO₄ 0,10 M com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 30 min de imersão.

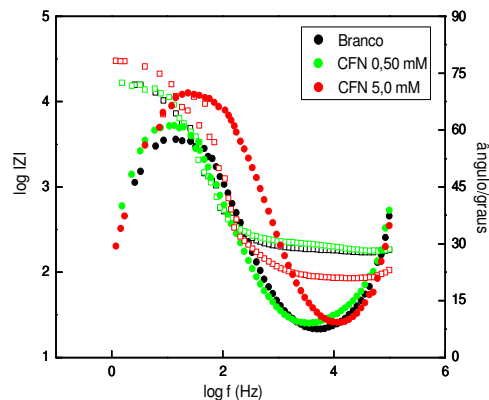


Figura 63: Diagramas de Bode para o Zn em EtOH p.a e LiClO₄ 0,10 M com intervalo de frequência de 100 kHz a 1Hz em OCP, após 30 min de imersão.

Com relação aos dados obtidos por impedância eletroquímica, o efeito da concentração de composto orgânico foi semelhante ao caso anterior (pg. 46). Analisando as Figuras acima, concluiu-se que com o aumento da concentração de cafeína, a resistência em baixas frequências também aumentou, ao passo que os valores de capacitância decresceram, como é mostrado na Tabela II. Estes resultados sugerem que as moléculas de cafeína interagem com a superfície do metal através de uma etapa de adsorção.

Tabela II - Parâmetros de impedância obtidos em OCP na ausência e presença de diferentes concentrações de cafeína, após 30min de imersão em etanol p.a. contendo LiClO₄ 0,10 M.

C _i (mmol L ⁻¹)	R _p (kΩcm ²)	C _{óxido} (μFcm ⁻²)	θ	E.I. (%)
0	8,42	3,02	---	---
0,5	8,84	2,87	0,047	4,7
10,0	10,21	1,78	0,409	40,9
20,0	59,03	1,17	0,612	61,2
50,0	79,86	0,86	0,713	71,3

Conforme é apresentado na Tabela II, a eficiência de inibição (E.I) calculada de acordo com a equação **36** aumenta com a concentração de cafeína. Para um tempo de imersão de 30 minutos, a eficiência de inibição foi maior que 70 % para a concentração de inibidor mais elevada.

Cabe salientar que para este método, o grau de recobrimento (θ) foi determinado da seguinte maneira^[66, 73]:

$$\theta = \left(1 - \frac{C_{\text{óxido}}^i}{C_{\text{óxido}}^o} \right) \quad (37)$$

onde C_{óxido}^o é a capacitância do óxido na ausência de inibidor e C_{óxido}ⁱ é a capacitância na presença de inibidor.

A energia livre de adsorção foi calculada seguindo o mesmo procedimento de acordo com as equações **31** e **32**. Mais uma vez, o gráfico C/θ x C fornece uma linha reta conforme se observa na Figura 64.

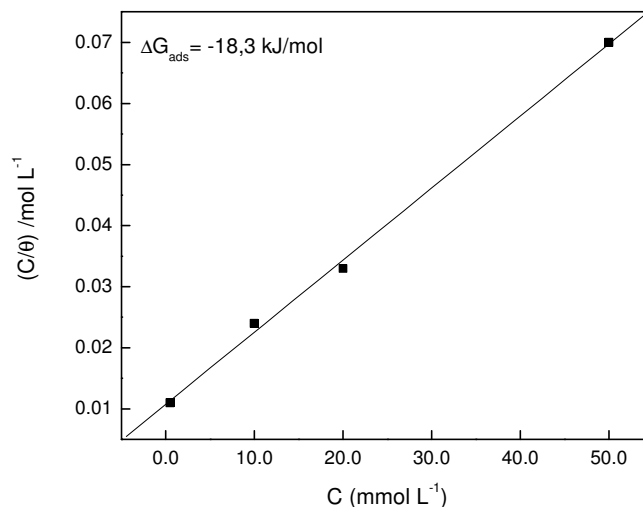


Figura 64: Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por EIE através de quatro concentrações de cafeína (0,50; 10,0; 20,0 e 50,0 mmol L⁻¹) sobre a superfície do zinco.

O estudo dos aspectos termodinâmicos do processo de adsorção da cafeína sobre o zinco, neste meio, forneceu um valor de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -18,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor obtido por este método foi menor (em termos absolutos) do que aqueles obtidos através dos métodos de voltametria cíclica e por curvas de polarização. Essa diferença pode ser atribuída à metodologia empregada que não impede concluir se tratar de um processo adsorptivo espontâneo sobre a superfície do metal.

Através das diferentes técnicas eletroquímicas estudadas, ficou comprovado o bloqueio dos sítios ativos anódicos pela adsorção da molécula de cafeína na superfície do metal, em um meio contendo LiClO₄ 0,10 M como eletrólito suporte. Esse processo de adsorção fez com que as correntes anódicas diminuíssem e o potencial de corrosão fosse deslocado para valores mais positivos.

4.3.3 Resultados obtidos na presença de TBAP como eletrólito suporte

O último eletrólito suporte estudado foi o perclorato de tetrabutilamônio (TBAP) na concentração de 0,10 mol L⁻¹. Todos os ensaios que serão apresentados a seguir ocorreram em etanol p.a. na ausência e presença de cafeína. Para este meio, apenas as

técnicas de varredura potenciodinâmica, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas.

4.3.3.1 Ensaios por varredura potenciodinâmica

A primeira técnica utilizada foi a de varredura potenciodinâmica. Nestes experimentos, o intervalo de potencial variou de -2,20 V a -0,50 V e os voltamogramas foram registrados a uma velocidade de varredura de 0,10 V/s. A fim de obter a maior interação entre o composto orgânico e a superfície metálica, ensaios para determinar o potencial de adsorção, bem como o tempo em que a cafeína seria adsorvida no eletrodo de trabalho foram testados.

a) Potencial de adsorção

A estratégia consistiu em comparar os voltamogramas registrados em soluções etanólicas, com e sem cafeína $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e após um tempo fixo de 30 s no potencial inicial, em função do potencial de adsorção. O melhor potencial de adsorção foi determinado de acordo com a equação 28. A Figura 65 apresenta a variação das correntes de oxidação do eletrodo no potencial anódico de -0,50 V, na ausência e na presença de cafeína, comparativamente.

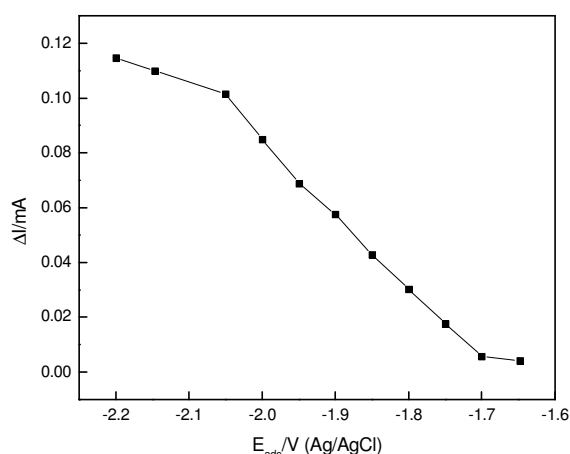


Figura 65: Variação da corrente em EtOH p.a e TBAP 0,10 M, em E = -0,50 V, dos voltamogramas registrados com e sem cafeína $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do E_{ads}.

Pela análise da Figura 65, percebe-se claramente que, neste meio, o melhor potencial de adsorção, ou seja, o potencial cuja interação entre a cafeína e o zinco é máxima, ocorre em $-2,20$ V. Testes em potenciais mais catódicos também foram realizados, porém visualizou-se desprendimento de hidrogênio. Por outro lado, os experimentos em potenciais mais positivos, mostraram uma diminuição nos valores de ΔI , indicando uma atuação menos interativa entre o eletrodo e o composto orgânico.

b) Tempo de adsorção

O efeito do tempo de adsorção aplicado no potencial inicial ($E = -2,20$ V) também foi investigado. Empregou-se a mesma estratégia utilizada com os demais eletrólitos suportes. A Figura 66 apresenta os valores de ΔI em função do tempo de polarização no potencial ótimo de adsorção da cafeína neste meio.

