

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**O USO DO BENZOTRIAZOL NA FOSFATIZAÇÃO DO
AÇO CARBONO 1008 COM FOSFATO DE FERRO II.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CRISTIANE SPAGNOL

GUARAPUAVA-PR

2009

CRISTIANE SPAGNOL

**O USO DO BENZOTRIAZOL NA FOSFATIZAÇÃO DO AÇO CARBONO 1008 COM
FOSFATO DE FERRO II.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2009

Dedico este trabalho,
Aos meus pais, Sirlei e Sadi Spagnol
e aos meus irmãos Carina e Ricardo.
Amo Vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues pela orientação, conhecimento transmitido, apoio na realização deste projeto e principalmente pelo carinho e amizade.

A professora Dra. Isolda Costa do IPEN (SP), pelo apoio em ceder seus aparelhos para as medidas finais deste trabalho.

Ao programa de Pós Graduação em Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste, pela oportunidade de execução deste trabalho.

Aos meus pais por toda dedicação, carinho, amor e por sempre acreditarem na importância do estudo.

Aos meus amigos Barbosa, Everton e principalmente a Martha agradeço por todos os momentos felizes, brincadeiras e risadas dadas. Além da ajuda e troca de conhecimento.

A família Tussolini pela grande amizade que construímos, pelos almoços de domingo, cafés no final da tarde e por todos os fins de semana que passamos juntos. Muito Obrigada!

Ao meu namorado Fabiano, que durante a redação da dissertação me incentivou estando sempre do meu lado, obrigada pelo carinho e compreensão.

A todos os professores, colegas e amigos do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica (GPEL), em especial a Marilei, Douglas, Everson, Maico e Tiago pela ajuda e esclarecimentos durante a realização desse projeto.

A CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3. REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1 Corrosão.....	5
3.2 Classificação da corrosão	5
3.3 Aço carbono.....	7
3.3.1 Classificação do aço carbono.....	9
3.4 Proteção contra a corrosão.....	10
3.4.1 Preparação da superfície metálica	10
3.4.2 Meios empregados para a remoção de impurezas	10
3.4.3 Detergência	11
3.4.4 Solubilização.....	12
3.4.5 Ação química	12
3.4.6 Ação mecânica	12
3.4.7 Ativador de superfície	13
3.5 Fosfatização	14
3.5.1 Reações químicas	15
3.5.2 Tipos de camadas e fosfatos.....	17
3.5.3 A composição do banho.....	18
3.5.3.1 Fosfato de ferro.....	18
3.5.3.2 Fosfato de zinco.....	18
3.5.3.3 Fosfato tricatiônico (Zinco, Níquel e Manganês).....	19
3.5.4 Tempo e temperatura do banho.....	19
3.5.5 Métodos de fosfatização	20
3.5.5.1 Fosfatização a jato ou spray	20
3.5.5.2 Fosfatização por imersão.....	20
3.6 Secagem.....	21
3.7 Estudos da literatura sobre fosfatos.....	21
3.8 Inibidores de corrosão	25
3.8.1 Classificação	25
3.8.1.1 Inibidores orgânicos.....	25
3.8.1.2 Inibidores inorgânicos.....	26
3.8.1.3 Inibidores mistos.....	27
3.9 Benzotriazol.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Soluções empregadas	32
4.1.1 Banho desengraxante e ativador.....	32
4.1.2 Preparo da solução de fosfato de ferro	32
4.1.3 Preparo da solução de BTAH.....	33

4.2 Eletrodos.....	33
4.2.1 Eletrodo de trabalho.....	33
4.2.2 Contra eletrodo.....	33
4.2.3 Eletrodos de referência.....	33
4.3 Cella eletroquímica.....	34
4.4 Equipamentos.....	34
4.5 Condições de trabalho.....	34
4.6 Preparo da superfície metálica.....	35
4.6.1 Polimento dos eletrodos.....	35
4.7 Caracterização físico-química e morfológica.....	35
4.7.1 Revelação da estrutura do aço carbono.....	35
4.7.2 Análise gravimétrica.....	36
4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
4.7.4 Espectroscopia no infravermelho.....	36
4.8 Técnicas eletroquímicas.....	38
4.8.1 Medidas de potencial de circuito aberto.....	38
4.8.2 Medidas potencioestáticas.....	39
4.8.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	40
4.8.4 Espectroscopia de dispersão de Raios-X (EDX).....	41
4.9 Teste de aderência da tinta - Análise de salt spray.....	42
4.9.1 Corrosão acelerada.....	42
4.9.2 Ensaio de aderência da tinta.....	42
4.10 Processo de fosfatização.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Revelação da estrutura do aço carbono.....	45
5.2 Medidas gravimétricas.....	47
5.2.1 Tempo de imersão no ativador na formação da camada de PFe.....	47
5.2.2 Tempo de imersão no banho de PFe na formação da camada de PFe.....	48
5.2.3 Tempo de imersão no banho inibidor de BTAH na formação da camada de PFe/BTAH.....	48
5.3 Caracterização físico-química e morfológica.....	49
5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX).....	49
5.3.2 Espectroscopia no infravermelho.....	55
5.3.3 Microscopia óptica.....	59
5.3.3.1 Microscopia óptica para o meio ácido (H ₂ SO ₄).....	59
5.3.3.2 Microscopia óptica para o meio básico (NaOH).....	62
5.3.3.3 Microscopia óptica para o meio neutro (NaCl).....	65
5.4 Caracterizações eletroquímicas.....	68
5.4.1 Caracterização eletroquímica para o meio ácido (H ₂ SO ₄).....	68
5.4.1.1 Medidas de potencial de circuito aberto (ECA).....	68
5.4.1.2 Curvas de polarização.....	69
5.4.1.3 Cálculo da eficiência inibidora.....	69
5.4.1.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	70
5.4.2 Caracterização eletroquímica para o meio alcalino (NaOH).....	73
5.4.2.1 Medidas de potencial de circuito aberto (ECA).....	73
5.4.2.2 Curvas de polarização.....	74
5.4.2.3 Cálculo da eficiência inibidora.....	75

5.4.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	75
5.4.3 Caracterização Eletroquímica para o meio neutro (NaCl).....	78
5.4.3.1 Medidas de potencial de circuito aberto (ECA)	78
5.4.3.2 Curvas de polarização	79
5.4.3.3 Cálculo da eficiência inibidora.....	79
5.4.3.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	80
5.5 Teste de aderência da tinta na superfície do aço carbono	82
5.5.1 Ensaios em câmara de salt spray	82
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>BTAH</i>	Benzotriazol
<i>PFe</i>	Aço carbono 1008 fosfatizado com fosfato de ferro
<i>PFe/BTAH</i>	Aço carbono 1008 fosfatizado com fosfato de ferro na presença de BTAH
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
<i>NaOH</i>	Hidróxido de sódio
<i>NaCl</i>	Cloreto de sódio
<i>E</i>	Potencial
<i>Ecorr</i>	Potencial de corrosão
<i>j</i>	Densidade de corrente
<i>ECA</i>	Potencial de circuito aberto
<i>Ep</i>	Potencial de pite
θ	Eficiência inibidora
η	Sobretensão
$Fe^{2+}_{(aq)}$	Íon ferroso
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Vivianita
$Fe^{3+}_{(aq)}$	Íon férrico
Fe_3O_4	Oxido de ferro / Magnetita
$FeHPO_4(s)$	Hidrogenofosfato de ferro
$H(PO_4)^{2-}$	Fosfato monoácido
$H^+_{(aq)}$	Íon hidrogênio
$H_2(g)$	Gás hidrogênio
$H_2(PO_4)^-$	Íons diidrogenofosfato / fosfato diácido
$H_3PO_4(l)$	Ácido fosfórico
PO_4^{3-}	Íons (orto) fosfato neutro
TiO_2	Dióxido de titânio
$M_{(s)}$	Metal
$Mn^+_{(aq)}$	Íon metálico
ne^-	Número de elétrons
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>ESM</i>	Eletrodo de sulfato mercurioso saturado

Hg/HgO	Eletrodo de óxido mercurioso
$Hg/HgCl_2$	Eletrodo de cloreto mercurioso
R_p	Resistência de polarização
R_{tc}	Resistência de transferência de carga
C_{dl}	Capacitância da dupla camada
L	Litro
kg	Quilograma
ml	Mililitro
LD_{50}	Dose Letal a 50%

Cristiane Spagnol. O uso do benzotriazol na fosfatização do aço carbono 1008 com fosfato de ferro II.

RESUMO

A fosfatização é um processo químico que permite a obtenção de camadas insolúveis de fosfatos metálicos, utilizada como sistema de pré-tratamento a pintura das superfícies ferrosas e não ferrosas. A adição de substâncias orgânicas após o banho de fosfatização aumenta a resistência à corrosão dos substratos metálicos. Esta proteção adicional evita o aparecimento de manchas no produto final causadas pela corrosão da peça metálica antes da pintura. Neste trabalho estudou-se a eficiência inibidora do benzotriazol, na concentração de 10^{-3} mol L⁻¹, para o aço carbono 1008 fosfatizado com fosfato de ferro, nos meios de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, NaOH 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,5 mol L⁻¹. Foram empregadas como técnicas: análise gravimétrica, microscopia óptica, medidas de potencial de circuito aberto, medidas potencioestáticas anódicas, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de dispersão de raios-x, revelação da estrutura do aço carbono, espectroscopia no infravermelho e análise de salt spray. A revelação da estrutura do aço carbono 1008 revelou a estrutura típica ferrítica com fases perlíticas presentes em aços carbonos. Em meio de H₂SO₄ verificou-se que o uso do BTAH resulta na diminuição da densidade de corrente em todos os potenciais estudados, apresentando nas medidas de EIE valor de resistência de polarização de 33,2 Ωcm² constatando o efeito inibidor do BTAH. Na presença de NaCl observa-se uma diminuição do potencial de pites, sugerindo uma ação inibidora quanto à nucleação de pites sobre a superfície metálica. Em meio de NaOH os resultados não mostram nenhuma ação significativa quanto ao uso do BTAH no aço carbono 1008 fosfatizado. Os resultados da microscopia eletrônica de varredura mostram que o filme de fosfato de ferro com BTAH apresenta uma maior uniformidade sobre a superfície metálica que o filme de fosfato de ferro. Ao realizar-se o teste de aderência da tinta na superfície do aço carbono/fosfato de ferro/BTAH, observa-se uma melhor característica estrutural do filme de fosfato, permitindo uma melhor ancoragem da tinta sobre o substrato metálico.

Palavras-Chave: corrosão, tratamento de superfície, inibidor.

Cristiane Spagnol. The use of benzotriazole in phosphating of 1008 carbon steel with iron phosphate II.

ABSTRACT

The phosphating is a chemical process that allows the collection of layers of insoluble metal phosphates, used as pre-treatment system for the painting of ferrous and non ferrous surfaces. The addition of organic substances after the bath of phosphating increases the corrosion resistance of metal substrates. This added protection prevents the appearance of spots in the final product caused by corrosion of the metal part before painting. In this work is the efficiency of inhibitory benzotriazole, the concentration of 10^{-3} mol L⁻¹ for carbon steel in 1008 phosphating with iron phosphate, on the means of H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹, NaOH 0.1 mol L⁻¹ NaCl and 0.5 mol L⁻¹. Were employed as techniques: gravimetric analysis, optical microscopy, measurements of open circuit potential, potentiostatic anodic, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, spectroscopy scattering of x-ray, revealing the structure of carbon steel, infrared spectroscopy and salt spray analysis. The revelation of the structure of carbon steel in 1008 showed the typical structure ferritic with pearlitic phases in carbon steels. In the H₂SO₄/BTAH results in decreased density of current at all potentials studied, EIS showing the value of polarization resistance of 33.2 Ωcm² noting the inhibitory effect of BTAH. In the presence of NaCl there is a decrease of potential pites, suggesting an inhibitory action on the nucleation of pites on the metal surface. In medium of NaOH results show no significant action on the use of carbon steel BTAH in 1008 fosfatizado. The results of scanning electron microscopy show that the film of iron phosphate with BTAH presents a more uniform surface on the metal film of iron phosphate. Test of adhesion of the ink on the surface of the carbon steel/iron phosphate/BTAH, there is a structural feature of the best film of phosphate, allowing a better anchoring of the paint on the metallic substrate.

Keywords: corrosion, treatment of surface, inhibitor.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão metálica é um tema tecnológico atual, principalmente, se levarmos em conta as perdas econômicas das empresas e governos na reposição das peças metálicas corroídas.

O termo “corrosão” pode ser definido como a reação de um metal com os elementos de um determinado meio, no qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto acontece, a superfície metálica perde algumas de suas qualidades, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductibilidade sendo que o produto de corrosão formado torna-se extremamente pobre nessas propriedades [1].

Considerações de ordem termodinâmica explicam a relativa facilidade com que ocorre a deterioração dos metais não nobres. Sabe-se que a obtenção de um metal faz-se à custa de uma grande quantidade de energia fornecida pelos processos metalúrgicos como mostra a figura 1 [1-2]:

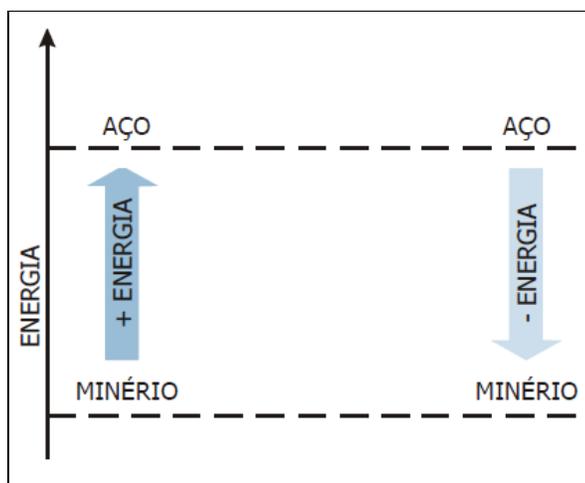


Figura 1. Energia representativa do minério – aço.

De acordo com a figura 1 verifica-se que a maioria dos metais é encontrada na natureza na forma combinada, como minerais, e reduzidos ao estado metálico pela introdução de energia suficiente para o processo. Logo após a redução, o metal tende a reverter para um estado não metálico [1].

Mesmo que a termodinâmica faça uma previsão da possibilidade de uma determinada reação ocorrer espontaneamente, ela nada diz a respeito da velocidade [3] com que tal reação

vai ocorrer. É exatamente esse fator, ou seja, a cinética que influencia a maioria dos processos de corrosão, permitindo a utilização dos metais na vida diária.

Quando o metal, é posto em contato com o meio, forma-se um sistema termodinamicamente espontâneo, pois os metais, de um modo geral, possuem grande afinidade pelo oxigênio [3], enxofre e água, reagindo, liberando energia e desta forma retornando ao seu estado inicial, ou seja o óxido.

A corrosão afeta a sociedade de várias maneiras: utilização de maiores coeficientes de segurança, necessidade de manutenção preventiva (ex. pintura) e corretiva, utilização de materiais mais “nobres” e caros, parada temporária da utilização do equipamento ou da estrutura, contaminação de produto, perda de eficiência, perda de credibilidade, etc. Estes problemas ocorrem em várias atividades industriais, na indústria química, petrolífera, petroquímica, da construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, marítimo entre outros [2].

Estudos demonstram que a corrosão é responsável pelo maior índice de destruição do ferro e do aço [4], consumindo-se cerca de 20% da produção mundial de ferro e aço para repor as peças oxidadas. O aço é um dos produtos mais reciclado do mundo: 40% da produção mundial de aço é produzida utilizando-se sucata ferrosa [5].

No que diz respeito aos métodos de controle e prevenção da corrosão podem ser citados como mais utilizados: o uso de metais e ligas resistentes à corrosão, modificação do meio corrosivo, tratamento de superfície, uso de inibidores, uso de revestimentos, entre outros.

As superfícies metálicas submetidas a um pré-tratamento levam a formação de um filme protetor geralmente realizado para alterar as propriedades da superfície metálica, melhorando as características dos metais, tais como a resistência à corrosão e a aderência das camadas de pintura que proporcionam o efeito protetor.

Um dos processos de pré-tratamento mais utilizado industrialmente, como método de prevenção à corrosão eficiente para o aço e também por suas excelentes características de adesão é a fosfatização. A fosfatização com o emprego de inibidores de corrosão tem sido amplamente estudada pelo Grupo de Pesquisa em Eletroquímica da UNICENTRO [6].

As primeiras etapas de que se tem notícia na obtenção dirigida de uma camada protetora de fosfatos sobre uma superfície metálica, datam do século XIX, sendo aprimoradas e estudadas hoje vem gerando a boa resistência da maioria dos metais não-ferrosos à corrosão

devida à formação de uma película, normalmente invisível, impermeável, contínua e insolúvel [4, 6].

O emprego de substâncias orgânicas como inibidores junto ao processo de fosfatização são utilizados para aumentar a resistência à corrosão dos substratos metálicos [7].

Os inibidores são substâncias ou misturas que, em determinadas concentrações, retardam ou impedem a corrosão [2]. Os inibidores de corrosão podem atuar na semi-reação anódica, catódica ou em ambas, sendo classificados como inibidores anódicos, catódicos ou mistos [8, 9]. O benzotriazol é um inibidor misto, sendo um composto triazólico que apresenta além do ciclo benzênico o anel triazólico.

A busca de uma melhoria no desenvolvimento dos banhos de fosfatização, com o uso de substâncias orgânicas poderão resultar em economia na reposição de peças metálicas corroídas, em menor emissão de gases e na diminuição de contaminantes de efluentes industriais.

A eficiência destes revestimentos ou recobrimentos protetores depende, entretanto, do preparo da superfície receptora. Superfícies metálicas limpas, livres de ferrugem, graxa, sujidades e umidade são tidas como o melhor substrato para um bom recobrimento protetor ou decorativo [4, 2].

As etapas do processo de fosfatização do aço carbono são [6]:

- Tratamento da superfície;
- Desengraxante;
- Ativador da Superfície;
- Fosfatização;
- Aplicação do inibidor;
- Secagem.

Neste processo há diversas variáveis, tais como: tipo do metal, fim a que se destina, condição econômica, além da quantidade e qualidade das impurezas ou sujidades a serem removidas [2].

O objetivo deste trabalho foi estudar a ação do banho de benzotriazol (BTAH) adicionado após a fosfatização do aço carbono 1008 com fosfato de ferro II (PFe), no intuito de aumentar a eficiência inibidora à corrosão do metal base, quando este é imerso em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Caracterizar a ação do uso do benzotriazol (BTAH), após o processo de fosfatização do aço carbono 1008 com fosfato de ferro II (PFe).

2.2 Objetivos Específicos

- (1) Otimizar o banho de fosfato de ferro com BTAH;
- (2) Estudar o comportamento eletroquímico da camada de fosfato de ferro II contendo BTAH, sendo aplicada no aço carbono 1008, em diferentes meios: H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$;
- (3) Analisar a resistência da aderência da tinta epóxi na superfície metálica, com fosfatização sem e com BTAH.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Corrosão

Segundo AQUINO [10] a corrosão de um metal é consequência de uma reação de oxidação, o átomo metálico perde elétrons transformando-se em um íon positivo. Para que a reação de oxidação do metal ocorra é fundamental que no meio exista uma espécie ou espécies receptoras de elétrons. Logo, a corrosão metálica é um processo que ocorre via reações de oxi-redução.

O metal tende a retornar ao estado original gerando a corrosão, sendo esta um processo inverso ao da metalurgia extrativa. Desta forma, a corrosão é um processo natural e indesejável [2, 10]. Por esse motivo, o estudo da corrosão dos materiais e o da sua proteção é de extrema importância para diminuir seus efeitos danosos. Tentando atenuar essa tendência de se oxidar dos metais faz-se o uso de revestimentos como camadas de fosfatos, sendo possível o uso de inibidores de corrosão junto a estas para proteger o metal base.

