

## Estudo da corrosão do aço carbono em $H_2SO_4$ : efeito da adição de íons sulfato

### Study of mild steel corrosion in $H_2SO_4$ : effect of sulfate ion addition

Walysson Gomes Pereira<sup>1</sup> , Allan da Silva Maia<sup>1</sup>, Gleidson Lima Pinheiro<sup>2</sup>,  
Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Laboratório de Materiais. 62960-000, Tabuleiro do Norte, CE, Brasil.

<sup>2</sup>Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste Lubnor. Av. Leite Barbosa, Mucuripe, 60180-420, Fortaleza, CE, Brasil.

<sup>3</sup>Universidade Estadual do Ceará, Laboratório de Química Analítica e Ambiental. Av. Dr. Silas Munguba, 1700, Itaperi, 60714-903, Fortaleza, CE, Brasil.

e-mail: walysson.pereira@ifce.edu.br, allanmaia@ifce.edu.br, gleidsonquimico@gmail.com, prof.emanuel@uece.br

#### RESUMO

A compreensão dos fenômenos envolvidos na corrosão do aço carbono em meio  $H_2SO_4$  é de fundamental importância, visto que este é o principal produto da indústria química. Contudo, poucos trabalhos recentes relacionados a corrosão do aço carbono em  $H_2SO_4$  em diferentes concentrações de sulfato são reportados. O presente trabalho objetivou estudar a corrosão do aço carbono em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$  sob incremento de íons  $SO_4^{2-}$  de origem salina. Medidas de potencial a circuito aberto, ensaios de imersão com perda de massa, quantificação do teor de íons ferro total em solução e curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas e sugerem que a corrosão do aço carbono em  $H_2SO_4$  com adição de sulfato ocorre por mecanismo de dissolução-passivação, sendo influenciada pela concentração de sulfato adicionado. Micrografias da superfície do aço carbono denotam que a corrosão ocorre de maneira uniforme e com a formação de produtos de corrosão insolúveis distribuídos não homogeneamente na superfície metálica. Tais produtos estão provavelmente associados à precipitação de  $FeSO_4$  e/ou  $Fe(OH)_3$  na superfície.

**Palavras-chave:** Corrosão; Aço Carbono; Ácido Sulfúrico; Sulfato; Potencial a Circuito Aberto.

#### ABSTRACT

Understanding the phenomena involved in the corrosion of mild steel in  $H_2SO_4$  media is of fundamental importance as it is a principal product of the chemical industry. However, a few recent studies have reported the corrosion of mild steel in  $H_2SO_4$  at different sulfate concentrations. This study aims to investigate the corrosion of mild steel in 1 mol  $L^{-1}$   $H_2SO_4$  with the addition of sulfate ions from saline sources. Open-circuit potential measurements, immersion tests with mass loss, quantification of total iron ion content in solution, and potentiodynamic polarization curves were conducted. This suggests that the corrosion of mild steel in  $H_2SO_4$  with added sulfate occurs via a dissolution-passivation mechanism, which is influenced by the concentration of added sulfate. Micrographs of the mild steel surface indicate that corrosion occurs uniformly with the formation of insoluble corrosion products that are non-homogeneously distributed on the metal surface. These products were likely associated with the precipitation of  $FeSO_4$  and/or  $Fe(OH)_3$  on the surface.

**Keywords:** Corrosion; Mild Steel; Sulfuric Acid; Sulfate; Open Circuit Potential.

#### 1. INTRODUÇÃO

A Corrosão é um fenômeno espontâneo no qual há degradação de um material, geralmente metálico, pela ação do meio corrosivo em que está exposto, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos [1]. Quando o fenômeno ocorre em meio aquoso, a corrosão se dá segundo mecanismo do tipo eletroquímico, sendo assim promovida por reações redox anódicas e catódicas na superfície metálica [2]. A degradação de materiais metálicos

em ambiente industrial representa potencial risco de segurança e alto custo preventivo e de manutenção. No Brasil, por exemplo, é estimado que 4% do PIB nacional (R\$ 290 bilhões) durante o ano de 2019 tenham sido dispensados com custos oriundos da corrosão [3].

Dentre os materiais metálicos mais largamente utilizados pela indústria está o aço carbono [4]. Aço carbono é uma liga metálica contendo mais de 97% de Fe e até 2% de C, podendo exibir ainda Mn e P em menores quantidades [5]. Esta liga encontra uso em praticamente todos os setores industriais e da vida prática, muito embora possamos destacar sua aplicação nas indústrias civil e petroquímica [6–8]. Sendo largamente utilizado, o aço carbono está constantemente suscetível ao fenômeno da corrosão. Estima-se que 20% de todo aço carbono produzido seja utilizado na reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas [4]. Quando o aço está exposto ao ar, gás oxigênio ( $O_2$ ), na presença de umidade atua como oxidante, promovendo a oxidação do Fe a  $Fe^{2+}$  com a conseguinte formação de uma camada porosa de produtos de corrosão constituída de uma mistura de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro, popularmente conhecida como ferrugem [8]. Deste modo, diversos autores têm se dedicado a busca de moléculas, sintéticas ou naturais, que possam atuar na inibição da corrosão do aço carbono [9–12]. JAFARI *et al.* [13–18] têm investigado extensamente a corrosão do aço carbono em meio ácido e seus estudos tem indicado que moléculas orgânicas nitrogenadas atuam eficientemente como inibidores de corrosão para o aço nas condições de estudo.

Por outro lado, um ácido inorgânico que merece destaque quando se considera a corrosão do aço carbono é o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).  $H_2SO_4$  é o principal reagente da indústria química, sendo essencial em processos de mineração, síntese química, processos hidrometalúrgicos e na decapagem ácida do aço [19]. Todo  $H_2SO_4$  produzido é manuseado, armazenado e transportado pelas indústrias e, devido a sua ação oxidante, é potencialmente corrosivo aos metais em que é estocado e tubulações [20].

A corrosão do aço carbono em  $H_2SO_4$  sob condições controladas de bancada ou estudos de campo já é extensamente reportada na literatura [21–23]. Apesar do aço inoxidável ser mais resistente ao processo corrosivo promovido por  $H_2SO_4$ , os gastos associados a seu uso são pronunciadamente maiores e o aço carbono permanece sendo uma liga viável para estocagem e transporte de  $H_2SO_4$ , desde que métodos preventivos sejam utilizados [24].

Sabe-se que a extensão da corrosão depende de fatores tais como a concentração de  $H_2SO_4$  e teor de carbono [25]. Contudo, este fenômeno permanece não completamente elucidado, demonstrando certa ambiguidade quanto aos resultados observados. Por exemplo, alguns autores reportaram que soluções aquosas diluídas de  $H_2SO_4$  são extremamente corrosivas ao aço, enquanto em soluções concentradas a superfície metálica é rapidamente passivada, protegendo o metal da corrosão [24]. Contraditoriamente, Al-MOUBARAKI *et al.* [19] observaram, através de medidas de evolução de  $H_2$ , ensaios de imersão com perda de massa e com uso de técnicas eletroquímicas, que a taxa de corrosão do aço carbono em  $H_2SO_4$  aumenta com o aumento da concentração do ácido, induzindo, inclusive, a formação de pites.

