



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**LIXIVAÇÃO DE ALUMÍNIO DURANTE O PROCESSO DE
TRIBOCORROSÃO EM MEIO ÁCIDO, BÁSICO E NEUTRO**

SIMULAÇÃO DE COZIMENTO

Giovanni Urruth Bruno

Matrícula: 193452

Professor Orientador: Álvaro Meneguzzi

Novembro de 2014.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABELAS	5
1. INTRODUÇÃO	6
1.2. Objetivos	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1. Propriedades Físicas do Alumínio	11
2.2. Reações Eletroquímicas Elementares de Corrosão.....	11
2.3. Escala de Potenciais de Corrosão.....	14
2.4. Potencial de Corrosão do Alumínio.....	16
2.5. Diagramas de Equilíbrio Eletroquímico (Pourbaix)	19
2.6. O Comportamento Eletroquímico do Alumínio	25
2.7. O Alumínio Como um Metal Passivo.....	25
2.7.1. A Estrutura do Filme Natural de Óxido	26
2.8. A Passividade do Alumínio e Valores de pH.....	27
2.9. O Alumínio em Meio Básico (NaOH)	29
2.10. O Alumínio em Meio Ácido (CH ₃ COOH)	31
2.11. Tribologia.....	34
2.12. A Exposição Humana ao Alumínio (26)	35
2.12.1. Ar	35
2.12.2. Água.....	35
2.12.3. Alimentos	36
2.12.4. Contribuição relativa à Água Potável	36
2.12.5. Mutagenicidade	37
2.12.6. Efeitos em Humanos	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. Os Meios.....	38
3.2. Curvas de Polarização.....	39
3.3. Tribologia.....	39
3.4. Espectroscopia de Absorção Atômica	40

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1. Curvas de Polarização.....	41
4.2. Tribologia.....	45
4.2.1. Coeficientes de Atrito.....	47
4.3. Espectroscopia de Absorção Atômica	48
5. CONCLUSÃO	49
6. Sugestões para Futuros Trabalhos	50
7. Referências Bibliográficas	51

RESUMO

Alguns estudos suspeitam que o alumínio, entre outros elementos, poderia causar demência ou algum comprometimento cognitivo em seres humanos como consequência de longas exposições ao meio-ambiente. Como o alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre (cerca de 8%), é comum encontrá-lo em diversas formas na natureza: silicatos, óxidos e hidróxidos, combinado com outros elementos, e complexado com matéria orgânica.

Este trabalho visa medir a quantidade de alumínio lixiviado durante o processo de cozimento em panelas de alumínio. O estudo considera a variação do pH, sendo feito em meios ácido, básico e neutro. Um equipamento de tribometria simulará o atrito feito por um instrumento (colher, por exemplo) de cozinha, normalmente utilizados durante o preparo de alimentos, e esta simulação será realizada dentro de um compartimento que conterà o meio. Após a simulação, o meio será coletado e analisado espectroscopicamente para verificar a quantidade de alumínio lixiviado.

É possível afirmar a partir deste estudo que o uso de panelas de alumínio deve ser restrito e feito apenas em alguns casos específicos. Se usada deliberadamente, a panela de alumínio tem grandes chances de liberar no meio (no alimento) quantidades acima do recomendado pela OMS e que serão ingeridas pelos indivíduos. Este estudo não considerou temperaturas elevadas como parâmetro, o que nos leva a ter ainda mais atenção, pois os valores encontrados a baixas temperaturas já são alarmantes e é sabido que com o aumento da temperatura os meios se tornam mais agressivos, tem mais poder de dissolução e solubilização, e conta com a ação do meio gasoso emitido.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.2.1. Curvas de polarização anódica e catódica.....	14
Figura 2.3.1. Curvas típicas Potencial - Tempo.....	16
Figura 2.4.1. Influência dos elementos de liga no potencial de corrosão em ligas de alumínio.....	17
Figura 2.5.1. Influência da duração do tratamento de envelhecimento no potencial de corrosão das ligas 2014 e 7075.....	20
Figura 2.5.2. Diagrama de Pourbaix do alumínio.....	21
Figura 2.5.3. Diagrama teórico $E-pH$ da liga 5086 na presença de cloretos.....	23
Figura 2.5.4. Diagrama experimental $E-pH$ da liga 5086 na presença de cloretos.....	24
Figura 2.7.1.1. Influência da pressão do oxigênio no crescimento do filme a 500 °C.....	27
Figura 2.8.1. Taxa de corrosão da alumina em meio aquoso em função do pH.....	28
Figura 2.8.2. Influência da natureza de ácidos e bases na corrosão da liga 1100 H14.....	28
Figura 2.10.1. Influência da concentração de ácido acético e da temperatura na taxa de corrosão da liga 1100.....	32
Figura 2.11.1. Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgaste.....	35
Figura 4.1.1. Curvas de polarização das amostras nos três diferentes meios analisados.....	41
Figura 4.1.2. Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em ácido acético.....	42
Figura 4.1.3. Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em NaCl diluído.....	43
Figura 4.1.4. Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em NaOH diluído.....	44
Figura 4.2.1. Curvas de potencial ao longo do tempo.....	46
Figura 4.2.1.1. Gráfico comparando os valores de coeficiente de atrito nos meios estudados.....	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.1. Propriedades do alumínio puro.....	11
Tabela 2.3.1. Potenciais de corrosão (mV) em água do mar natural (25 °C) e eletrodo saturado de calomelano.....	15
Tabela 2.4.1. Potenciais de corrosão em ligas de alumínio (solução de NaCl, H ₂ O ₂ , ASTM G69).....	18
Tabela 2.9.1. Taxa de corrosão da liga 1050 em hidróxido de sódio à 20 °C.....	30
Tabela 2.9.2. Taxa de corrosão da liga 1050 em hidróxido de sódio (mm/h).....	31
Tabela 2.10.1. Taxa de corrosão da liga 1100 em ácido acético.....	32
Tabela 2.10.2. Taxa de corrosão em ácido acético (mm/ano): influência da concentração e da temperatura.....	33
Tabela 4.1.1. Composição da liga 5005.....	40
Tabela 4.1.2. Comparação entre os valores de corrente de corrosão nos meios estudados.....	44
Tabela 4.3.1. Concentrações obtidas nos meios analisados em tribologia.....	48
Tabela 4.3.2. Valores de concentração para as hipóteses propostas.....	49

1. INTRODUÇÃO

Alguns estudos suspeitam que o alumínio, entre outros elementos, poderia causar demência ou algum comprometimento cognitivo em seres humanos como consequência de longas exposições ao meio-ambiente. Como o alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre (cerca de 8%), é comum encontrá-lo em diversas formas na natureza: silicatos, óxidos e hidróxidos, combinado com outros elementos, e complexado com matéria orgânica (1). É correto, portanto, afirmar que estamos bem adaptados à vida em um ambiente rico em alumínio. O ingresso do alumínio no ser humano pode se dar de diversas maneiras, entre elas nos alimentos, nos medicamentos e até mesmo na água potável. O alumínio está presente naturalmente na água, mas pode receber uma adição na forma solúvel, como sulfato de alumínio, nos processos de tratamento de água. O sulfato é utilizado na floculação e filtração, para tornar a água mais límpida, eliminando elementos particulados eventualmente nocivos à saúde humana (2).

Segundo a OMS (1), foi estabelecido pelo JECFA (FAO/WHO, 2007 Comitê de Especialistas em Aditivos de Alimentos) um valor provisório semanal tolerável de ingestão PTWI (*provisional tolerable weekly intake*) de alumínio de 1 mg/kg de massa corporal, valor este aplicado a todos os compostos de alumínio, incluindo aditivos. Segue abaixo trecho da publicação que concerne à ingestão de alumínio na água potável:

“Um valor saudável apresentado no JECFA PTWI seria de 0,9 mg/l (valor arredondado), baseado na alocação de 20% do valor de PTWI para a água potável e considerando uma pessoa adulta de 60 kg que toma dois litros de água por dia. Entretanto, ainda restam incertezas sobre o alcance da absorção do alumínio da água potável, que depende de um número de parâmetros, como o sal de alumínio utilizado, o pH, a biodisponibilidade e os fatores dietéticos. Os efeitos benéficos da utilização de alumínio como coagulante no tratamento de água são reconhecidos. Levando em conta e considerando os riscos para a saúde (neurotoxicidade) do alumínio, um nível praticável é deduzido baseado na otimização do

processo de coagulação nas plantas de tratamento de água que usam coagulantes a base de alumínio, para minimizar os níveis de alumínio na água final. Em plantas bem operadas e bem controladas, uma concentração residual de 0,1 mg/l de alumínio na água final deveria ser facilmente obtida. Para plantas menores, uma concentração residual de 0,2 mg/l seria uma expectativa mais razoável."

O alumínio metálico é altamente reativo e a sua superfície se oxida facilmente quando em contato com o ar, formando um revestimento inerte de óxido de alumínio (Al_2O_3), duro e resistente. O hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é o principal componente da bauxita, um mineral que ocorre naturalmente e que é a fonte primária do alumínio metálico (2).

A utilização de panelas e equipamentos feitos de alumínio para o preparo e armazenamento de alimentos vem sendo questionada, por ser uma possível fonte de absorção do metal pelo organismo. Existem várias formas de se ter a lixiviação de alumínio e/ou seus derivados durante a utilização de uma panela ou forma deste material, como por exemplo: desgaste por abrasão, dissolução no meio, formação de íons e complexos com o meio e até mesmo corrosão ácida ou básica. De uma forma simplificada, o preparo de alimentos usando-se uma panela de alumínio contém variáveis que podem tornar o processo mais ou menos agressivo ao metal. Os alimentos mais consumidos no Brasil tem um pH que varia de 3 à 8,5, o que nos leva ao comportamento anfótero do óxido de alumínio, que vai reagir de diferentes maneiras face à variação do pH do meio. Além da alcalinidade, existem diversos compostos químicos que já fazem parte naturalmente dos alimentos, outros que podem ser absorvidos durante o seu plantio e/ou processamento, e ainda os que podem ser adicionados durante o preparo do alimento, que acabam influenciando no processo corrosivo do material. Finalmente, existe o desgaste causado pelos atritos da ferramenta (colher, garfo, colher de pau, etc) utilizada durante o processo e do próprio alimento que é colocado em movimento na panela.

Considerando a importância da suspeita de que a quantidade de alumínio lixiviado durante o preparo de alimentos seja relevante, em comparação com os valores atualmente recomendados, criou-se a necessidade de uma análise mais direta sobre o comportamento do alumínio frente à diferentes condições de uso.

1.2. Objetivos

Este trabalho visa medir a quantidade de alumínio lixiviado durante o processo de cozimento em panelas de alumínio. O estudo considera a variação do pH, sendo feito em meios ácido, básico e neutro. O comportamento em abrasão do material será analisado. Um equipamento de tribometria simulará o atrito feito por um instrumento (colher, por exemplo) de cozinha, normalmente utilizados durante o preparo de alimentos, e esta simulação será realizada dentro de um compartimento que conterá o meio. Após a simulação, o meio será coletado e analisado espectroscopicamente para verificar a quantidade de alumínio lixiviado. Desta forma, será possível obter uma resposta quantitativa e qualitativa para o perigo do uso de panelas de alumínio.

O trabalho também visa conscientizar sobre as quantidades de ingestão semanal de alumínio, sugeridas pela OMS, por razões como, entre outras, a associação da presença de alumínio no organismo à doenças como o mal de Alzheimer. A comunidade científica ainda diverge sobre este assunto, porém ainda existem indícios que não podem ser contestados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Crithian Vargel (3), com um consumo anual de 25 milhões de toneladas, o alumínio é o metal não-ferroso líder em metalurgia. A produção de alumínio tem aumentado firmemente desde 1950. O desenvolvimento de aplicações para o alumínio e suas ligas, assim como o aumento no consumo podem ser atribuídos à

diversas das suas propriedades, que são critérios decisivos na seleção de materiais, especialmente em setores de transporte, construção civil, engenharia elétrica e embalagens.

Estas vantajadas propriedades são:

- baixa densidade;
- excelente condutividade térmica;
- excelente condutividade elétrica;
- diferentes tratamentos térmicos;
- resistência à corrosão;
- diversidade de ligas de alumínio;
- diversidade de semi-produtos;
- alta reciclabilidade.