3.2 Classificação da corrosão

A corrosão pode ocorrer de várias formas, e sua classificação pode ser feita através da aparência do metal corroído. As formas mais comuns de corrosão que acometem no aço carbono são a corrosão uniforme, a corrosão galvânica, a corrosão por frestas e a corrosão por pites. Na figura 2 é apresentado um diagrama esquemático da classificação da corrosão.

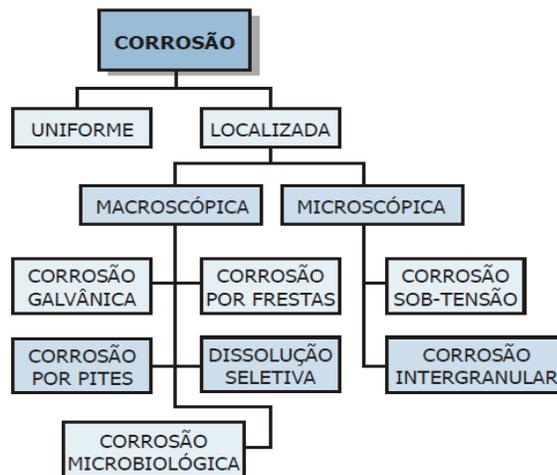


Figura 2. Diagrama esquemático da classificação da corrosão [7].

A corrosão pode ser classificada de diversas formas [7]:

Corrosão generalizada ou uniforme

Corrosão uniforme é aquela que ocorre quando o aço está exposto ao ar atmosférico e sofre a ação da umidade e do oxigênio. A corrosão desta maneira acontece em toda a extensão da superfície com perda uniforme da espessura com formação de escamas de ferrugem.

Corrosão localizada

Corrosão por placas:

Corrosão por placas é aquela em que a ocorrência se manifesta em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações.

Corrosão alveolar:

A corrosão alveolar ocorre produzindo sulcos ou escavações semelhantes à alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor do que o seu diâmetro.

Corrosão por pites ou puntiformes:

A corrosão por pites ou também chamada de puntiforme ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo cavidades que apresentam profundidade geralmente maior do que seu diâmetro. Estas cavidades são chamadas em inglês de “pitting” e traduzidas para o português é puntiforme, entretanto é chamada de pites. O problema maior deste tipo de corrosão é que dependendo da espessura da chapa, podem apresentar perfurações que atravessam a espessura.

Corrosão em frestas:

Se há uma fresta na junção de duas peças de aço e o eletrólito e o oxigênio conseguem penetrar, forma-se uma célula de oxigenação diferenciada. A diferença de concentração de oxigênio produz corrosão. Justamente onde a quantidade de oxigênio é menor, isto é, no interior da fresta, por causa da dificuldade de acesso para o oxigênio, a área é anódica e o ferro passa para a solução na forma de íons. Na área externa, há maior concentração de

oxigênio e água e por isso esta parte se comporta como catodo e não sofre corrosão. Já na área intermediária, entre o anodo e o catodo há a formação da ferrugem.

3.3 Aço carbono

O ferro é um metal abundante na natureza, sendo encontrado na forma de óxidos de ferro (minério). Desta forma, o ferro é obtido pelo aquecimento do minério de ferro com a presença de coque ou carvão de madeira, de tal forma que a reação de redução do óxido ocorre formando o ferro metálico [10], o ferro liga-se ao átomo carbono, formando uma liga de ferro e carbono denominada aço-carbono.

O aço carbono [10] é uma liga contendo ferro e carbono, sem a adição proposital de outros elementos de liga. Mas alguns elementos residuais, tais como manganês, fósforo, silício, enxofre, além de níquel, cromo, cobre, molibdênio, vanádio e alumínio são encontrados no aço carbono. Sendo o carbono o elemento de liga mais importante.

A variação do percentual de carbono origina diferentes tipos de aço carbono [11]:

Aço doce	→	$0,008 < \%C < 0,15$
Aço baixo carbono	→	$0,15 < \%C < 0,30$
Aço médio carbono	→	$0,30 < \%C < 0,50$
Aço alto carbono	→	$0,50 < \%C < 2,10$

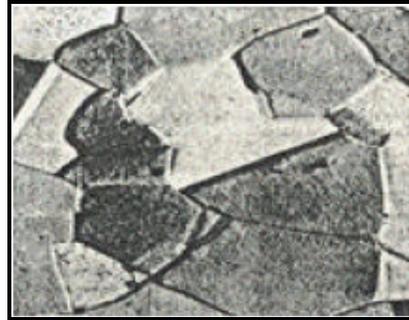
Segundo AQUINO [10], o aço-carbono é uma liga de natureza relativamente complexa. Os principais elementos de liga do aço são o ferro e o carbono. Dessa forma, o aço carbono pode ser definido como sendo uma liga de ferro-carbono (Fe-C) constituída geralmente de 0,008% até 2,1% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação, tais como fósforo, enxofre, silício e manganês. O limite inferior de 0,008% corresponde à máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente e o limite superior de 2,1% à máxima quantidade de carbono, que se dissolve no ferro a 1130°C.

O aço comum sem adição de elementos de liga possui baixa resistência à corrosão levando à formação de filmes de óxidos/hidróxidos ou sais com baixa aderência e com mínima capacidade de proteger a superfície contra o ataque dos meios corrosivos [10]. Isto implica na necessidade de um processo adicional, como por exemplo, a aplicação de um

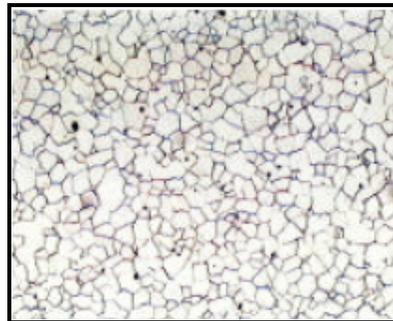
revestimento ou a formação de um filme capaz de garantir a proteção contra a corrosão no meio de emprego do material, pois o ferro e suas ligas corroem na presença de oxigênio e soluções aquosas [10].

As estruturas básicas dos aços são [6], [12].

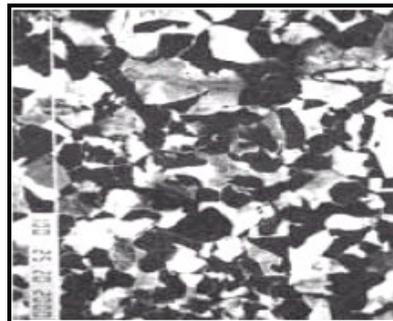
Austenita: Estrutura cristalina cúbica de fase centrada. Apresenta uma estrutura de grãos poligonais irregulares. Possui boa resistência mecânica, tenacidade e não é magnética.



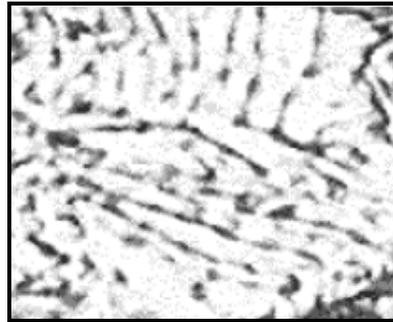
Ferrita: Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e estável a temperatura ambiente, estando o ferro no estado alotrópico alfa. Apresenta também estruturas de grãos poligonais irregulares. Possui baixa dureza e resistência a tração, mas boa resistência ao choque, elevado alongamento e é magnética.



Cementita: Estrutura cristalina ortorrômbica. O carbeto de ferro (Fe_3C) contendo 6,67% de carbono, muito duro e quebradiço, é responsável pela elevada dureza e resistência dos aços de alto carbono e baixa ductilidade.



Perlita: Composta de 88,5% de ferrita e 11,5% de cementita na forma de lâminas finas dispostas alternadamente. As propriedades mecânicas são intermediárias as da ferrita e da cementita.



Martensita: Sua presença no aço é elevada apresentando-se na forma de ripas muito finas, obtidas através de uma velocidade de resfriamento muito alta. Sua estrutura é cúbica de corpo centrado em aços com baixo carbono. Com o aumento de teor de carbono sua estrutura passa a ser tetragonal de corpo centrado.



O aço carbono é, dentre as ligas metálicas, as que apresentam a combinação de propriedades mais utilizadas para as aplicações da engenharia e é de material mais usado em condições de exposição atmosférica. Suas aplicações devem-se à excelente resistência mecânica e seu baixo custo relativo. Sua utilização abrange desde grandes estruturas como pontes, viadutos e máquinas, passando por transportes, componentes residenciais e utensílios domésticos. No entanto, na prática para todas estas aplicações, ele é utilizado com proteção adicional, porque possui baixa resistência a corrosão.

3.3.1 Classificação do aço carbono

A mais comum classificação dos aços carbonos é feita de acordo com a composição química, processos de fabricação (laminação a frio ou a quente), forma do produto (chapas, tubos ou perfis), características predominantes (aços ferramenta, inoxidável e para construção) e propriedades exigidas na utilização. As classificações dos aços são designadas com um número de quatro dígitos (10XX), segundo os critérios adotados pela Society of

Automotive Engineers (SAE), American Iron and Steel Institute (AISI), American Society of Testing and Materials (ASTM) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Os dois primeiros números indicam o tipo e o teor médio de elementos de liga, ou seja, os números 1 e 0 especificam que o aço é um aço carbono, enquanto que os dois últimos números (representados por XX) indicam o teor médio de carbono. Assim, um aço carbono ABNT 1008 é um aço com teor médio de carbono de 0,08% [6]. A especificação da composição química do aço carbono ABNT 1008, um aço laminado de baixo carbono e de baixa liga é mostrada na tabela 1.

Tabela 1. Especificação da composição química do aço ABNT 1008.

ELEMENTO	C%	Mn%	P%	S%
	0,10 máx.	0,30-0,50	0,04 máx.	0,05 máx.

Fonte: PANOSSIAN [6].

3.4 Proteção contra a corrosão

3.4.1 Preparação da superfície metálica

Um dos fatores de maior importância para o bom desempenho da fosfatização é o preparo da superfície.

Preparar a superfície significa executar operações que permitam obter a limpeza da peça metálica para que um processo de proteção seja executado.

O grau de preparação da superfície depende de restrições operacionais, do custo de preparação, do tempo e dos métodos disponíveis, do tipo de superfície e da seleção do fosfato escolhido e sua finalidade [2,13].

3.4.2 Meios empregados para a remoção de impurezas

Impurezas ou sujidades são as substâncias encontradas na superfície e que podem interferir, no processamento, e na qualidade da proteção esperada [2].

As impurezas são enquadradas nos seguintes tipos [2]: Oleosas, Semi-sólidas, Sólidas, Óxidos e produtos de corrosão.

Os métodos de remoções mais frequentes para as sujidades na preparação de uma superfície metálica são: detergência, solubilização, ação química e ação mecânica.

Estes métodos podem ser empregados em conjunto ou isoladamente. Entre os fatores que devem ser levados em conta para a limpeza da superfície metálica temos: estado inicial do material a ser tratado, o destino, condições econômicas e disponibilidade de equipamentos, etc.

O método de remoção de impurezas utilizado neste trabalho foi o de ação mecânica, sendo este o de maior facilidade de aplicação e baixo custo.

3.4.3 Detergência

Como descrito por GENTIL [2], quando se realiza a detergência, admite-se uma série de processos físicos que são realizados por substâncias ou reativos químicos. Deve-se como primeiro fator a ser considerado a umectância, sendo que a solução detergente deve ter a penetração suficiente para a completa emulsificação das impurezas. A determinação da penetração é considerada pelo grau de alcalinidade da solução e pela presença de substâncias coloidais, tais como um sabão ou tensoativo artificial.

Durante a emulsificação as sujidades e impurezas são rompidas e mantidas em suspensão na solução, sob a forma pequenas partículas líquidas. Sendo possível devido à baixa tensão interfacial da solução, facilitando o contato e a penetração, a temperatura contribui fundindo as gorduras e reduzindo a viscosidade dos resíduos oleosos, com a agitação completa-se esse conjunto de efeitos rompendo as forças de atração interpartículas [2].

A composição e a natureza das impurezas alcalinas variam em concordância com o tipo de trabalho. São chamadas de alcalinos pesados as soluções empregadas na limpeza do aço sendo que o pH das soluções oscila entre 12,4 e 13,8. Metais como alumínio, latão, zinco, requerem produtos de detergência alcalinos médios que são tamponados ou inibidos, sendo o pH dessas soluções entre 11,2 a 12,4. Casos mais especiais de metais ou ligas mais facilmente atingidos, o pH desce para 10,5 a 11,2, são os alcalinos leves, não podendo os mesmos conter álcali caustico livre [2, 4].

Sendo assim, variando o teor de cada uma dessas substâncias, considerando as propriedades de cada uma, obtém-se uma grande quantidade de produtos para os diversos graus de limpeza alcalina.

3.4.4 Solubilização

Por meio de solventes a remoção de impurezas e sujidades é eficiente quando as mesmas são óleos, de naturezas simples, ou graxas, com grau de contaminação leve.

Os principais tipos de solventes industriais podem ser assim classificados: derivados da indústria petrolífera; derivados da indústria de carvão; incombustíveis e polares [2].

São utilizados na pré-limpeza ou em casos especiais, quando se quer um tratamento rápido. São de custo elevado, e deixam sempre resíduos, sendo alguns inflamáveis e não são bons para a remoção de sabões [14].

3.4.5 Ação química

A ação química sobre certos metais é conhecida, e entre as mais importantes temos as chamadas decapagens ácidas.

Decapagem ácida: A decapagem, como o próprio nome indica é a operação que tem por finalidade a remoção da “capa” de óxidos que pode ter sido formada quando a chapa foi laminada a quente ou a ferrugem surgida durante o transporte e o armazenamento. Essa técnica visa à obtenção de uma superfície isenta dos mesmos e aptas a receber a fosfatização [14].

Os decapantes geralmente são ácidos, como o ácido sulfúrico comercial, ácido clorídrico comercial, ácido fosfórico comercial, ácido nítrico e ácido fluorídrico [2].

3.4.6 Ação mecânica

Neste trabalho utilizou-se essa técnica de remoção de sujidades e impurezas, consistindo no emprego de ação mecânica (abrasão), resultando em uma superfície limpa e pronta para seguir o processo de fosfatização.

Industrialmente os métodos de eliminação de sujidades são aqueles que utilizam processos manuais e mecanizados.

Nos processos manuais são utilizadas: escovas, martelos e lixas. A limpeza manual que faz o uso de escovas e lixas de diferentes granulometria é utilizada em peças pequenas e que requerem perfeição no processo. Em grande escala a limpeza manual é limitada pelo custo da mão-de-obra, além do tempo [11].

Nos processos mecanizados são utilizadas: raspadeiras, politrizes, ferramentas mecânicas (elétricas ou a ar comprimido), escovas rotativas, lixadeiras rotativas e limpeza por jateamento que é o processo preferido, por ser mais eficaz, apresentar os melhores resultados de tempo, rendimento e qualidade da limpeza [2, 11].

3.4.7 Ativador de superfície

O objetivo desta etapa é condicionar a superfície após a limpeza por ação mecânica da peça metálica, aumentando sua reatividade, para receber a camada de fosfato, imergindo-a numa solução de ativação por um curto intervalo de tempo.

Alguns aditivos são destinados a produzir camadas mais uniformes e micro cristalinas sobre a superfície metálica nos processos de fosfatização para pintura [4]. Sendo muito utilizado o tratamento das peças metálicas com uma solução coloidal de dióxido de titânio.

As partículas coloidais são atraídas eletrostaticamente sobre as zonas catódicas do metal a ser tratado, formando núcleos, que dão origem a cristais de fosfatos, ou seja, o dióxido de titânio é transformado em banho onde é imersa a placa de aço polido antes da fosfatização. Haverá uma nucleação de titânio na superfície da placa, gerando pequenas áreas anódicas e catódicas, também chamadas de micropilhas [2].

Esta superfície previamente refinada facilita a ancoragem do fosfato na superfície metálica, produzindo um aumento da espessura do filme de fosfato quanto maior for à quantidade de micropilhas geradas na superfície do metal. Assim o dióxido de titânio também pode ser classificado como catalisador [2], pois acelera a deposição de fosfato na superfície metálica.

3.5 Fosfatização

Essa etapa caracteriza o processo, recobrando a superfície com fosfatos a peça metálica aumenta a rugosidade e favorece a aderência de tintas, aumentando a resistência da superfície à corrosão.

A fosfatização é um processo químico que permite a obtenção de camadas insolúveis de fosfatos metálicos de reduzida espessura e cristalização fina sobre o metal base.

As soluções são compostas em princípio de fosfatos metálicos ácidos em solução aplicada por imersão, aspersão ou por ambos os processos, em condições previamente determinadas. A solução fosfatizante é constituída por água, ácido fosfórico livre, uma mistura de sais de fosfato de zinco, ferro ou manganês e agentes oxidantes [4]. O ácido fosfórico ataca o substrato metálico, verificando-se produção de hidrogênio, aumento de pH e a deposição de cristais [11]. O hidrogênio liberado é oxidado à água pela ação dos agentes oxidantes presentes, que evitam a formação de um filme gasoso na superfície metálica durante o tratamento e aceleram o processo de revestimento.

Os íons ferro que constituem estes cristais provêm naturalmente não só do meio fosfatizante (o banho), mas também do material metálico a tratar superficialmente. O banho fosfatizante consiste de uma solução aquosa diluída contendo elementos anódicos e catódicos capazes de reagir com a superfície metálica para provocar a formação de cristais sobre a superfície como uma mistura de fosfatos neutros (PO_4^{3-}) e monoácidos [$\text{H}(\text{PO}_4)^{2-}$], de zinco, ferro ou manganês [11].

Como os fosfatos desses elementos são poucos solúveis em água, deposita-se sobre a superfície metálica sob a forma de uma fina camada de cristais quando em contato com determinadas soluções, sob determinadas condições. A velocidade de deposição, o retículo e a forma do revestimento dependem da germinação e crescimento dos cristais [8].

As principais propriedades [6, 11] da camada de fosfato são:

- Baixa porosidade;
- Alto poder isolante, impedindo a propagação de corrosão;
- Grande aderência à superfície metálica;
- Boa afinidade para óleos e tintas;
- Resistência à corrosão;
- Baixo custo de aplicação;

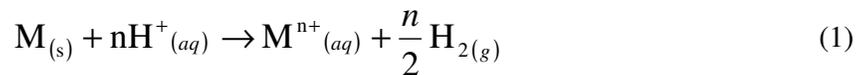
- Preservar as propriedades mecânicas e magnéticas e;
- Evitar a propagação da ferrugem para áreas em que a pintura foi removida.

As camadas de fosfatos são de cor cinza claro até cinza escuro e são provenientes de uma reação química da solução aplicada com o metal base [2].

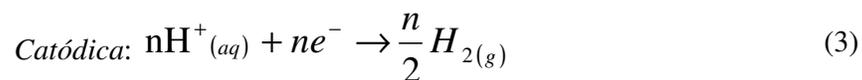
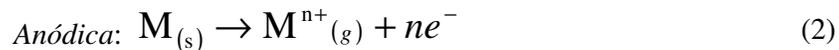
O estudo frequente das reações químicas envolvidas no processo e das soluções para a formação de camada de fosfatos insolúveis sobre superfícies metálicas, possibilitou a evolução do processo que atualmente permite formar revestimentos protetivos a temperaturas alta e ambiente, com significativa economia de água e energia. As camadas de fosfato podem, em certos casos, substituir deposições metálicas, sendo este tratamento o mais simples e mais barato [11].