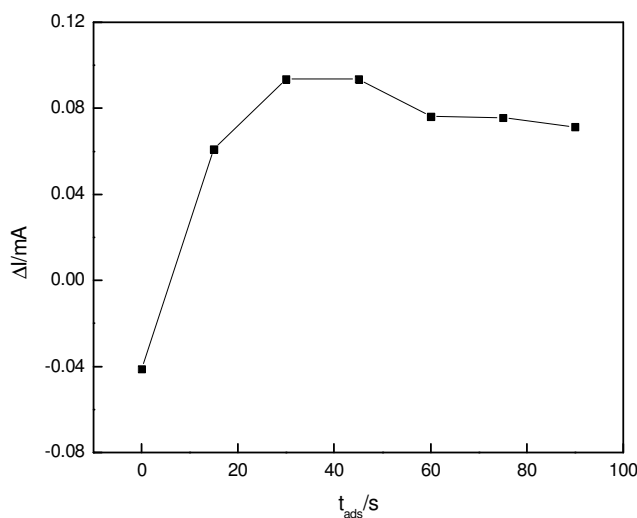


Figura 66: Variação da corrente, coletada no $E_{anódico} = -0,50V$, dos voltamogramas registrados em EtOH p.a. e TBAP $0,10M$ com e sem cafeína $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $0,10V/s$, em função do t_{ads} aplicado no E_i ($-2,20V$).

Analisando a Figura 66, concluiu-se que o tempo de adsorção (t_{ads}) ótimo foi obtido com 30 s, pois foi nesse valor onde ocorreu a maior variação da corrente anódica quando se compararam os voltamogramas na ausência e presença de cafeína $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$, observadas no potencial de $-0,50$ V. Da mesma forma que o resultado encontrado

para o LiClO_4 como eletrólito suporte (pg. 56), houve uma diminuição da variação das correntes anódicas após ser atingido o valor do t_{ads} ótimo. Esse fato pode ser explicado por um processo de dessorção da cafeína adsorvida na superfície metálica ou por se tratar de uma condição de saturação da superfície do eletrodo apesar da baixa concentração de cafeína no meio.

c) Efeito da concentração de CFN

Levando-se em consideração os valores de potencial ótimo e tempo de adsorção ótimo obtidos, aplicaram-se esses dados na realização do estudo do efeito da concentração de cafeína. Os resultados são apresentados na Figura 67.

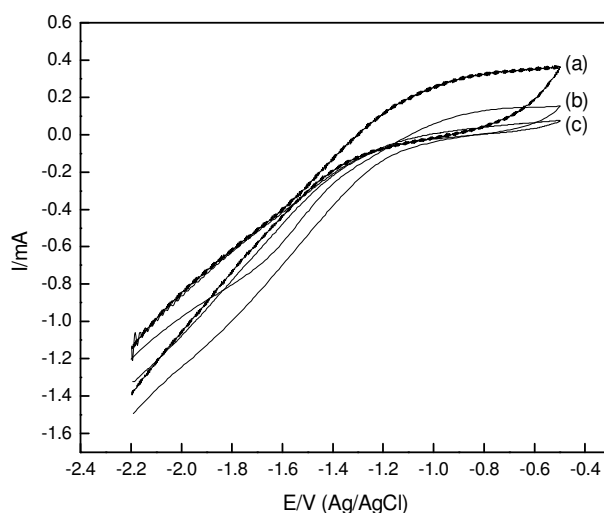


Figura 67: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. e TBAP 0,10 M a 0,10 V/s, na ausência (a) e presença (b) de cafeína $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) de cafeína $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

É evidente a diminuição nos valores das correntes em todo o intervalo de potencial anódico, bem como o deslocamento do potencial de corrosão quando o eletrodo de zinco foi imerso em solução etanólica contendo inibidor. A eficiência de proteção (η), determinada pela equação 29, para a cafeína na concentração de $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi de 58,3 %, ao passo que para uma concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ essa eficiência foi de 78,14 %. Já o potencial de corrosão do metal imerso em solução na ausência de inibidor que era -1,30 V alterou-se para -1,08 V na presença de cafeína $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e,

posteriormente, para -1,00 V com a concentração mais elevada. Apesar de na literatura existir evidências da adsorção do cátion amônio sobre a superfície do zinco^[60], este processo não interferiu na interação da cafeína com o eletrodo.

4.3.3.2 Ensaios por curvas de polarização

As curvas de polarização do eletrodo de zinco em etanol puro na ausência e presença de cafeína $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram registradas a uma velocidade de varredura de 1,0 mV/s. O intervalo de potencial variou de -2,20 V a -0,20 V e foi aplicado um tempo de adsorção de 30 s no potencial inicial. Os resultados podem ser visualizados na Figura 68.

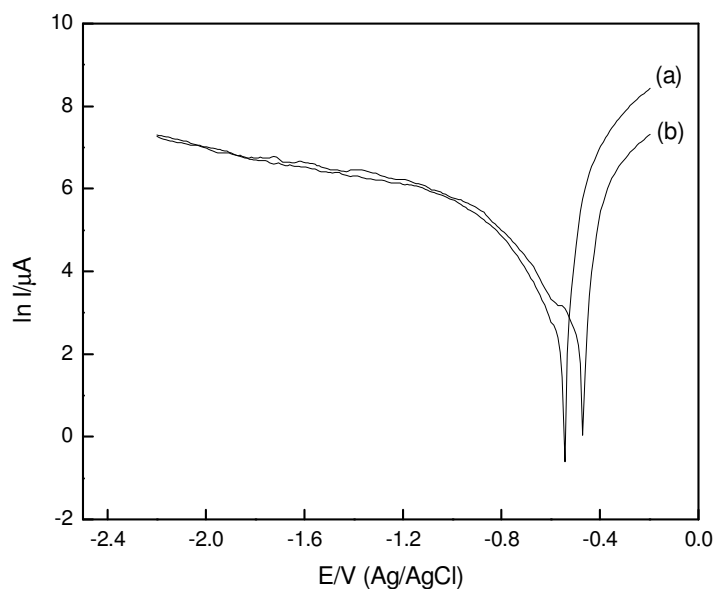


Figura 68: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a e TBAP 0,10 M.

Coerentemente com o resultado obtido anteriormente através da técnica de varredura potenciodinâmica, percebe-se que a presença do composto orgânico retarda o início do processo eletrooxidativo ao deslocar o potencial de corrosão do metal de -0,54 V para -0,47 V. Neste meio, observou-se, também, uma diminuição nos valores das

correntes anódicas, sendo que a corrente de corrosão (I_{corr}) do eletrodo imerso apenas em etanol que era de $8,21 \mu\text{A}$ modificou-se para $7,52 \mu\text{A}$ na presença de uma pequena quantidade de cafeína adicionada.

4.3.3.3 Ensaios por espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de impedância foi utilizada novamente, a fim de comparar os diagramas de Nyquist e de Bode do eletrodo de Zn imerso apenas em etanol p.a., contendo TBAP $0,10 \text{ M}$ como eletrólito suporte, com aqueles do eletrodo imerso na presença de duas concentrações de cafeína, após um tempo de imersão de 30 minutos nas soluções de trabalho. Esses diagramas foram registrados no potencial de circuito aberto (OCP), no intervalo de frequência de 100 kHz a $0,10 \text{ Hz}$ e a amplitude de potencial foi igual a 10 mV . A Figura 69 refere-se ao diagrama de Nyquist, enquanto que a Figura 70 apresenta a representação por Bode.