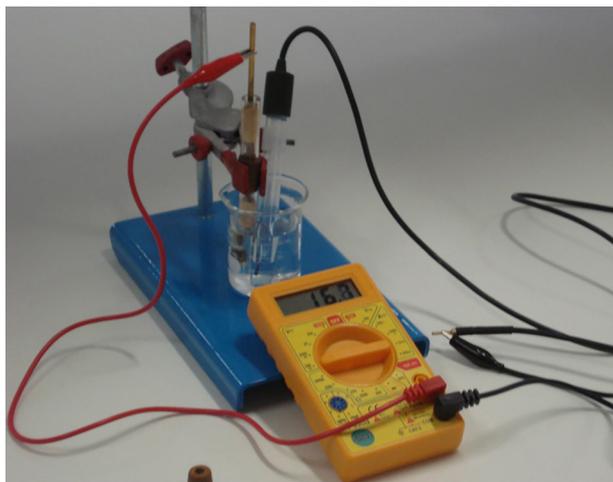
O mecanismo de corrosão do aço carbono em  $H_2SO_4$  também foi explorado, embora não seja ainda totalmente esclarecido. Sabe-se a partir do trabalho de PANOSSIAN [26] que as reações anódicas de corrosão do aço carbono ocorrem na fase ferrita, enquanto as catódicas ocorrem na fase cementita, o que justifica que as taxas de corrosão sejam dependentes do teor de carbono no aço. Alguns estudos indicam que os íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), oriundos da ionização dos dois hidrogênios de  $H_2SO_4$ , são os principais agentes promotores da corrosão do aço carbono, justificado pelo efeito complexante que este ânion exibe frente íons  $Fe^{2+}$  [24]. Contudo, estudos com aço carbono de armaduras de concreto demonstraram que, em meio neutro ou alcalino, a superfície do aço é passivada na presença de  $SO_4^{2-}$ , provavelmente devido a formação de uma fina camada de sulfato ferroso,  $FeSO_4$ , sendo nestas condições minimizado o fenômeno corrosivo [27].

Deste modo, dado aos impactos econômicos anteriormente citados, o presente trabalho objetiva estudar a corrosão do aço carbono em  $H_2SO_4$  sob a influência da adição de íons  $SO_4^{2-}$ . Diferentemente de outros estudos reportados na literatura, onde o incremento de sulfato é decorrente do aumento da concentração do  $H_2SO_4$  (incrementando conjuntamente a acidez devido ao aumento da concentração de  $H^+$ ), neste trabalho a concentração de  $SO_4^{2-}$  foi variada por adição do sal  $Na_2SO_4$ , não alterando substancialmente o pH do meio corrosivo, possibilitando um maior controle das variáveis associadas ao fenômeno corrosivo sob perspectiva.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais, reagentes e soluções

Amostras de aço carbono foram obtidas comercialmente e cortadas em formato quadrangular com área geométrica de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$ . Eletrodo de aço carbono foi confeccionado a partir da soldagem de corpo de prova de aço de área geométrica de área de  $1\text{ cm}^2$  a fio de cobre, e isolamento da face soldada com



**Figura 1:** Aparato contendo eletrodo de trabalho de aço carbono (cabo vermelho) e eletrodo de referência de Ag/AgCl (cabo preto) imersos no meio corrosivo conectados a multímetro digital para medida de potencial de circuito aberto.

resina hidrofóbica impermeável.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  P.A. da Synth (99% de pureza) foi utilizado para o preparo das soluções aquosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro P.A. da Synth foi utilizado como fonte adicional de íons sulfato. Para tal,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi pesado e dissolvido diretamente em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M de modo que a concentração de íons sulfato adicional fossem equivalentes a 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ou 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Água deionizada (18  $\text{M}\Omega$ ), obtida a partir de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA) foi utilizada no preparo das soluções. Álcool Etilíco P.A. da Synth foi utilizado para o desengraxe da superfície dos corpos de prova e do eletrodo de aço carbono. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

## 2.2. Instrumentação

Multímetro digital de alta impedância, referência DT-830B da marca SMART foi utilizado nas medidas de potencial a circuito aberto. Balança analítica BIOPRECISA, modelo FA2104N, foi utilizada para a pesagem dos corpos de prova de aço carbono durante os ensaios de imersão com perda de massa e pesagem dos reagentes. Banho ultrassônico MAXICLEAN foi utilizado no desengraxe das amostras de aço em etanol. Polítriz de bancada MAXIPLAN foi utilizada no polimento da superfície do aço carbono. Teor de ferro total em solução foi determinado por meio do uso de espectrômetro de absorção atômica de chama, VARIAN, modelo SPECTRAA 55. Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CPP) foram obtidas utilizando potenciostato/galvanostato da BAS Epsilon E2 818. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ZEISS, modelo DSM92 foi utilizado para obtenção da imagem da superfície do aço.

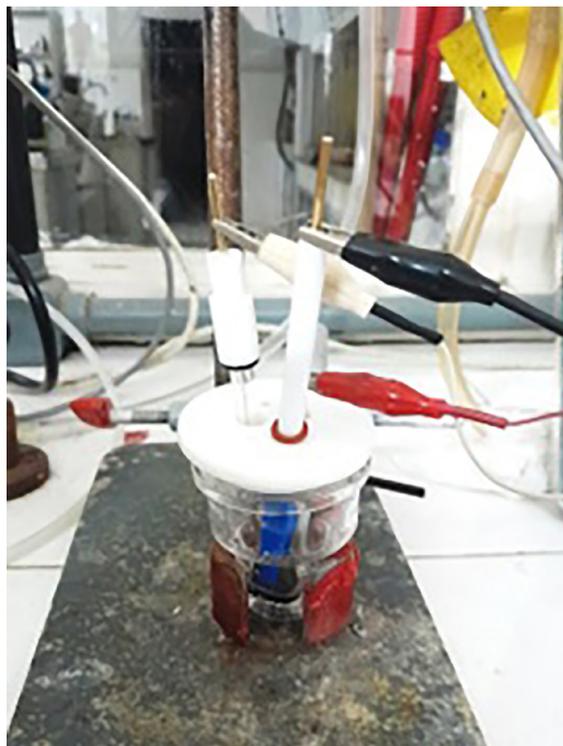
## 2.3. Procedimento experimental

### 2.3.1. Potencial a circuito aberto (PCA)

Medidas de potencial a circuito aberto (PCA) foram realizadas acompanhando o potencial de um eletrodo de aço carbono *versus* um eletrodo de referência de Ag/AgCl ( $\text{KCl}$  3 mol  $\text{L}^{-1}$ ) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  na ausência ou na presença da adição de  $\text{SO}_4^{2-}$  nas concentrações de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ou 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , conforme aparelhagem ilustrada na Figura 1. Eletrodo de trabalho foi confeccionado pela soldagem de uma amostra do aço carbono a fio de cobre metálico condutor. Posteriormente o fio de cobre foi imerso em tubo de vidro e as entradas e a face do metal onde foi realizada a soldagem foram isoladas com resina epóxi apropriada. Deste modo, apenas a superfície do aço com área geométrica de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$  esteve exposta ao meio corrosivo. Anteriormente as medidas, o eletrodo de aço foi imerso em etanol e submetido a ultrassom por 30 minutos para dissolução de eventuais resíduos orgânicos presentes na superfície. Em seguida, a superfície do eletrodo foi polida em polítriz com lixas d'água nas granulometrias de 220, 600 e 1200, consecutivamente. Os potenciais foram acompanhados em função do tempo nos intervalos de 0, 1, 4, 10 e 24 h.