3.5.1 Reações químicas

Ao contrario do esperado, o processo de fosfatização é iniciado com uma reação de corrosão genericamente descrita por:



Com as semi-reações:



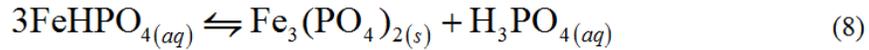
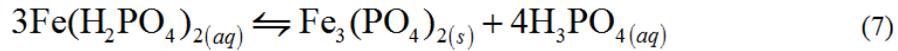
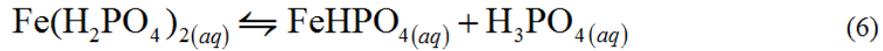
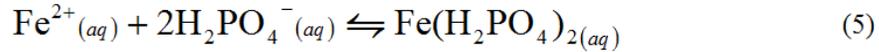
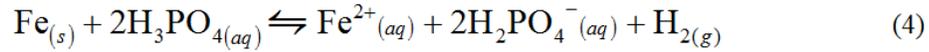
Onde:

ne^- = nº de elétrons envolvidos na reação;

M = metal base

M^{n+} = metal oxidado

Para o aço carbono como metal base, pode-se admitir as seguintes reações [8, 14]:



Conforme pode ser observado pelas equações, o ácido fosfórico atua apenas como agente corrosivo, formando o fosfato primário do metal (solúvel). Além disso, tem-se a formação de fosfatos secundários e terciários (insolúveis), que podem depositar-se sobre a superfície metálica [4, 14].

A reação de corrosão (oxidação) do metal ocorre nas regiões anódicas, causando o enriquecimento destas regiões com íons de Fe^{2+} . Enquanto a reação de redução de íons hidrogênio ocorre nas regiões catódicas, o que determina o aumento de pH da solução nestas regiões [13-14]. Por isso, todos os meios que favoreçam o processo catódico aceleram a formação da camada, enquanto os processos anódicos favorecem a dissolução de ferro diminuindo a velocidade da fosfatização [11, 13].

Quando o metal base reage com íons H^+ presentes no banho, haverá um consumo destes íons (acidez livre), com uma subsequente elevação do pH na interface; haverá assim a chance de formar-se inicialmente $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, que é solúvel, para então, em pH ao redor de 4-5, formar-se FeHPO_4 , que é insolúvel, e se deposita sob a forma de cristais [4, 11-14].

As equações acima mostram que nem todos os íons Fe^{2+} formados serão aproveitados na formação da camada de fosfato, com isso, haverá um aumento progressivo na concentração deste íon em solução. Eventualmente isto pode causar uma mudança no equilíbrio da equação (4), que se deslocará para a esquerda. Como esta é a reação que dá partida ao sistema, o processo de fosfatização, em um dado momento estagnar-se-á [4].

A fim de contornar este problema, são utilizadas substâncias oxidantes, que promovem a remoção dos íons Fe^{2+} da solução, sob forma de FePO_4 , compostos insolúvel e responsável pela lama nos banhos de fosfatizantes [11, 13].

Segundo ZEMPULSKI [11], os agentes redutores reduzem também o hidrogênio liberado, convertendo-o em água. Salientam-se entre os oxidantes os cloratos, misturas de cloratos e nitritos, misturas de cloratos, nitritos e nitratos. Os resultados podem ser melhorados recorrendo à mistura de nitritos e compostos com enxofre e oxigênio, nitratos, água oxigenada, misturas de ácido bórico, nitratos e nitritos, e outros.

A fosfatização gera lama, sendo recomendado nos banhos de fosfatização utilizar outros produtos químicos que além de melhorar a formação dos cristais na fosfatização, controlam a formação de lamas. Assim como exemplos têm: perborato de sódio, hexafluoreto de silício, carbonato de níquel, ácido bórico, fosfatos de amônio, etc [2].

3.5.2 Tipos de camadas e fosfatos

Atualmente são utilizados os fosfatos apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Tipos de fosfatos e propriedades.

Tipo de Fosfato	Processo	Coloração	Propriedades
Fosfato de ferro	Imersão	Cinza claro ou Cinza escuro	Melhor aderência
Fosfato de zinco	Imersão ou Pulverização	Azulada	Melhor resistência anticorrosiva. Cristais na forma de agulha
Fosfato de zinco, manganês e níquel	Imersão	Cinza escuro à marrom escuro	São chamados de fosfatos tricatiônico, com excelente resistência anticorrosiva e aderência. Cristais na forma de grãos (cogumelos).

A classificação da fosfatização é dada pela:

- Composição do banho de fosfato
- Temperatura e tempo de imersão
- Modo de aplicação

3.5.3 A composição do banho

Os banhos de fosfatos mais conhecidos são os de fosfato de ferro, manganês, zinco, mas existem variações bastante difundidas.

3.5.3.1 Fosfato de ferro

As camadas à base de fosfato de ferro II foram as primeiras a serem utilizadas comercialmente [13]. É constituída de uma mistura de fosfato de ferro, vivianita de fórmula molecular $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, cerca de 70% a 80% de óxido de ferro e magnetita de fórmula molecular Fe_3O_4 [4]. A camada de fosfato de ferro é normalmente submetida após a fosfatização, a uma selagem [4], fato que melhora as suas características anticorrosivas.

Estes banhos possuem teor de ferro baixo [15], a camada de fosfato de ferro gerada na superfície metálica de aço carbono é do tipo amorfa [2], e o filme depositado não é visível a olho nu. Sendo leves, resultam numa faixa de 0,16 a 0,80 g/m^2 [11].

O fosfato de ferro é excelente base para a pintura, em combinação com a película de tinta, este fosfato confere à superfície metálica uma boa proteção anticorrosiva [2], mas em contrapartida exige que a aplicação da pintura seja realizada imediatamente após a fosfatização, pois minutos seguintes à aplicação do fosfato a peça fica tomada por uma fina camada de ferrugem.

A fosfatização com fosfato de ferro é adequada em ambientes de agressividade moderada sendo muito utilizada, em indústria de utilidade doméstica, móveis metálicos, como: mesas, arquivos, estantes, armários, etc., não devendo ser utilizadas em ambientes muito úmidos ou em ambientes de imersão contínua, pois nestas condições os óxidos presentes na camada transformam-se em outros óxidos não-protetores. Sua principal vantagem é o custo mais baixo e a facilidade de controle do banho.

Para operação de uma solução de fosfato de ferro deve-se trabalhar em uma faixa de pH de 3,5 a 5,0, sendo este o único controle operacional do banho.

3.5.3.2 Fosfato de zinco

As camadas à base de fosfato de zinco são obtidas [18] a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido de zinco, além de aceleradores e outros constituintes do banho eventualmente adicionados. São as mais utilizadas na prática, preferidas por permitir uma gama de densidades de camada desde bastante baixo (1 g/m^2) até relativamente altos ($7\text{-}12 \text{ g/m}^2$) [11].

As camadas [19] deste tipo, obtidas a partir da grande maioria dos banhos utilizados na prática, são cristalinas e de coloração acinzentada. São formadas por fosfato tetra hidratado de zinco, hopeíta, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, fosfato duplo de ferro, zinco tetra hidratado, e fosfofilita $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4]. A composição do banho e as condições de operação determinam a quantidade relativa de um ou de outro. Aplicado a frio e por imersão é o mais utilizado por ser mais versátil e confiável. Com pintura é o mais indicado para superfícies que ficaram expostas a intempéries.

3.5.3.3 Fosfato tricatiônico (Zinco, Níquel e Manganês)

As camadas de fosfato de zinco podem ser modificadas adicionando-se ao banho sais de níquel e manganês [16]. Nestes casos, têm-se na camada fosfatos duplos do tipo $\text{Zn}_2\text{Me}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4]. O zinco continua sendo o principal constituinte da camada. A adição dos íons de níquel e manganês promove um refinamento de grão e um aumento da resistência à corrosão da camada fosfatizada.

Trata-se de uma solução de alto rendimento [17], para produção de camadas microcristalinas em superfícies de ferro, aço e aço galvanizado, para a máxima aderência da pintura e resistência anticorrosiva do acabamento, especialmente indicado para pintura eletroforética catódica, utilizados pela indústria automobilística, pois atendem às especificações mais rigorosas deste setor.

3.5.4 Tempo e temperatura do banho

Os banhos podem ser realizados a quente (acima de 80°C), a temperaturas intermediárias (entre 50°C e 80°C) e a frio (abaixo de 50°C). O tempo de uma fosfatização normal tem duração de 30 minutos, enquanto uma acelerada tem duração abaixo de 30 minutos e uma rápida dura menos de 5 minutos.

3.5.5 Métodos de fosfatização

Segundo ZEMPULSKI [11], cada peça a ser tratada possui um método de aplicação específico e que deve ser baseado em cada peça, em cada indústria e a que se destina o tratamento. Os revestimentos mais pesados devem ser aplicados por imersão devido à prejudicial perda de calor nos operações com spray. Os revestimentos de fosfato de ferro são usualmente aplicados por spray devido à ênfase no baixo custo. Como exceção a este caso são os fosfatos orgânicos, aplicados pela imersão em estágio único. Quando o objeto a revestir for muito complexo, mais vantajosa se torna a aplicação por imersão. Assim o spray é geralmente utilizado para chapas ou tiras, mas para partes complexas é desejável a fosfatização por imersão.

3.5.5.1 Fosfatização a jato ou spray

Quando a fosfatização é feita por jateamento ou spray, observando-se o ângulo de incidência e a pressão empregada, obtêm-se bons resultados, levando em conta o tempo reduzido e a qualidade da camada [11].

As aplicações a jato, geralmente não excedem a 90 segundos no estágio de fosfato, obtendo-se camadas finas e densas.

A aplicação a jato ou spray é empregada para objetos de grandes dimensões, como peças para automóveis e cabines refrigerantes, sem muitos detalhes, pois para partes complexas o recobrimento pode ser pequeno ou inexistente.

No interior da peça a cobertura pode ser irregular ou inexistente, mas apresenta vantagem econômica devido ao menor custo dos equipamentos, menor espaço requerido, e utiliza menores volumes de banho fosfatizante que a imersão, o que reduz os custos com manutenção do banho (concentração, temperatura, filtragem, agitação, etc) [11].

3.5.5.2 Fosfatização por imersão

Este modo de aplicação é o mais difundido devido à maior qualidade da camada obtida (homogeneidade, aderência, espessura, desempenho), e é utilizado para peças pequenas, como parafusos e chapas para estampagem [11].

Como os banhos são maiores, a temperatura é mais estável e o custo com seu aquecimento é menor, assim como a interferência a contaminações. A adição de níquel ao revestimento é mais eficiente em fosfatização por imersão, o que melhora o desempenho dos revestimentos de zinco e manganês em aços galvanizados [11].

O processo é mais lento e requer maior espaço físico para os banhos em comparação com o spray, mas estas desvantagens podem ser superadas com a utilização de banhos com maior concentração.

O fosfato de ferro é aplicado por imersão, requerendo um tempo mínimo de três minutos de contato da peça com a solução para a formação da camada de fosfato.

Nos processos por imersão tem-se um constante cuidado com o lodo gerado que permanece no tanque e pode aderir às peças, portanto um processo de recirculação do fosfato para um decantador faz-se necessário, com retirada constante do lodo do tanque [4], evitando também arraste do mesmo nas peças.

3.6 Secagem

Após a fosfatização e aplicação do inibidor, é realizada a operação de secagem das peças. Geralmente as peças passam por fornos, estufas ou sopros de ar quente a temperaturas entre 80 a 100°C, e toda a umidade da superfície é eliminada.

3.7 Estudos da literatura sobre fosfatos

SIMESCU e IDRISSE [20] avaliaram a capacidade do revestimento de fosfato de zinco, obtidos por tratamento eletroquímico catódico, para proteger o aço carbono de armadura contra o ataque localizado gerado por íons cloreto em meio alcalino. O comportamento da corrosão do aço revestido foi avaliado pelo potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A composição química e morfologia das superfícies revestidas foram avaliadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. O aço carbono de armadura catodicamente fosfatizado têm sido estudado em solução alcalina, com e sem cloreto simulando a solução dos poros do concreto. Para estas condições, os resultados mostraram que a dissolução lenta do revestimento gera a formação de cálcio hidroxizincó ($\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Após um longo

tempo imersão em solução alcalina, com e sem Cl^- , o revestimento é denso e proporciona uma eficaz resistência à corrosão, em comparação com aço carbono de armadura.

MORKS [21] desenvolveu uma nova solução de fosfato para o tratamento das superfícies de aço contra a corrosão, bem como uma base a pintura para melhorar a aderência entre as propriedades e o acabamento dos metais. A solução é composta principalmente de fosfato de magnésio contendo sais Ca, Ni e Mn íons metálicos. Camadas de fosfato de magnésio foram sucessivamente depositadas em aço de baixo teor de carbono por imersão em banho de fosfato de magnésio. O teste de névoa salina foi realizado para amostras pintadas após tratamento com o banho de fosfato para avaliar as propriedades de corrosão das amostras em tratamento. O efeito da acidez (pH) no banho sobre a intensidade da camada de fosfato, quantidade de lama, morfologia e proteção da corrosão foram estudadas. A camada Mg-fosfato aumenta como o aumento do valor do pH. Além disso, a camada de fosfato depositada utilizando banho em pH 3 exibe boa morfologia e aderência com a pintura orgânica e boa proteção da corrosão em ambiente corrosivo. As propriedades anticorrosivas foram melhoradas com a camada de fosfato. Esta melhoria está relacionada com a alta resistência a corrosão das propriedades do magnésio e boa aderência da camada porosa de fosfato de magnésio com o metal base. Fosfato de magnésio é um novo tratamento para chapas de aço de baixo teor de carbono e pode substituir o banho de fosfato de zinco.

BANCZEK et al [22] investigou o efeito do benzotriazol (BTAH) adicionado ao fosfato de zinco (PZn) na resistência a corrosão do aço carbono (1010). Curvas de polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram usadas para avaliar a resistência à corrosão para a fosfatização do aço com ou sem BTAH em meio de NaCl 0,5 mol/L. No meio de cloreto de sódio, a camada de PZn e PZn+BTAH obtidas mostraram alta resistência à corrosão, sendo que o PZn+BTAH foi significativamente mais resistente do que o PZn. O inibidor BTAH aparentemente favorece a nucleação do fosfato resultando em partículas de menor tamanho, mais compactas e de maior peso do que a formada com PZn, aumentando a resistência à corrosão do substrato metálico.

BANCZEK et al [23] investigou por métodos físicos e eletroquímicos a característica do inibidor de corrosão tolitriazol (TTA) para o aço carbono 1008, coberto pelo fosfato zinco ou fosfato tricatiônico (Mn, Zn, Ni), no meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e NaCl 0,5 mol L^{-1} . Os resultados obtidos na ausência do inibidor TTA mostram que as propriedades de proteção a corrosão do fosfato tricatiônico (Ptri) são melhores do que aqueles observados para o fosfato

de zinco (Pzn), provavelmente devido à presença de espaços vagos na camada de PZn. As curvas de polarização anódica apresentaram densidades de corrente (j) menor para o aço fosfatizado com Ptri, quando comparado com o substrato metálico, sem e com fosfato PZn. Os resultados de impedância eletroquímica (EIE) mostraram uma resistência à polarização (R_p) maior para os eletrodos fosfatizado com Ptri. As medidas eletroquímicas das amostras de aço fosfatizadas, com PZn e/ou Ptri, na presença de $[TTA] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, apresentam menor j e maior R_p quando comparada com a ausência de TTA. No processo de fosfatização do aço carbono com PZn + TTA, observou-se semelhança na j e R_p com as amostras de aço fosfatizadas com Ptri sem TTA. Estes resultados sugerem que o banho de fosfato de zinco com $[TTA] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pode substituir o conhecido banho industrial de fosfato tricatiônico. Teste de corrosão por Salt Spray de aço com PZn fosfado com PZn + TTA, e pintadas com tinta branca de poliéster, confirmou os resultados eletroquímicos.

GUENBOUR et al [24] avaliaram o desempenho do inibidor fosfato de zinco $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ adicionados a dois tipos de tinta: uma de resina epóxi e outra de resina de borracha clorada. A tinta foi aplicada em aço-carbono (teor de carbono $<0,2\%$). As análises foram realizadas empregando EIE, em intervalo de frequências compreendido entre 10^5 Hz a 10^{-3} Hz , em meio de NaCl 3%. O fosfato de zinco foi empregado nas seguintes concentrações: 0%, 5%, 10% e 20% (m/m). Em ambas as tintas este inibidor apresentou os melhores resultados na concentração de 10%. Na tinta a base de resina de borracha clorada, após 8 dias de imersão, houve um decréscimo significativo na resistência de polarização para cerca de $120 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ e um aumento na capacitância. Este comportamento foi atribuído à penetração de NaCl pelos defeitos do revestimento. Após 15 a 30 dias há um aumento na resistência de polarização; o autor atribui este aumento ao fechamento dos poros decorrentes da formação dos produtos de corrosão insolúveis formados. Nesta etapa, a capacitância continua aumentando, mas lentamente, indicando saturação de solução na tinta. O autor admite que a corrosão no metal revestido é controlada pelo mesmo mecanismo que ocorre no metal sem revestimento, mas com redução de área superficial. Na resina epóxi, após 8 dias de imersão, a resistência de polarização permaneceu constante em $400 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Os valores de capacitância aumentaram rapidamente, num estágio inicial, permanecendo constante após 30 dias de imersão. A diferença no comportamento das tintas foi atribuída a uma maior e mais rápida degradação da resina de borracha clorada em comparação com a resina epóxi.

PTACEK et al [25] estudaram a fosfatização não-aquosa do aço com os eletrólitos tricloroetileno, ácido fosfórico e 1-pentanol. A taxa de fosfatização e a fração de cobertura são determinadas por análise de microscopia eletrônica de varredura. O processo de fosfatização, quando realizado em solução orgânica leva à formação de uma camada amorfa de fosfato de ferro sobre a superfície da amostra do metal. O processo pelo qual a camada se forma pode ser dividida em quatro fases: (1) ataque eletroquímico ao ferro pelos íons H⁺: ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$; $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$); (2) aparecimento dos primeiros núcleos de fosfato de ferro através de $3\text{Fe}^{+2} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$; (3) o crescimento de núcleos; (4) e finalmente, um fenômeno pelo qual o núcleo de fosfato, que têm crescimento muito grande separado da superfície. A concentração de ácido fosfórico desempenha um papel decisivo na determinação do tempo que dura a fosfatização limitando-o em poucos minutos. A nucleação do fosfato não ocorre preferencialmente sobre os contornos de grãos. A natureza dos solventes tricloroetileno e percloroetileno não desempenharam um papel importante. Ácido fórmico demonstra ser um excelente acelerador da fosfatização, além de ativar a reação, e melhorar a fração de cobertura, que sobe para 88% após 1 minuto de fosfatização. A resistência à corrosão dessas espécies fosfatizadas com solventes orgânicos devem ser testadas e os resultados comparados com o processo de fosfatização aquosa.

FLIS et al [26], avaliou o aço inoxidável X10Cr18Ni9Ti que sofreu nitretação por plasma a 600°C ou 575°C durante 9 horas e então foram submetidos a fosfatização com zinco e manganês/banhos de fosfato de ferro. Perfil de profundidade analisada por espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES) mostrou que os revestimentos obtidos com Mn/Fe banho de fosfato tiveram cerca de 10µm de espessura e foram enriquecidos em cromo. Análises da superfície por GDOES e espectroscopia eletrônica Auger indicou que as camadas exteriores dos revestimentos foram compostas principalmente dos componentes do banho, enquanto que os componentes do aço prevaleceu nas camadas mais profundas. O comportamento anódico do fosfato e pós-tratamento de aço foi examinado em 0,1 M de Na₂SO₄ em pH 3,0 ou 6,4 por medidas de curvas de polarização e polarização linear. Verificou-se que a fosfatização com uma subsequente passivação com cromato e impregnação de óleo melhorou significativamente a resistência à corrosão do aço nitretado. A capacidade do aço inoxidável nitretado de se submeter à fosfatização pode ser relacionada com a sua reatividade anódica reforçada.