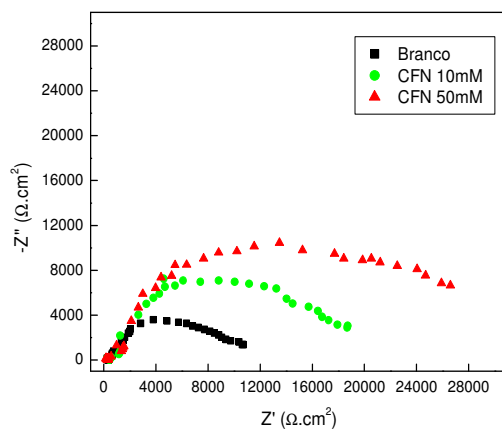


Figura 69: Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH p.a e TBAP $0,10 \text{ M}$ com intervalo de frequência de 100 kHz a $0,10 \text{ Hz}$ em OCP, após 30 min de imersão.

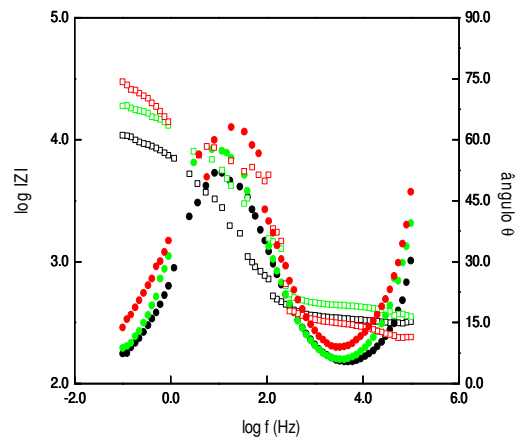


Figura 70: Diagramas de Bode para o Zn em EtOH p.a e TBAP $0,10 \text{ M}$ com intervalo de frequência de 100 kHz a $0,10 \text{ Hz}$ em OCP, após 30 min de imersão.

Analisando os diagramas obtidos, observa-se que com o aumento da concentração de cafeína houve um aumento nos valores da resistência à polarização. Para o eletrodo imerso em solução na ausência de inibidor, o valor de R_p foi de $9,94 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, ao passo que

na presença de cafeína $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, esse valor foi deslocado para $17,98 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ e, finalmente, com uma concentração de $50,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, atingiu-se $32,76 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. O aumento da resistência à polarização para os eletrodos imersos na presença do inibidor sugere a presença do orgânico adsorvido. Esses dados foram retirados do diagrama de Nyquist. Os valores calculados são apresentados na Tabela III.

Tabela III - Parâmetros de impedância obtidos em OCP na ausência e presença de duas concentrações de cafeína, após 30min de imersão em etanol puro contendo TBAP 0,10M.

C_i (mmol L ⁻¹)	R_p (k Ωcm^2)	$C_{\text{óxido}}$ (μFcm^{-2})	θ	E.I. (%)
0	9,94	1,60	---	---
10,0	17,98	0,49	0,693	69,3
50,0	32,76	0,15	0,906	90,6

Esses resultados confirmam a adsorção da molécula de cafeína na superfície metálica do zinco. Para uma concentração de $50,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, foi obtida uma eficiência de inibição da ordem de 90 %.

A Figura 70 ratifica os dados das resistências à polarização, resultantes das análises pelo diagrama de Nyquist, bem como fornece informações a respeito do ângulo de fase. À medida que cresce a concentração de cafeína no meio, ocorre um aumento no valor do ângulo de fase.

Ensaio em etanol p.a. contendo TBAP 0,10 M como eletrólito suporte confirmaram a inibição da corrosão metálica pela presença da molécula de cafeína adsorvida sobre o zinco. Experimentos de varredura potenciodinâmica forneceram valores de eficiência de proteção da ordem de 78 %, ao passo que com as medidas de impedância eletroquímica o valor obtido foi de 90 %.

4.3.4 Efeito da presença de contaminantes

Sabendo-se que impurezas presentes no álcool, como o ácido acético e os íons cloreto, estão relacionadas com o processo de corrosão do zinco, decidiu-se estudar os efeitos desses contaminantes. As técnicas eletroquímicas utilizadas consistiram na

varredura potenciodinâmica, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os experimentos foram realizados em soluções de etanol puro contendo LiClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, na ausência e presença de cafeína.

4.3.4.1 Ensaios com ácido acético

a) Varredura Potenciodinâmica

Primeiramente, verificou-se o comportamento do eletrodo de zinco na ausência e presença de 50 ppm de ácido acético. Para esta técnica, o intervalo de potencial variou de $-1,20 \text{ V}$ a $-0,70 \text{ V}$, uma vez que o eletrólito suporte utilizado foi o LiClO_4 e o tempo de adsorção aplicado foi de 30 s no potencial inicial. Os voltamogramas obtidos, registrados a uma velocidade de varredura de $0,10 \text{ V/s}$, são apresentados na Figura 71.

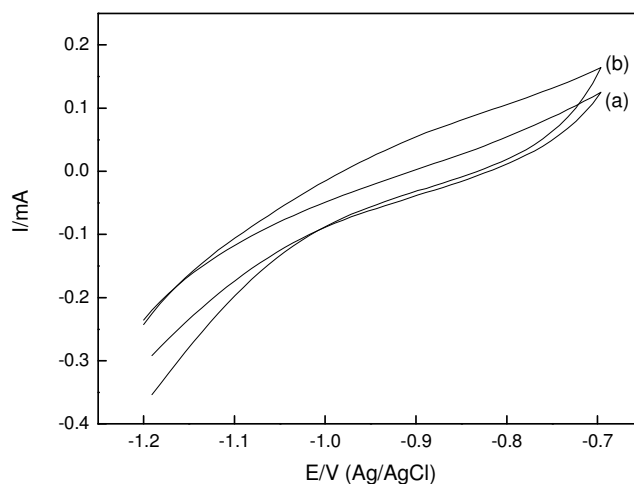


Figura 71: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. contendo LiClO_4 $0,10 \text{ M}$, como eletrólito suporte, a $0,10 \text{ V/s}$, na ausência (a) e presença (b) de ácido acético 50 ppm.

Na presença de ácido acético, é evidente o aumento da agressividade do meio, que pode ser visualizado pelo deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos, antecipando o início do processo eletrooxidativo do metal, bem como pelo aumento no valor da corrente observada no potencial anódico máximo ($E = -0,70 \text{ V}$), quando o eletrodo de zinco esteve imerso em solução na presença de ácido acético

50 ppm. A corrente anódica passou de 0,12 mA para 0,16 mA, enquanto que o potencial de corrosão foi deslocado de -0,90 V para -0,98 V.

Com o objetivo de saber como é a interação entre a cafeína e a superfície metálica em um meio mais agressivo, foram realizados experimentos em um ambiente contaminado com diferentes concentrações de ácido acético, na ausência e presença de duas concentrações de inibidor. A Figura 72 refere-se aos ensaios contendo 50 ppm de ácido acético em etanol puro, enquanto que a Figura 73 apresenta os resultados para um meio contaminado com 100 ppm.

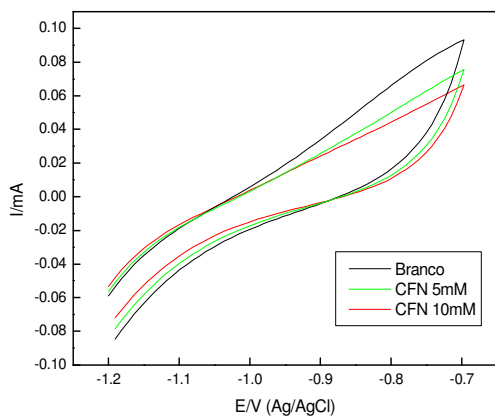


Figura 72: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. contendo LiClO_4 0,10 M, como eletrólito suporte, com 50 ppm ácido acético a 0,10 V/s.