Os descobridores do alumínio estavam particularmente impressionados com a baixa densidade deste metal. A leveza é a primeira propriedade do alumínio que vem à cabeça, tanto que por muito tempo o termo "liga leve" foi usado para as que hoje são chamadas "ligas de alumínio". Sua densidade é de 2700 kg/m^3 , um valor quase três vezes menor que para o aço. A densidade de ligas de alumínio pode variar de 2600 a 2800 kg/m^3 .

A experiência tem mostrado que uma estrutura de liga de alumínio pode chegar a ser 50% mais leve que uma equivalente feita de aço ou aço inoxidável. Isso leva em consideração o módulo de elasticidade (um terço do módulo do aço) e os limites de fadiga de estruturas soldadas ou parafusadas feitas de ligas de alumínio. Não é apropriado simplesmente transpor as regras de projeto de aços para alumínio. Em vez disso, as propriedades específicas do alumínio precisam ser consideradas.

Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) foi um químico francês que aprimorou o processo de redução de alumínio, substituindo o potássio utilizado até então por sódio. Ele também observou que o alumínio tinha uma boa resistência à corrosão atmosférica, o que incluía a atmosfera muito particular de lâmpadas de gás (usadas para iluminar as ruas durante o Segundo Império francês), uma atmosfera cheia de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Ele também reconheceu uma resistência muito boa do alumínio em contato com a água.

Muitas décadas de experiência com a sua utilização em construções, obras públicas, construção naval, etc. confirmaram as observações feitas pelos químicos do século 19. O alumínio e suas ligas das séries 1000, 3000, 5000, 6000 e 8000 têm uma ótima resistência à corrosão em ambientes marinhos, urbanos e industriais.

Esta ótima resistência à corrosão, tanto quanto a leveza, explica o desenvolvimento de inúmeras aplicações para o alumínio e oferece aos usuários características importantes:

- Equipamentos e componentes podem ter um longo tempo de uso;
- Manutenção mínima, mesmo quando proteções extras (pintura, revestimentos) são fornecidos;
- Aparência preservada por mais tempo, graças a sua ótima resistência à corrosão.

Os produtos de corrosão do alumínio são brancos. Eles não mancham superfícies revestidas e não-revestidas, ao contrário da ferrugem no aço. Isto é apreciado em certas áreas da indústria química (fibras têxtil, etc.), porque em caso de ataque corrosivo ao reator, os produtos de corrosão do alumínio não alteram a aparência dos produtos.

Finalmente, deve ser mencionado que anodização de alguns micrometros ajuda à preservar propriedades óticas, refletância, e recursos decorativos.

2.1. Propriedades Físicas do Alumínio

As principais propriedades físicas do alumínio não ligado (entre 99,65 e 99,99% de pureza) estão listadas na tabela 2.1.1.

Tabela 2.1.1. Propriedades do alumínio puro.

Propriedade	Unidade	Valor	Observação
Número atômico		13	
Densidade, ρ	kg.m ⁻³	2698	
Ponto de fusão	°C	660,45	< 1 atm
Ponto de ebulição	°C	2056	< 1 atm
Pressão de vapor	10 ⁻³ .Pa	3,7	à 927 °C
Condutividade térmica., λ	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	237	à 27 °C
Coef. de expansão linear, α_1	10 ⁻⁶ .K ⁻¹	23,1	à 25 °C
Resistividade elétrica, ρ	10 ⁻⁹ Ω.m	26,548	à 25 °C
Susceptibilidade magnética, K		0,6 x 10 ⁻³	à 25 °C
Coef. de Poisson		0,33	

2.2. Reações Eletroquímicas Elementares de Corrosão

A corrosão de um metal é o resultado de duas reações simultâneas que estão em equilíbrio:

- A oxidação do metal (ânodo), resultando na perda de elétrons, de acordo com a reação fundamental



Isto resulta numa corrente anódica i_a que flui na direção metal \rightarrow solução. Os ânions do meio eletrolítico são atraídos pelo ânodo e sofrem oxidação, isto é, cedem elétrons ao metal.

- A redução de um íon presente na solução aquosa (cátodo), de acordo com a reação fundamental



Isto resulta numa corrente i_k que flui na direção solução \rightarrow metal. Os cátions são atraídos pelo cátodo e sofrem redução, isto é, recebem elétrons do eletrodo.

As reações de oxidação e redução procedem em regiões distintas na superfície metálica. A superfície na qual a oxidação acontece é chamada ânodo. Esta carrega cargas negativas e é designada pelo sinal (-); a corrente resultante é chamada de corrente anódica. A superfície onde acontece a redução é chamada de cátodo, designada pelo sinal (+); a corrente de redução é chamada de corrente catódica.

Exceto quando conectados a um gerador, o metal é eletricamente neutro, o que significa que o fluxo de elétrons e correntes estão em equilíbrio:

$$\sum i_a = \sum i_k$$

Para um dado sistema, todas as reações eletroquímicas resultam em correntes elétricas que dependem das diferenças de potencial entre as duas fases: metal e meio aquoso. A cinética das reações eletroquímicas anódica e catódica são representadas pela relação entre o potencial e e a taxa de reação da intensidade elétrica i correspondente (Figura 2.2.1).

Quando um eletrodo é mergulhado numa solução aquosa, diversas reações anódicas e catódicas surgem simultaneamente, e a princípio elas não precisam estar

relacionadas. Entretanto, por causa da transferência de elétrons, interações entre as reações anódica e catódica podem ocorrer.

Sob as condições da corrosão natural, ou seja, sem uma fonte de corrente elétrica externa, o sistema formado pelo metal e o meio aquoso constituem um circuito elétrico aberto. Nenhuma corrente pode ser transportada do metal para a solução e vice-versa. Isso significa que a corrente anódica e a corrente catódica, fluindo em direções opostas, são necessariamente iguais (ponto C). Este ponto, que forma a interseção entre duas curvas de polarização, define o potencial de corrosão e_{corr} e a intensidade de corrosão i_{corr} .

Usando a Lei de Faraday:

$$m = \frac{1}{96500} \frac{A}{n} It$$

onde

m é a massa;

A é massa atômica do metal (27 para o alumínio);

n é o número de valência (3 para o alumínio);

I é a corrente, em amperes, neste caso i_{corr} ;

t é o tempo, em segundos.

A perda de massa, isto é, a taxa de corrosão, pode ser calculada para uma dada corrente e um dado tempo (mês, ano, etc.). Entretanto, este cálculo somente faz sentido se a corrosão é uniforme. Ele não faz qualquer sentido quando a corrosão é localizada ou por pites, como acontece no alumínio.

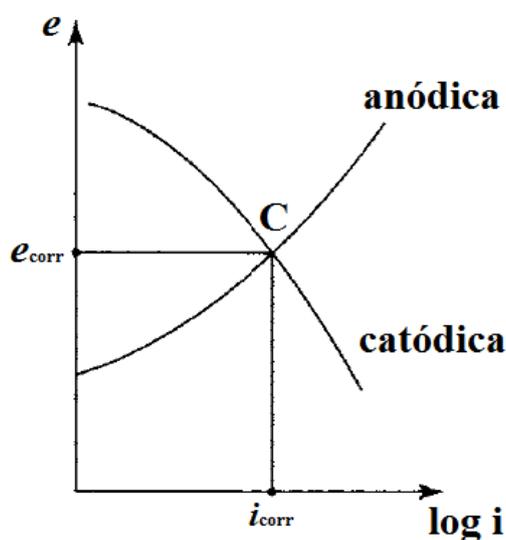


Figura 2.2.1. Curvas de polarização anódica e catódica.

Estas chamadas curvas de polarização podem ser determinadas experimentalmente, ou variando-se i e medindo-se e , ou variando-se e e medindo-se i . Estes pontos, que são uma ferramenta poderosa para o estudo dos fenômenos de corrosão, tem sido um assunto de desenvolvimento substancial desde 1950.

2.3. Escala de Potenciais de Corrosão

Para metais comuns, escalas de potenciais de corrosão similares à Tabela 2.3.1 estão disponíveis. É sempre necessário especificar o eletrodo de referência utilizado e o meio no qual as medidas foram feitas. Potenciais de corrosão permitem classificar metais entre si, o que é muito útil para previsão de corrosão galvânica em contatos heterogêneos.

A ordem dos metais e ligas nas escalas não variam muito quando se troca o meio. Entre os metais mais comuns, o alumínio é sempre um dos mais eletronegativos (4).

O potencial de um metal imerso num meio aquoso usualmente se estabiliza depois de algumas horas ou alguns dias. A evolução do potencial ao longo do tempo

pode dar informações interessantes sobre a evolução da corrosão ou da passivação. As curvas da Figura 2.3.1 mostram alguns casos clássicos.

Tabela 2.3.1. Potenciais de corrosão (mV) em água do mar natural (25 °C) e eletrodo saturado de calomelano (5).

Metal ou liga	Potencial de corrosão (mV)
Grafite	+ 90
Aço inoxidável	- 100
Prata	- 130
Titânio	- 150
Níquel	- 200
Estanho	- 310
Bronze	- 360
Latão	- 360
Cobre	- 360
Chumbo	- 510
Aço	- 610
Ferro fundido	- 610
Cádmio	- 700
Alumínio (1050A)	- 750
Zinco	- 1130

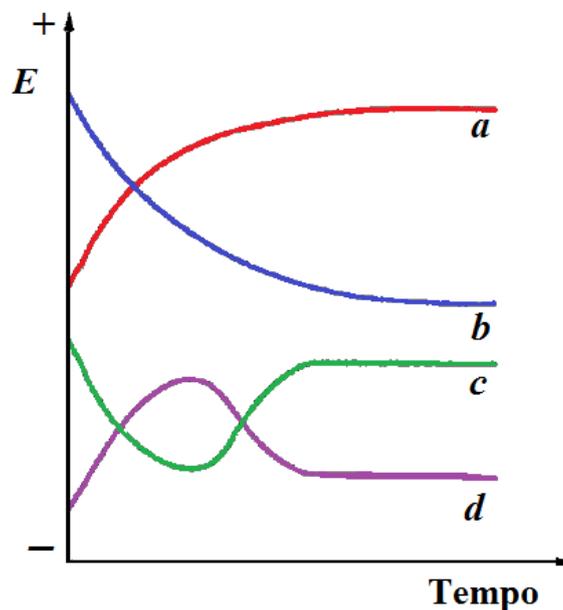


Figura 2.3.1. Curvas típicas Potencial - Tempo.

- **curva a:** o potencial se torna mais e mais nobre, e o metal (ou liga) se passiva;
- **curva b:** o potencial se torna menos nobre;
- **curva c:** o potencial decai e depois cresce: ataque seguido de passivação;
- **curva d:** esta é observada quando a camada protetora do metal é modificada.

2.4. Potencial de Corrosão do Alumínio

Elementos de liga podem modificar o potencial do alumínio em ambas as direções, como pode ser visto na Figura 2.4.1. O potencial de corrosão de uma liga é determinado pela solução sólida, a maior parte da superfície do metal (6).

Os potenciais de corrosão mais comuns em ligas de alumínio estão listados na Tabela 2.4.1 (7). Para uma dada liga, variações entre 50-100 mV de um autor para outro são encontradas.

Embora fases intermetálicas possam ter um potencial de corrosão diferente do apresentado pela solução sólida, elas não tem influência no potencial de corrosão da liga. Entretanto, elas podem aumentar a corrosão intergranular, corrosão por esfoliação, ou corrosão por tensão se localizada nos ou perto dos contornos de grão.

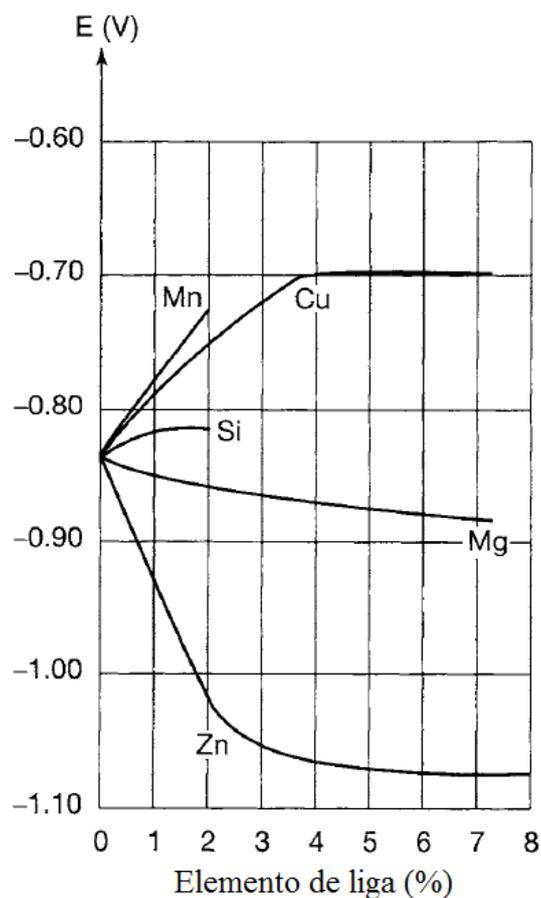


Figura 2.4.1. Influência dos elementos de liga no potencial de corrosão em ligas de alumínio (8).