TRUC et al [27] estudou os tratamentos superficiais realizados em um aço carbono no meio de NaCl 0,1M, em soluções contendo fosfatos (tridecildifosfato (TDP) e metacriloxietilfosfato (MOP)). A proteção da corrosão conferida pelos compostos foi avaliada através de impedância eletroquímica. A presença de MOP na solução contendo TDP criou um efeito sinérgico para a formação de uma película protetora sobre a superfície do aço. A melhor concentração que dá a melhor proteção é 1.5% MOP. A película protetora é relativamente espessa (10 µm) e porosa. Análise IR indica que o filme era essencialmente de Fe(TDP)_n complexo (com n = 1-2). Foi constatado que o filme formado ocorreu em duas fases: a primeira, MOP atua a dissolução do substrato com a produção de íons Fe²⁺ na interface e, em seguida, a formação do complexo é favorecida.

3.8 Inibidores de corrosão

Os inibidores são substâncias ou misturas que, em determinadas concentrações, retardam ou impedem a corrosão [2].

Essa propriedade leva os inibidores a serem amplamente empregados pelas indústrias há vários anos com as seguintes finalidades: proteção contra a corrosão, decorativa, aumento da resistência ao desgaste por atrito, proteção de equipamentos, componentes metálicos, plantas industriais, produção, transporte e armazenamento de petróleo ou gás natural, entre outros.

O emprego de inibidores no processo de fosfatização é utilizado para aumentar a resistência à corrosão dos substratos metálicos.

Nos últimos tempos diferentes derivados de triazóis estão sendo desenvolvidos e utilizados como inibidores de corrosão. Uma vasta classe de compostos tendo o anel triazólico tem sido estudada como inibidores da corrosão no contexto da corrosão ácida do aço [28], e a taxa de corrosão tem sido efetivamente reduzida.

3.8.1 Classificação

3.8.1.1 Inibidores orgânicos

Os inibidores orgânicos de corrosão estão tomando o lugar dos inorgânicos, devido a fatores como redução de custos e contaminação do meio ambiente.

Adsorção Física: É quando o inibidor orgânico interage com a superfície metálica via interações fracas [29], como por exemplo, através de forças de Van der Waals. A adsorção física ocorre através das forças de natureza eletrostática entre o inibidor e o metal, apresentando, assim uma baixa energia de ativação [29].

Adsorção Química: É quando a interação entre o inibidor orgânico com a superfície metálica é forte, como por exemplo, na formação de complexos. A adsorção química ocorre através de reações químicas entre o inibidor e o metal, possuindo uma energia de ativação maior do que para adsorção física [29].

A literatura [29] descreve que encontram-se diversos estudos sobre a atuação dos inibidores orgânicos, e os efeitos da adsorção destes compostos, nas superfícies metálicas levando em consideração:

- ◆ A influência do heteroátomo presente na cadeia carbônica;
- ◆ A influência do tamanho da cadeia carbônica;
- ◆ A densidade eletrônica, principalmente em compostos aromáticos;
- ◆ Arranjo químico da cadeia;
- ◆ Composição química e temperatura da solução;
- ◆ Natureza da superfície metálica e do tratamento superficial;
- ◆ Potencial eletroquímico da interface metal-solução.

O mercaptobenzotriazol, etilanilina assim como as aminas, aminoálcoois, íons piridinos, sulforetos e sulfóxidos, são compostos orgânicos que provocam a inibição [2], retardando o início das reações catódica e anódica na superfície do metal pelo processo de adsorção química.

3.8.1.2 Inibidores inorgânicos

São compostos inorgânicos tais como: cromatos, nitratos, fosfatos, silicatos, boratos e etc. Estes atuam promovendo uma rápida oxidação do metal dando origem a uma camada de óxidos que passa a ocupar o local dos sítios ativos de oxidação, reduzindo consideravelmente os processos anódicos [9].

3.8.1.3 Inibidores mistos

Os inibidores mistos atuam de modo a suprir as reações anódicas e catódicas simultaneamente. Geralmente esses inibidores formam uma película que recobre totalmente a superfície metálica.

3.9 Benzotriazol

O benzotriazol é um inibidor misto, conhecido por ser um excelente inibidor de corrosão para o cobre e suas ligas [28, 30] é também conhecido para o aço inox e aço carbono em meio ácido [31, 32].

O benzotriazol (BTAH) é o composto triazólico mais simples das substâncias orgânicas que apresentam além do ciclo benzênico o anel triazólico; apresentando peso molecular 119,2 g/mol, fórmula molecular $C_6H_5N_3$, e a estrutura apresentada na figura 3:

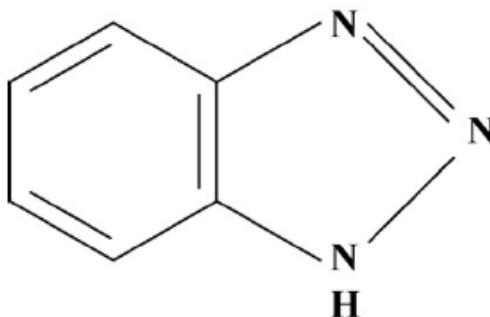


Figura 3. Estrutura molecular do benzotriazol (BTAH).

O BTAH é muito utilizado como inibidor de corrosão, pois além de formar um filme protetor sobre a superfície metálica, tem algumas propriedades importantes como alta solubilidade em água (0,1% em massa a 23°C), fraco odor, ponto de fusão de 96°C, pH 5-6 a 1 g L⁻¹, elevada estabilidade térmica (160°C), baixa toxicidade LD₅₀ 1000 mg Kg⁻¹ (LD₅₀ dosagem letal em uma população de 50 ratos) [33] e baixo custo.

BANCZEK [14] estudou o efeito do benzotriazol com testes de citotoxicidade que mostraram que, para concentrações abaixo de 4x10⁻² mol L⁻¹, o benzotriazol não apresentou

problemas relativos à toxicidade, mas deve-se cuidar para que esta concentração não seja excedida no descarte destes produtos.

Segundo CUNHA [9] o BTAH por possuir o elemento eletronegativo nitrogênio em sua estrutura, e a presença de elétrons deslocalizados pode ser o responsável pela formação de ligações químicas na interfase metal-eletrólito, também possui a propriedade de formar complexos, em particular, com íons de BTA^- e BTAH_2^+ podem contribuir para a adsorção física, através de interações eletrostáticas e de modificações da estrutura da dupla camada elétrica.

O BTAH pode se apresentar sobre diferentes formas em função do pH em que se encontra. As formas em equilíbrio e os respectivos valores de pK em meio aquoso, à temperatura de 20°C, são apresentados abaixo:

Neutra: BTAH



Segundo RAMMELT [30] o BTAH age também como inibidor de metais ferrosos em soluções ácidas, básicas e neutras.

Estudos realizados por COSTA [34-37] mostram a formação de filmes com benzotriazol (BTAH) em cobre e latão (85/15 e 67/33) utilizando polarização potenciodinâmica e eletrodo de disco rotativo (EDR) em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , em soluções aeradas e desaeradas. Foi observado que a formação do filme obedece a isoterma de Langmuir e que a adsorção aumenta com o aumento do teor de cobre nas superfícies metálicas investigadas. Espectros Raman “in situ”, também foram utilizadas para estudar o latão na presença de BTAH e foi verificado que complexos poliméricos são formados, $[\text{Cu(I) BTA}]_n$ e $[\text{Zn}_2\text{BTA}_4]_n$. O filme protetor caracterizou-se como sendo composto de várias camadas do complexo $[\text{Cu(I) BTA}]_n$.

SCHMIDT et al [38] realizaram um estudo detalhado do processo de nucleação dos eletrodepósitos de cobre sobre Au. A morfologia dos eletrodepósitos foi analisada para poder examinar o efeito do aditivo sobre a mesma. A composição dos banhos eletrolíticos utilizados foi: (i) CuSO_4 0,05 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ; (ii) CuSO_4 0,05 mol L^{-1} , H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e BTAH $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . Baixa concentração de íons Cu(II) foi utilizada para que a taxa de

deposição fosse baixa, de modo a ter maior facilidade de análise do processo de eletrodeposição. A densidade de corrente escolhida para o processo é relativamente baixa ($0,80 \text{ mA cm}^{-2}$), o que previne o esgotamento de íons Cu(II) na interface durante a eletrodeposição. A adição de BTAH ao banho eletrolítico fez aumentar a nucleação consideravelmente e decrescer o tamanho dos grânulos eletrodepositados, resultando em uma superfície muito lisa. Portanto, em soluções contendo BTAH, a difusão superficial e o crescimento das ilhas tridimensionais de nucleação foram fortemente inibidos pela adsorção de BTAH na interface, melhorando a superfície depositada. No entanto, sem BTAH no banho, grandes grânulos de Cu foram depositados e a superfície foi rugosa.

BABIĆ et al [39] estudaram o efeito do triazol (TRA), benzotriazol (BTAH), 1H-benzotriazole-1-methanol (BTM), 1-hydroxybenzotriazol (HBT), e N-(1H-benzotriazol-1-ylmethyl)-formamida (FMB) sobre ferro em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{HClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Foram empregadas as técnicas: polarização potenciostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, a 25° C . As concentrações empregadas foram: $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de HCl a presença dos inibidores diminui a taxa de corrosão, diminui a densidade de corrente e aumenta a eficiência inibidora, chegando a no máximo 88% na mais alta concentração. Comportamento similar é observado em meio de HClO_4 , no entanto, a eficiência máxima chega a 80% na mais alta concentração. As medidas de impedância também apresentam que a inibição aumenta com o aumento da concentração do inibidor e a eficiência inibidora é maior em meio de HCl apresentando-se na seguinte ordem: $\text{BTM} > \text{FMB} > \text{BTAH} > \text{HBT} > \text{TRA}$. Em meio de HClO_4 a eficiência segue a ordem: $\text{BTAH} > \text{FMB} > \text{BTM} > \text{HBT}$.

SATPATI e RAVINDRAN [40] estudaram o mecanismo de inibição da corrosão e eficiência inibidora usando 1,2,3-benzotriazol (BTAH), como inibidor de corrosão do aço inoxidável austenítico SS304 em meio de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica foram utilizadas para a quantificação da inibição e da eficiência na determinação do mecanismo de interação da superfície metálica com a molécula do inibidor. Na presença do inibidor existe uma contribuição sobre o mecanismo do processo de corrosão sendo observado na impedância com medições em região de baixa frequência. O efeito da temperatura sobre o mecanismo e sobre a eficiência do processo de inibição da corrosão, foi estudada utilizando-se das equações de Arrhenius. Experimentos de polarização foram realizados em diferentes

temperaturas de solução. Parâmetros termodinâmicos para o processo de corrosão foram obtidos e interpretados. A adsorção do inibidor, BTAH, sobre a superfície de aço inoxidável no meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obedeceram à isoterma de absorção de Langmuir. O 1,2,3-benzotriazol foi caracterizado como um eficiente inibidor de corrosão do aço inoxidável austenítico em meio ácido apresentando uma eficiência inibidora de até 97%.

SCENDO e MALYSZKO [41] estudaram a influência do BTAH e tolitriazol (TTAH) na eletrodeposição de cobre sobre Pt policristalina a partir de soluções ácidas contendo íons cloreto e diferentes quantidades de BTAH e TTAH. As propriedades de proteção à corrosão do TTAH foram estudadas em soluções contendo íons iodeto. O BTAH impediu a corrosão do cobre através da formação de um filme protetor insolúvel e polimérico Cu(I)-BTA, o qual precipita na superfície do substrato. O banho eletrolítico consistiu de: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, HCl $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e BTAH ou TTAH $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O processo geral do eletrodo envolve duas reações, ou seja, Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu as quais são caracterizadas por uma grande separação de potencial, sendo que, na presença de aditivos a redução Cu(II)/Cu(I) foi fortemente inibida enquanto que a reação Cu(I)/Cu permaneceu praticamente inalterada. Os dois inibidores, BTAH e TTAH comportaram-se de maneira similar. O mecanismo de inibição envolve a formação de uma fina camada polimérica de Cu(I)-BTA ou Cu(I)-TTA na superfície do eletrodo.

GOMMA et al [42] estudou por polarização potenciodinâmica o benzotriazol (BTAH) na inibição da corrosão do aço-carbono em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} e NaCl $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações de BTAH empregadas foram: 1.10^{-3} , 5.10^{-3} , 8.10^{-3} e $9.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a 30°C . A densidade de corrente diminui e o potencial de corrosão, potencial de passivação e resistência de polarização aumentam com o aumento da concentração de BTAH. A máxima eficiência inibidora obtida foi de 98,5% para BTAH $9.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A presença de Cl^- causa um aumento na corrente nas regiões ativa e passiva de potencial. O aumento da corrente na região ativa foi atribuído à adsorção do íon cloreto na superfície do eletrodo aumentando a dissolução anódica. O aumento da corrente na região passiva foi atribuído a penetração dos íons cloreto pelo filme.

TAMILSELVI et al [43] estudaram o efeito inibidor da combinação entre inibidores triazólicos e surfactante para o aço-carbono. Os inibidores estudados foram o benzotriazol (1mM) e o tolitriazol (1,5mM) e os surfactante foram a Cetrimida (0,05mM) e Triton X-100 (0,10mM). Empregaram como técnicas medidas de polarização e espectroscopia de

impedância eletroquímica e as medidas foram realizadas em HCl 0,1 mol L⁻¹, à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que, separadamente, o tolitriazol apresentou a melhor eficiência inibidora, cerca de 79%, o que foi atribuído ao seu grupo metila. Realizando as combinações a melhor foi entre tolitriazol+Triton X-100 com 93% de eficiência inibidora.

POLING [44] determinou a espessura e a estrutura dos filmes de cobre, formados sobre Cu na presença de BTAH usando Espectroscopia no Infravermelho. Os resultados mostraram que a banda de absorção referente à ligação N-H observada com o BTAH, desapareceu no complexo Cu(I)-BTA, indicando que o Cu fez ligação com o N-triazol. Este complexo forma um filme polimérico, sendo a espessura equivalente a muitas camadas de monômeros Cu(I)-BTA. POLING propôs que o crescimento do filme ocorre quando íons Cu(I) são transportados através da camada de BTAH adsorvida, precipitando o Cu(I)-BTA, o qual age como uma barreira física para reações de eletrodo, sendo um eficiente inibidor catódico.

RAMMELT et al [30] investigaram o comportamento eletroquímico do aço carbono próximo a soluções de ar neutro saturado contendo benzoato (Bzo) e benzotriazol (BTA), separadamente ou combinadas. A mistura de benzoato/BTA passivou o metal no potencial de circuito aberto, apresentando-se muito melhor do que no puro benzoato. As espectroscopias de impedância eletroquímica resultaram em medidas características de Bode devido ao efeito sinérgico dos inibidores na presença de oxigênio. O efeito sinérgico na proteção à corrosão é devido a uma posição mais favorável a adsorção do BTA em comparação com benzoato. O potencial de circuito aberto, em função do tempo comprovou o comportamento observado. O efeito inibidor pode ser atribuído ao bloqueio de sítios na superfície pela dissolução anódica por benzoato e uma subsequente forte adsorção de benzotriazol sobre a natural camada de óxido.

PIZZINI et al [45] mostraram que o BTAH está presente somente nas camadas atômicas mais externas do depósito e que o efeito inibidor do BTAH é devido a adsorção do filme polimérico de Cu(I)-BTA na superfície do eletrodo. Verificaram que a espessura da camada desse complexo foi de 1-1,5 nm e que a densidade de corrente de troca decresceu sistematicamente com o aumento da concentração de BTAH.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Soluções empregadas

As soluções empregadas neste trabalho foram as de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, BTAH $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, banho desengraxante, banho de ativador e fosfato de ferro. Utilizou-se para o preparo das soluções: água ultrapura e reagentes de pureza analítica (p.a).

4.1.1 Banho desengraxante e ativador

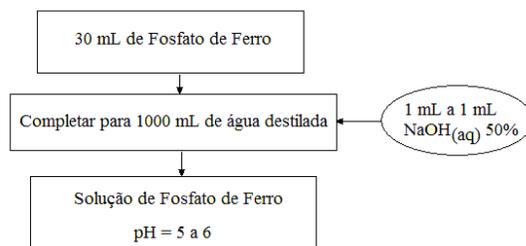
O desengraxante alcalino empregado foi o ES-70, que é um composto comercial fornecido pela Eletra Industrial Química Ltda. O banho foi preparado pela dissolução de 50g de ES-70 em 1L de água. As peças foram desengraxadas durante 5 minutos a uma temperatura de $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$.

O banho ativador utilizado foi o produto comercial REFIN, fornecido pela Eletra Industrial Química Ltda, constituído de TiO_2 . Para a preparação do banho ativador, adicionaram-se 3g de REFIN em 1L de água e fez-se a dissolução usando ultra-som. As amostras de aço carbono 1008 foram submetidas ao processo de ativação da superfície durante 120 segundos e a uma temperatura de $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$.

4.1.2 Preparo da solução de fosfato de ferro

A solução concentrada de fosfato de ferro fornecida pela Eletra Industrial Química Ltda, foi diluída como mostra o fluxograma 1.

Fluxograma 1. Preparo de solução de fosfato de ferro.



4.1.3 Preparo da solução de BTAH

O banho inibidor de BTAH foi preparado pela dissolução de 0,119g de BTAH em 1L de água.

4.2 Eletrodos

4.2.1 Eletrodo de trabalho

Os eletrodos de trabalho foram construídos por meio da conexão de um segmento retangular do aço carbono 1008, embutido em uma resina epóxi e preso a uma haste oca de vidro com um fio de contato no interior. Os eletrodos de trabalho empregados nos ensaios eletroquímicos apresentaram área geométrica de $1,90 \text{ cm}^2$, considerando os dois lados da peça metálica.

Na figura 4 é apresentado um esquema ilustrativo dos eletrodos empregados.

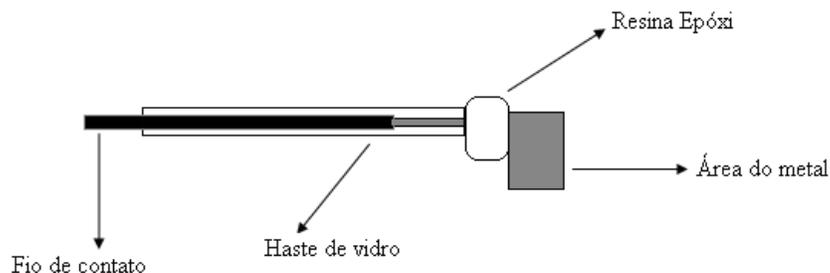


Figura 4. Esquema ilustrativo do eletrodo de trabalho.

4.2.2 Contra eletrodo

Nos ensaios das curvas de polarização potencioestática anódica e impedância eletroquímica, utilizou-se como contra eletrodo uma chapa de platina com área geométrica de 30 cm^2 .

4.2.3 Eletrodos de referência

Os eletrodos de referência utilizados nas medidas eletroquímicas foram os de sulfato mercurioso saturado (ESM), óxido mercurioso (Hg/HgO) e cloreto mercurioso (Hg/HgCl_2).