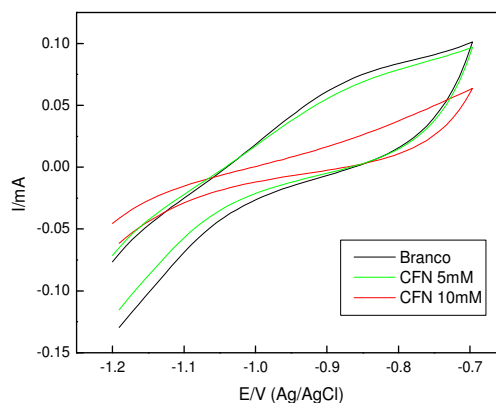


Figura 73: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. contendo LiClO_4 0,10 M, como eletrólito suporte, com 100 ppm ácido acético a 0,10 V/s.

Pela análise das Figuras 72 e 73, observa-se que em ambos os meios a cafeína consegue interagir com a superfície do metal, diminuindo os valores das correntes anódicas. Para a concentração de inibidor igual a $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a eficiência de proteção (η), calculada pela equação 29, é de 30,11 % no meio contendo 50 ppm de ácido acético, ao passo que, no meio com 100 ppm, ela foi de 37,0 %. Com relação a esses dados, nota-se que a ação inibidora da cafeína se mantém apesar do aumento da agressividade do meio, ocasionado pelo acréscimo da concentração de ácido acético na solução. O resultado em concentrações mais baixas de cafeína pode ser reflexo da interação do ânion acetato com a superfície do zinco. Através dos resultados obtidos,

pode-se sugerir que a interação do composto orgânico com o eletrodo de zinco depende da concentração de impurezas presentes no ambiente de trabalho.

b) Curvas de polarização

Nesta técnica, as curvas de polarização foram registradas a uma velocidade de varredura de 1,0 mV/s, o intervalo de potencial variou de -1,20 V a -0,50 V e foi aplicado um tempo de adsorção de 30 s no potencial inicial. Seguindo a mesma estratégia utilizada nos ensaios de varredura potenciodinâmica, são apresentadas as curvas do eletrodo de zinco em etanol puro, na ausência e presença de ácido acético 100 ppm, a fim de comprovar o aumento da agressividade do meio. O resultado é mostrado na Figura 74.

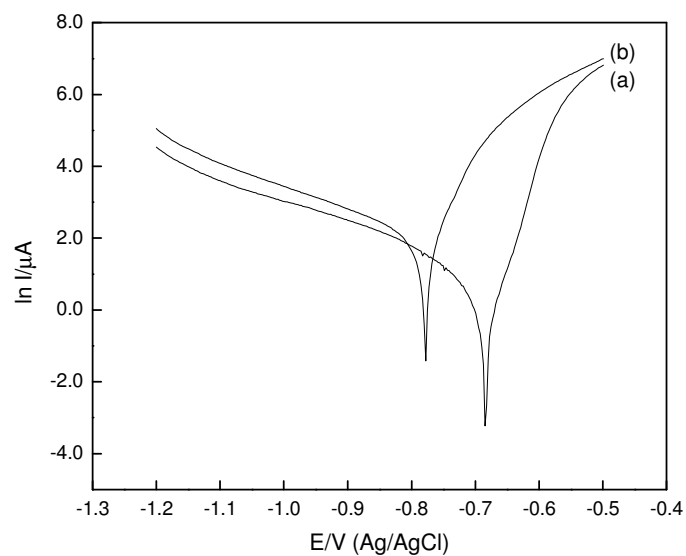


Figura 74: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de ácido acético 100 ppm (b) em EtOH p.a contendo LiClO₄ 0,10 M, como eletrólito suporte.

É inequívoca a conclusão que o ácido acético torna o ambiente mais corrosivo. Da mesma forma como o que foi observado nos ensaios potenciodinâmicos, o potencial de corrosão (E_{corr}) é deslocado para valores mais catódicos e a corrente de corrosão (I_{corr}) tem o seu valor aumentado na presença do contaminante. O E_{corr} é alterado de -0,67 V para -0,77 V e a I_{corr} passa de 1,09 μA para 6,05 μA .

Para avaliar como a cafeína se comporta nesse meio, procedeu-se a realização de experimentos na ausência e presença de inibidor. A Figura 75 apresenta os resultados com 50 ppm de ácido acético, e a Figura 76 mostra os ensaios para um meio com 100 ppm.

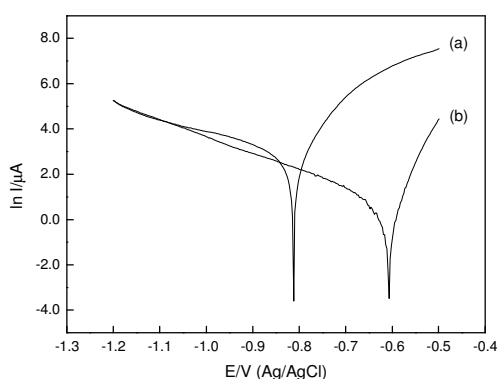


Figura 75: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN 5,0 mmol L⁻¹ (b) em EtOH p.a. contendo LiClO₄ 0,10 M, como eletrólito suporte, com 50 ppm de ácido acético.

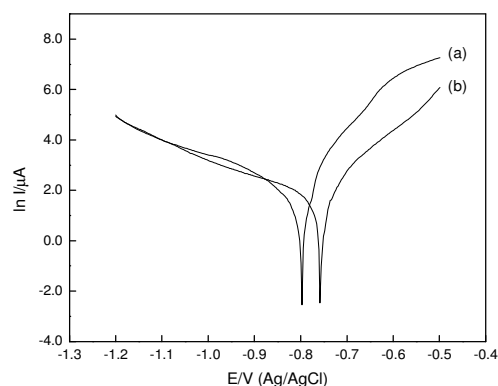


Figura 76: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn na ausência (a) e presença de CFN 5,0 mmol L⁻¹ (b) em EtOH p.a. contendo LiClO₄ 0,10 M, como eletrólito suporte, com 100 ppm de ácido acético.

Mesmo na presença de contaminantes, o composto orgânico adicionado ao meio fez com que os valores das correntes diminuíssem em uma larga faixa de potencial anódico. Além disso, confirmou-se o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos. Na solução contendo 50 ppm de ácido acético, a corrente de corrosão diminuiu de 11,3 μA para 1,13 μA, ao passo que o potencial de corrosão modificou-se de -0,82 V para -0,60 V, quando se adicionaram 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de cafeína. Já para o ambiente com 100ppm de ácido acético, a corrente de corrosão diminuiu de 4,29 μA para 3,91 μA, e o potencial de corrosão deslocou-se de -0,80 V para -0,75 V, quando a mesma concentração de inibidor foi adicionada.

c) *Espectroscopia de impedância eletroquímica*

A última técnica eletroquímica utilizada para avaliar o comportamento do eletrodo de zinco neste meio foi a espectroscopia de impedância eletroquímica. Os diagramas foram registrados no potencial de circuito aberto (OCP), no intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz, sendo a amplitude de potencial igual a 10 mV. Os

eletrodos permaneceram imersos por 30 minutos nas soluções de trabalho antes de cada experimento. A Figura 77 refere-se ao diagrama de Nyquist, enquanto que a Figura 78 apresenta a representação por Bode em soluções contendo 50 ppm de ácido acético na ausência e presença de duas concentrações de cafeína.