### 2.3.2. Ensaios de imersão com perda de massa

Ensaios de imersão com perda de massa foram realizados utilizando amostras (corpos de prova) de aço carbono com área geométrica de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$ . O tratamento prévio da superfície foi realizado conforme as etapas de desengraxe e polimento, de modo idêntico ao feito para o eletrodo de aço carbono, conforme



**Figura 2:** Célula eletroquímica com sistema de três eletrodos onde aço carbono foi utilizado como eletrodo de trabalho (cabo preto), platina foi utilizado como contraeletrodo (cabo vermelho) e Ag/AgCl ( $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi utilizado como eletrodo de referência (cabo branco).

anteriormente descrito. A superfície dos corpos de prova oposta àquelas de análise (superfície não polida) foram isoladas com fita adesiva inerte e hidrofóbica. As massas dos corpos de prova foram medidas antes e após a imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na ausência ou na presença da adição de sulfato nas concentrações de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ , durante os tempos de 1, 4, 10, 15 e 24 h. Perda de massa compreendeu a razão da variação de massa pela área geométrica exposta ( $\Delta m_{\text{Fe}}/A$ ). Os valores de  $\Delta m_{\text{Fe}}/A$  encontrados foram plotados graficamente em função do tempo de imersão, sendo o coeficiente angular equivalente à taxa de corrosão ( $V_{\text{corr}}$ ) em  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

### 2.3.3. Ensaio de perda de massa baseado no teor de íons Fe em solução

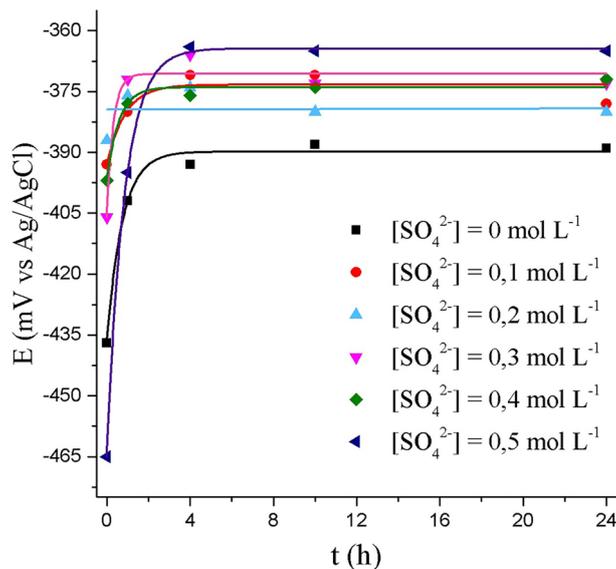
As soluções residuais aos ensaios de imersão do aço em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com ou sem adição de sulfato tiveram o teor de íons Fe determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA). Uma vez conhecida a concentração de Fe em solução foi possível estimar a massa de Fe dissolvido. A razão  $\Delta m_{\text{Fe}}/A$  foi plotada graficamente em função do tempo de imersão e  $V_{\text{corr}}$ , em unidades de  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , foi estimada pelo coeficiente angular da reta obtida.

### 2.3.4. Ensaios de voltametria de varredura linear

Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica (CPP) para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com adição de íons sulfato a partir da técnica de voltametria de varredura linear. As CPP permitem obter importantes resultados a respeito da corrosão do aço e a comparação dos resultados com aqueles obtidos por imersão com perda de massa e medidas de potencial a circuito aberto. As medidas foram realizadas com potenciostato/galvanostato usando uma cela de vidro convencional com entrada para 3 eletrodos. Aço carbono, platina e Ag/AgCl foram usados como eletrodos de trabalho, contraeletrodo e eletrodo de referência, respectivamente (Figura 2). A solução eletrolítica consistiu no meio corrosivo, tal qual as soluções preparadas para os ensaios de imersão com perda de massa. O experimento foi conduzido a 25 °C, ocorrendo a varredura de -650 a -200 mV vs Ag/AgCl. A velocidade de varredura de potencial foi de 1  $\text{mV s}^{-1}$ . Os dados obtidos foram plotados com logaritmo da corrente ( $\log i$ ) em função do potencial, a fim de se obter os dados de potencial ( $E_{\text{corr}}$ ) e corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ).

### 2.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os corpos de prova de aço carbono expostos por 24 h às diferentes condições do meio corrosivo, foram secos e devidamente armazenados para evitar contaminações e contato com o ar atmosférico. Em seguida, estes foram



**Figura 3:** Medidas de potencial a circuito aberto (PCA) para o eletrodo de aço carbono *vs* Ag/AgCl em função do tempo de imersão em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> com a adição de íons sulfato, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, nas concentrações de (■) 0 mol L<sup>-1</sup>, (●) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, (▲) 0,2 mol L<sup>-1</sup>, (▼) 0,3 mol L<sup>-1</sup>, (◆) 0,4 mol L<sup>-1</sup> e (◄) 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

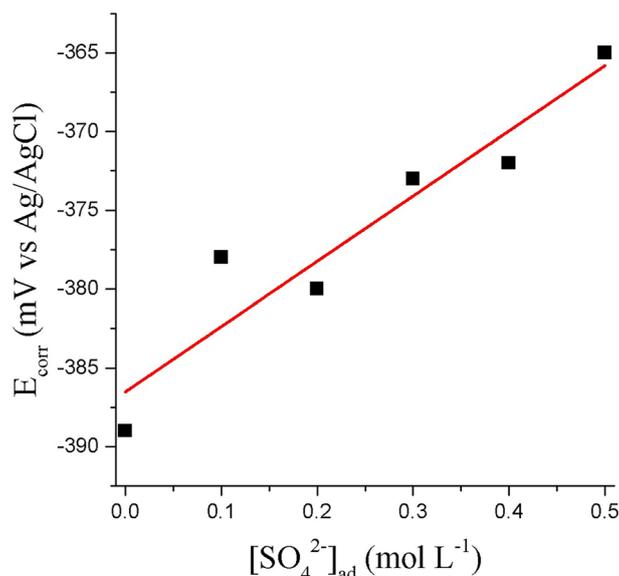
conduzidos à caracterização microscópica da superfície usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A obtenção das imagens foi efetuada no modo de elétrons secundários e retroespalhados a uma tensão de 20 kV e um aumento na magnitude de 500 vezes.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Efeito dos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nas medidas de potencial a circuito aberto (PCA)