4.3 Cella eletroquímica

Como cela eletroquímica foi empregado um béquer com capacidade para 100 mL. Na figura 5 é apresentado o esquema da cela eletroquímica utilizada.

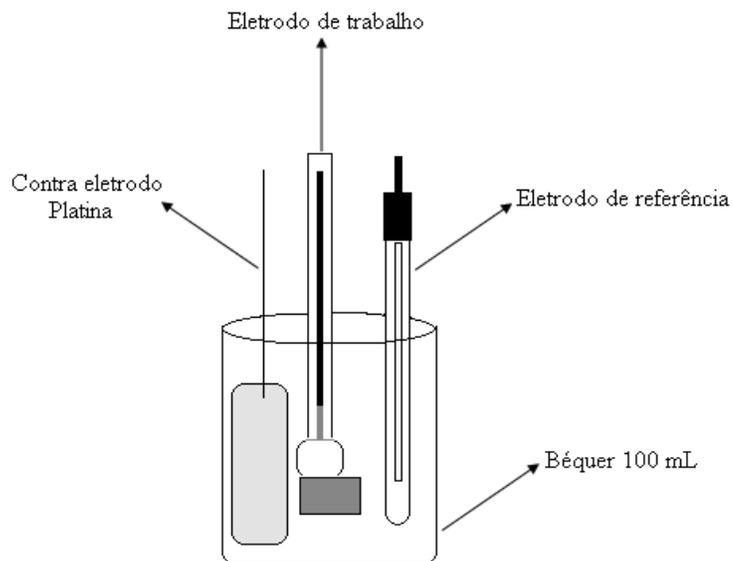


Figura 5. Esquema ilustrativo da cela empregada nos ensaios eletroquímicos.

4.4 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram: balança analítica marca AND, modelo HR-120, precisão de $\pm 8.10^{-4}$ g; voltímetro digital de 3 ½ dígitos, marca Minipa, modelo ET-2201; microscópio Olympus modelo BX40; potenciostato PC4-300 acoplado a um analisador de frequência PC4-EIS 300 ambos da Gamry Instruments; microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL 30; câmara salina, marca Equilam, modelo SSE 500; e espectrômetro de infravermelho Hartmann & Braun, FTIR BOMEM MB-100.

4.5 Condições de trabalho

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em sala ambientalizada a temperatura ambiente de $(23 \pm 3)^{\circ}\text{C}$.

A solução desengraxante foi utilizada à temperatura $(75 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, o banho ativador foi utilizado à temperatura de $(25 \pm 5)^{\circ}\text{C}$.

Para fosfatização das amostras de aço carbono 1008 com fosfato de ferro a temperatura utilizada foi de $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Os ensaios de névoa salina foram executados a temperatura de 35°C .

Todos os ensaios foram realizados em quadruplicata.

4.6 Preparo da superfície metálica

4.6.1 Polimento dos eletrodos

Antes de qualquer ensaio eletroquímico, os eletrodos foram submetidos à remoção de sujidades e impurezas por emprego de ação mecânica (abrasão), com lixas de SiC de granulometria 320, 420, 600 e 1200 mesh, depois enxaguadas com água destilada, e secas com jato de ar quente.

4.7 Caracterização físico-química e morfológica

4.7.1 Revelação da estrutura do aço carbono

Comumente a microscopia ótica permite analisar uma região da microestrutura de forma a se ter idéia das estruturas formadas no processo de fabricação ou através de um tratamento térmico específico. As análises microscópicas através de microscopia ótica são de grande valia para análises quantitativas, determinação das fases presentes e estudos da morfologia geral da amostra.

Para se observar às fases presentes em um aço fazem-se o polimento das amostras até que ela fique “como espelho”, seguindo-se um ataque com um reagente químico apropriado.

Um dos reagentes químicos mais empregados para aços carbono é o Nital, que consiste em uma mistura 2% de ácido nítrico em álcool etílico. A peça metálica após polimento foi submersa no reagente Nital por 5 segundos, em seguida retirada e enxaguada com água destilada, e seca com jato de ar quente, com a finalidade de criar um relevo na amostra, revelar os contornos de grãos e diferenciar as fases presentes.

A amostra apenas polida e não atacada pode revelar descontinuidades, como trincas, poros, inclusões etc. Na amostra atacada quimicamente, consegue-se observar tanto as fases

como sua distribuição, o que permite avaliar aspectos estruturais de fabricação e características, como segregações etc [12].

4.7.2 Análise gravimétrica

A análise gravimétrica tem como objetivo, avaliar a influência do tempo de imersão no banho ativador, também o tempo de imersão no banho de fosfato de ferro e a influência do tempo de imersão no banho inibidor BTAH.

Para se determinar a massa da camada de fosfato, pesou-se a placa de aço, em balança analítica, antes e depois da fosfatização, com diferentes tempos de imersão no banho ativador ou diferentes tempo de imersão no banho de PFe ou ainda diferentes tempo de imersão no BTAH.

4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para o exame e análise das características microestruturais de objetos sólidos. É um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 30.000 x) e resolução.

O princípio desta técnica consiste na emissão de feixes de elétrons de alta energia na superfície da amostra, ocorrendo então uma interação, sendo que parte do feixe é refletido (elétrons secundários de baixa energia (50 eV)) e coletado por um detector que converte este sinal em imagens topográficas de alta resolução [46].

Para os ensaios de MEV os eletrodos utilizados tinham uma área de 1cm^2 e foram depois de lixados, polidos com pasta de diamante 16μ , 9μ , 3μ e 1μ , sucessivamente.

4.7.4 Espectroscopia no infravermelho

Segundo OOIJ et al [54] a técnica de infravermelho é provavelmente a melhor ferramenta para caracterizar as estruturas químicas e as transformações que ocorrem nos revestimentos orgânicos. Através da técnica da espectroscopia na região do infravermelho é possível identificar as estruturas químicas presentes nos filmes. Os compostos químicos de

uma forma geral absorvem radiação nas regiões do ultravioleta, do visível e também na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Conforme SILVERSTEIN et al [55] a chamada radiação no infravermelho corresponde aproximadamente à região do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das microondas. A faixa de maior interesse encontra-se entre 660 cm^{-1} e 4.000 cm^{-1} . Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. Desta forma, a presença destas bandas características de grupos atômicos permite a identificação da estrutura molecular, por meio da consulta em tabelas contendo informações dos grupos correspondentes a cada banda.

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se quando absorvida, em energia de vibração molecular, dando origem às bandas de vibração características dos grupos, porém a porção de maior utilidade está situada na região entre 4.000 e 400 cm^{-1} . A frequência ou número de onda (inverso do comprimento de onda) de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em comprimento de onda (λ) ou em número de ondas, sendo cm^{-1} a unidade mais utilizada atualmente. As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorção (A).

Para se analisar filmes presentes sobre a superfície dos metais é preciso utilizar a espectroscopia no infravermelho por reflexão. Assim, é por esta razão, que a espectroscopia de reflexão no infravermelho tem apresentado muitas aplicações, especialmente para amostras sólidas que são de difícil manipulação, como os filmes de polímeros e fibras, borrachas e muitos outros.

As medidas de espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção foram feitas utilizando o espectrômetro de infravermelho Hartmann & Braun, modelo FTIR BOMEM MB-100. As análises foram feitas com o feixe na região do infravermelho médio ($600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Foram realizadas 24 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} e utilizou-se o aço carbono 1008 como branco para as espectroscopias.

4.7.5 Microscopia

A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas e possui dois princípios de funcionamento; por reflexão e por transmissão de luz. Os metais e semicondutores são analisados pelo modo reflexivo, onde a penetração da luz é muito pequena.

As análises ópticas foram feitas em relação à superfície metálica, antes e após imersão por uma hora nos meios em estudo, na ausência ou presença de BTAH. As amostras foram polidas até lixas de SiC de granulometria 1200 mesh, com o intuito de observar a natureza da corrosão.

4.8 Técnicas eletroquímicas

4.8.1 Medidas de potencial de circuito aberto

O potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde ao potencial que um determinado metal assume naturalmente quando está imerso em um meio corrosivo. O valor do E_{corr} depende da natureza dos processos anódicos e catódicos envolvidos e das atividades das espécies envolvidas. Logo, o valor de E_{corr} depende das reações interfaciais na superfície do metal. Todas estas condições modificam-se ao longo do tempo e em função da formação ou dissolução das camadas adsorvidas na superfície do metal, da modificação morfológica destas camadas, do preenchimento de poros, da modificação da composição da solução entre outros [47].

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e o monitoramento da variação do potencial com o tempo é recomendado nos estágios iniciais do ensaio eletroquímico, pois as condições do metal modificam-se com o tempo de imersão na solução eletrolítica. Então, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é necessário realizar a medida direta deste potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também conhecida como medida de potencial em circuito aberto. Assim, o monitoramento da variação deste potencial após a imersão na solução eletrolítica pode fornecer informações importantes para a investigação

tanto no emprego dos métodos de proteção (revestimentos, inibidores, proteção catódica e outros) como também do seu desempenho de resistência à corrosão.

As medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo são fundamentais quando se deseja estudar o comportamento do metal através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, pois a perturbação aplicada ao eletrodo ocorre em torno do potencial de corrosão. Assim, é necessário que o potencial esteja estável (E_{corr} constante), ou seja, o sistema deve atingir o estado estacionário para evitar problemas nos resultados em baixas frequências [48]. Da mesma forma que a impedância eletroquímica, as curvas de polarização devem também ser realizadas após as medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo. Então, estes ensaios eletroquímicos geralmente são realizados após as medidas do potencial de corrosão em função do tempo e o tempo de estabilização do potencial depende do metal, meio e condições de trabalho.

As medidas de potencial de circuito aberto foram feitas para o aço carbono 1008 polido, fosfatizado sem e com BTAH, nas soluções empregadas de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram executadas até se obter um potencial quase estacionário, isto é com uma variação de $\pm 5 \text{ mV}$ num intervalo de tempo de 30 minutos, o qual foi chamado de potencial de corrosão (E_{corr}).

4.8.2 Medidas potencioestáticas

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão apresenta interesse tanto prático quanto teórico.

Experimentalmente para impor ao eletrodo um potencial diferente do potencial de corrosão é necessário utilizar fontes externas de potencial como, por exemplo, uma fonte de tensão. O controle apropriado do potencial de eletrodo é feito com o auxílio de um potencioestato, por meio do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e registrá-la em função do potencial, por meio de um computador.

O potencioestato é um equipamento eletrônico que apresenta como principal característica à capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial do eletrodo desejado.

Os métodos para determinar a velocidade de corrosão de um metal a partir dos dados de polarização são conhecidos há muito tempo [48-50]. As curvas de polarização

potenciostática, quando aplicadas a estudos de corrosão, objetivam a obtenção de dados cinéticos das reações envolvidas nesse processo. Vários métodos foram desenvolvidos com base na teoria desenvolvida por WAGNER et al [49], mas, sem dúvida, o de maior importância, e aplicabilidade foi desenvolvido por STERN et al [50], que utiliza a parte linear das curvas de polarização para determinar a corrente e, conseqüentemente, a velocidade de corrosão dos metais.

O dado cinético mais importante obtido a partir desse método refere-se a velocidade de corrosão, determinada pelas curvas de polarização anódica e catódica [51-52].

Após a fosfatização do eletrodo de trabalho, este foi colocado na cela eletroquímica, juntamente com 100 mL da solução em estudo onde se aguardou a estabilização do potencial de circuito aberto (E_{corr}). As curvas de polarização foram obtidas a partir do E_{corr} e levadas a uma sobretensão anódica de no máximo +200 mV. As medidas foram executadas sem agitação da solução ou do eletrodo de trabalho, devido à complexidade do eletrodo de trabalho e do processo natural de convecção.

4.8.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Impedância eletroquímica é um método no qual se aplica um salto de potencial alternado com diferentes valores de frequência. Esta apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes [47-48]:

- a) Utilização de sinais de pequena amplitude que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- b) Possibilidade de estudar reações de corrosão em meios de baixa condutividade;
- c) A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada ou do sistema eletródico podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente resistências de polarização; o declive de Tafel tem que ser determinado por um outro método.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica envolve a aplicação de uma pequena perturbação de potencial e/ou de corrente a um sistema eletroquímico.

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. Assim, se uma onda senoidal de potencial dada por

$$E = A \sin \omega t$$

É sobreposta à polarização de um sistema em um ponto dado pelas coordenadas (E,I), a corrente resultante também terá uma forma senoidal com o valor dado por: $I = A (\sin \omega t + \phi)$

Onde A é a amplitude da onda, ω a frequência angular e ϕ é o ângulo de diferença de fase entre as ondas de potencial e de corrente. A relação entre o potencial aplicado e a corrente resultante é denominada impedância senoidal definida por [47].

$$Z = E/I$$

Medidas de impedância que apresentem diferenças de fase e amplitude entre o sinal aplicado e o sinal de resposta, permitindo a análise de processos na superfície do eletrodo relacionados a fenômenos de difusão, adsorção, cinética da dupla camada, reações homogêneas acopladas, entre outros.

Após a fosfatização do eletrodo de trabalho, este foi colocado na cela eletroquímica, juntamente com 100 mL da solução em estudo onde se aguardou a estabilização do potencial de circuito aberto (E_{corr}). Para a impedância eletroquímica o potencial de perturbação foi de ± 5 mV em relação ao potencial de corrosão. A faixa de frequência estudada foi 3 KHz e 1 mHz.

4.8.4 Espectroscopia de dispersão de Raios-X (EDX)

A espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX), conhecida também por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), é muito importante na análise dos filmes depositados, pois esta permite verificar informações acerca da composição química do eletrodepósito, ou seja, se houve incorporação do aditivo presente no banho de deposição ou de outros metais ou impurezas. Pode-se ainda verificar quantitativamente a presença dos elementos na amostra de interesse. O limite de detecção do EDX está na faixa de 0,1% a 0,5%.

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura. Desta forma o conjunto hardware e software do sistema geram o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra [53].

4.9 Teste de aderência da tinta - Análise de salt spray

4.9.1 Corrosão acelerada

A técnica de névoa salina, muito comum na indústria de revestimentos de pintura, consiste basicamente, conforme o procedimento descrito pela norma ASTM B117 [56], em submeter o corpo-de-prova à corrosão acelerada por meio da pulverização de uma névoa salina em um ambiente fechado. A especificação estabelece que uma solução aquosa de NaCl 5% deve ser pulverizada em uma câmara fechada a 35°C, de forma que o pH da solução fique em torno de 7 e os corpos-de-prova posicionados a um ângulo de 45° dentro do equipamento.

A área geométrica das amostras de aço carbono 1008 utilizadas neste ensaio foram de 150 cm². As peças foram pintadas com tinta pó poliéster branca, eletrostaticamente, com espessura de 60µm. Foram empregadas duas amostras para cada condição de fosfatização.

O revestimento orgânico foi riscado em forma de X com estilete até encontrar o substrato. As amostras foram expostas à névoa salina durante 500 horas. A cada 7 dias, as peças foram removidas da câmara de névoa salina e analisadas visualmente com relação aos produtos de corrosão presentes na região do corte do revestimento.

Esta análise pode quantificar a resistência da camada de fosfato após pintura e exposição em câmara salina. Uma das principais [57] vantagens do ensaio de névoa salina contínuo está em ser um procedimento normatizado, cujas condições de ensaio são conhecidas e aceitas tecnicamente e industrialmente.

4.9.2 Ensaios de aderência da tinta

Para a determinação da aderência do revestimento orgânico sobre a superfície do aço carbono 1008 fosfatizado e fosfatizado com BTAH foi empregando a norma 11003/1990 [58], após ensaio de exposição das amostras em névoa salina. Esta norma descreve o procedimento para a determinação da aderência de tintas pelo método do corte X.

No teste de aderência foi utilizada fita filamentosa, semitransparente, de 25 mm de largura, com adesividade de (32 ±4)g/mm da 3M[®]. Os dois cortes foram feitos através de um movimento uniforme e contínuo até alcançar o substrato.

Para a execução do ensaio, a fita foi aderida sobre o corte e, então, removida no intervalo de 1 a 2 minutos após a aplicação. A avaliação do resultado foi realizada pelo exame considerando-se destacamento de tinta da área ensaiada, logo após a remoção da fita. As análises foram fotografadas para o registro e análise dos resultados.

4.10 Processo de fosfatização

O processo de fosfatização das peças de aço carbono 1008 é executado em seis etapas:

1ª Tratamento da superfície: Realiza-se um tratamento superficial da peça em politriz com lixa de SiC de grana 320, 420, 600 e 1200 mesh, em seguida procede-se com etapas de enxágue e secagem.

2ª Tratamento de desengraxamento: O desengraxamento inicia-se na imersão da peça por 5 minutos no banho desengraxante alcalino a uma temperatura de $(75\pm 5)^{\circ}\text{C}$, para total remoção das sujidades da superfície metálica. Na sequência realiza-se o enxágue em água corrente.

3ª Tratamento de ativação da superfície: Após o desengraxamento a peça é imersa na solução de TiO_2 por 120 segundos a uma temperatura de $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$.

4ª Fosfatização: Na fosfatização a peça metálica é imersa em banho de fosfato de ferro em temperatura de $(55\pm 5)^{\circ}\text{C}$, permanecendo por 180 segundos, obtendo-se assim a camada de fosfato de ferro sobre a superfície da peça metálica.

5ª Inibidor: A peça metálica já fosfatizada é imersa na solução de BTAH 1.10^{-3} mol/L por 60 segundos.

6ª Secagem: Retira-se a peça da solução do inibidor submetendo esta a um enxágue em água corrente seguida de secagem por ar quente a 80°C .

O esquema das etapas de fosfatização do aço carbono está descrito na figura 6.

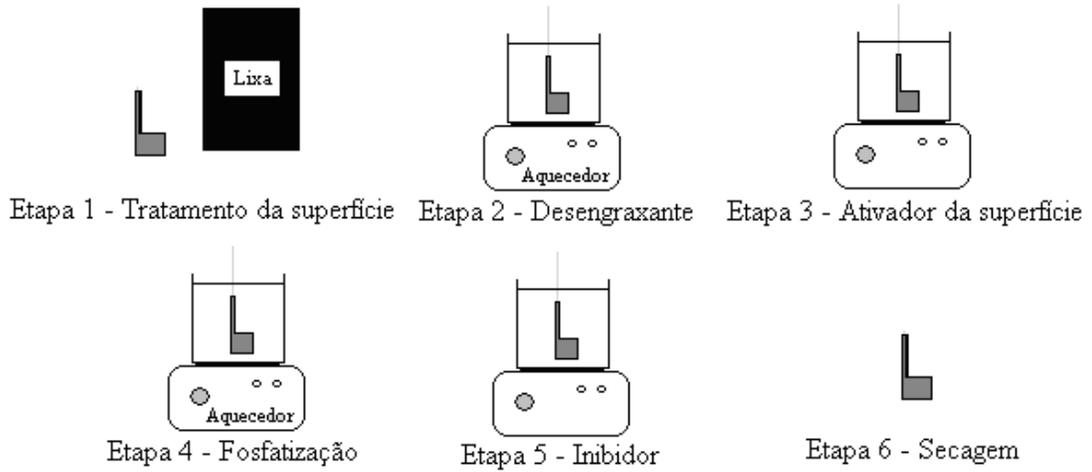


Figura 6. Esquema ilustrativo das etapas de fosfatização do aço carbono 1008.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Revelação da estrutura do aço carbono

Após o polimento do eletrodo de aço carbono 1008, fez-se a revelação da estrutura utilizando reagente de Nital 2%.

A peça metálica foi submersa no reagente de Nital por 5 segundos, retirada, enxaguada com água destilada e seca com jato de ar quente.