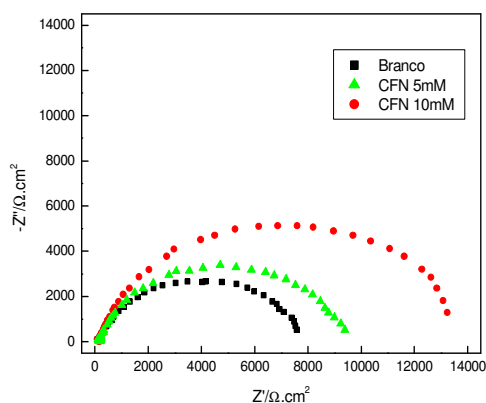


Figura 77: Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH p.a. e ácido acético 50 ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.

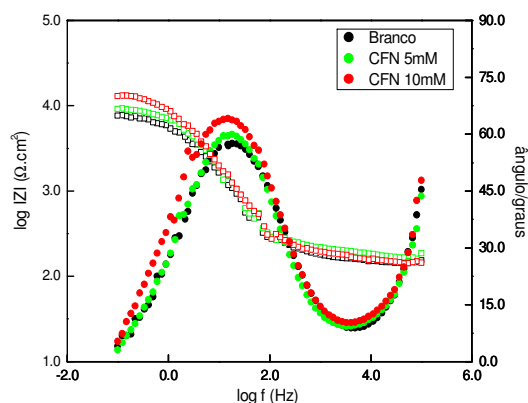


Figura 78: Diagramas de Bode para o Zn em EtOH p.a. e ácido acético 50 ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.

Com a adição de inibidor, os arcos capacitivos sofreram um aumento, assim como os valores das resistências à polarização. Já a capacitância do óxido teve uma diminuição nos seus valores, quando crescentes concentrações de cafeína foram adicionadas às soluções. Os valores são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV - Parâmetros de impedância obtidos em OCP na ausência e presença de duas concentrações de cafeína, após 30min de imersão em etanol puro contendo LiClO₄ 0,10 M e ácido acético 50 ppm.

C_i (mmol L ⁻¹)	R_p (kΩcm ²)	$C_{\text{óxido}}$ (μFcm ⁻²)	θ	E.I. (%)
0	7,90	14,92	---	---
5,0	9,43	10,23	0,314	31,4
10,0	14,07	8,38	0,438	43,8

A partir desses resultados é possível concluir que as moléculas do composto orgânico interagem com a superfície metálica de maneira positiva. Coerentemente com os

resultados obtidos por varredura potenciodinâmica e curvas de polarização, a atuação da cafeína como inibidor de corrosão ocorre mesmo em um meio mais agressivo, na presença de ácido acético 50 ppm.

Experimentos com uma quantidade maior de ácido acético também foram realizados. Os ensaios na presença de ácido acético 100 ppm são apresentados nas Figuras 79 e 80.

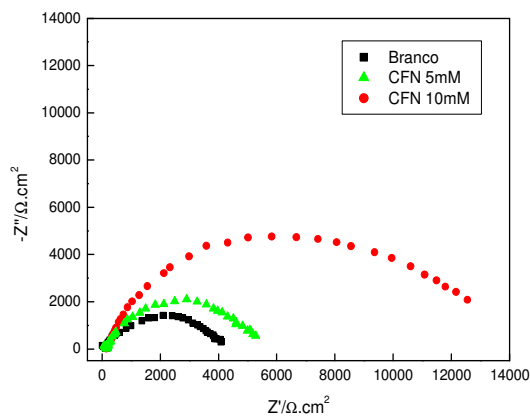


Figura 79: Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH p.a. e ácido acético 100 ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.

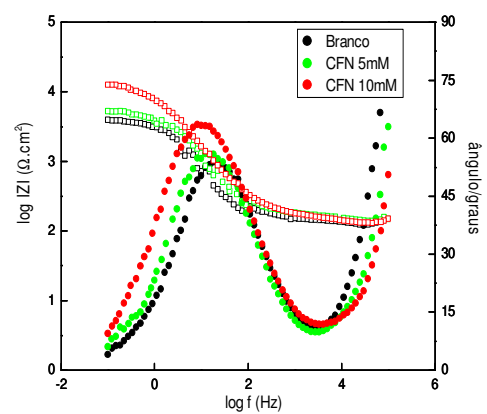


Figura 80: Diagramas de Bode para o Zn em EtOH p.a. e ácido acético 100 ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.

A presença de uma quantidade maior de contaminantes na solução não inibiu a atuação da cafeína em retardar o início do processo eletrooxidativo do metal. Com o aumento da concentração de cafeína, ocorreu o aumento tanto do arco capacitivo quanto da resistência à polarização. A resistência do eletrodo imerso em solução na ausência de cafeína foi de $4,08 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Já na presença de cafeína $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, esse valor foi deslocado para $5,29 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ e, posteriormente, com uma concentração de $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, atingiu-se o valor de $13,73 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Esses valores foram obtidos através do diagrama de Nyquist. Analisando o diagrama de Bode também foi possível verificar o aumento da resistência, além de poder constatar-se o aumento do ângulo de fase, quando o inibidor é adicionado à solução.

4.3.4.2 Ensaios com adições controladas de íons cloreto

a) Varredura Potenciodinâmica

Seguindo a mesma estratégia utilizada nos ensaios com o ácido acético, verificou-se o comportamento do eletrodo de zinco em um meio contaminado com 100 ppm e 200 ppm de íons cloreto, na ausência e presença de cafeína. O mesmo intervalo de potencial, tempo de polarização aplicado no potencial inicial e velocidade de varredura foram empregados nestes estudos. A Figura 81 apresenta os voltamogramas obtidos em soluções contendo 100 ppm de íons cloreto, ao passo que a Figura 82 mostra os resultados para as soluções com 200 ppm de íons cloreto na ausência e na presença de cafeína.

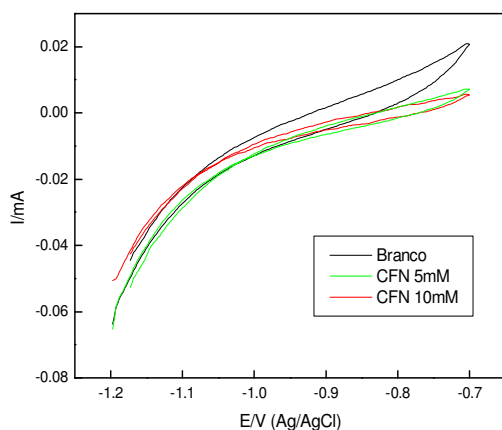


Figura 81: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. contendo LiClO_4 0,10 M, com 100 ppm de cloreto a 0,10 V/s.

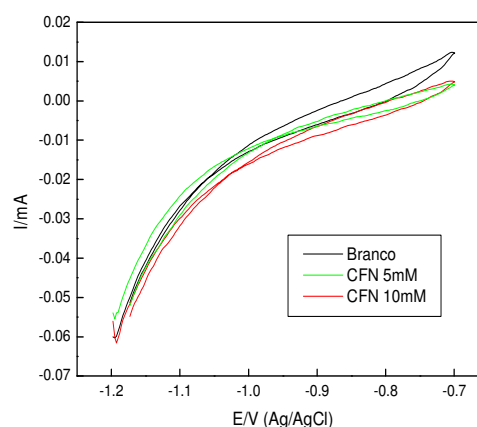


Figura 82: Voltamogramas cíclicos do zinco em etanol p.a. contendo LiClO_4 0,10 M, com 200 ppm de cloreto a 0,10 V/s.