Tabela 2.4.1. Potenciais de corrosão em ligas de alumínio (solução de NaCl, H₂O₂, ASTM G69).

Liga	Têmpera	Potencial (mV _{SCE})	Liga	Têmpera	Potencial (mV _{SCE})
1060		- 750	5456		- 780
1100		- 740	6005A		- 710
1199		- 750	6009	T4	- 710
2008	T4	- 690	6010	T4	- 700
	T6	- 700	6013	T6, T8	- 730
2014	T4	- 600	6053		- 740
	T6	- 690	6060		- 710
2017	T4, T6	- 600	6061	T4	- 710
2024	T3, T4	- 600		T6	- 740
	T8	- 710	6063		- 740
2090	T3, T4	- 650	7003		- 940
	T8	- 750	7005		- 840
2091	T3, T8	- 670	7039	T6, T63	- 840
2019	T3, T4	- 550	7049	T7	- 750
	T6, T8	- 700	7050	T7	- 750
3003		- 740	7072		- 860
3003/7072		- 870	7075	T6	- 740
3004		- 750		T7	- 750
5042		- 770	7178	T6	- 740
5050		- 750	7475	T7	- 750
5052		- 760	8090	T3	- 700
5056		- 780		T7	- 750
5083		- 780	42000 (A-S7G03)		- 820
5086		- 760	45000 (A-S6U3)		- 810
5154		- 770	51200 (A-G10)		- 890
5182		- 780	51300 (A-G5)		- 870
5454		- 770	71000 (A-Z7GU)		- 990

Nas ligas das séries 2000 e 7000, os potenciais de corrosão podem também depender do tratamento térmico (Figura 2.4.1).

As medições de potenciais de corrosão de fases intermetálicas são difíceis por causa de sua espessura muito pequena (geralmente $< 100 \mu\text{m}$). Entretanto uma liga é elaborada, as condições de resfriamento vão influenciar no tamanho e composição dos intermetálicos. Por esta razão, valores encontrados na literatura podem mostrar alguma dispersão.

2.5. Diagramas de Equilíbrio Eletroquímico (Pourbaix)

Foi ideia de Pourbaix listar todas as reações químicas e eletroquímicas que podem acontecer entre um metal e a água e definir os domínios de estabilidade para cada espécie química, em função do pH para reações químicas e em função do potencial para reações eletroquímicas. Esta visão é baseada na termodinâmica: a equação de Nernst, produtos de solubilidade, etc. (9). Diagramas E-pH que representam três tipos de equilíbrio são usados:

- entre espécies sólidas;
- entre duas espécies em solução;
- entre uma espécie sólida e uma espécie em solução.

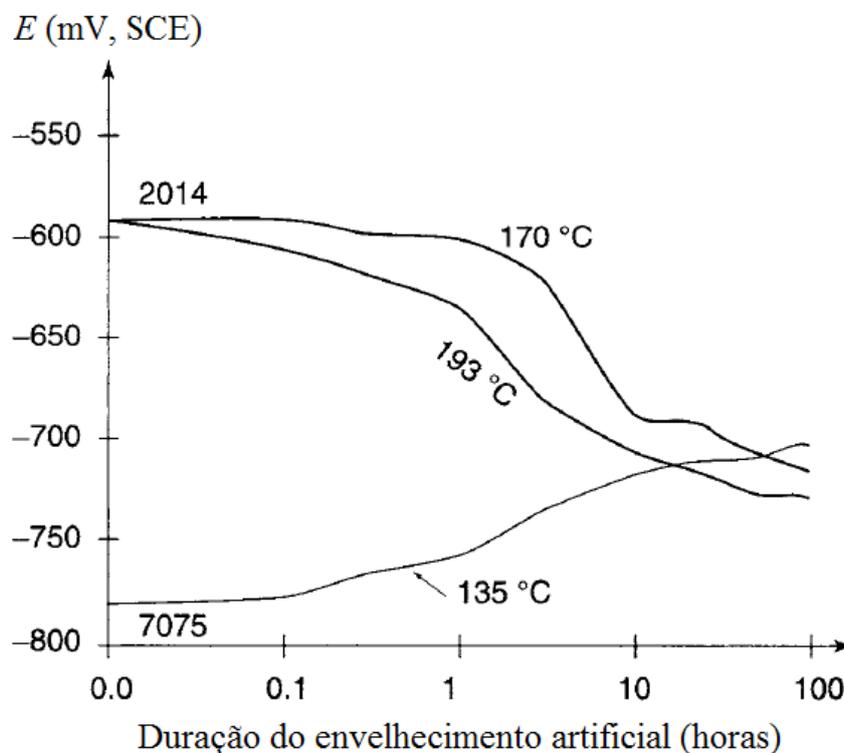


Figura 2.5.1. Influência da duração do tratamento de envelhecimento no potencial de corrosão das ligas 2014 e 7075 (8).

Os diagramas de Pourbaix cobrem diversos domínios que representam três possíveis situações:

- Corrosão, onde um produto de corrosão solúvel existe. Pourbaix definiu a concentração de 10^{-6} M (o que soma 0,027 mg/l para o alumínio) como o limiar inferior sobre o qual pode ser assumido que a corrosão ocorre. Na maioria destes diagramas, limites máximos de concentração também são definidos: 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} .
- Passivação, quando um óxido insolúvel ou hidróxido é formado na superfície do metal.
- Imunidade, se a concentração de íons M^{n+} é menor que 10^{-6} M.

O diagrama E-pH do alumínio (Figura 2.5.2) ilustra o comportamento anfótero do alumínio: ele é atacado tanto em meios ácidos quanto em meios básicos (10).

Estes são diagramas de equilíbrio que determinam espécies estáveis, seu domínio de estabilidade e a direção de possíveis reações. Entretanto, eles não podem prever taxas de corrosão.

O significado destes diagramas é limitado porque eles se referem à um líquido ideal, isto é, quimicamente água pura à 25 °C, para um metal mais puro possível, e nunca para uma liga. Eles não consideram a possibilidade da presença de cloretos que possam ter papéis importantes em corrosão por pites. Além disso, eles não consideram a natureza do ácido e da base que modificam o valor de pH. Eles não indicam o risco de corrosão catódica no domínio de imunidade quando o potencial é altamente eletronegativo. Isto é devido ao método em si próprio, que é baseado em informações termodinâmicas sem levar em consideração informações cinéticas (11).

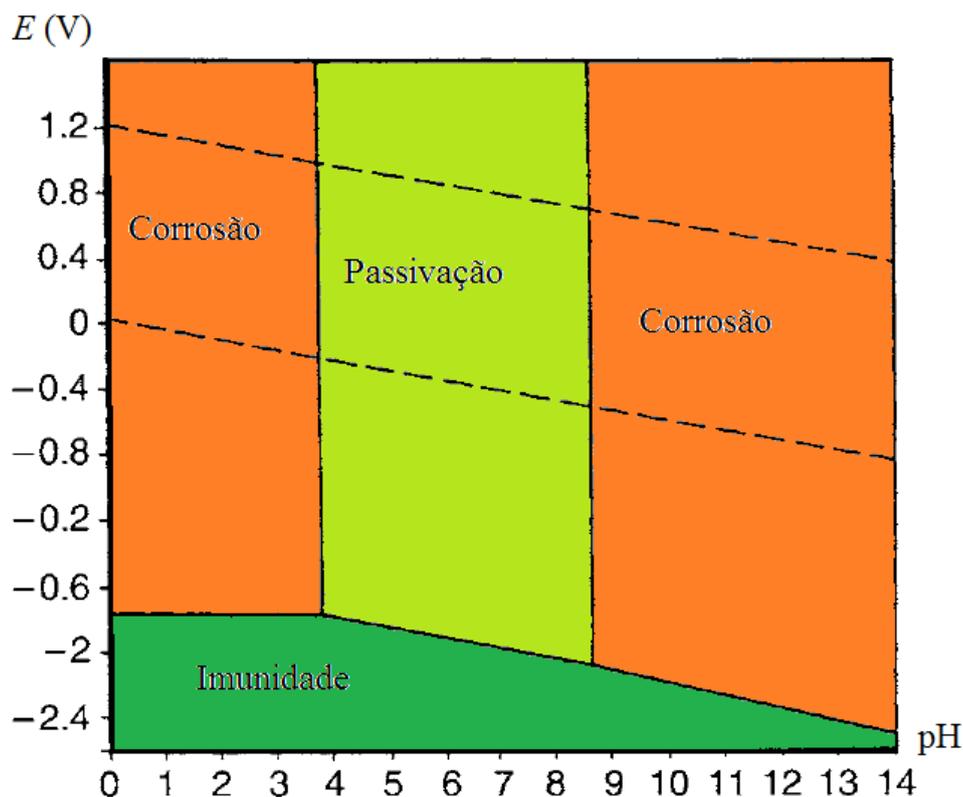


Figura 2.5.2. Diagrama de Pourbaix do alumínio (10).

Levando em consideração estas precauções, é interessante de traçar o diagrama E-pH de uma liga de alumínio, 5086, em água do mar.

Este diagrama é baseado na medida dos seguintes potenciais:

- O potencial de corrosão E_0 , o que é uma mistura dos potenciais metal - água;
- O potencial de corrosão por pites E_c , que é o potencial mais eletronegativo no qual corrosão por pites ocorre;
- O potencial de passivação E_p , que é o potencial mínimo para passivar corrosões por pites existentes;
- O potencial de ataque anódico uniforme E_{ga} no qual a corrosão por pites começa a se espalhar por toda a superfície, e iniciando um ataque praticamente uniforme;
- O potencial de corrosão catódica E_{cc} sob polarização catódica. Como na polarização anódica, existe um potencial no qual a corrosão por pites se torna uniforme. Não há redução dos íons Al^{3+} ou AlO_2^- , mas redução da água onde há alcalinização local (devido ao consumo de H^+). A camada de óxido natural vai se dissolver num meio tão alcalino.

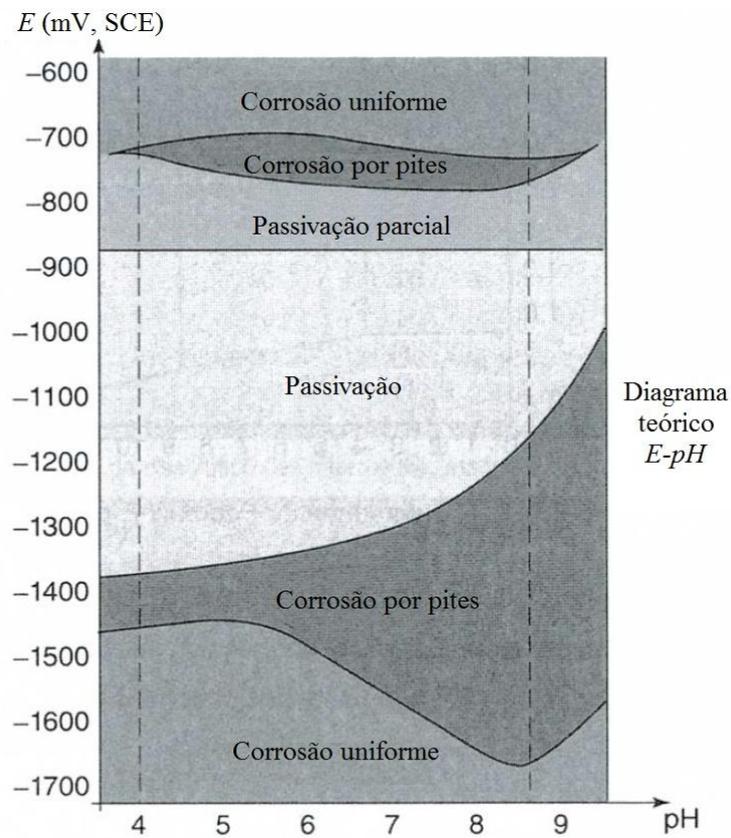


Figura 2.5.3. Diagrama teórico $E-pH$ da liga 5086 na presença de cloretos (12).