Os resultados da microscopia óptica da revelação da estrutura para a superfície do aço carbono 1008 são representados nas figuras 7, 8 e 9.

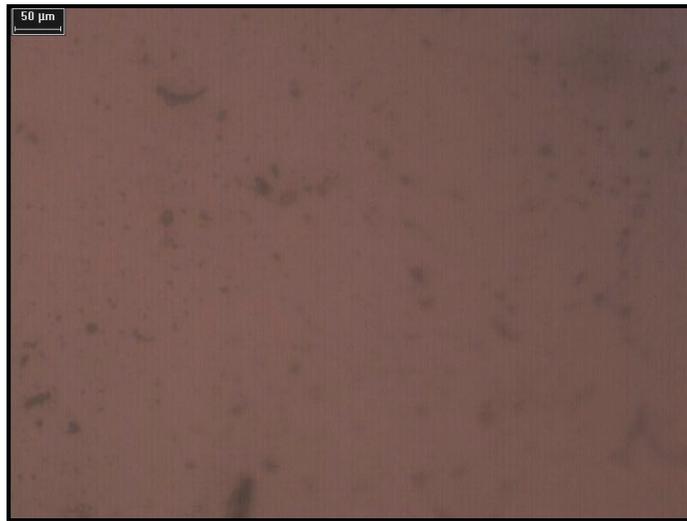


Figura 7. Micrografias ópticas da superfície polida do aço carbono 1008, aumento de 100x.

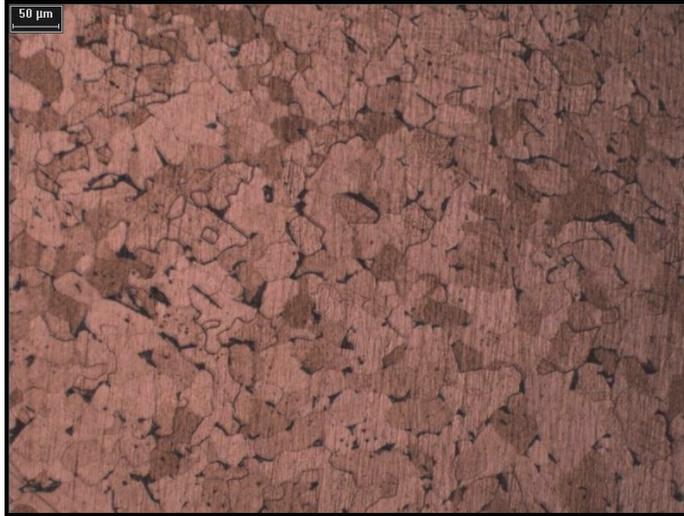


Figura 8. Micrografias ópticas da microestrutura do aço carbono 1008 após revelação da estrutura com reagente de Nital 2%. Aumento de 50X.



Figura 9. Micrografias ópticas da microestrutura do aço carbono 1008 após revelação da estrutura com reagente de Nital 2%. Aumento de 200X.

Nota-se na figura 7 que a amostra de aço carbono utilizada possui inclusões. Nas figuras 8 e 9 verificam-se bandas de segregação de carbono, revelando a estrutura tipicamente ferrítica com fases perlíticas (fase escura da micrografia), além da estrutura granular ser pequena.

Verifica-se também na figura 8 que o ataque químico coloriu de maneira distinta uma fase ferrita de outra, produzindo diferenças de alturas em relação à superfície, refletindo, com isto mais ou menos luz para a ocular do microscópio [64]. No contorno de grão, o processo é

semelhante, ou seja, como os contornos de grãos são regiões mais desordenadas que as suas regiões centrais a corrosão é mais acentuada formando uma região mais escura opticamente.

5.2 Medidas gravimétricas

5.2.1 Tempo de imersão no ativador na formação da camada de PFe

As amostras do substrato metálico de aço carbono depois de polidas foram pesadas e imersas em tempos variados no banho ativador de TiO_2 . Depois de retiradas as amostras do banho ativador essas foram levadas ao banho de PFe, e fosfatizadas em um tempo fixo de 180 segundos, em seguida foram secas com ar quente e pesadas novamente.

A influência do tempo de imersão no ativador na formação da camada de PFe é mostrada na figura 10.

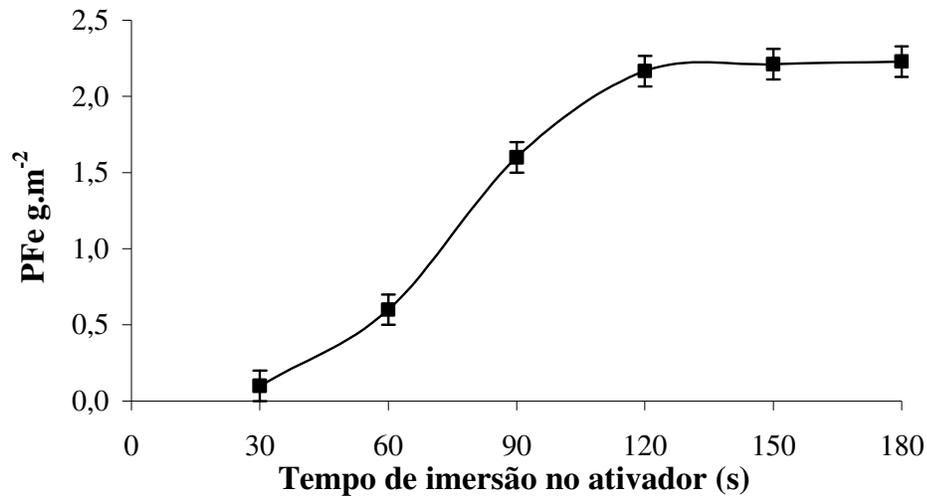


Figura 10. Variação média da massa de PFe na superfície do aço carbono 1008 em função do tempo de imersão no ativador.

Os resultados apresentados no gráfico da figura 10 mostram que o tempo de imersão do substrato metálico no ativador, onde a camada de PFe passa a não variar é de 120 segundos. A massa média obtida para a camada de PFe no tempo de 120 segundos no banho ativador foi de aproximadamente de $2,2 \text{ g/m}^2$, desta forma empregou-se esse tempo de imersão no ativador como referência para todas as medidas experimentais seguintes.

5.2.2 Tempo de imersão no banho de PFe na formação da camada de PFe

As amostras do substrato metálico de aço carbono depois de polidas foram pesadas e imersas em um tempo fixo de 120 segundos no banho ativador, em seguida foram imersas em tempos variados no banho de PFe, depois de retiradas do banho de PFe foram secas com ar quente e pesadas novamente.

A influência do tempo de imersão no banho de PFe na formação da camada de PFe é mostrada na figura 11.

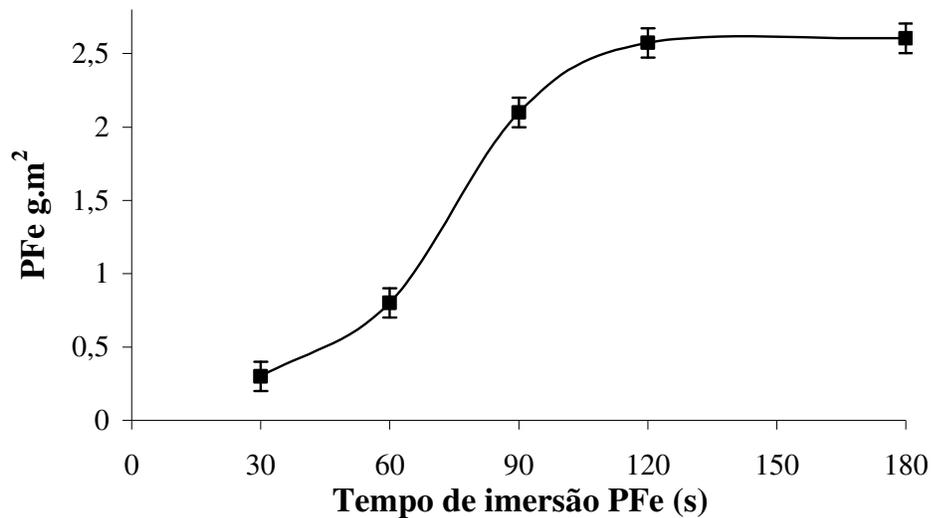


Figura 11. Variação média da massa de PFe na superfície do aço carbono 1008 em função do tempo de imersão no banho de PFe.

Os resultados apresentados no gráfico da figura 11 mostram que o tempo de imersão no banho PFe de 180 segundos gera uma camada de PFe de 2,6 g/m², camada média aceita industrialmente (2 g/m²) [4], desta forma empregou-se esse tempo de imersão no PFe como referência para todas as medidas experimentais seguintes.

5.2.3 Tempo de imersão no banho inibidor de BTAH na formação da camada de PFe/BTAH

As amostras do substrato metálico de aço carbono depois de polidas foram pesadas e imersas em um tempo fixo de 120 segundos no banho ativador, em seguida fosfatizadas com

um tempo fixo de 180 segundos, e após fosfatizadas foram imersas em tempos variados no banho de BTAH, depois de retiradas foram secas com ar quente e pesadas novamente.

A influência do tempo de imersão no banho de BTAH na formação da camada de PFe/BTAH é mostrada na figura 12.

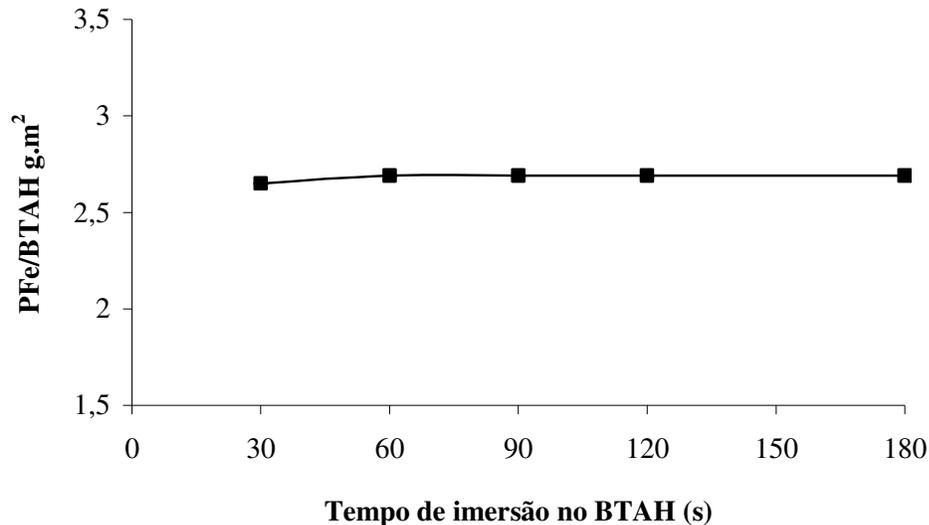


Figura 12. Variação média da massa de PFe/BTAH na superfície do aço carbono 1008 em função do tempo de imersão no banho inibidor de BTAH.

Os resultados apresentados no gráfico da figura 12 mostram que o tempo de imersão no banho de BTAH não ocorre variação significativa, desta forma se escolheu o tempo de imersão de no mínimo 60 segundos neste banho.

5.3 Caracterização físico-química e morfológica

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX)

As figuras 13 a 16 mostram as imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura, para amostras do substrato metálico polido, fosfatizado com PFe, fosfatizado com PFe/BTAH.

A figura 13 mostra a morfologia da superfície do substrato metálico apenas polido.

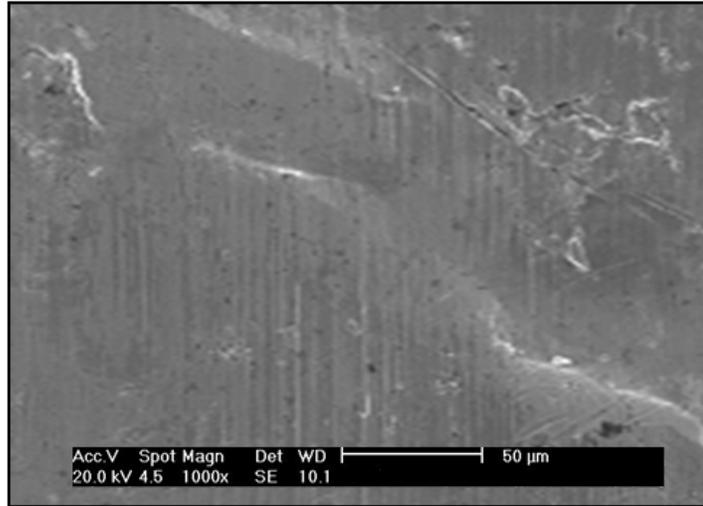
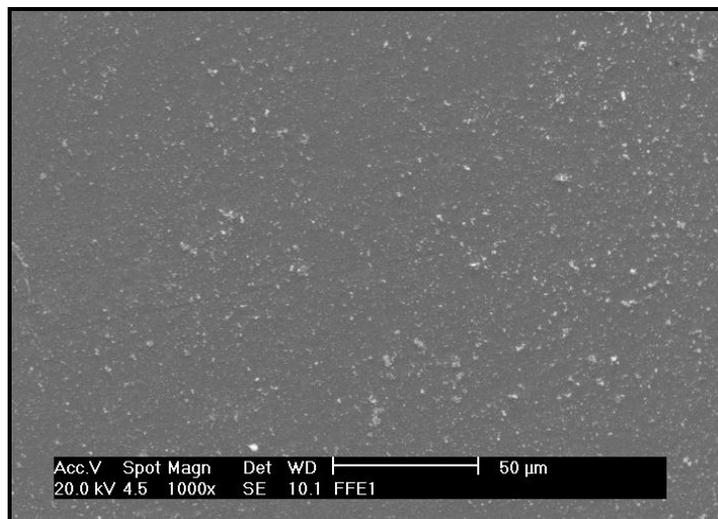


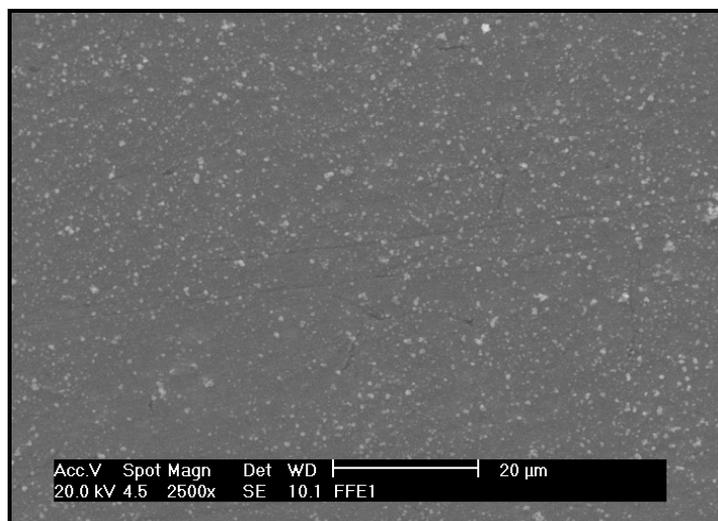
Figura 13. Imagem gerada por microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço carbono 1008, apenas polido até pasta diamante de 1 μ , com aumento de 1000x.

Na figura 13, verifica-se a existência de “buracos” alveolares e ilhas brancas na superfície do aço 1008. Os buracos podem ser atribuídos às inclusões arrancadas no polimento e as ilhas brancas a ilhas perlíticas existentes em aços carbono [8].

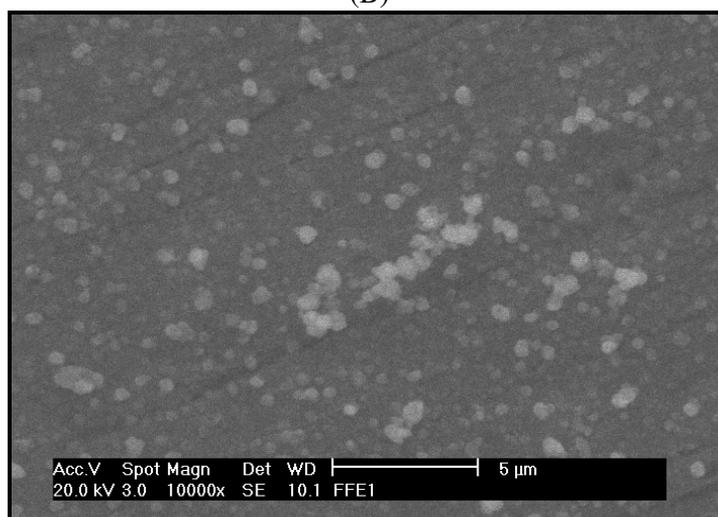
A figura 14 mostra a morfologia da superfície do substrato metálico fosfatizado com PFe.



(A)



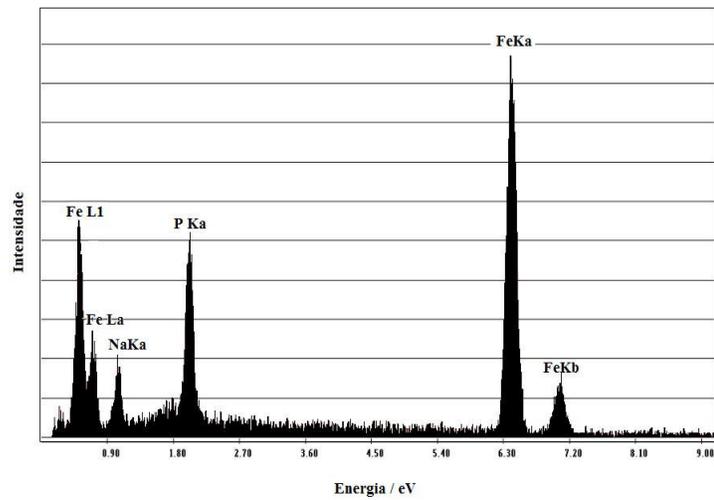
(B)



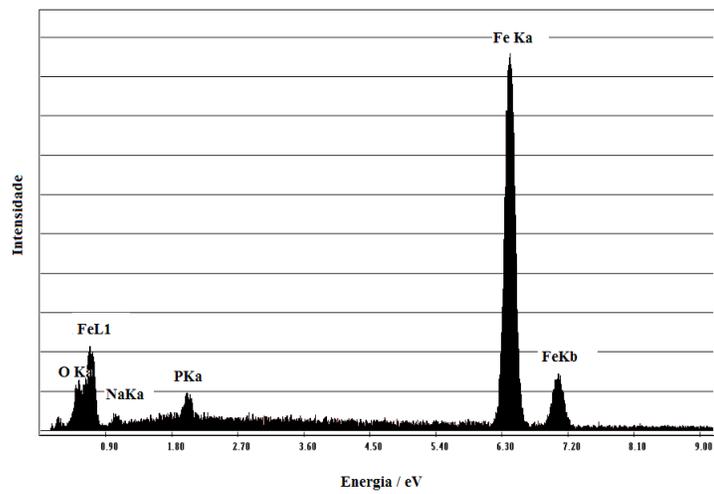
(C)

Figura 14. Imagem gerada por microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço 1008 fosfatizada com PFe em (A) um aumento de 1000x, (B) 2500x e (C) 10.000x.

Nas figuras 14 (A), (B) e (C) é possível verificar que o filme de fosfato de ferro é amorfo, apresentando pontos brancos e negros, que podem identificar a composição da camada. De acordo com os difratogramas gerados por espectroscopia dispersiva de raios - X (EDS), os pontos brancos correspondem ao fosfato de ferro sobre a superfície, figura 15 (A), enquanto os negros indicam uma superfície ferrosa, figura 15 (B).