Apesar de se tratar de um método extremamente simples e de baixo custo, medidas de PCA seguem como uma valorosa técnica para estudar os fenômenos corrosivos, principalmente em campo, podendo ser obtidas importantes informações de natureza qualitativa [28]. Na Figura 3 são ilustradas as curvas referentes as medidas de PCA para o aço carbono *versus* eletrodo de Ag/AgCl quando imerso em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> com adição de diferentes concentrações de íons sulfato. É possível observar que, independentemente da concentração adicional de sulfato no meio corrosivo, o perfil das curvas é similar, indicando que o mecanismo de corrosão atuante deve ser o mesmo nestas condições. Inicialmente é visto que os valores de PCA (E *vs* Ag/AgCl) são significativamente negativos, tendendo, com o passar do tempo, a adquirir valores de potencial mais anódicos (mais positivos). Após 4 h de imersão do eletrodo de aço carbono, nas diferentes soluções em que os ensaios foram conduzidos, foi possível notar que os valores de PCA tendem à estabilização, com as curvas, a partir daquele momento, apresentando então perfil constante.

Ademais, um grupo considerável de pesquisadores têm considerado o potencial de circuito aberto estacionário (a saber, o potencial de circuito aberto constante ou quase constante) como sendo equivalente ao potencial de corrosão, E<sub>corr</sub> [29]. Uma vez que, conforme anteriormente mencionado, os valores de PCA permanecem praticamente constantes a partir de 4 h de imersão do eletrodo de aço carbono, consideramos que o estado estacionário é obtido. Assim, os valores de PCA para o eletrodo de aço foram registrados no tempo de 24 h, nas diferentes condições de estudo, como sendo os respectivos valores de E<sub>corr</sub>. A Figura 4 ilustra o gráfico obtido a partir dos valores de E<sub>corr</sub> em função da concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adicionado à solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Apesar da relação não ser perfeitamente linear, pode-se observar que à medida que se promove o aumento de íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, E<sub>corr</sub> tende a assumir valores menos negativos, ou seja, mais nobres. Conforme discutido por HEGAZY e AIAD [30] este achado é sugestivo de que a cinética da reação anódica de corrosão do aço carbono é mais fortemente influenciada pela adição de íons sulfato do que aquela referente a reação catódica. Estes achados são corroborados pela obtenção de curvas de polarização potenciodinâmicas (CPP), discutidas posteriormente. Provavelmente o incremento de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> favorece a oxidação de Fe a Fe<sup>2+</sup>, com a posterior formação de um filme de FeSO<sub>4</sub> que, uma vez na superfície, diminui os sítios ativos anódicos disponíveis no aço carbono. Resultados similares são reportados quando se utilizam diferentes inibidores anódicos de corrosão para o aço carbono [20, 21, 31].



**Figura 4:** Valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs Ag/AgCl) para o eletrodo de aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em função da concentração de sulfato adicionado,  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ad}}$ .

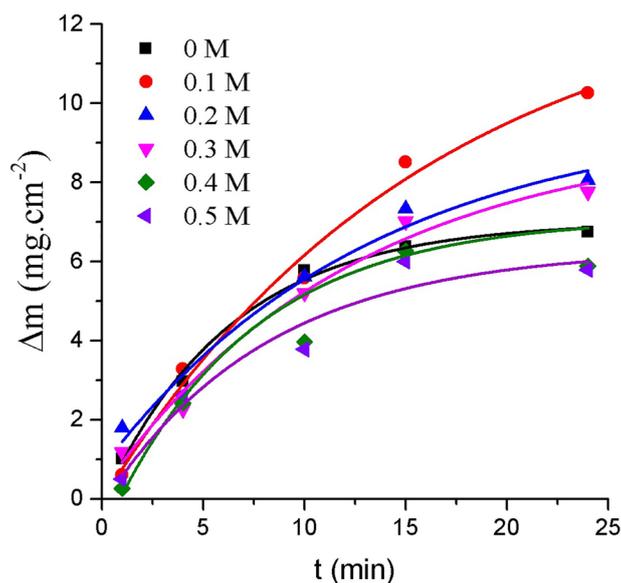
### 3.2. Ensaio de imersão com perda de massa

Ensaio de imersão com perda de massa para o aço carbono em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  com diferentes concentrações de íons sulfato dissolvidos foram realizados e os resultados obtidos são ilustrados nos gráficos da Figura 5. Nestes, as curvas de  $\Delta m/A$  em função do tempo de imersão sugerem um comportamento de natureza exponencial ( $R^2 > 0,90$ ) a despeito da concentração de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes no meio corrosivo, corroborando que o mecanismo da corrosão do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permanece inalterado com o incremento de sulfato nas condições de estudo. Além disso, pode-se observar que as curvas tendem, em início, a variar mais rapidamente com o tempo, até aproximadamente 10 h de imersão. Neste momento inicial, em consonância com o observado pelas medidas de PCA, devem ser predominantes as reações de dissolução anódica do metal. Para tempos de imersão superiores a 10 h as curvas ilustradas na Figura 5 tendem a adquirir um perfil constante, sugestivo da passivação da superfície. Logo, tem-se que, a partir daí, a precipitação de produtos de corrosão insolúveis aderentes à superfície do aço se dê mais pronunciadamente do que a dissolução metálica. Conforme anteriormente discutido, estes resultados estão em concordância com a diminuição de áreas anódicas na superfície do aço à medida que os produtos de corrosão são precipitados e aderem à superfície.

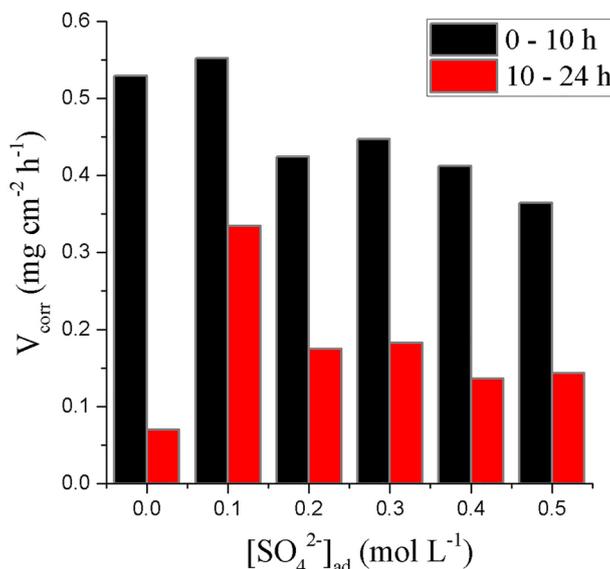
Uma vez sugerido que a corrosão do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ocorre segundo o mecanismo de dissolução-passivação, a depender do tempo de imersão uma destas etapas será predominante. Assim, optamos por estimar as taxas de corrosão para cada um desses momentos separadamente. Na Figura 6 tem-se o gráfico que indica os valores de taxa de corrosão ( $V_{\text{corr}}$ ) para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com diferentes adições de sulfato no intervalo de 0 e 10 h (barras pretas) e para tempos entre 10 e 24 h de imersão (barras vermelhas).