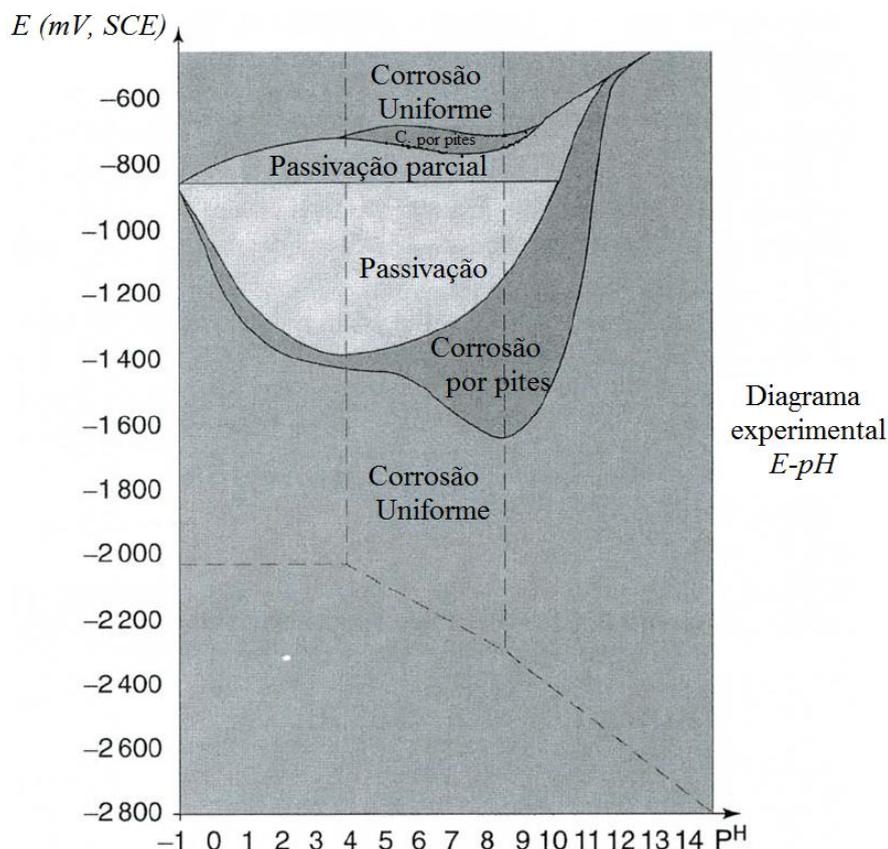


Figura 2.5.4. Diagrama experimental $E-pH$ da liga 5086 na presença de cloretos (12).

Os seguintes comentários devem ser feitos sobre as Figuras 2.5.3 e 2.5.4.:

- Os potenciais de corrosão e de corrosão por pites são muito próximos;
- Entre pH 4 e 9, o potencial de corrosão por pites não depende do pH;
- A corrosão por pites começa somente na faixa de pH na qual a camada de óxido é totalmente insolúvel;
- O ataque catódico uniforme é uma corrosão catastrófica que pode dissolver até $10 \mu\text{m/h}$ sob polarização catódica;
- A imunidade é teoricamente inacessível em valores de pH abaixo de 9, porque em potenciais baixos o suficiente para entrar no domínio de imunidade do alumínio, a água não é mais estável, e o hidrogênio é liberado.

2.6. O Comportamento Eletroquímico do Alumínio

O comportamento eletroquímico do alumínio é influenciado pela camada natural de óxido que comanda a resistência à corrosão do alumínio.

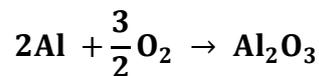
O potencial medido no alumínio não corresponde ao do metal, mas representa um potencial misturado entre a camada de óxido e o metal. O potencial do metal não pode ser medido, porque em meios oxidantes como a água, a camada de óxido vai se formar imediatamente, em 1ms ou até menos.

2.7. O Alumínio Como um Metal Passivo

O alumínio é naturalmente passivo e, portanto, não precisa ser passivado, diferentemente de certos metais como o aço. Um metal que pode ser passivado passou por algum tratamento químico ou contém algum elemento de liga, que permite a passivação contra o meio. Ele pode ser despassivado, ou não ter sido passivado. Isto não se aplica para o alumínio, pois a camada se forma naturalmente.

O potencial de corrosão do alumínio na maioria dos meios aquosos é da ordem de -500 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio, enquanto seu potencial de eletrodo padrão em relação ao mesmo eletrodo aumenta para -1660 mV. Por causa do alto potencial eletronegativo, o alumínio é um dos metais mais fáceis de oxidar (Tabela 2.3.1). Entretanto, o alumínio se comporta como um metal muito estável, especialmente em meios oxidantes.

Este comportamento é devido ao fato que o alumínio, como outros metais passivos, ser coberto por um filme de óxido natural contínuo e uniforme correspondente à fórmula Al_2O_3 , que é formado espontaneamente em meios oxidantes de acordo com a reação:



A energia livre da reação de oxidação, -1675 kJ, é uma das mais altas, o que explica a alta afinidade do alumínio com o oxigênio.

2.7.1. A Estrutura do Filme Natural de Óxido

O filme natural e incolor é feito de duas camadas sobrepostas com uma espessura total entre 4 e 10 nm:

- A primeira camada é compacta e amorfa, em contato com o metal, é uma camada de barreira, por suas propriedades dielétricas. Ela vai se formar em qualquer temperatura assim que o líquido ou o metal sólido estiver em contato com o ar ou algum meio oxidante; a temperatura atua somente na espessura final. A camada se forma rapidamente, em questão de milissegundos. A taxa de formação é independente da pressão parcial do oxigênio (Figura 2.7.1.1), como mostrado por Gulbranssen e Wysong (13). Na prática, isso significa que o filme de óxido vai reaparecer imediatamente depois de ser fabricado ou conformado por máquinas que destroem a camada natural localmente, mesmo em áreas pouco aeradas.
- A segunda camada cresce em cima da primeira, por reação com o meio externo, provavelmente por hidratação. Sua espessura final não vai ser alcançada antes de algumas semanas, ou até meses, e depende das condições físico-químicas (14) (umidade relativa e temperatura) que favorecem o crescimento do filme.

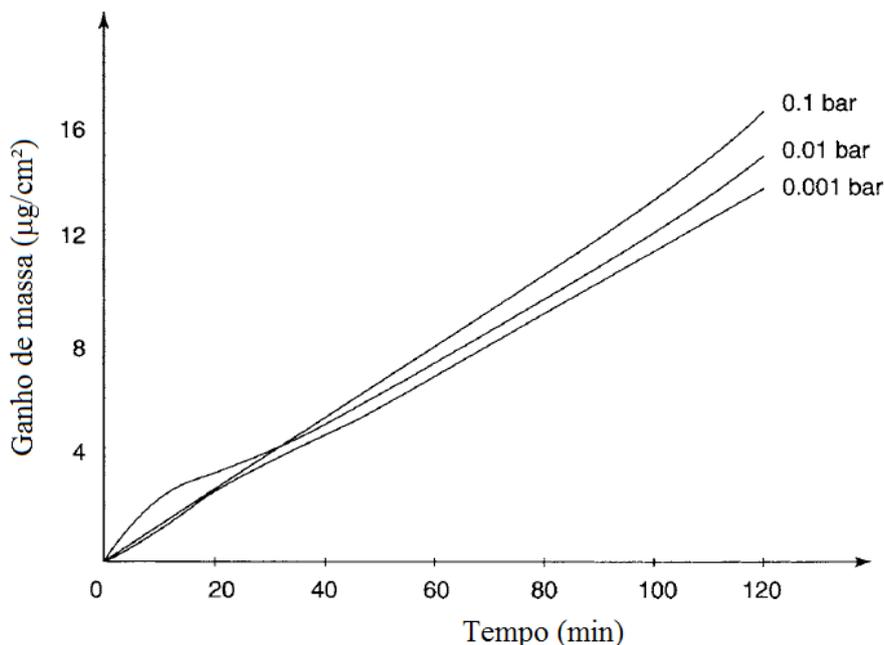


Figura 2.7.1.1. Influência da pressão do oxigênio no crescimento do filme a 500 °C (13).

O segundo filme é menos compacto que a camada de barreira, e é poroso. Em contato prolongado com água, ele tende a crescer, especialmente em altas temperaturas.

2.8. A Passividade do Alumínio e Valores de pH

A taxa de dissolução da alumina varia com o valor do pH, como mostrado na Figura 2.8.1. Ela é maior em meios ácidos e básicos, o que reflete a propriedade anfótera do óxido de alumínio.

Entretanto, o valor de pH não é o único parâmetro a ser considerado quando tentamos prever a estabilidade da camada natural de óxido em meio aquoso, e portanto, o alumínio em si: em meios ácidos ou básicos, a taxa de dissolução do alumínio também depende da natureza do ácido ou da base dissolvida na água, como mostrado na Figura 2.8.2.

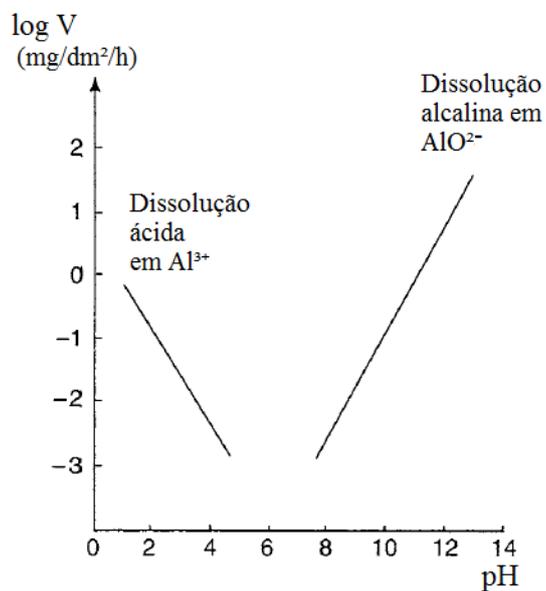


Figura 2.8.1. Taxa de corrosão da alumina em meio aquoso em função do pH (15).

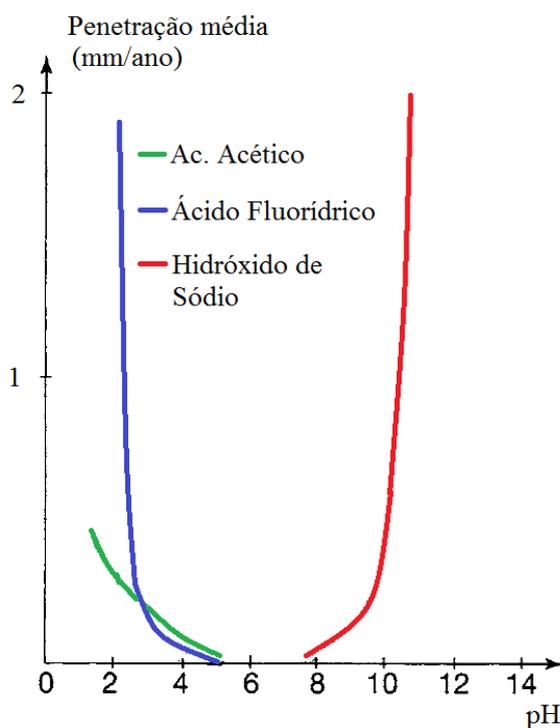
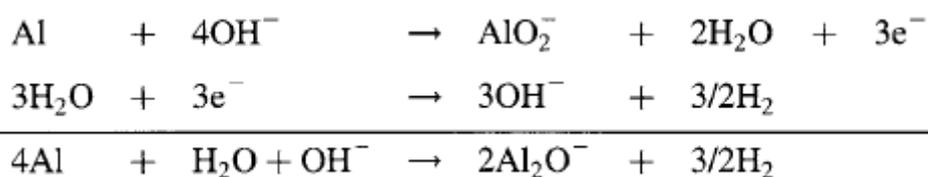


Figura 2.8.2. Influência da natureza de ácidos e bases na corrosão da liga 1100 H14 (16).

Em meios orgânicos, a resistência do alumínio e suas ligas também depende da estabilidade da camada natural de óxido. Se o filme é danificado ou destruído, por exemplo, em contato com alguns ácidos orgânicos no seu ponto de ebulição, o alumínio metálico pode ser atacado. Isso pode resultar, em alguns casos, em reações extremamente rápidas e violentas.