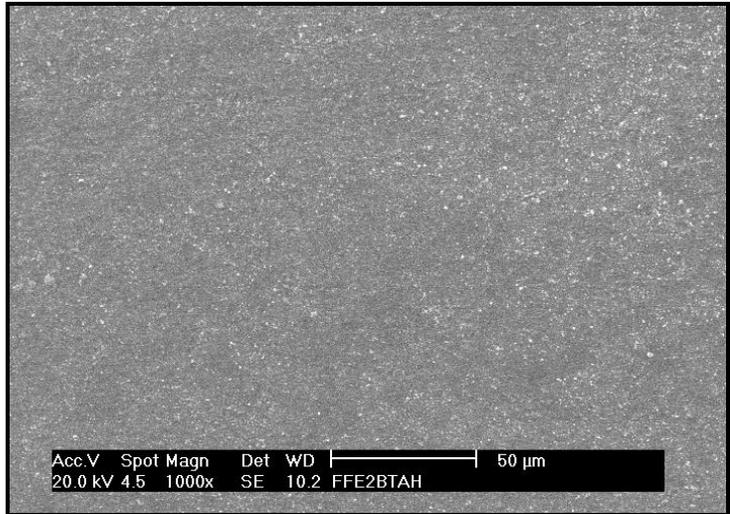
(A)



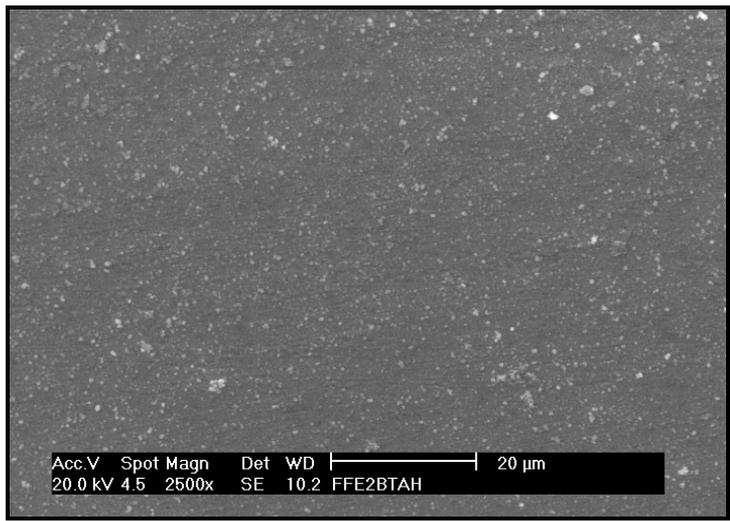
(B)

Figura 15. Espectro de EDS para o (A) ponto branco e (B) negro no aço 1008 contendo fosfato de ferro.

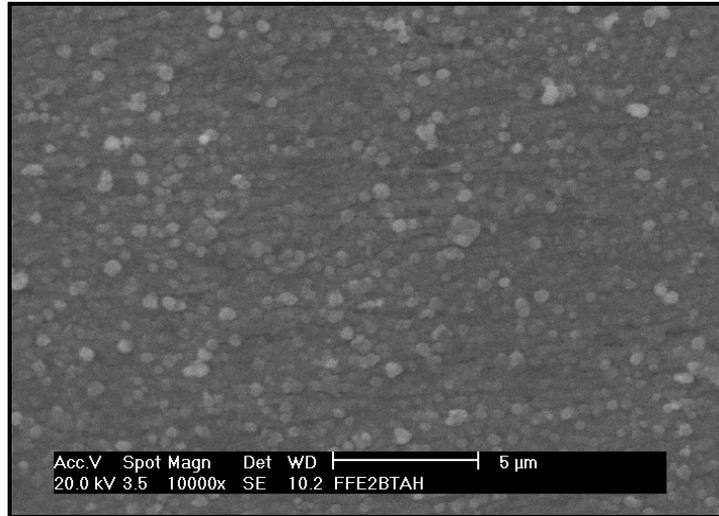
A figura 16 mostra a morfologia da superfície do substrato metálico fosfatizado com PFe/BTAH.



(A)



(B)



(C)

Figura 16. Imagem gerada por microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço 1008 fosfatizado com PFe/BTAH em (A) um aumento de 1000x, (B) 2500x e (C) 10.000x.

Ao adicionar o BTAH no banho de fosfato de ferro, verifica-se um filme mais uniforme de fosfato, isso fica evidente quando são comparadas as figuras 14 com as 16. Na presença do BTAH, figuras 16 (A), (B) e (C), nota-se uma quantidade maior de pontos brancos na superfície, que correspondem ao PFe/BTAH precipitado sobre a superfície, figura 17.

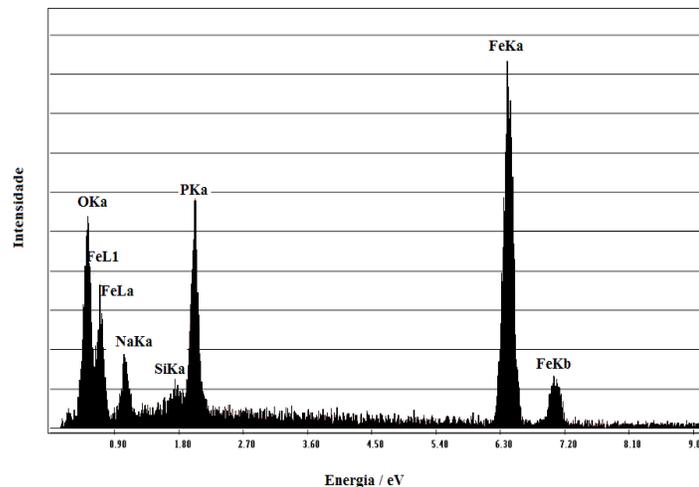


Figura 17. Espectro de EDS para o ponto branco no aço 1008 contendo PFe/BTAH.

5.3.2 Espectroscopia no infravermelho

A figura 18 apresenta o espectro FTIR da amostra de aço carbono 1008 fosfatizada com PFe.

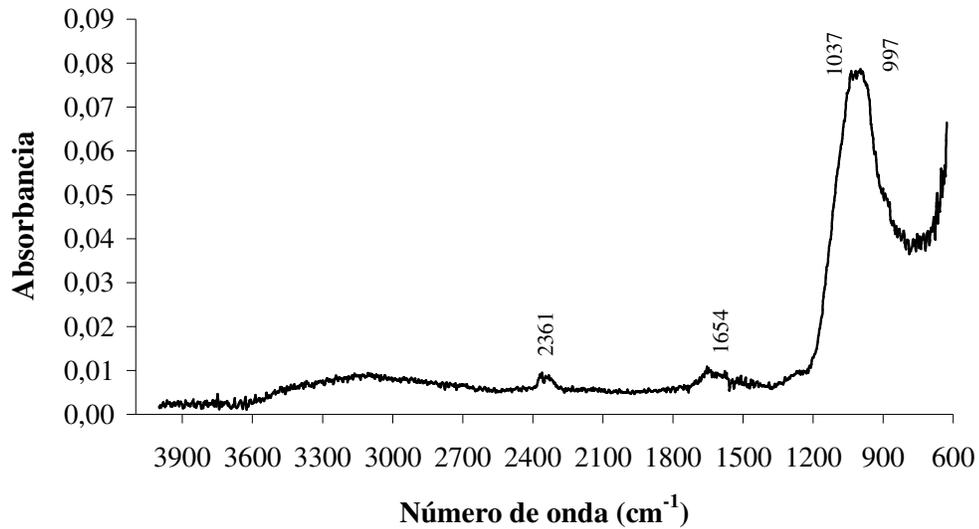


Figura 18. Espectro FTIR da amostra de aço carbono 1008 fosfatizada com PFe.

Avaliando-se o espectro acima nota-se que a amostra de aço carbono fosfatizada com fosfato de ferro, apresenta bandas características de grupo fosfato, a presença de banda intensa em torno de 900-1200 corresponde a frequências citadas na literatura.

Frequências em torno de 1037 cm⁻¹ atribuída ao grupo funcional Fe-P [65], 2300-2450 cm⁻¹ estiramento P-H [66], entre 950 e 1050 cm⁻¹ estiramento P=O [66].

O pico de absorção do H₂PO₄⁻ esta próximo a 950 cm⁻¹ [67]. FePO₄ exhibe uma banda ampla entre 900 e 1200 cm⁻¹ atribuída a vibrações P-O de PO₄³⁻ [68].

A figura 19 apresenta o espectro FTIR da amostra de BTAH em pó.

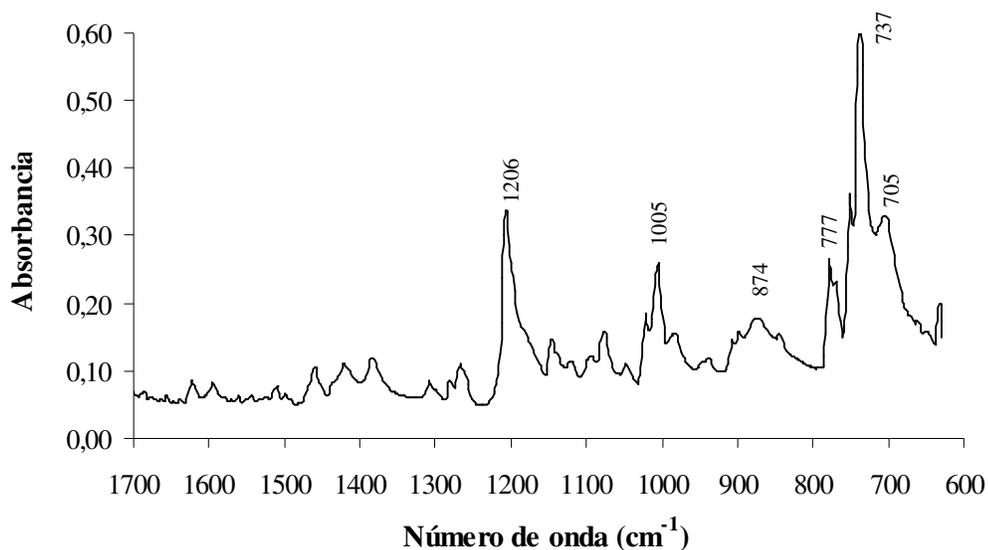


Figura 19. Espectro FTIR da amostra de BTAH em pó.

O espectro de FTIR para o benzotriazol mostrado na figura 19 se assemelha aos espectros relatados por [69-71]. As bandas de absorbância em 1206, 777, e 737 cm^{-1} são de particular importância devido à sua elevada intensidade.

Estas bandas representam C-H no plano e fora do plano para a flexão do anel benzeno do benzotriazol, frequências em 1206 cm^{-1} são atribuída ao grupo funcional C-H no plano de flexão, 777 cm^{-1} atribuída ao grupo funcional C-H fora do plano de flexão, 737 cm^{-1} atribuída ao grupo funcional C-H fora do plano de flexão.

RODRIGUES [8] observou banda característica de BTAH em 1215 cm^{-1} , característica do estiramento N-H em 1100 cm^{-1} e banda de 1400 cm^{-1} do estiramento do anel benzênico e triazólico.

A figura 20 apresenta o espectro FTIR da amostra de aço carbono 1008 fosfatizada com PFe/BTAH.

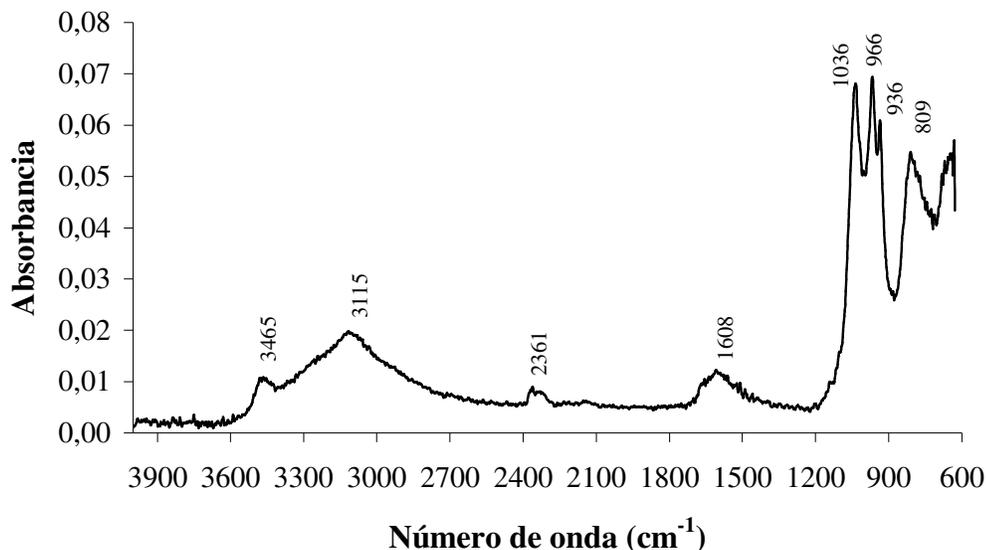


Figura 20. Espectro FTIR da amostra de aço carbono 1008 fosfatizada com PFe/BTAH.

O espectro da amostra de aço carbono 1008 fosfatizada com fosfato de ferro e BTAH apresenta bandas em 1036 cm^{-1} atribuída ao grupo funcional P-O esta vibração de deformação para o P-O de PO_4^{3-} . O grupo funcional N-H do BTAH apresentaram um ombro em torno de 3465 cm^{-1} , relatados também por [71]. Os C-H alifáticos e aromáticos apresentam pico menos intensos entre 2900 e 3300 cm^{-1} , bandas em torno de 1500 - 1600 cm^{-1} são mostrados para N-H, também relatadas por [70]. O pico de absorção do H_2PO_4^- esta a 966 cm^{-1} , também relatados por [67].

A divisão em dois picos na região após 900 cm^{-1} pode indicar a presença do BTAH no fosfato, banda característica de BTAH em 1215 cm^{-1} e característica do estiramento NH em 1100 cm^{-1} [8].

A figura 21 apresenta o espectro comparativo de FTIR entre a amostra de aço carbono 1008 fosfatizada com PFe/BTAH e do BTAH em pó, para reforçar o que foi descrito anteriormente.

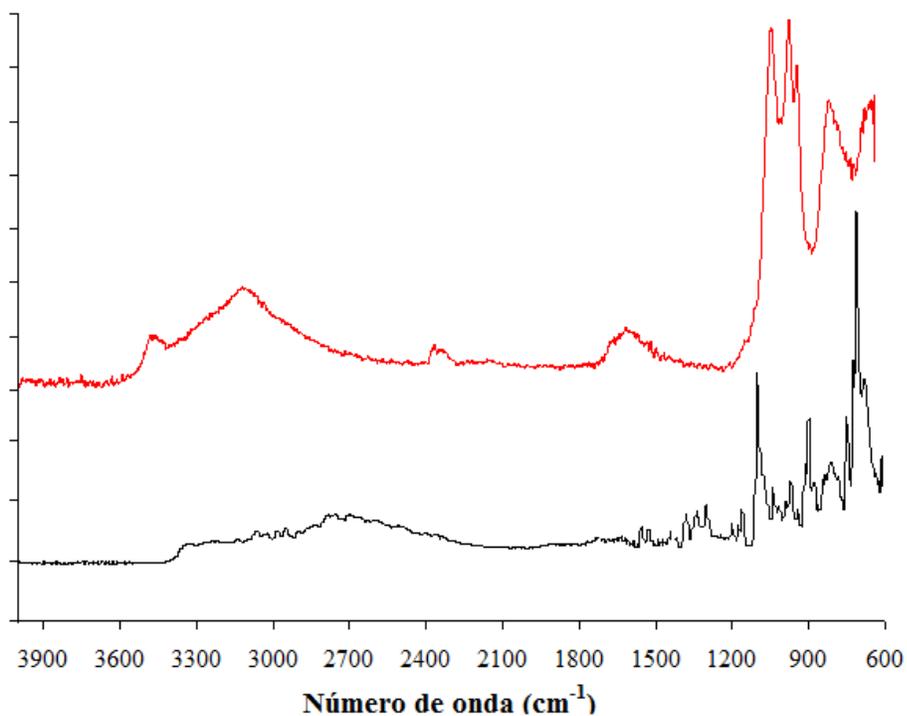


Figura 21. Espectro comparativo de FTIR entre a amostra de aço carbono 1008 fosfatizada com PFe/BTAH (—) e da amostra de BTAH em pó (—).

O espectro da amostra de aço carbono 1008 fosfatizada com fosfato de ferro e BTAH apresenta picos característicos do BTAH o que é observado pela análise comparativa dos espectros da figura 21.

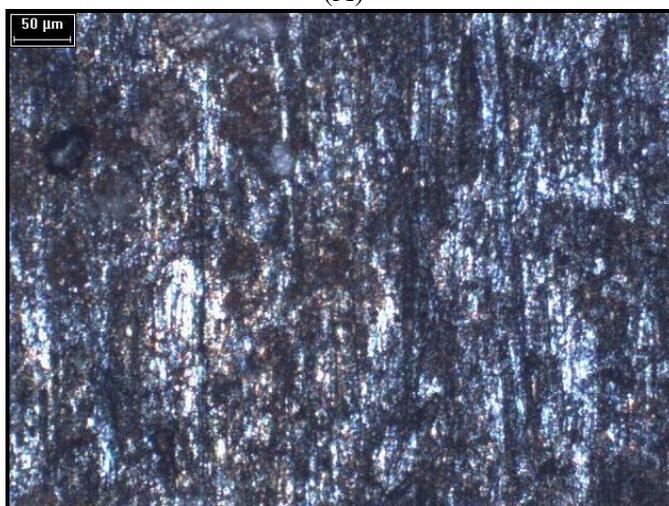
5.3.3 Microscopia óptica

5.3.3.1 Microscopia óptica para o meio ácido (H_2SO_4)

Os resultados das microscopias ópticas para a superfície do aço carbono 1008, imersas por 1 hora em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, são apresentados nas figuras 22, 23 e 24.



(A)



(B)

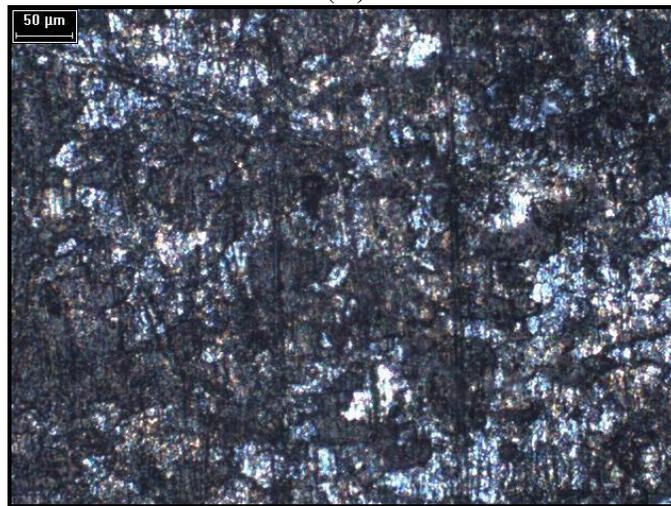
Figura 22. Micrografias ópticas da superfície do aço carbono 1008: (A) polido e (B) polido após imersão por 1 hora em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Aumento de 100x.

A micrografia óptica apresentada na figura 22 (A) em relação a 22 (B) mostra uma corrosão generalizada e de grande intensidade sendo que a corrosão chega a revelar os

contornos de grãos do metal, quando o aço carbono 1008 é imerso em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por uma hora.