Para todas as concentrações de sulfato adicionadas, a corrosão do aço apresenta maiores taxas no intervalo entre 0 e 10 h do que em períodos superiores de imersão, o que, conforme discutido, é de acordo com o mecanismo do tipo dissolução-passivação [32]. Convém observar que, quando se tem 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  adicional no meio, há um leve aumento da velocidade da corrosão do aço entre 0 e 10 h quando comparada àquela observada na reação controle (sem adição de sulfato). Por outro lado, quando se considera esse mesmo incremento de  $\text{SO}_4^{2-}$  para tempos entre 10 e 24 h de imersão, um substancial incremento no valor da taxa de corrosão em relação a solução controle é verificado, indicando que uma pequena adição de sulfato tende a promover a dissolução do metal e retardar a passivação da superfície. Uma possível justificativa é que, para tal condição em particular, seja favorecida a formação de complexos entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $[\text{FeSO}_4\text{X}]^n$ , onde X seriam outros possíveis ligantes coordenados ao Fe, como  $\text{H}_2\text{O}$  por exemplo, e n seria a carga do íon complexo. A formação de íons complexos aumenta a taxa de dissolução do metal uma vez que esta ocorre com o consumo de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , tendendo a favorecer o deslocamento do equilíbrio no sentido de oxidação de Fe a  $\text{Fe}^{2+}$ [2].

Quando se considera os valores  $V_{\text{corr}}$  para incrementos de íon sulfato maiores que 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  observa-se que até as primeiras 10 h de imersão aquelas diminuem consideravelmente em relação a solução isenta de incremento de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por outro lado, quando se considera tempos acima de 10 h de imersão é observada a diminuição



**Figura 5:** Valores de perda de massa ( $\Delta m/A$ ) em função do tempo de imersão para o aço carbono em  $H_2SO_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com a adição de (■)  $0 \text{ mol L}^{-1}$ , (●)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , (▲)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , (▼)  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , (◆)  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e (◀)  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $SO_4^{2-}$ .

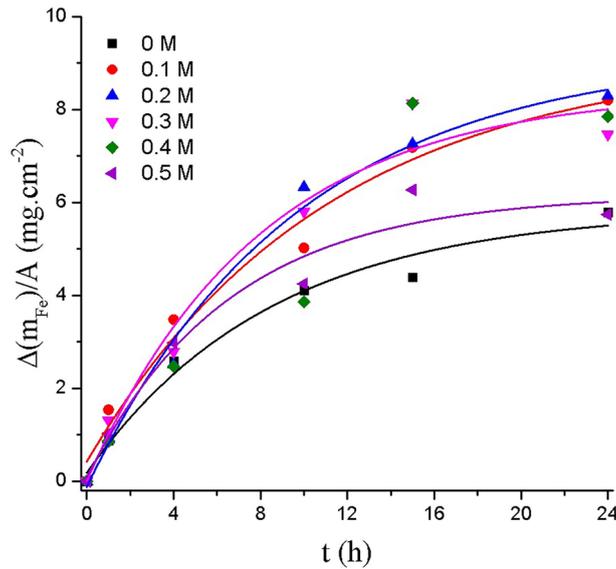


**Figura 6:** Taxas de corrosão para o aço carbono em  $H_2SO_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em função da concentração de íons  $SO_4^{2-}$  adicionado nos tempos de 0 a 10 h (barras pretas) e entre 10 e 24 h (barras vermelhas).

das taxas de corrosão em função do incremento de sulfato. Dessa forma, tem-se que a extensão do processo corrosivo será dependente da proeminência entre o efeito complexante em contraste com o efeito passivante que os íons sulfato possam exibir frente ao aço.

De modo a corroborar os achados para os ensaios de imersão com perda de massa, foi estimada a concentração de íons Fe total em solução por EAA. Os valores foram convertidos em massa total de Fe em solução por unidade de área do aço carbono, sendo obtido o gráfico em função do tempo de imersão, ilustrado na Figura 7. O perfil da curva quando se considera os íons Fe em solução é praticamente idêntico aquele em que se considera a perda de massa da liga metálica (Figura 5), de tal modo que no início do processo corrosivo há o aumento da concentração de íons Fe oriundos da reação de dissolução anódica. Para tempos maiores de imersão o incremento da concentração de Fe é estagnado, o que é, novamente, associado ao equilíbrio entre a dissolução metálica e a precipitação do ferro na forma de produtos de corrosão insolúveis.

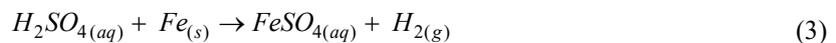
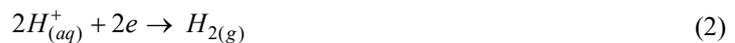
Na Figura 8 tem-se ilustrado o gráfico que indica os valores de taxa de corrosão calculados pelas variações de massa de íons ferro em solução em função do tempo. Observamos que para menores incrementos de sulfato ( $0,1$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ), houve aumento da concentração de íons Fe dissolvido. As taxas permanecem praticamente

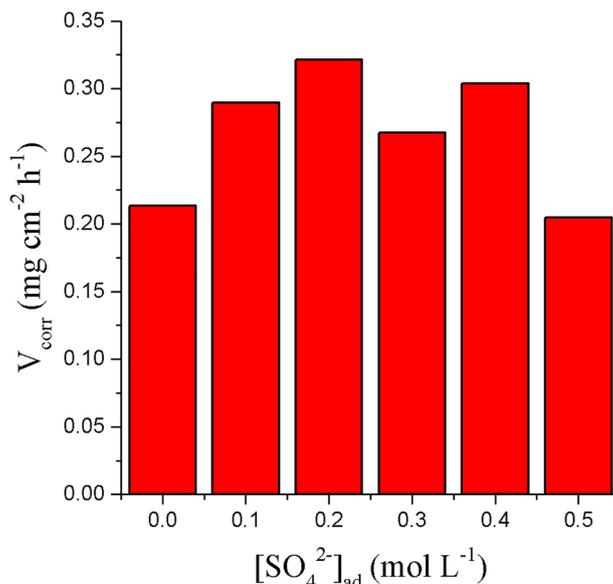


**Figura 7:** Massa de íons Fe em solução por unidade de área da amostra do aço carbono em função do tempo de imersão em  $H_2SO_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com a adição de (■)  $0 \text{ mol L}^{-1}$ , (●)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , (▲)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , (▼)  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , (◆)  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e (◀)  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $SO_4^{2-}$ .