2.9. O Alumínio em Meio Básico (NaOH)

Em meio alcalino, o alumínio se dissolve em AlO_2^- sob liberação de hidrogênio, de acordo com as reações:



Quanto maior o pH, mais solúvel é o AlO_2^- formado. A taxa de corrosão é mais alta para bases fortes (como o hidróxido de sódio) e mais baixa para bases fracas.

O ataque do alumínio pela base forte (NaOH) é uniforme e regular. A taxa de corrosão depende da concentração (Tabela 2.9.1) e pode ser muito elevado: em uma solução de hidróxido de sódio 0,1 g/l, a diminuição anual de espessura seria de 7 nm.

A taxa de corrosão aumenta fortemente com o aumento da temperatura (17) (Tabela 2.9.2). Mergulhar uma peça de alumínio em hidróxido de sódio quente representa um risco real de projeções, devido à liberação violenta de hidrogênio proveniente do ataque.

Em geral, a taxa de corrosão de ligas de alumínio é ainda maior que a série 1000. Soluções de hidróxido de sódio são muito usadas para tratamentos de decapagem em

peças de liga de alumínio. Este processo deve ser feito sob condições muito controladas, com parâmetros sempre próximos aos dispostos abaixo:

- Concentração de NaOH: 50 g/l
- Temperatura: 50-60 °C
- Duração da decapagem: 5-10 min
- Lavagem com água fria
- Neutralização com solução de ácido nítrico 50%
- Lavagem com água
- Secagem

Esta decapagem resulta numa diminuição da espessura na ordem de 0,05 mm para uma imersão de 10 minutos em uma solução 50 g/l.

Tabela 2.9.1. Taxa de corrosão da liga 1050 em hidróxido de sódio à 20 °C.

Concentração (g/l)	pH	Perda de Massa (g/m ² .h)	Taxa de corrosão (mm/h)
0,01	10,4	0,0	0,0
0,1	11,4	2,2	0,001
1	12,4	8,5	0,003
10	13,2	30,0	0,01
50	13,7	61,5	0,02

Tabela 2.9.2. Taxa de corrosão da liga 1050 em hidróxido de sódio (mm/h).

Temperatura (°C)	Concentração de NaOH (g/l)				
	20	100	200	300	400
30	0,03	0,07	0,08	0,09	0,07
50	0,10	0,24	0,35	0,36	0,31
60	0,18	0,46	0,64	0,66	0,56
80	0,40	1,27	1,70	1,81	----

A adição de silicato de sódio em soluções de limpeza baseadas em hidróxido de sódio, que são usadas em algumas indústrias alimentícias, permite a limpeza de equipamentos de alumínio sem qualquer ataque.

Em ausência de umidade, o hidróxido de sódio não tem ação alguma sobre o alumínio, mesmo acima do seu ponto de fusão (18) (318 °C). Entretanto, um mínimo traço de umidade provoca um ataque violento no alumínio.

2.10. O Alumínio em Meio Ácido (CH_3COOH)

À temperatura ambiente, o alumínio resiste muito bem à ação do ácido acético e suas soluções, e quanto maior a concentração do ácido, melhor a resistência (Figura 2.10.1). Isto foi mostrado com testes realizados durante 3 meses à 20 °C numa liga 1100 (Tabela 2.10.1). A corrosão do metal é uniforme, sem corrosão por pites.

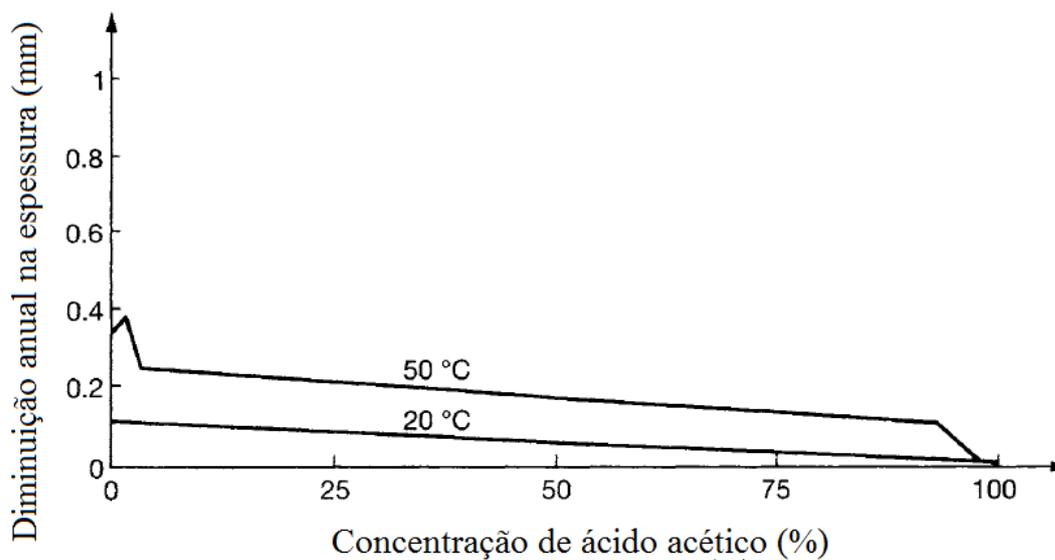


Figura 2.10.1. Influência da concentração de ácido acético e da temperatura na taxa de corrosão da liga 1100 (21).

Até 50 °C, o aumento da temperatura não afeta a taxa de corrosão do alumínio. Acima de 50 °C, e especialmente perto do ponto de ebulição de misturas água-ácido acético, a taxa de corrosão aumenta consideravelmente, exceto para altíssimas concentrações (Tabela 2.10.2) (19). Ácidos muito concentrados ou anidros podem atacar severamente o alumínio, mas quantidades baixíssimas de água (na ordem de 0,05-0,20%) são suficientes para prevenir este ataque.

Tabela 2.10.1. Taxa de corrosão da liga 1100 em ácido acético.

Concentração (%)	pH	Perda de espessura (mm/ano)
1	3,1	0,025
10	2,4	0,015
50	1,7	0,010
95	----	0,001

É geralmente aceito que 52 °C é a temperatura limite para o contato entre o alumínio e soluções de ácido acético entre 60 e 100%. Nesta faixa limite, a taxa de corrosão é de aproximadamente 0,25 mm por ano (20).

A presença de certos produtos pode modificar a resistência do alumínio e suas ligas à temperatura ambiente. A presença de ácido sulfúrico em ácido acético altamente concentrado aumenta a taxa de corrosão do alumínio: 1% de ácido sulfúrico leva à diminuição da espessura em 15 µm por ano, e 3% a uma diminuição de 50 µm por ano. Derivados halogenados também aumentam a dissolução. A presença de ácido fórmico e cloretos deve ser evitada.

Tabela 2.10.2. Taxa de corrosão em ácido acético (mm/ano): influência da concentração e da temperatura (22).

Concentração (%)	Temperatura		
	20 °C	50 °C	Ebulição ⁽¹⁾
0,004	0,013		
0,03	0,045		
0,25	0,033		
1,0	0,013	0,11	16,9
3,0	0,011	0,11	9,1
5	0,011	0,11	8,7
10	0,009	0,11	7,8
20	0,009	0,11	7,3
30	0,008	0,11	6,8
40	0,008	0,11	6,4
50	0,008	0,11	6,0
60	0,008	0,10	5,7
70	0,008	0,09	5,1
80	0,008	0,08	4,1

85	0,005	0,06	3,4
90	0,004	0,04	2,5
95	0,003	0,01	1,4
98-99,8	0,001	0,007	0,17

(1): A temperatura de ebulição do ácido acético é 118 °C, e em soluções aquosas entre 100 e 118 °C.

2.11. Tribologia

A tribologia é um método que tem como um de seus principais focos o estudo do desgaste. Segundo Kato (23), são aceitos quatro modos de desgaste que estão representados na Figura 2.11.1.

O desgaste adesivo ocorre quando a ligação adesiva entre as superfícies é suficientemente forte para resistir ao deslizamento. Como resultado dessa adesão, uma deformação plástica é causada na região de contato gerando uma trinca que pode se propagar levando à geração de um terceiro corpo e a uma transferência completa de material. No desgaste abrasivo ocorre remoção de material de superfície. Esse desgaste ocorre em função do formato e da dureza dos dois materiais em contato. Quando o desgaste é ocasionado pelo alto número de repetições do movimento ele é chamado de desgaste por fadiga. Finalmente, o desgaste corrosivo ocorre em meios corrosivos, líquidos ou gasosos. Neste tipo de desgaste são formados produtos de reação devido às interações químicas e eletroquímicas. Essas reações são conhecidas como triboquímicas e produzem uma intercamada na superfície que depois é removida.

Os modos de desgaste podem ocorrer através de diversos mecanismos. Os mecanismos de desgaste são descritos pela consideração de mudanças complexas na superfície durante o movimento. Em geral, o desgaste ocorre através de mais de um modo, portanto a compreensão de cada mecanismo de desgaste em cada modo se torna importante (24).

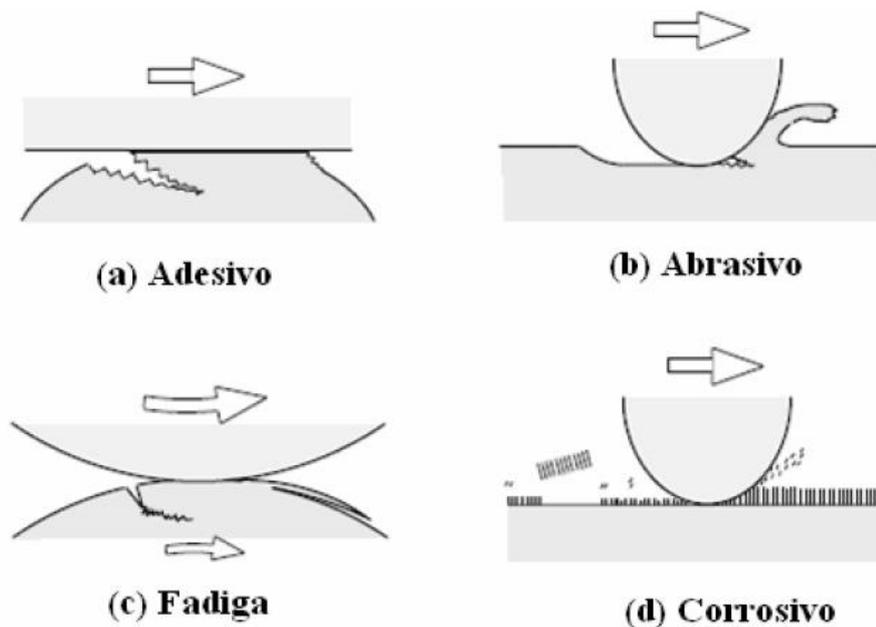


Figura 2.11.1. Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgaste (23).

O desgaste ocorre em função da cinemática do sistema. Pode variar entre, deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e erosão, dependendo do tipo de interação e do movimento das interfaces.

2.12. A Exposição Humana ao Alumínio (25)

2.12.1. Ar

O alumínio entra na atmosfera como o principal constituinte dos particulados atmosféricos originados da erosão natural do solo, da mineração ou atividades agrícolas, erupções vulcânicas, entre outros. As concentrações de alumínio na atmosfera mostram variações temporais e espaciais. Os níveis variam de $0,0005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sobre a Antártica para mais de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em zonas industrializadas.

2.12.2. Água

A concentração de alumínio em águas naturais pode variar significativamente dependendo dos fatores físico-químicos e mineralógicos. As concentrações de alumínio dissolvido em águas com pH perto da neutralidade normalmente estão na faixa de 0,001 à 0,05 mg/l mas aumentam para 0,5 à 1 mg/l em águas mais ácidas ou ricas em matérias orgânicas. Em águas com extrema acidez o nível de alumínio dissolvido pode atingir até 90 mg/l.

Os níveis de alumínio na água potável pode variar de acordo com os níveis encontrados na fonte e com os coagulantes usados durante o tratamento da água. Na Alemanha, os níveis de alumínio na água pública fornece em média 0,01 mg/l na região oeste, entretanto existem locais na região leste que excedem 0,2 mg/l. Mais recentemente, nos sistemas de tratamento de água potável no Canadá que usam sais de alumínio, a concentração total de alumínio era estimada em 101 µg/l. Em um grande programa de monitoramento realizado em 1991 no Reino Unido, algumas amostras excederam 0,2 mg/l.