Pela análise das Figuras é possível concluir que mesmo em ambientes adversos, a cafeína consegue se adsorver na superfície metálica, fazendo com que os valores das correntes anódicas diminuam e o potencial de corrosão (E_{corr}) seja deslocado para valores mais positivos. Para a concentração de inibidor igual a $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a eficiência de proteção (η), calculada pela equação 29, foi de 76,2 % no meio contendo 100 ppm de íons cloreto e no meio com 200 ppm foi de 58,3 %. Essa diminuição de eficiência de

proteção deve-se ao aumento da agressividade do meio, com a adição de uma maior concentração de íons cloreto. A mesma concentração de inibidor alterou o potencial de corrosão (E_{corr}) de -0,92 V para -0,83 V, no meio com 100 ppm, ao passo que no meio contendo 200 ppm, o deslocamento foi de -0,87 V para -0,79 V.

b) Curvas de polarização

As curvas de polarização em etanol p.a. contaminado com íons cloreto na ausência e presença de cafeína $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ também foram estudadas. As mesmas variáveis e condições utilizadas nos experimentos com ácido acético foram aplicadas para os ensaios com cloreto. A Figura 83 apresenta os resultados em soluções contendo 100 ppm de íons cloreto, e a Figura 84 mostra as curvas obtidas em 200 ppm, na ausência e na presença de cafeína.

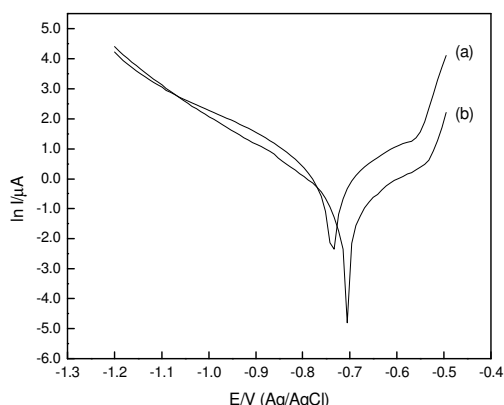


Figura 83: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn em etanol p.a. contendo LiClO_4 0,10 M, na ausência (a) e presença de CFN $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a. com 100 ppm de cloreto.

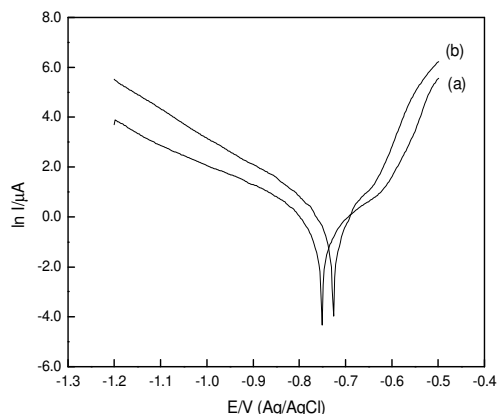


Figura 84: Curvas de Tafel do eletrodo de Zn em etanol p.a. contendo LiClO_4 0,10 M, na ausência (a) e presença de CFN $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (b) em EtOH p.a. com 200 ppm de cloreto.

Assim como o que ocorreu nos ensaios potenciodinâmicos, foi possível verificar pela técnica de curvas de polarização a ação inibidora da cafeína sobre a superfície do eletrodo de zinco, mesmo na presença de íons agressivos ao metal, como é o caso do cloreto. Na solução contendo 100 ppm de íons cloreto, a corrente de corrosão (I_{corr})

diminuiu de 0,43 μA para 0,26 μA , ao passo que o potencial de corrosão deslocou-se de -0,73 V para -0,70 V, quando se adicionaram $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cafeína. Já para o ambiente com 200 ppm de íons cloreto, a corrente de corrosão (I_{corr}) diminuiu de 0,47 μA para 0,32 μA , e o potencial de corrosão deslocou-se de -0,75 V para -0,72 V, quando a mesma concentração de inibidor foi adicionada.

c) *Espectroscopia de impedância eletroquímica*

Para a realização dos diagramas de impedância foram utilizados os mesmos parâmetros que nos ensaios com ácido acético. O eletrodo de zinco permaneceu imerso durante 30 minutos nas soluções de trabalho que continham etanol p.a. com LiClO_4 0,10 M, como eletrólito suporte, contaminadas com íons cloreto, na ausência e presença de duas concentrações de cafeína. A Figura 85 apresenta os diagramas de Nyquist para um meio com 100 ppm de íons cloreto, nessas condições.

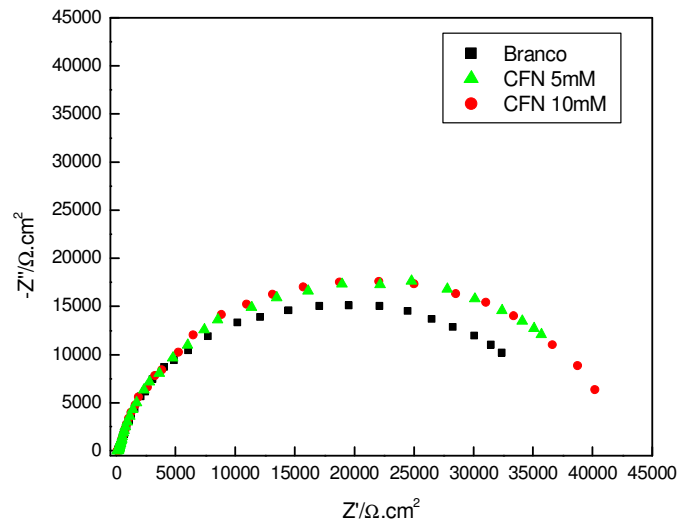


Figura 85: Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH p.a, contendo LiClO_4 0,10 M, e íons cloreto 100 ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.

Na presença de cafeína, ocorre o aumento tanto do arco capacitivo quanto da resistência à polarização (R_p), mesmo em um meio contaminado com 100 ppm de íons

cloreto. A resistência em baixas frequências do eletrodo imerso em solução na ausência de cafeína foi de $39,12 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Já na presença de cafeína $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, esse valor foi deslocado para $42,20 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. A capacitância do óxido passivante diminuiu na presença de cafeína de $10,02 \text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ para $7,60 \text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$, confirmando o processo de adsorção do inibidor orgânico^[81].

Estudos em um meio cuja agressividade é ainda maior também foram realizados. Da mesma forma que no estudo anterior, duas concentrações de cafeína foram adicionadas ao meio, a fim de verificar a sua atuação inibidora. Os ensaios contendo íons cloreto 200 ppm são apresentados na Figura 86.

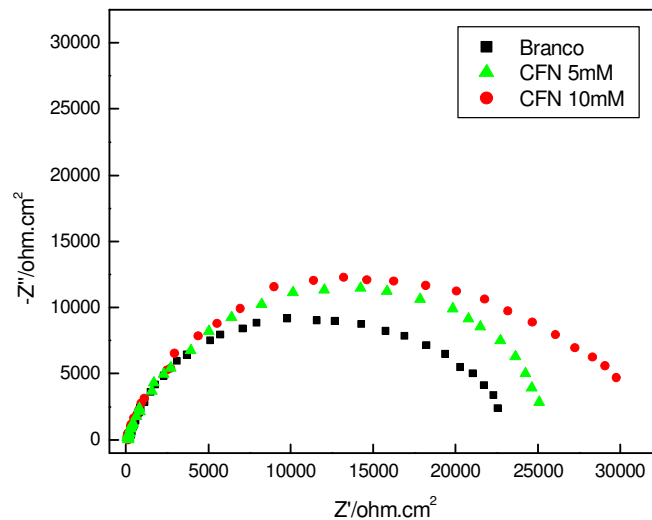


Figura 86: Diagramas de Nyquist para o Zn em EtOH puro contendo LiClO_4 0,10 M e íons cloreto 200 ppm com intervalo de frequência de 100 kHz a 0,10 Hz em OCP, após 30 min de imersão.

Assim como nos diagramas anteriores (Figura 85), a presença de cafeína nesse meio fez com que tanto os arcos capacitivos quanto os valores da resistência à polarização aumentassem. A resistência em baixas frequências do eletrodo imerso em solução na ausência de cafeína foi de $23,41 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, ao passo que na presença de cafeína $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, esse valor foi alterado para $30,21 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Da mesma forma, os valores de $C_{\text{óxido}}$ diminuíram de $6,15 \text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ para $5,82 \text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$. As mesmas conclusões são válidas neste caso.