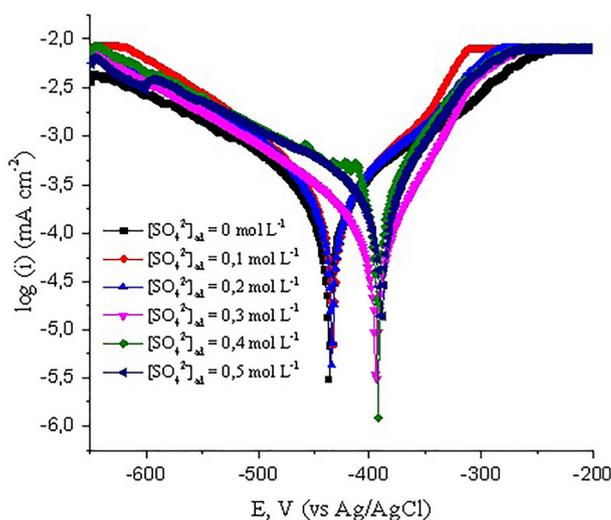
constantes até adição de  $SO_4^{2-}$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e diminuem quando se tem o incremento de sulfato  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , concentração máxima do ânion adicionada ao meio durante o presente estudo. Em acordo com os resultados anteriormente discutidos, os valores de  $V_{\text{corr}}$  estimados por EAA reforçam o mecanismo dissolução-passivação para o aço carbono em  $H_2SO_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo que, menores adições de sulfato tendem a promover discretamente a etapa de dissolução do metal, enquanto maiores concentrações tendem a favorecer a passivação da superfície.

De acordo com o reportado na literatura a corrosão do aço carbono em soluções diluídas de  $H_2SO_4$  apresenta como reação anódica a oxidação do ferro metálico (equação 1), enquanto a reação catódica é aquela de redução de  $H^+$  com evolução de gás hidrogênio (equação 2). Por outro lado, quando a corrosão ocorre em soluções mais concentradas em  $H_2SO_4$  a oxidação do Fe e a redução de  $H^+$  ocorrem com a formação de  $FeSO_4$  (equação 3). Adicionalmente, sabe-se que a formação de espécies complexas de ferro podem atuar como catalisadoras para a formação de um filme passivante de compostos ferrosos [33]. Em tal mecanismo a primeira etapa consiste na adsorção do ânion (no caso  $SO_4^{2-}$ ) à superfície metálica, promovendo a oxidação e formação do complexo. Os íons  $Fe^{2+}$  podem então reagir com ânions ou espécies oxigenadas formando sais, óxidos ou hidróxidos aderentes à superfície. DA SILVA e PONTES FILHO [34], ao estudarem a corrosão do aço carbono em meio sulfato sob a influência da bactéria *Salmonella anatum*, observaram a formação de camada passivante na superfície do aço que, segundo os autores, possui natureza mista de hidróxidos e fosfato de ferro. No presente trabalho, os resultados sugerem que pequenas adições de sulfato tendem a promover a dissolução do metal segundo a equação 1, promovida pelo efeito catalítico da complexação por sulfato. Em concentrações maiores de sulfato, o ferro dissolvido pode se ligar ao ânion em maior extensão produzindo sulfato ferroso pouco solúvel (equação 3), muito embora a formação conjunta de hidróxidos férricos seja bastante provável (equação 4).





**Figura 8:** Taxas de corrosão para o aço carbono em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em função da concentração de íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> estimadas através da quantificação de íons Fe total em solução por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).



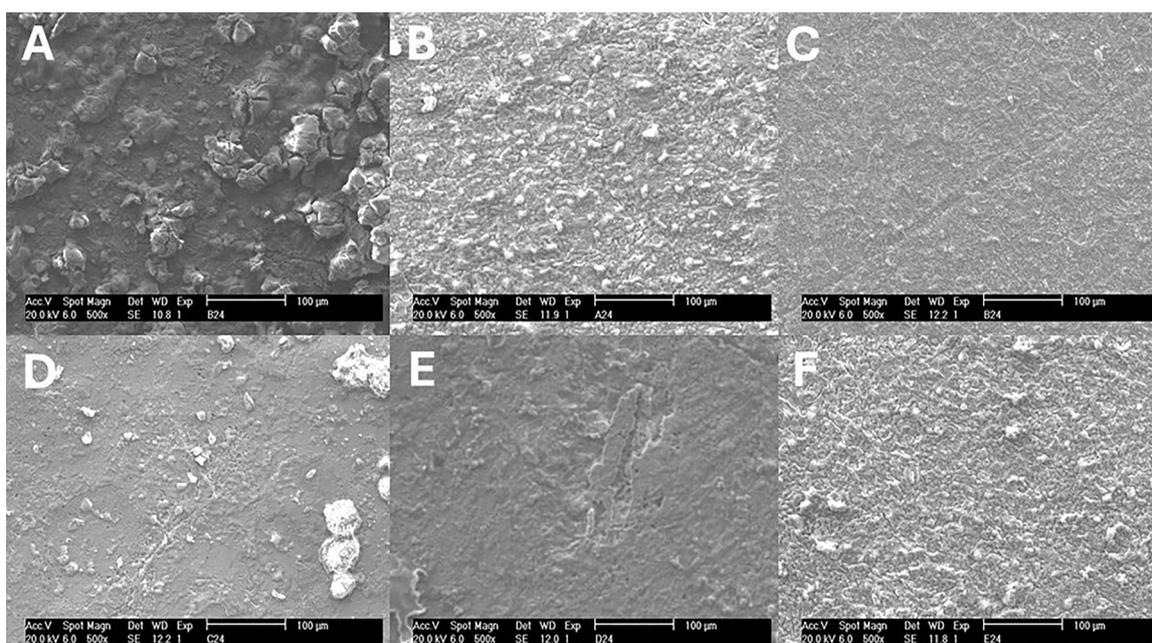
**Figura 9:** Curvas de polarização potenciodinâmica (CPP) obtidas usando aço carbono, Pt e Ag/AgCl como eletrodos de trabalho, contraeletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. As curvas foram obtidas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> com a adição de (■) 0 mol L<sup>-1</sup>, (●) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, (▲) 0,2 mol L<sup>-1</sup>, (▼) 0,3 mol L<sup>-1</sup>, (◆) 0,4 mol L<sup>-1</sup> e (◀) 0,5 mol L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. A varredura de potencial foi realizada a uma velocidade de 1 mV s<sup>-1</sup>, entre -650 mV e -200 mV.

### 3.3. Curvas de polarização potenciodinâmica (CPP)

De modo a melhor elucidar o mecanismo de dissolução química do aço em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M sob influência da adição de íons sulfato foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica (CPP) através da técnica de voltametria de varredura linear. Os voltamogramas obtidos, graficados na forma de log *i* vs *E*, são ilustrados na Figura 9. Os valores de potencial (*E*<sub>corr</sub>) e corrente de corrosão (*i*<sub>corr</sub>) estimados pelas curvas de Tafel [2] encontram-se resumidos na Tabela 1. É possível notar que os perfis voltamétricos são dependentes das concentrações de íons sulfato adicionado. Assim, pequenos incrementos de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>) não alteram significativamente os valores de *E*<sub>corr</sub> e *i*<sub>corr</sub> estimados. Por outro lado, incrementos maiores em íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,3, 0,4 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>) promovem o deslocamento de *E*<sub>corr</sub> para regiões mais anódicas, o que é de acordo com o discutido para os resultados obtidos pelas medidas de PCA. Por outro lado, os valores de *i*<sub>corr</sub> não são significativamente alterados pela adição de sulfato (exceção aquela com incremento de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,3 mol L<sup>-1</sup>). Deste modo, embora a adição de

**Tabela 1:** Valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) estimados por polarização potenciodinâmica para o aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  com a adição de íons sulfato.