2.12.3. Alimentos

O alumínio está presente naturalmente nos alimentos ou provenientes do uso de aditivos que contenham o metal. O uso de alumínio em panelas, utensílios e revestimentos podem aumentar a quantidade de alumínio na comida; entretanto, a magnitude deste aumento tem recebido pouca atenção. Os alimentos que naturalmente possuem uma alta concentração de alumínio incluem as batatas, espinafre e chás. Alimentos processados podem ter altas concentrações de alumínio se eles contém aditivos à base do metal.

2.12.4. Contribuição relativa à Água Potável

A ingestão de alumínio pelos alimentos, particularmente aqueles que contém compostos de alumínio usados em aditivos, representam a principal rota de exposição ao alumínio para o público em geral, excluindo as pessoas que tomam regularmente

anti-ácidos e analgésicos que contém o metal, para quem o consumo diário pode atingir 5 g/dia.

Considerando um consumo médio de alumínio nos alimentos de 5 mg/dia e uma concentração de alumínio na água potável de 0,1 mg/l, a contribuição da água potável para o total da exposição oral ao alumínio é cerca de 4%. A contribuição do ar para a exposição total é geralmente negligenciado.

2.12.5. Mutagenicidade

O alumínio pode formar complexos com o DNA e reticular proteínas cromossômicas e o DNA, mas não tem mostrado ser mutagênico em bactérias ou induzir mutações ou transformações em células mamíferas *in vitro*. Aberrações cromossômicas tem sido observadas em células de medula óssea de camundongos e ratos expostos.

2.12.6. Efeitos em Humanos

Em 1988, uma população de cerca de 20.000 indivíduos em Camelford, Inglaterra, foi exposta por pelo menos 5 dias a um elevado nível de alumínio acidentalmente distribuído no fornecimento de água que usava sulfato de alumínio para tratamento. Sintomas incluindo náuseas, vômitos, diarreias, úlceras na boca, úlceras na pele, erupções na pele e dores artríticas foram notadas. Foi concluído que os sintomas eram suaves e de curta duração.

Seguindo a observação que altos níveis de alumínio em fluidos de diálises podem causar uma forma de demência em pacientes de diálises, estudos foram realizados para determinar se o alumínio poderia causar demência ou prejuízos cognitivos como consequência de longas exposições. O alumínio foi identificado, entre outros elementos, em placas amilóides que são uma das lesões cerebrais de diagnóstico para a doença de Alzheimer. Inúmeros estudos vêm sendo realizados para tentar

determinar a validade desta hipótese. Estes têm sido revistos em detalhes por muitas autoridades, incluindo o JECFA, *the United Kingdom committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment*, *the United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry* and *Environment Canada & Health Canada*.

A maioria dos estudos foca em alumínio na água potável e no mal de Alzheimer. A maioria dos estudos não considera a especiação do alumínio. A conclusão do JECFA (2007) foi que "alguns dos estudos epidemiológicos sugerem a possibilidade de uma associação do mal de Alzheimer com o alumínio na água, mas outros estudos não confirmam esta associação.... Em todos os estudos faltam informações sobre a ingestão do alumínio pelos alimentos e como as concentrações do alumínio nos alimentos afeta a associação entre o alumínio na água e o mal de Alzheimer." Existem sugestões que algumas variações genéticas absorvem mais alumínio que outras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado a partir de corpos de prova feitos de duas formas de pizza de 35 cm de diâmetro, produzidas por Alumínio Royal S/A, laminados e conformados na grande Porto Alegre.

As formas foram cortadas primeiramente em retângulos para obtenção das curvas de polarização e posteriormente em quadrados menores para realização dos demais ensaios. Finalmente, uma análise de fluorescência de raios-x foi realizada com um equipamento Flux portátil *Thermo Scientific Niton xl 3t* para identificação da liga de alumínio presente.

3.1. Os Meios

Foram criados em laboratório três meios para as análises:

- NaCl 0,1M; pH ~ 7

- Ácido acético 0,1M; pH ~ 2,6
- NaOH 0,1M; pH ~ 12,5

O objetivo é simular três situações que fazem o material se comportar de forma diferente. Um meio ácido, um meio básico e um meio com cloretos.

3.2. Curvas de Polarização

As curvas foram realizadas nos três meios diferentes, utilizando o equipamento Autolab, adequando-se os parâmetros para cada caso. Para o meio ácido e o meio neutro foram realizadas curvas de polarização de -1,6 à 1 V e para o meio básico de -1,9 à -1 V. As análises foram realizadas com uma taxa de 0,02 V/s.

Para cada análise um corpo de prova retangular foi utilizado e desengraxado de forma uniforme com detergente e uma esponja macia. Uma célula eletroquímica foi preparada para cada corpo de prova, permanecendo em contato com o meio durante 10 minutos antes da análise. A célula mantinha exposto ao meio uma área circular da amostra de 0,62 cm².

3.3. Tribologia

Os ensaios de abrasão foram realizados segundo a norma ASTM G 133, com um tribômetro CETR - *Test Equipment Tribology*, com o método *ball on plate*. O procedimento de desgaste foi realizado por uma esfera de alumina (diâmetro de 4,7 mm), com uma força constante de 1 N, numa frequência de 2 Hz, percorrendo uma trilha de 2 mm reciprocamente e durante 20 minutos. Também foram medidos os potenciais de circuito aberto (OCP) 20 minutos antes e 20 minutos depois da análise de abrasão.

As amostras foram imergidas e atritadas dentro de 30 ml de cada meio previamente anunciado no sub-capítulo 3.1, variando assim o coeficiente de atrito

resultante em cada ensaio. Ao fim das análises, o meio era coletado para posterior análise.

3.4. Espectroscopia de Absorção Atômica

As soluções coletadas ao fim das análises de tribologia foram submetidas à espectroscopia de absorção atômica (EAA) no Centro de Ecologia do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

As análises foram realizadas com a metodologia EAA/Chama Óxido Nitroso-Acetileno e a amostra coletada em meio básico foi devidamente neutralizada com ácido nítrico antes da medida de espectroscopia. As amostras foram submetidas à detecção de alumínio e o método usado tinha como limite de detecção 0,077 mg/L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras já cortadas e lavadas foram submetidas primeiramente à uma análise de fluorescência de raios-X para saber os elementos de liga presentes. Por se tratar de um material feito a partir de sucatas de alumínio, a composição da liga varia conforme a região da amostra analisada. Entretanto, o equipamento aproximou a composição das amostras em todos os casos com a liga 5005. Esta liga tem a composição mostrada na Tabela 4.1.1 abaixo:

Tabela 4.1.1. Composição da liga 5005 (26).

Liga	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ga	V	Ti	Al mínimo
5005	0,30	0,7	0,20	0,20	0,50- 1,1	0,10	---	0,25	---	---	---	remanescente

Segundo Vargel (3), a série 5000 possui uma ótima resistência a corrosão. Esta seria uma das razões que esta liga pode ser utilizada para a produção de utensílios de cozinha, por exemplo.

4.1. Curvas de Polarização

Para saber melhor sobre o comportamento da liga de alumínio nos diferentes meios escolhidos para as análises, três curvas de polarização foram obtidas e estão dispostas no gráfico abaixo:

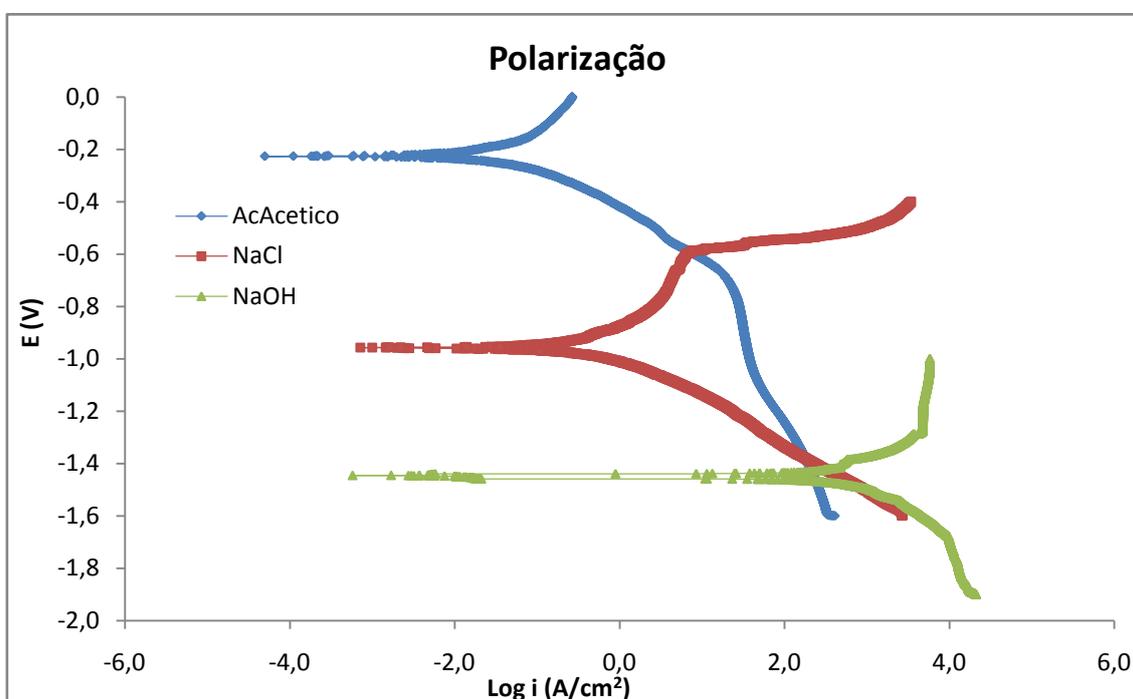


Figura 4.1.1. Curvas de polarização das amostras nos três diferentes meios analisados.

Na figura acima podemos ter um panorama geral do comportamento da liga em cada um dos meios. Pode-se afirmar quanto aos potenciais de corrosão de cada curva, que o meio mais agressivo é o de NaOH, seguido do meio contendo NaCl e o menos agressivo é o meio ácido. Ao analisarmos as curvas separadamente, utilizando as retas de Tafel, é possível encontrar a corrente de corrosão para cada caso. A Figura 4.1.2 mostra as retas de Tafel para a curva de polarização no meio diluído em ácido acético.

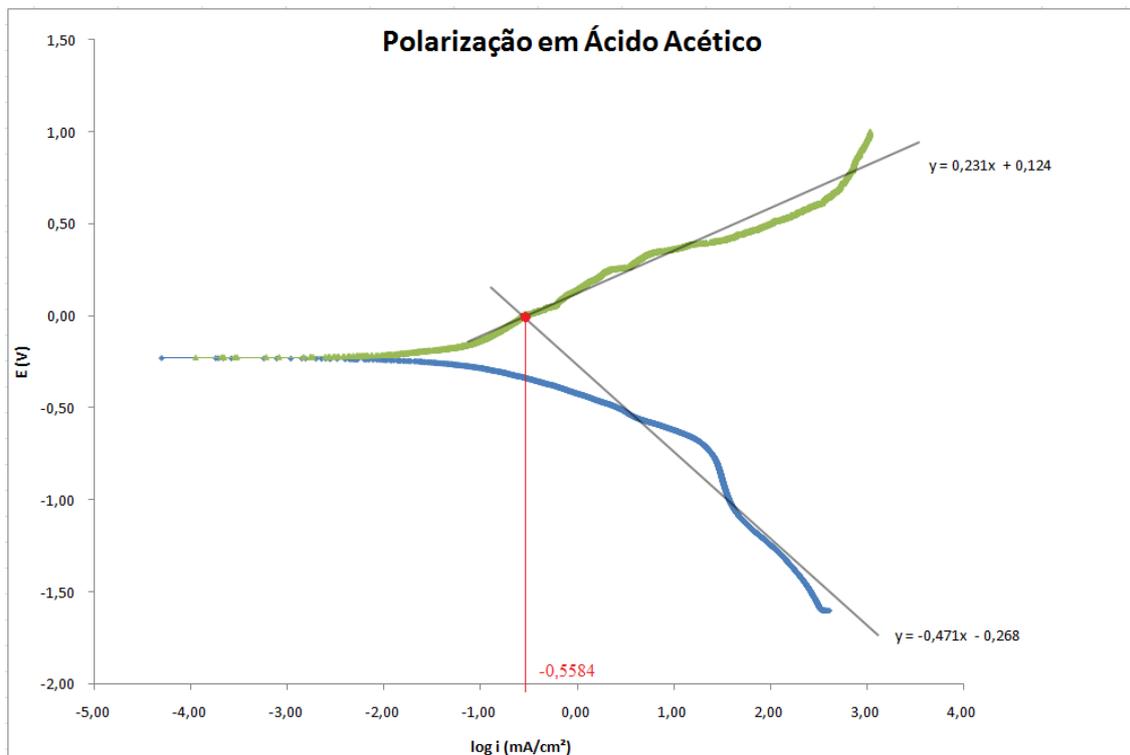


Figura 4.1.2. Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em ácido acético 0,1 M.