Ensaio na presença de contaminantes controlados foram realizados, pois os mesmos se encontram naturalmente no etanol. Mesmo em meios altamente agressivos, a cafeína conseguiu interagir com o metal, retardando os processos eletrooxidativos, pela diminuição das correntes anódicas, bem como pelo deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos.

d) Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada no sentido de se visualizar a superfície do eletrodo de zinco. Os resultados obtidos para o eletrodo imerso em soluções contendo 200 ppm de íons cloreto na ausência (Figura 87A) e presença de cafeína (Figura 87B), na concentração de $20,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, após sete dias de imersão, são apresentados abaixo. Na mesma Figura mostra-se uma microscopia do zinco, quando imerso em solução na ausência de íons cloreto e presença de cafeína (Figura 87C). Estes experimentos foram realizados em etanol p.a. sem qualquer eletrólito suporte.

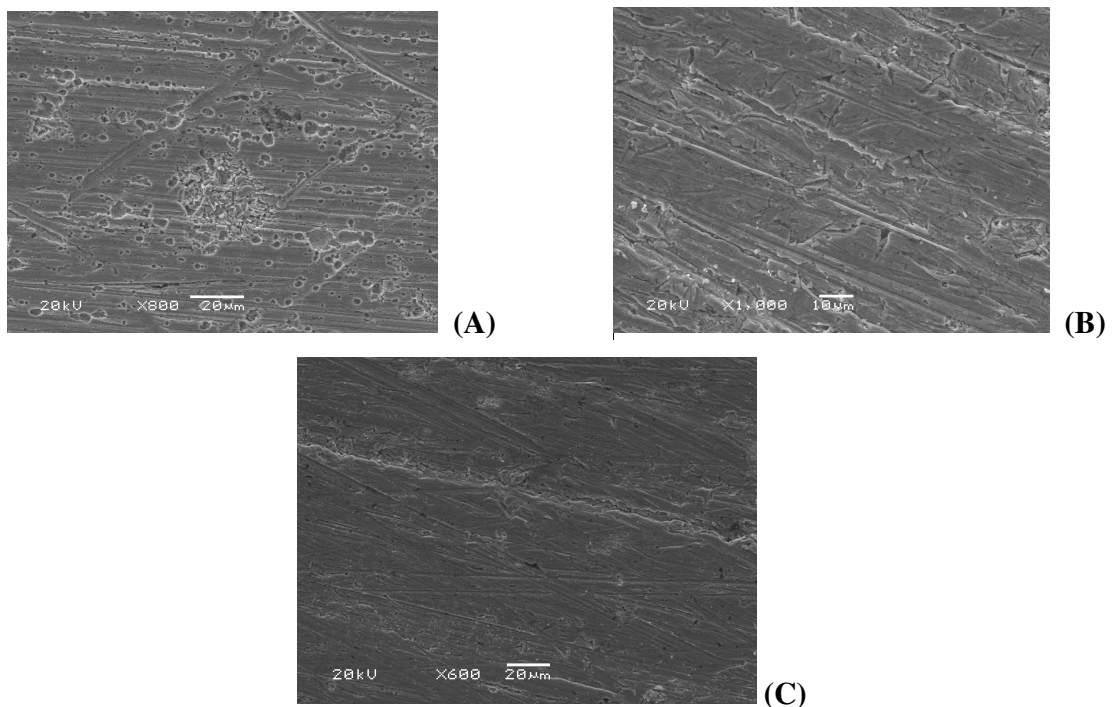


Figura 87: MEV para o eletrodo de zinco: (A) na presença de 200 ppm de íons cloreto e ausência de CFN, (B) na presença de 200 ppm de íons cloreto e 20,0 mM de CFN e (C) na ausência de íons cloreto e presença de CFN 20,0 mM.

Pela análise da Figura 87(A) observa-se que a presença de íons cloreto agride consideravelmente a superfície do metal, provocando uma significativa corrosão localizada no zinco, quando comparada com a superfície na ausência desse contaminante, mostrada na Figura 87(C). Com a adição de inibidor, Figura 87(B), houve uma melhora notável, ou seja, promoveu-se um atraso no processo corrosivo, comprovando que a cafeína atua positivamente no combate à corrosão por pites, mesmo em um meio de alta agressividade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Pelas técnicas estudadas, ficou demonstrado que todos os meios apresentam um certo grau de agressividade sobre o zinco, aumentando os processos corrosivos principalmente na presença de água, cloreto e ácido acético.
- O potencial de circuito aberto foi significativamente deslocado para valores mais positivos, no meio contendo a cafeína. Este efeito é indicativo da atuação inibidora da reação de oxidação associada ao desgaste do metal. .
- A presença de cafeína no meio diminuiu as correntes anódicas associadas ao processo corrosivo do metal, indicando a sua capacidade inibidora, proporcional a concentração de cafeína dissolvida.
- A interação entre o inibidor e a superfície do zinco envolve uma etapa de adsorção que depende do potencial aplicado ao eletrodo, bem como do tempo de polarização neste potencial.
- Os parâmetros termodinâmicos calculados mostraram que o processo de adsorção é um processo químico e espontâneo.
- Os valores de carga de oxidação (Q) obtidos pela cronoamperometria diminuíram, quando na presença do inibidor, comprovando que a cafeína inibe o processo corrosivo do zinco.
- A partir dos diagramas de impedância, pôde-se constatar um aumento nos valores das resistências de transferência de carga bem como uma diminuição nos valores de capacitância da dupla camada, em função da presença de cafeína.

- As microscopias eletrônicas de varredura mostraram a ocorrência de ataques de corrosão localizados que diminuíram sensivelmente na presença do inibidor. Este efeito retardador do processo corrosivo comprova, mais uma vez, a eficiência de proteção atribuída a este composto, mesmo na presença de grande quantidade de cloreto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Furtado, P., “Introdução à Corrosão e Proteção as Superfícies Metálicas”, Belo Horizonte, Imprensa Universitária da UFMG, 1981.
- [2] Gentil, V., *Corrosão*, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2003.
- [3] Bockris, J. O' M., Khan, S. U. M., *Surface Electrochemistry – A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, 1993.
- [4] Galvele, J. R., *Corrosion de Metales*, Buenos Aires, Comision Nacional de Energia Atomica, 1970.
- [5] Ramanathan, L.V., *Corrosão e seu controle*, Hemus, São Paulo, 2004.
- [6] Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 5ª Ed. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [7] Fontana, M.G., Greene, N.D., *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1967.
- [8] Gonçalves, R. S., Lucho, A. M. S, Azambuja, D. S., *Corrosion Science*, 44, 467-479, 2002.
- [9] Gonçalves, R. S., Vendrame, Z. B., *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 441-448, 1998.
- [10] Gonçalves, R. S., Giacomini, N. P., *Anais da Associação Brasileira de Química*, 46, 269-275, 1997.
- [11] Gonçalves, R. S., Chagas, L. V., *Corrosion Science*, 52, 653-658, 1996.