CONCENTRAÇÃO DE $\text{SO}_4^{2-}$ ADICIONADO (mol $\text{L}^{-1}$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ (mA)
0	-436	3,56
0,1	-432	3,55
0,2	-433	3,56
0,3	-393	3,81
0,4	-391	3,57
0,5	-389	3,58



**Figura 10:** Micrografias da superfície do aço carbono após 24 h de imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  na (A) ausência de íons sulfato adicionados e na presença de (B) 0,1 (C) 0,2 (D) 0,3 (E) 0,4 (F) 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de íons sulfato adicionados.

sulfato tenha influência nos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na corrosão do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , principalmente nas reações anódicas, não se pode atribuir, com base nas curvas de polarização obtidas, qualquer efeito promotor ou inibidor da corrosão [35]. Assim, é corroborado que o incremento de  $\text{SO}_4^{2-}$  atue nas etapas de passivação da superfície do aço, contudo ou pela não uniformidade ou pela porosidade do filme formado, está não atua, dentro das condições de estudo, impedindo o a passagem de corrente elétrica pela superfície.

### 3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As superfícies dos corpos de prova após 24 h de imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com adição de íons sulfato foram submetidas a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias para a superfície do aço estão ilustradas nas Figura 10A-F. Em todas as imagens é possível observar aspectos similares quanto a morfologia superficial, não sendo evidenciada a formação de pites, o que sugere que a corrosão se dá uniformemente na superfície do aço, independente da concentração de sulfato presente. Adicionalmente, observa-se a presença de produtos de corrosão insolúveis aderidos a superfície do aço carbono de maneira não uniforme. Conforme discutido anteriormente, a natureza de tal produto está provavelmente associada a uma mistura de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Aparentemente, maior acúmulo de produtos de corrosão ocorre na superfície do aço carbono onde não há adição de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figura 10A). Este fato corrobora com a hipótese de que os íons sulfato adicionados tendem a promover a solubilidade do Fe, o que provavelmente ocorre devido a reações de complexação.

#### 4. CONCLUSÕES

Corrosão do aço carbono em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  com a adição de  $\text{SO}_4^{2-}$  (oriundos da dissociação de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) foi estudada. Medidas de PCA permitiram estimar o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), sendo observado que estes tendem a valores mais anódicos com o incremento de sulfato, sugerindo mecanismo de dissolução-passivação com progressiva diminuição das áreas anódicas. Ensaio de perda de massa e quantificação do teor de íons Fe total em solução são de acordo com a influência da concentração de sulfato adicionado nas taxas de corrosão ( $V_{\text{corr}}$ ). Curvas de polarização potenciodinâmica corroboram os resultados anteriores e suportam que a adição de  $\text{SO}_4^{2-}$  interfere mais significativamente nas reações anódicas. É proposto que pequenos incrementos de íons sulfato tendem a favorecer o processo de dissolução do metal em detrimento da etapa de precipitação. Tal efeito está provavelmente associado a complexação de íons Fe pelo ânion  $\text{SO}_4^{2-}$ . Incrementos maiores de sulfato tendem a promover mais pronunciadamente a etapa de passivação. As micrografias da superfície do aço carbono permitiram classificar a corrosão como uniforme, independentemente da concentração de sulfato adicionado. Adicionalmente, produtos de corrosão insolúveis foram visualizados, provavelmente sendo formado por uma mistura de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Prof. Dr. Rui Carlos Barros da Silva (*in memoriam*), verdadeiro mentor do presente trabalho, e a quem desejamos homenagear postumamente com esta publicação após uma década de seu falecimento. Agradecemos também à Central Analítica da UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-equipamentos CAPES pela disponibilização do Microscópio Eletrônico de Varredura. Finalmente, os autores agradecem aos programas PIBIC/CNPQ, PIBIC/IFCE e PIBIC/UECE pela concessão de bolsas de pesquisa para o desenvolvimento do trabalho.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] GENTIL, V., *Corrosão*, 4. ed., Rio de Janeiro, LTC, 2003.
- [2] WOLYNEC, S., *Técnicas eletroquímicas em corrosão*, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 2013.
- [3] BRASILMINING, *Processo de corrosão faz com que 30% da produção mundial de ferro e aço seja desperdiçada*, 2020. <https://brasilminingsite.com.br/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada/#:~:text=BRASIL>, acesso em agosto de 2024.
- [4] FRAUCHES-SANTOS, C., ALBUQUERQUE, M.A., OLIVEIRA, M.C.C., *et al.*, “A corrosão e os agentes anticorrosivos”, *Rev. Virtual Quim.*, v. 6, pp. 293–309, 2014. doi: <http://doi.org/10.5935/1984-6835.20140021>.
- [5] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT NBR NM 87: Aço Carbono e Ligados Para a Construção Mecânica: Designação e Composição Química, São Paulo, ABNT, 2000. <https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/20809/nbrnm87-aco-carbono-e-ligados-para-construcao-mecanica-designacao-e-composicao-quimica>, acesso em agosto de 2024.
- [6] PIMENTEL, A., SOARES, F., VASCONCELOS, L.T., “Corrosão em armaduras de concreto”, *Ciências Exatas e Tecnológicas.*, v. 3, pp. 177–188, 2015.
- [7] REIS, M.I.P., DA SILVA, F.D.C., ROMEIRO, G.A., *et al.*, “Mineral scale deposition in surfaces: Problems and opportunities in the oil industry”, *Rev. Virtual Quim.*, v. 3, n. 1, pp. 2–13, 2011. doi: <http://doi.org/10.5935/1984-6835.20110002>.
- [8] SILVA, M.V.F., PEREIRA, M.C., CODARO, E.N., *et al.*, “Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química”, *Química Nova*, v. 38, pp. 293–296, 2015. doi: <http://doi.org/10.5935/0100-4042.20140313>.
- [9] OLIVEIRA, T.M.D., CARDOSO, S.P., “Evaluation of white tea as a potential corrosion inhibitor”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 24, pp. e12294, 2019. doi: <http://doi.org/10.1590/s1517-707620190001.0631>.
- [10] SANTOS, J.E.P.D., BARROSO, A.P.R.D.N., PARENTE, M.M.V., *et al.*, “Estudo da Inibição de Corrosão do aço carbono em ácido clorídrico na presença de mangiferina.”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 21, n. 4, pp. 1045–1053, 2016. doi: <http://doi.org/10.1590/s1517-707620160004.0096>.
- [11] AMMIRATI, A.C., NASCIMENTO, C.C.F.D., “Uso sustentável de extratos de origem animal e vegetal como aditivos para prevenção à corrosão da cadeia de fertilizantes”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 27, n. 1, pp. e202144965, 2022. doi: <http://doi.org/10.1590/1517-7076-rmat-2021-44965>.