O ponto de intersecção das duas retas de Tafel nos indica o valor do logaritmo da corrente de corrosão, **$\log i_{\text{corr}} = -0,5584 \text{ mA/cm}^2$** .

Já a Figura 4.1.3 nos mostra a intersecção das retas para o caso do meio contendo NaCl.

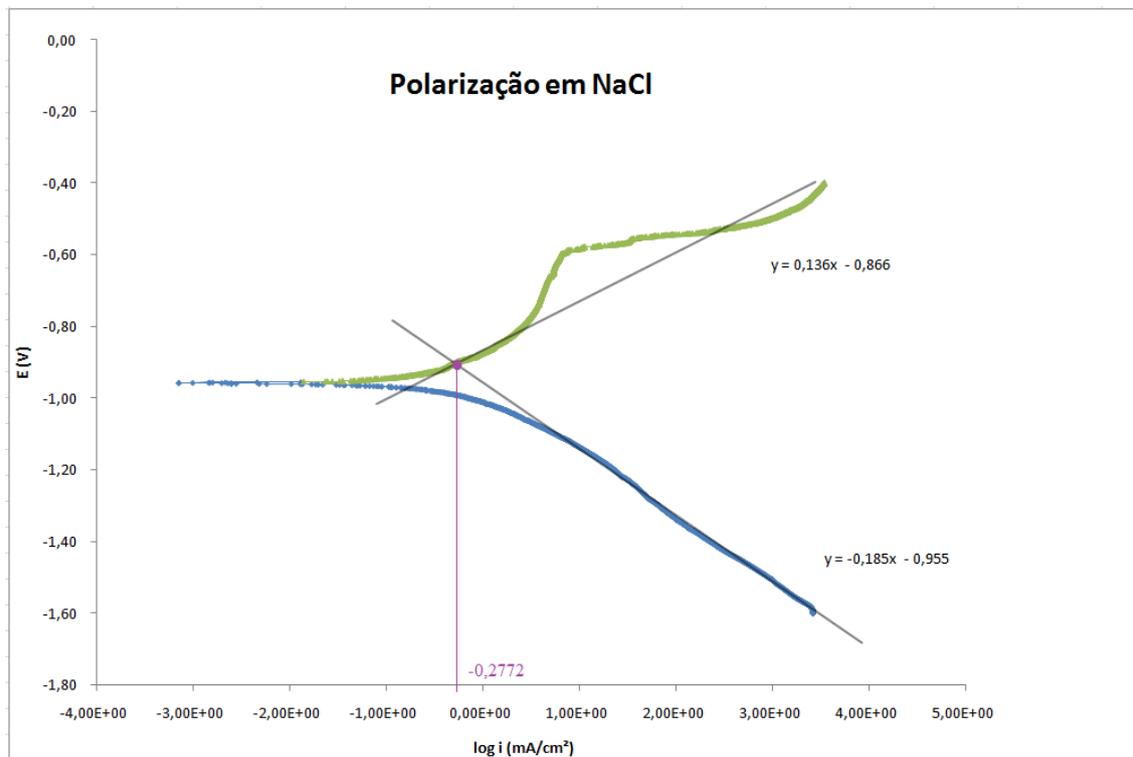


Figura 4.1.3. Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em NaCl 0,1 M.

O ponto de intersecção das duas retas de Tafel nos indica o valor do logaritmo da corrente de corrosão, $\log i_{\text{corr}} = -0,2772 \text{ mA/cm}^2$.

A Figura 4.1.4 apresenta as informações para o terceiro caso: o meio em NaOH diluído.

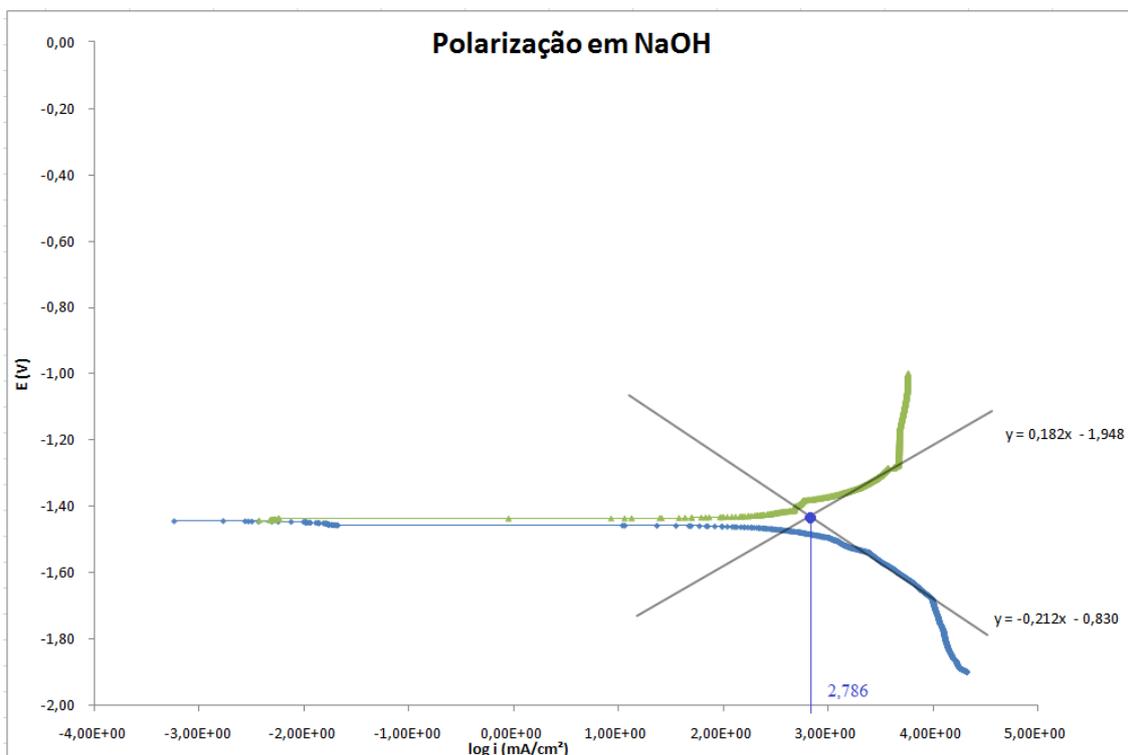


Figura 4.1.4. Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em NaOH 0,1 M.

O ponto de intersecção das duas retas de Tafel nos indica o valor do logaritmo da corrente de corrosão, $\log i_{\text{corr}} = 2,7860 \text{ mA/cm}^2$.

A tabela 4.1.2 compara os dados de corrente de corrosão para cada meio estudado.

Tabela 4.1.2. Comparação entre os valores de corrente de corrosão nos meios estudados.

Meio	Característica	i_{corr} (mA/cm ²)
CH ₃ COOH	Ácido fraco	0,27
NaCl	Meio neutro	0,52
NaOH	Base forte	610,9

Como o ácido acético é um ácido orgânico fraco, ele não tem o poder de dissolver a camada natural de óxido de alumínio, mesmo com o seu comportamento anfótero. Isto leva à uma baixa corrente de corrosão e conseqüentemente à uma baixa taxa de corrosão. A reação formaria acetato de alumínio e água. Mas como o ácido acético é um ácido fraco e muito diluído, geralmente não atacaria o metal.

Já no caso da solução que contém cloreto de sódio, os íons presentes no eletrólito tornam o meio mais agressivo. Porém, entre os metais mais comuns, o alumínio apresenta a melhor resistência à presença de cloreto de sódio. O sal favorece a corrosão por pites. A densidade dos pites diminui com o aumento da concentração do sal na solução. Também, como esperado para um meio com cloretos, fica evidenciado na curva uma saliência referente ao potencial de corrosão de pites.

No terceiro caso, o NaOH, ocorre uma dissolução da camada natural de óxido de alumínio. Isto leva a um aumento considerável na corrente de corrosão e conseqüentemente na taxa de corrosão do metal, que fica exposto ao meio corrosivo.

4.2. Tribologia

As medidas feitas no equipamento de tribologia foram analisadas de acordo com a variação do potencial antes, durante e depois da abrasão. Primeiramente a amostra ficava em contato com o meio durante 20 minutos, permitindo a medida do potencial gerado pela combinação liga/meio. Após esta etapa, os próximos 20 minutos eram de abrasão contínua a 2 Hz, numa trilha de 2 mm. E finalmente, após este processo, uma nova medida de potencial durante 20 minutos era feita. Uma quarta amostra em ácido acético foi analisada com um tempo de abrasão de apenas 10 minutos, com objetivos de comparação. Esta comparação do resultado das análises obtidas é feita no gráfico abaixo:

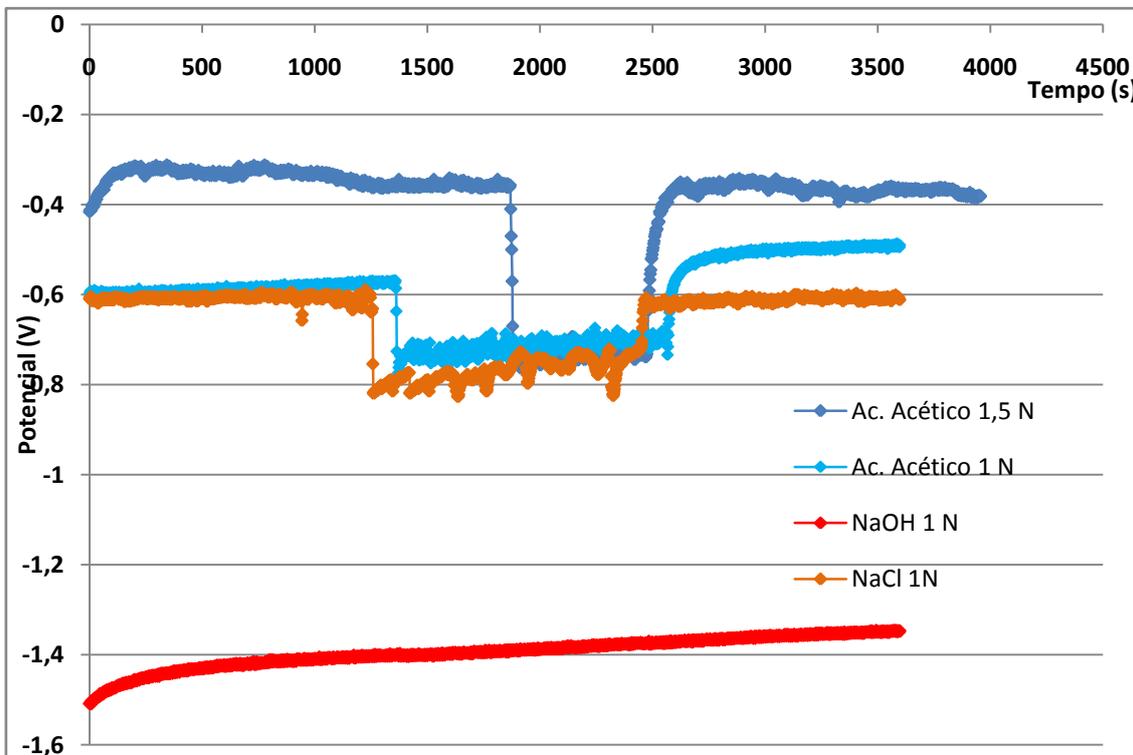


Figura 4.2.1. Curvas de potencial ao longo do tempo.

É possível perceber que nos casos do ácido acético, há uma queda no potencial quando se inicia a abrasão. Isto se deve ao rompimento da barreira protetora de óxido de alumínio formada naturalmente. É possível perceber também que nestes dois casos a espessura da barreira no início do ensaio era diferente, mas pode-se dizer que ao longo do tempo as curvas se encaminham para um valor comum de equilíbrio com o meio.

Em contato com o meio contendo íons cloreto, o comportamento foi muito semelhante ao comportamento em meio ácido. Entretanto, a região de medições do potencial durante a abrasão é muito mais instável, indicando uma formação mais rápida do filme de óxido. Desta forma, a cada vez que a trilha era feita, uma pequena camada do óxido já estava se formando.