- [12] Wang, L., Pu J., Luo, H., *Corrosion Science*, 45, 677-683, 2003.
- [13] Rocca, E., Bertrand, G., Rapin, C., Labrune, J. C., *J. Electroanal. Chem.*, 503, 133-140, 2001.
- [14] Abd El-Maksoud, S. A., *Electrochim. Acta*, 49, 4205-4212, 2004.
- [15] Stupnisek-Lisac, E., Gazivoda, A., Madzarac, M., *Electrochim. Acta*, 47, 4189-4194, 2002.
- [16] Gonçalves, R. S., Mello, L. D., *Corrosion Science*, 43, 457-470, 2001.
- [17] Abdel-Gaber, A. M., Abdel-Rahman, H.H., Ahmed, A. M., Fathalla, M. H., *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 53, 218-223, 2006.
- [18] Sevyukov, N., Kuzmin, B., Chelishchev, Y., *General Metallurgy*, Peace Publishers, 1959.
- [19] Bastos, S. M., Wanderley, V. G., Wexler, S. B., Abud, I. C., Uller, L., *Abraco*, 356, 1982.
- [20] Gonçalves, R. S., Chagas, L. V., *Anais Assoc. Bras. Quím.*, 46 (3), 213-219, 1997.
- [21] Marino, L., Crnkovic, O. R., Spinelli, D., *9º SENACOR*, Rio de Janeiro, 383-394, 1982.
- [22] Macedo, I. C., *Biomass and Bioenergy*, 14, 77, 1998.
- [23] Rosillo-Calle, F., Cortez, L. A. B., *Biomass and Bioenergy*, 14, 115, 1998.
- [24] Sandelim, K., Backman, R., *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4508, 1999.

- [25] Wanderley, V. G., Bastos, S. M., Wexler, S. B., Uller, L., 9^o SENACOR, Rio de Janeiro, 369-382, 1982.
- [27] Gonçalves, R. S., Fallavena, T., Antonow, M., *Applied Surface Science*, 253, 566–571, 2006.
- [28] Bard, A. J., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, vol.5, Marcel Dekker, New York, 1974.
- [29] Dirske, T. P., Hampson, N. A., *Electrochem. Acta*, 17, 1113, 1972.
- [30] Cai, M., Park, S. M., *Electrochem. Acta*, 143, 3895, 1996.
- [31] Dobryszycski, J., Biallozor, S., *Corrosion Science*, 43, 1309-1319, 2001.
- [32] Aramaki, K., *Corrosion Science*, 43, 591, 2001.
- [33] Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., CRC Press, Boca Raton, p. 8., 1999.
- [34] D'Alkaine, C. V., Boucherit, M. N., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3331, 1997.
- [35] Amin, M. A., *Electrochim. Acta*, 50, 1265–1274, 2005.
- [36] El-Sherbini, E. E. F., El Rehim, S. S. A., *Corrosion Science*, 42, 785-798, 2000.
- [37] Hassan, H. H., *Applied Surface Science*, 174, 201-209, 2001.
- [38] Magaino, S., Soga, M., Sobue, K., Kawaguchi, A., Ishida, N., Imai, H., *Electrochem. Acta*, 44, 4307-4312, 1999.

- [39] De Pauli, C. P., Giordano, M. C., López, B. A., Manzur, M. E., *Corrosion Science*, 28, 769-785, 1988.
- [40] Oliveira, M. F., Saczk, A. A., Okumura, L. L., Stradiotto, N. R., *Eclet. Química*, 27, 153-160, 2002.
- [41] El-Shazly, S., Babaqi, A., Hefny, M. M., Abdullah, R. M., *Bull Soc. Chim. Fr.*, 128, 303, 1991.
- [42] Souza, J. C., Sathler, L., 13^o SENACOR, Rio de Janeiro, 228-235, 1986.
- [43] Banas, J., Schtze, K. G., Heitz, E., *J. Electrochim Soc.*, 133, 253, 1986.
- [44] Antonijevic, M. M., Milic, S. M., Serbula, S. M., Bogdamovic, G. D., *Electrochim. Acta*, 50, 3693–3701, 2005.
- [45] Hinton, B. R. W., Wilson, L., *Corrosion Science*, 28, 967-985, 1989.
- [46] Lechner, U., Noblauch, K., Heitz, E., *Electrochim. Acta*, 32, 901-907, 1987.
- [47] Wiggle, R. R., *International Symposium on Alcohol Fuels Technology*, São Paulo, 1980.
- [48] Raja, P.B., Sethuraman, M.G., *Materials Letters*, 62, 113-116, 2008.
- [49] Abiola, O.K., Oforka, N.C., Ebenso, E.E., Nwinuka, N.M., *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 54, 219-224, 2007.
- [50] El-Etre, A.Y., Abdallah, M., El-Tantawy, Z.E., *Corrosion Science*, 47, 385-395, 2005.

- [51] El-Hosary, A., Saleh, R. M., Sharns El Din, A. M., *Corrosion Science*, 12, 897-904, 1972.
- [52] Muller, B., *Corrosion Science*, 44, 1583-1591, 2002.
- [53] El-Sherbini, E. E. F., Wahaab, S. M. A., Deyab, M., *Materials Chemistry and Physics*, 89, 183-191, 2005.
- [54] Srivatsava, B. C., Sanyal, B., *Proc. Symposium of Cathodic Protection*, Kanpur, Índia, 1973.
- [55] Anthony, N., Malarvizhi, E., Maheshwari, P., Rajendran, S., Palaniswamy, N., *Ind. J. Chem. Tech.*, 11, 346, 2004.
- [56] Saba, P., Brown, W. A., Omanovic, S., *Materials Chemistry and Physics*, 100, 285-291, 2006.
- [57] Spinelli, A., Gonçalves, R. S., Silva, F. T., *29^a Reunião Anual da SBQ*, Águas de Lindóia, 2006.
- [58] Gonçalves, R. S., Trindade, L. G., Nobre, K. M., *XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Águas de Lindóia, 2007.
- [59] Huang, W., Zhao, J., *Colloids and Surfaces*, 278, 246-251, 2006.
- [60] Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980.
- [61] Wolyneç, S., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Edusp, São Paulo, 2003.
- [62] Popova, A., Christov, M., Vasilev, A., *Corrosion Science*, 49, 3290-3302, 2007.

- [63] Mallmann, J. A., Gonçalves, R. S., Grabner, E. W., *Electrochim. Acta*, 40, 1165-1170, 1995.
- [64] Mihit, M., El Issami, S., Bouklah, M., Bazzi, L., Hammouti, B., Ait Addi, E., Salghi, R., Kertit, S., *Applied Surface Science*, 252, 2389-2395, 2006.
- [65] Kosec, T., Milosev, I., Pihlar, B., *Applied Surface Science*, 253, 8863-8873, 2007.
- [66] Machnikova, E., Whitmire, K. H., Hackermann, N., *Electrochim. Acta*, 53, 6024-6032, 2008.
- [67] Yazdzad, A. R., Shahrabi, T., Hosseini, M. G., *Materials Chemistry and Physics*, 109, 199-205, 2008.
- [68] Chagas, L. V., Evidências eletroquímicas do efeito de proteção do furfural sobre o eletrodo de zinco em meio etanólico, PPGQ/UFSM, Dissertação de Mestrado, 1995.
- [69] MacDonald, J. R., *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Material and Systems*, Wiley, New York, 1987.
- [70] Lucho, A. M. S., Síntese, análise e caracterização do filme polimérico da eletrorredução do furfural sobre platina em acetonitrila, IQ/UFRGS, Tese de Doutorado, 2003.
- [71] Györik, G. L., Mészáros, G., Lengyel, B., Lendvay, G., *Corrosion Science*, 45, 1685-1702, 2003.
- [72] Amin, M. A., El-Rehim, S. S. A., El-Sherbini, E. E. F., Bayoumi, R. S., *Electrochim. Acta*, 52, 3588-3600, 2007.
- [73] Küstü, C., Emregül, K. C., Atakol, O., *Corrosion Science*, 49, 2800-2814, 2007.

[74] Awad, H. S., *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 53, 110-117, 2006.

[75] Manov, S., Lamazouère, A. M., Ariès, L., *Corrosion Science*, 42, 1235-1248, 2000.

[76] Arenas, M. A., Damborenea, J., *Surface & Coatings Technology*, 200, 2085-2091, 2005.

[77] Noor, E. A., Al-Moubaraki, A. H., *Materials Chemistry and Physics*, 110, 145-154, 2008.