- [12] SOUZA, P.D.D.C., MENEZES, P.L.F., LINS, V.D.F.C., *et al.*, “Evaluation of the use of species of Brazilian flora to inhibit corrosion of carbon steel in acidic medium: a review”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 28, n. 4, pp. e20230308, 2023. doi: <http://doi.org/10.1590/1517-7076-rmat-2023-0308>.
- [13] JAFARI, H., DANAEE, I., ESKANDARI, H., *et al.*, “Electrochemical and theoretical studies of adsorption and corrosion inhibition of N,N'-bis(2-hydroxyethoxyacetophenone)-2,2-dimethyl-1,2-propanediamine on low carbon steel (API 5L Grade B) in acidic solution”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 20, pp. 6617–6632, 2013. doi: <http://doi.org/10.1021/ie400066x>.
- [14] JAFARI, H., AKBARZADE, K., DANAEE, I., “Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives”, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 7, pp. 1387–1394, 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.018>.
- [15] JAFARI, H., DANAEE, I., ESKANDARI, H., *et al.*, “Combined computational and experimental study on the adsorption and inhibition effects of N2O2 schiff base on the corrosion of API 5L grade B steel in 1mol/L HCl”, *Journal of Materials Science and Technology*, v. 30, n. 3, pp. 239–252, 2014. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.01.003>.
- [16] JAFARI, H., AMERI, E., VAKILI, M.H., *et al.*, “Novel Silicon-based schiff-base as corrosion inhibitor for anti-corrosion behavior of API 5L Grade B in 1M HCl”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 311, pp. 128499, 2024. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128499>.
- [17] JAFARI, H., AMERI, E., HASSAN VAKILI, M., *et al.*, “Effect of OH position on adsorption behavior of Schiff-base derivatives in corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl”, *Electrochemistry Communications*, v. 159, pp. 107653, 2024. doi: <http://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107653>.
- [18] JAFARI, H., AMERI, E., REZAEIVALA, M., *et al.*, “Anti-corrosion behavior of two N2O4 Schiff-base ligands: experimental and theoretical studies”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 164, pp. 110645, 2022. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jpccs.2022.110645>.
- [19] AL-MOUBARAKI, A.H., GANASH, A.A., AL-MALWI, S.D., “Investigation of the corrosion behavior of mild steel/H2SO4 systems”, *Moroccan Journal of Chemistry*, v. 8, pp. 264–279, 2020.
- [20] BRAIG, B.D., *Handbook of Corrosion Data*, 2. ed., Materials Park, ASM International, 1995.
- [21] HINES, J.G., WILLIAMSON, R.C., “Anodic behaviour of mild steel in strong sulphuric acid-I. Steady-state conditions”, *Corrosion Science*, v. 4, n. 1–4, pp. 201–210, 1964. doi: [http://doi.org/10.1016/0010-938X\(64\)90019-8](http://doi.org/10.1016/0010-938X(64)90019-8).
- [22] JAVIDI, M., KARIMI ABADEH, H., NAMAZI, F., *et al.*, “A new perspective on the corrosion of carbon steels in H2SO4 acid environments: Statistical analysis of corrosion mechanisms by response surface modeling”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 312, pp. 128608, 2024. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128608>.
- [23] FERHAT, M., BENCHETTARA, A., AMARA, S.E., *et al.*, “Corrosion behaviour of Fe-C alloys in a sulfuric medium”, *J. Mater. Environ. Sci.*, v. 5, pp. 1059–1068, 2014.
- [24] PANOSSIAN, Z., DE ALMEIDA, N.L., DE SOUSA, R.M.F., *et al.*, “Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: a review”, *Corrosion Science*, v. 58, pp. 1–11, 2012. doi: <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.025>.
- [25] DAMON, G.H., “Acid corrosion of steel: effect of carbon content on the corrodibility of steel in sulfuric acid”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 33, n. 1, pp. 67–69, 1941. doi: <http://doi.org/10.1021/ie50373a013>.
- [26] PANOSSIAN, Z., *Estudo da corrosão do aço carbono em meio ácido*, São Paulo, Universidade de São Paulo, 1981.
- [27] HUET, B., L'HOSTIS, V., TRICHEUX, L., *et al.*, “Influence of alkali, silicate, and sulfate content of carbonated concrete pore solution on mild steel corrosion behavior”, *Mater. Corros.*, v. 61, n. 2, pp. 111–124, 2010. doi: <http://doi.org/10.1002/maco.200905244>.
- [28] BERTON, M.A., AMARAL, R.S., AZEVEDO, F.S., *et al.*, “Investigação do processo corrosivo do aço carbono SAE 1020 em água da Usina Hidroelétrica de Tucuruí/PA”, *Engevista*, v. 20, pp. 747–756, 2018. <https://periodicos.uff.br/engevista/article/view/9565>, acesso em agosto de 2024.
- [29] AGOSTINHO, S., JAIMES, R., BARBOSA, L., “O que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto?”, In: *Intercorr 2010*, Fortaleza, pp. 12, 2010, [https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2010/INTERCORR2010\\_163.pdf](https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2010/INTERCORR2010_163.pdf), acesso em agosto de 2024.

- [30] HEGAZY, M.A., AIAD, I., “1-Dodecyl-4-((3-morpholinopropyl)imino)methylpyridin-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 31, pp. 91–99, 2015. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.06.012>.
- [31] DA SILVA, K.A., DA SILVA, L.D.S.V., DOS SANTOS VASCONCELLOS, M., *et al.*, “Etilenodiamina como inibidor de corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316 em meio ácido”, *Revista Univap*, v. 26, n. 51, pp. 191–200, 2020. doi: <http://doi.org/10.18066/revistaunivap.v26i51.2434>.
- [32] PEREIRA, W.G., LIMA, G.V., ABREU, F.D., *et al.*, “Lead chemical dissolution in acidic medium in the presence of citrate”, *Rev. Virtual Quim.*, v. 4, n. 6, pp. 641–652, 2012. doi: <http://doi.org/10.5935/1984-6835.20120049>.
- [33] ABDEL-GABER, A.M., KHALIL, N., EL-FETOUH, A.A., “The dissolution mechanism of steel in inorganic acids”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 50, n. 6, pp. 442–447, 2003. doi: <http://doi.org/10.1108/00035590310501602>.
- [34] DA SILVA, R.C.B., PONTES FILHO, T.R., “Corrosão do aço carbono em meio sulfato na presença da bactéria *Salmonella anatum*”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 13, n. 2, pp. 282–293, 2008. doi: <http://doi.org/10.1590/S1517-70762008000200006>.
- [35] PARAJULI, D., SHARMA, S., OLI, H.B., *et al.*, “Comparative study of corrosion inhibition efficacy of alkaloid extract of *artemesia vulgaris* and *solanum tuberosum* in mild steel samples in 1 M Sulphuric acid”, *Electrochem.*, v. 3, n. 3, pp. 416–433, 2022. doi: <http://doi.org/10.3390/electrochem3030029>.