Já no caso do hidróxido de sódio, o meio sequer permite a formação da camada de óxido. Em meio suficientemente básico ela é dissolvida e o metal fica exposto ao

ataque do meio. Nota-se que a abrasão não causa nenhum efeito aparente no potencial estabelecido entre a amostra e o meio.

4.2.1. Coeficientes de Atrito

Durante os ensaios de tribologia foram extraídos os valores dos coeficientes de atrito entre a esfera de alumina e as amostras analisadas. Uma comparação dos valores encontrados em cada situação é mostrada no gráfico abaixo.

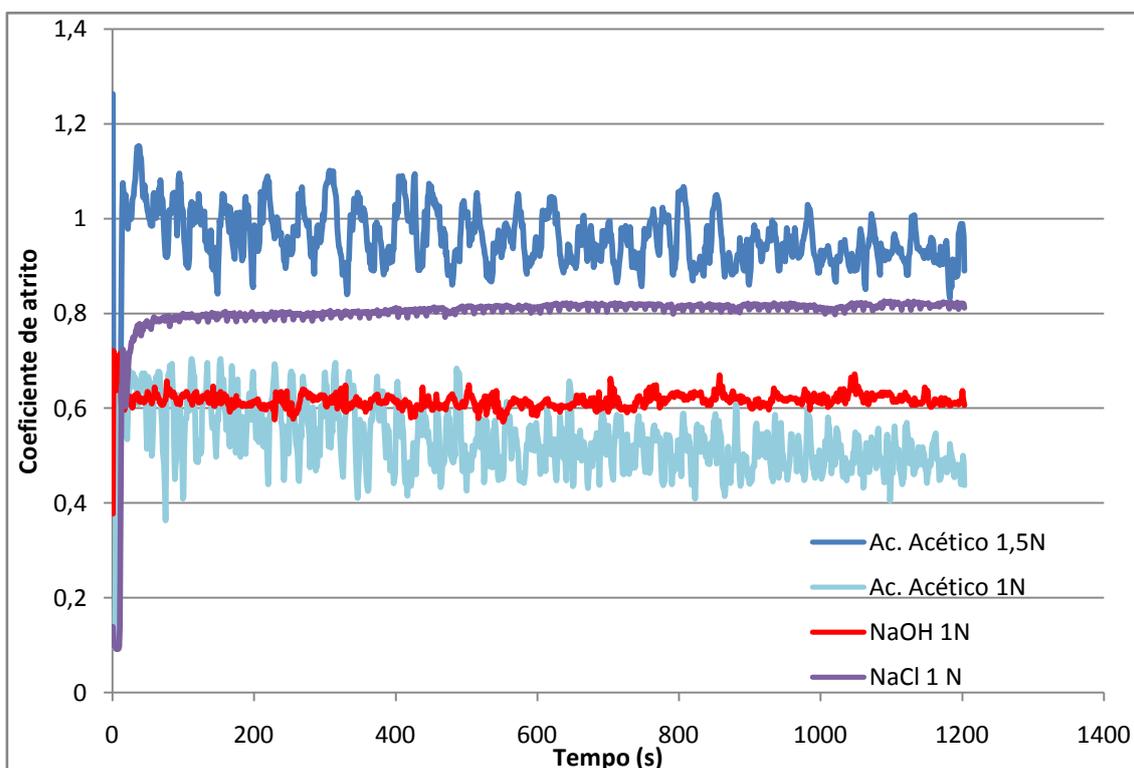


Figura 4.2.1.1. Gráfico comparando os valores de coeficiente de atrito nos meios estudados.

Neste gráfico podemos perceber dois fatores interessantes. A força aplicada pelo equipamento influi diretamente no coeficiente de atrito. E a diferença na estabilidade da curva para cada meio. Em meio ácido, a curva é muito mais instável, o que mostra a influência da formação do filme de óxido durante o processo de abrasão. Já em meio básico, como o óxido é dissolvido, os valores do coeficiente de atrito variam

muito menos. Finalmente, no meio de íons cloreto há uma certa estabilidade do coeficiente de atrito. Esta se deve possivelmente a uma menor agressividade do meio e como há uma formação mais rápida do filme, talvez um efeito de lubrificação.

4.3. Espectroscopia de Absorção Atômica

O objetivo desta análise era determinar se a quantidade de alumínio lixiviado, durante o contato com o meio e a abrasão, ultrapassa os limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

Na tabela 4.3.1 abaixo estão dispostos os valores encontrados nas análises espectroscópicas.

Tabela 4.3.1. Concentrações obtidas nos meios analisados em tribologia.

Parâmetro	Unidade	Resultado				LD*
		Ácido Acético (10 min.)	Ácido Acético (20 min)	NaOH (20 min)	NaCl (20 min)	
Alumínio	mg/L	1,62	2,58	150	ND	0,077

*Limite de detecção.

Como citado na introdução deste trabalho, o limite estabelecido pela OMS para o limite de ingestão semanal de alumínio é de 1 mg/kg de massa corporal do indivíduo. Considerando um indivíduo de 70 kg, este possuiria um limite de 70 mg por semana e as seguintes hipóteses:

- Um cozimento de 30 minutos;
- Uma ferramenta mais dura que o alumínio para mexer a comida;
- A utilização de 1 L de líquidos por refeição;
- Uma refeição por dia realizada em panela de alumínio;
- Uma panela de 20 cm de diâmetro;

- Onze mexidas circulares com uma força mínima de 1 N.

A tabela 4.3.2 abaixo mostra os valores semanais para cada meio seguindo as hipóteses acima.

Tabela 4.3.2. Valores de concentração para as hipóteses propostas.

Parâmetro	Unidade	Resultado		
		Ácido Acético	NaOH	NaCl
Alumínio	mg	102,06	9450	< 4,851

Os valores dispostos na tabela 4.3.2 mostram que se, seguidas estas hipóteses, a quantidade de alumínio ingerida para o meio ácido e para o meio básico excedem o limite semanal estipulado pela OMS. No caso do ácido acético, o limite excede em torno de 46% o limite estabelecido. Já para o meio básico em hidróxido de sódio, o limite é absurdamente ultrapassado, em torno de 12.500% a mais do que o limite estabelece. No caso do meio neutro na presença de íons cloreto, a lixiviação do alumínio é mínima, tanto que não chega ao limite de detecção do equipamento. Logo, o máximo que poderia estar presente de alumínio no meio neste caso chegaria a menos de 10% do limite estabelecido, sendo assim um meio seguro para utilizar-se durante o cozimento.

5. CONCLUSÃO

É possível afirmar a partir deste estudo que o uso de panelas de alumínio deve ser restrito e feito apenas em alguns casos específicos. Se usada deliberadamente, a panela de alumínio tem grandes chances de liberar no meio (no alimento) quantidades acima do recomendado pela OMS e que serão ingeridas pelos indivíduos. Este estudo não considerou temperaturas elevadas como parâmetro, o que nos leva a ter ainda mais atenção, pois os valores encontrados a baixas temperaturas já são alarmantes e é sabido que com o aumento da temperatura os meios se tornam mais agressivos, tem mais poder de dissolução e solubilização, e conta com a ação do meio gasoso emitido.

De acordo com os valores encontrados, alimentos que levem o meio a se tornar básico não podem ser cozinhados em panelas de alumínio. Se for realizada, a ingestão de um alimento com pH básico ultrapassa facilmente o limite semanal em apenas uma refeição.

Para alimentos com o pH ácido, a utilização de panelas de alumínio pode ser feita, desde que com moderação. Algumas vezes por semana no máximo seriam o aconselhado para manter-se abaixo do limite de consumo. Também deve ser evitado o uso de instrumentos feitos de material mais duro que o alumínio (colher de aço, por exemplo) pois isso ajuda na remoção da camada protetora de óxido e expõe o material ao ataque corrosivo do meio.

O meio que continha NaCl em pH próximo da neutralidade foi o único a ficar muito abaixo dos níveis limite de consumo do alumínio. Se a panela for utilizada para cozinhar alimentos em meio neutro, sem a utilização de instrumentos mais duros que o alumínio e desconsiderando possíveis ações e reações a alta temperatura, não haverá problemas com a ingestão em excesso do metal.

6. Sugestões para Futuros Trabalhos

Simulações semelhantes podem ser realizadas a partir da mesma noção aplicada neste trabalho. A inserção da temperatura como variável, tornaria o estudo mais próximo da realidade, permitindo a obtenção valores mais condizentes com o dia-a-dia. Visto que é um fator importante e que evidencia a lixiviação do alumínio em qualquer meio. Uma maior variação nos meios poderia também ser realizada, como uma maior gama de pH analisados e com a mistura de meios ácidos e básicos com sais, como o NaCl. Assim como a possibilidade de analisar diferentes ligas de alumínio, laminadas ou fundidas.

7. Referências Bibliográficas

1. Organização Mundial da Saúde (WHO), Aluminium in drinking-water, 2010.
2. Associação Brasileira do Alumínio, Alumínio e Saúde. www.abal.org.br
3. Corrosion of Aluminium, 2004, Christian Vargel, Michel Jacques and Dr. Martin P. Schmidt
4. Crum J. R., Scarberry R. C., Development of galvanic series in various acid and environments, *Conference of Nickel-base Alloys*, Cincinnati, OH, October 1984, p. 53-57.
5. Laque F. L., *Marine Corrosion, causes and prevention*, Wiley, New York, 1975.
6. Brown R. H., Funk W. L., Measurement of irreversible potentials as a metallurgical research tool, *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1940, p. 1234, technical publication.
7. Burleigh T.D., Bovard F.S., Rennick R.C., Corrosion potential for aluminium alloys measured by ASTM G. 69, *Corrosion*, vol. 49, 1993, p. 683-685.
8. Hollingsworth E. H., Hunsicker H. Y., Corrosion of aluminium and aluminium alloys, *Handbook ASM*, vol. 30, 1990, p. 583-609.
9. Pourbaix M., *Leçons sur la corrosion électrochimique*, Cebelcor, rapport technique 1957.
10. Deltombe E., Pourbaix M., *Comportement électrochimique de l'aluminium, diagramme d'équilibre tension pH du système Al-H₂O à 25°C*, Cebelcor, rapport technique no. 42, décembre 1956.

11. Scully J.C., *The fundamentals of corrosion*, 2nd edition, vol. 17, Pergamon International, Oxford, International series of monographs on materials science and technology, 1975.
12. Gimenez Ph., Rameau J.J., Reboul M., Diagramme experimental potentiel pH de l'aluminium pour l'eau de mer, *Revue de l'aluminium*, 1982, p. 261-272.
13. Gulbransen E.A., Wysong W.S., Thin oxide film on aluminium, *Journal of Physical and Colloid Chemicals*, vol. 51, 1947, p. 1087 - 1103.
14. Hunter M.S., Fowle P., Natural and thermally oxide films on aluminium, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 103, 1956, p. 482 - 485.
15. Chatalov A.Y., Effet du pH sur le comportement électrochimique des métaux et leur résistance à la corrosion, *Dokl. Akad Nauk, SSSR*, nos 86, 1952, p. 775 - 777.
16. Hollingworth E.H., Hunsicker H.Y., Corrosion of Aluminium and aluminium alloys, *Metal Handbook ASM*, vol. 2, 1990, p. 608.
17. Chatterjee B., Thomas T.W., The chemical etching of aluminium in caustic soda solutions, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 54, 1976, p. 17.
18. Gregory J.N., Hodge N., Iredale J.V.J., *The static corrosion of nickel and other materials in molten caustic soda*, Atomic Energy Research Establishment Harwell, England, 1956.
19. Elsner G., *Acetic acid. Corrosion Handbook*, vol. 6, Dechema, 1990.
20. Swandby R.K., Corrosion charts. Guides to materials selection, *Chemical and Engineering*, vol. 69, 1962, p. 186.

21. Skvortsov I.I., An investigation of the corrosion resistance of welded joints in aluminium, *Corrosion*, vol. 16, 1960, p. 159a.
22. McKee A.B., Binger W.W., Using aluminium alloys with short chain aliphatic acids and anhydrides, *Corrosion*, vol. 13, 1957, p. 786-792t.
23. Kato K., Adachi K., Wear Mechanisms, Modern tribology handbook, Ed. CRC Press LLC, Vol. 2, Cap 22, 2001.
24. Radi P.A., Santos L.V., Bonetti L.F., Airoidi V.K.T., Tribologia, Conceitos e Aplicações, Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA - XIII ENCITA, Instituto tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil, Outubro, 01 a 04, 2007.
25. Organização Mundial da Saúde (WHO), 2007.
26. ASM HANDBOOK, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, vol. 2, p. 53.