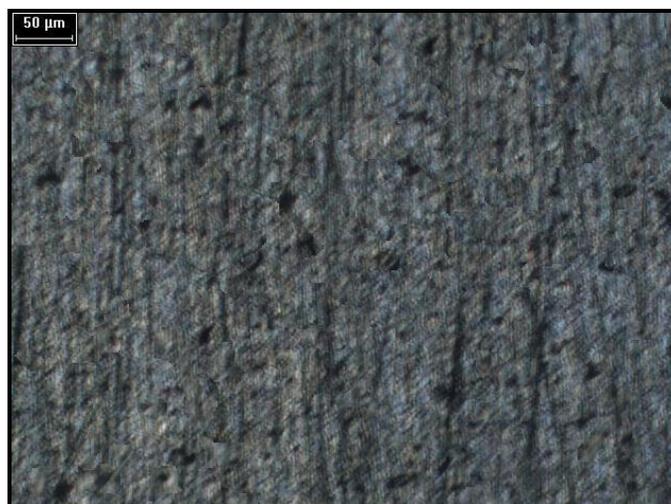
(A)



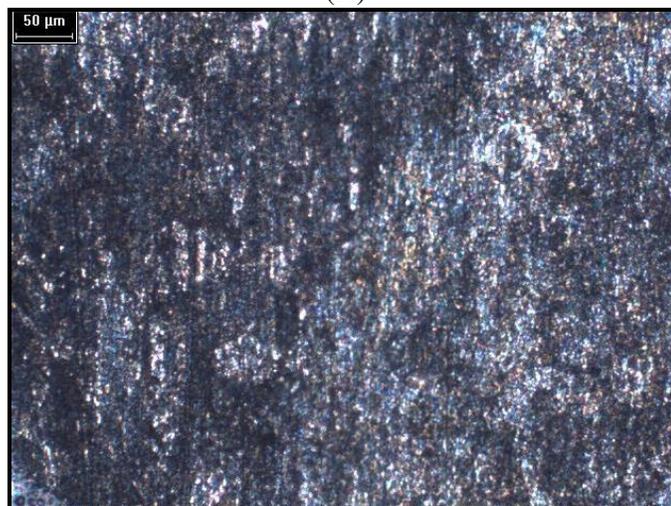
(B)

Figura 23. Micrografias ópticas da superfície do aço carbono 1008: (A) fosfatizada com PFe e (B) fosfatizada com PFe após imersão por 1 hora em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Aumento de 100x.

A micrografia óptica da figura 23 (B) em relação a 23 (A) mostra que o fosfato de ferro não impediu a ação oxidativa quando o aço carbono 1008 é imerso por uma hora em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ também revelando os contornos de grãos do metal.



(A)



(B)

Figura 24. Micrografias ópticas da superfície do aço carbono 1008: (A) fosfatizada com PFe/BTAH e (B) fosfatizada com PFe/BTAH após imersão por 1 hora em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Aumento de 100x.

Os resultados das micrografias ópticas observadas nas figuras 24 (A) em relação à figura 23 (A) sugerem que a presença de BTAH deixa a camada de fosfato mais compacta preenchendo os poros do revestimento de PFe, obtendo-se um melhor recobrimento da superfície metálica quando se utiliza o inibidor e, portanto aumento da resistência, outra importante observação é de que após o ataque no meio de H_2SO_4 as superfícies tratadas com BTAH sofreram menor oxidação (figura 24 (B)) não revelando os contornos de grão do metal.

5.3.3.2 Microscopia óptica para o meio básico (NaOH)

Os resultados das microscopias ópticas para a superfície do aço carbono 1008, imersas por 1 hora em NaOH 0,1 mol L⁻¹, são apresentados nas 25, 26 e 27.



(A)



(B)

Figura 25. Micrografias ópticas da superfície do aço carbono 1008: (A) polido e (B) polido após imersão por 1 hora em NaOH 0,1 mol L⁻¹. Aumento de 100x.

A micrografia óptica apresentada na figura 25 (A), em relação a 25 (B) mostra uma corrosão generalizada nos riscos da lixa, os riscos da lixa aparecem mais aprofundados quando o aço carbono 1008 foi imerso por uma hora em NaOH 0,1 mol L⁻¹.



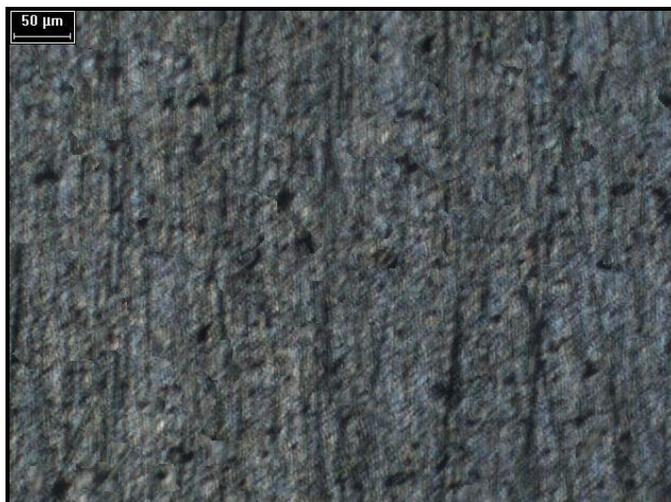
(A)



(B)

Figura 26. Micrografias ópticas da superfície do aço carbono 1008: (A) fosfatizada com PFe e (B) fosfatizada com PFe após imersão por 1 hora em NaOH 0,1 mol L⁻¹. Aumento de 100x.

A micrografia óptica da figura 26 (B), em relação a 26 (A) mostra que o fosfato de ferro não impediu a ação oxidativa, apresentando também à corrosão nos riscos da lixa que estavam a baixo da camada de fosfato quando o aço carbono 1008 foi imerso em NaOH 0,1 mol L⁻¹.



(A)



(B)

Figura 27. Micrografias ópticas da superfície do aço carbono 1008: (A) fosfatizada com PFe/BTAH e (B) fosfatizada com PFe/BTAH após imersão por 1 hora em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Aumento de 100x.

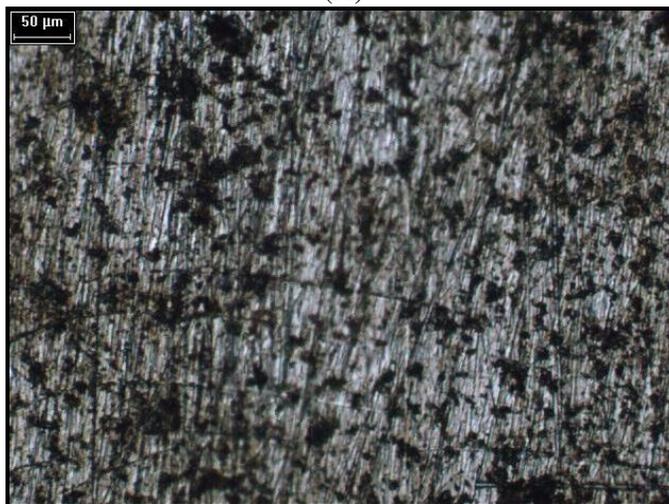
Os resultados das micrografias ópticas observadas nas figuras 27 (A) em relação à figura 26 (A) sugerem que a presença de BTAH deixa a camada de fosfato mais compacta preenchendo os poros do revestimento de PFe, obtendo-se um melhor recobrimento da superfície metálica quando se utiliza o inibidor. Outra importante observação é de que após a imersão por uma hora no meio de NaOH, a superfície tratada com BTAH 27 (B) não impede a oxidação em relação a 26 (B), mostrando que a camada de PFe/BTAH se dissociou no meio não protegendo o metal.

5.3.3.3 Microscopia óptica para o meio neutro (NaCl)

Os resultados das microscopias ópticas para a superfície do aço carbono 1008, imersas por 1 hora em NaCl 0,5 mol L⁻¹, são representados nas figuras 28, 29 e 30.



(A)



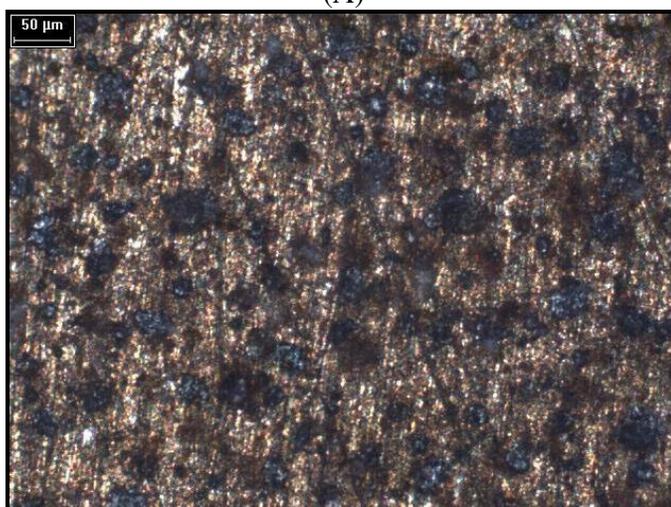
(B)

Figura 28. Micrografias ópticas da superfície do aço carbono 1008: (A) polido e (B) polido após imersão por 1 hora em NaCl 0,5 mol L⁻¹. Aumento de 100x.

A micrografia óptica apresentada na figura 28 (A), em relação a 28 (B) mostra uma corrosão por pites muito acentuada, quando o aço carbono 1008 foi imerso por uma hora em NaCl 0,5 mol L⁻¹.



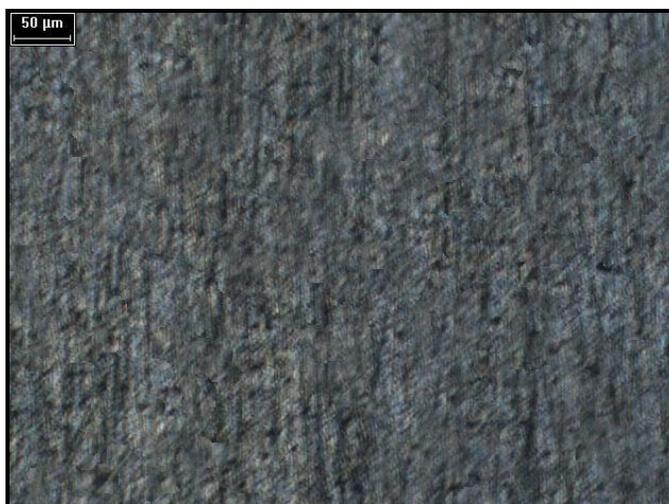
(A)



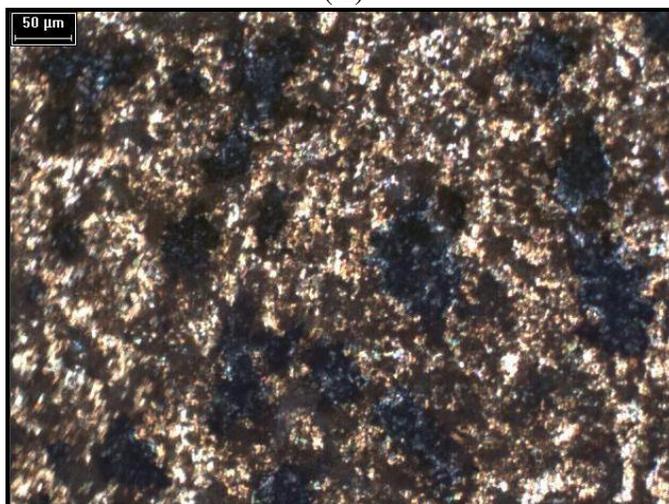
(B)

Figura 29. Micrografias ópticas da superfície do aço carbono 1008: (A) fosfatizada com PFe e (B) fosfatizada com PFe após imersão por 1 hora em NaCl 0,5 mol L⁻¹. Aumento de 100x.

A micrografia óptica da figura 29 (B), em relação a 29 (A) mostra que o aço carbono 1008 fosfatizado com fosfato de ferro não impediu a formação dos pites quando imerso por uma hora em NaCl 0,5 mol L⁻¹, mas diminuiu sua intensidade na superfície do metal.



(A)



(B)

Figura 30. Micrografias ópticas da superfície do aço carbono 1008: (A) fosfatizada com PFe/BTAH e (B) fosfatizada com PFe/BTAH após imersão por 1 hora em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Aumento de 100x.

A micrografia óptica da figura 30 (B), em relação a 30 (A) mostra que o aço carbono 1008 fosfatizado com fosfato de ferro e BTAH não impediu a formação dos pites, mas mostrou um menor ataque por pites quando imerso por uma hora em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

5.4 Caracterizações eletroquímicas

5.4.1 Caracterização eletroquímica para o meio ácido (H₂SO₄)

5.4.1.1 Medidas de potencial de circuito aberto (ECA)

Os potenciais apresentados são relativos ao potencial do eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESM) para o meio de H₂SO₄.

O comportamento da ECA para o aço carbono 1008 no meio ácido é mostrado na figura 31.

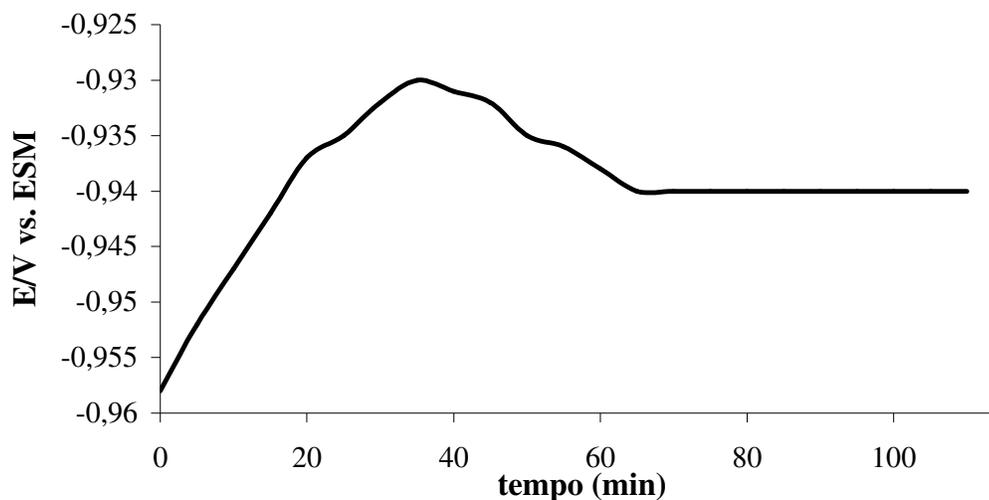


Figura 31. Potencial /de circuito aberto (ECA) para o aço carbono 1008 em meio de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 3. Potencial de corrosão para eletrodo de aço carbono 1008, com e sem fosfatização da superfície, após imersão no meio de H₂SO₄.

Meio (referência)	E _{corr} / mV	Aço Carbono 1008	PFe	PFe/BTAH
H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (ESM)		-940 ± 06	-939 ± 05	-930 ± 08

Na tabela 3 nota-se que a adição de BTAH após o banho de fosfato não alterou significativamente o valor do E_{corr}, sugerindo que não há alteração no mecanismo de nucleação do metal base.

5.4.1.2 Curvas de polarização

Na figura 32 são apresentadas as curvas de polarização potenciostática anódica para o aço carbono 1008, em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

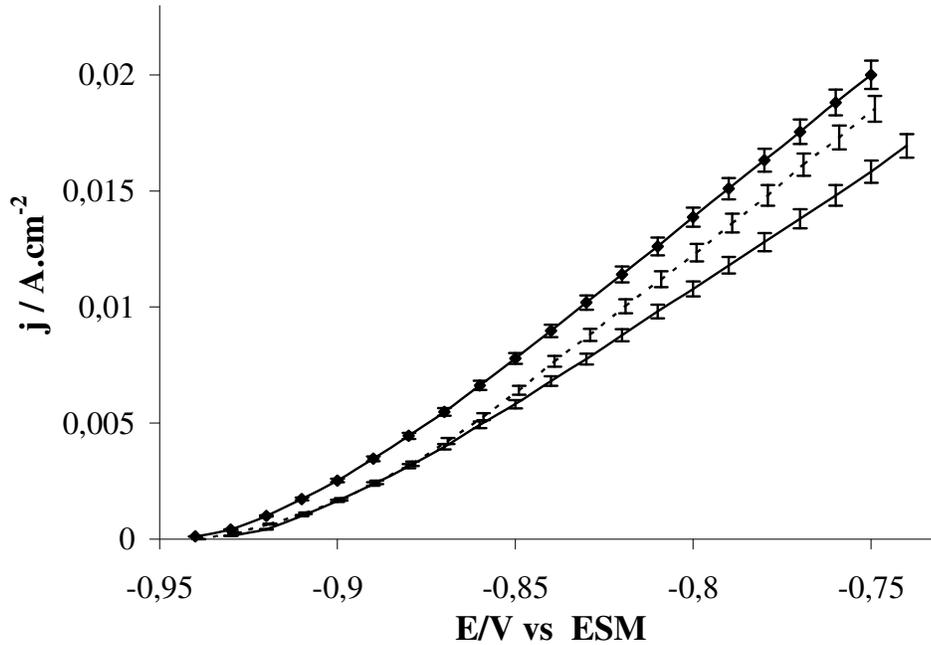


Figura 32. Curvas de polarização potenciostática anódica para o aço carbono 1008, em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: (\blacklozenge) polido, (\blacksquare) com PFe, (\bullet) com PFe/BTAH.

A figura 32 mostra que o PFe/BTAH atua diminuindo a densidade de corrente anódica do aço carbono 1008 em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em relação à observada para o sistema fosfatizado ou polido, após $E \sim -0,85 \text{ V}$ a densidade de corrente diminui mais acentuadamente, mostrando uma maior inibição da corrosão.

5.4.1.3 Cálculo da eficiência inibidora

Para o cálculo da eficiência inibidora utilizou-se a equação 9.

$$\theta = \frac{(j_{s/i} - j_{c/i})}{j_{s/i}} \quad (9)$$

Onde: $j_{c/i}$ = densidade de corrente de sobretensão na presença do inibidor.
 $j_{s/i}$ = densidade de corrente de sobretensão na ausência de inibidor.

Os resultados da eficiência inibidora são apresentados na tabela 4 para o meio de H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 4. Eficiência inibidora do BTAH para o aço carbono em meio de H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹.

$\eta = +90$ mV	$\theta\%$	$\eta = +180$ mV	$\theta\%$
PFe/BTAH	25	PFe/BTAH	22
PFe	17	PFe	8

Os resultados da eficiência inibidora comprovam as observações feitas na figura 31 para o meio de H_2SO_4 , ou seja, um efeito inibidor do fosfato de ferro contendo BTAH, com eficiência de 22% para $\eta = +180$ mV, enquanto o fosfato de ferro apresentou eficiência de 8%. E para $\eta = +90$ mV o fosfato de ferro contendo BTAH tem eficiência inibidora de 25%, enquanto o fosfato de ferro apresentou eficiência de 17%. Mostrando que o uso do BTAH aumenta a eficiência inibidora.

5.4.1.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os principais dados obtidos a partir destes diagramas de impedância referem-se à resistência a transferência de carga R_p , obtido da diferença entre a impedância da baixa e de alta frequência [59] e, a capacitância da dupla camada C_{dl} . Os dados de R_p foram utilizados para se determinar os valores da capacitância da dupla camada C_{dl} , de acordo com a equação (10) abaixo [60-63]:

$$C_{dl} = \frac{1}{R_p \omega} \quad (10)$$

Onde: $\omega = 2\pi f_{max}$; f_{max} refere-se à frequência máxima da parte imaginária.

Tabela 5. Parâmetros de impedância para a corrosão do aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Em meio de H_2SO_4	Valor da R_p (Ωcm^2)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Polido	20,5	$4,90 \times 10^{-5}$
Com PFe	27,9	$7,22 \times 10^{-5}$
Com PFe/BTAH	33,2	$2,99 \times 10^{-4}$

Na figura 33 são mostrados os diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

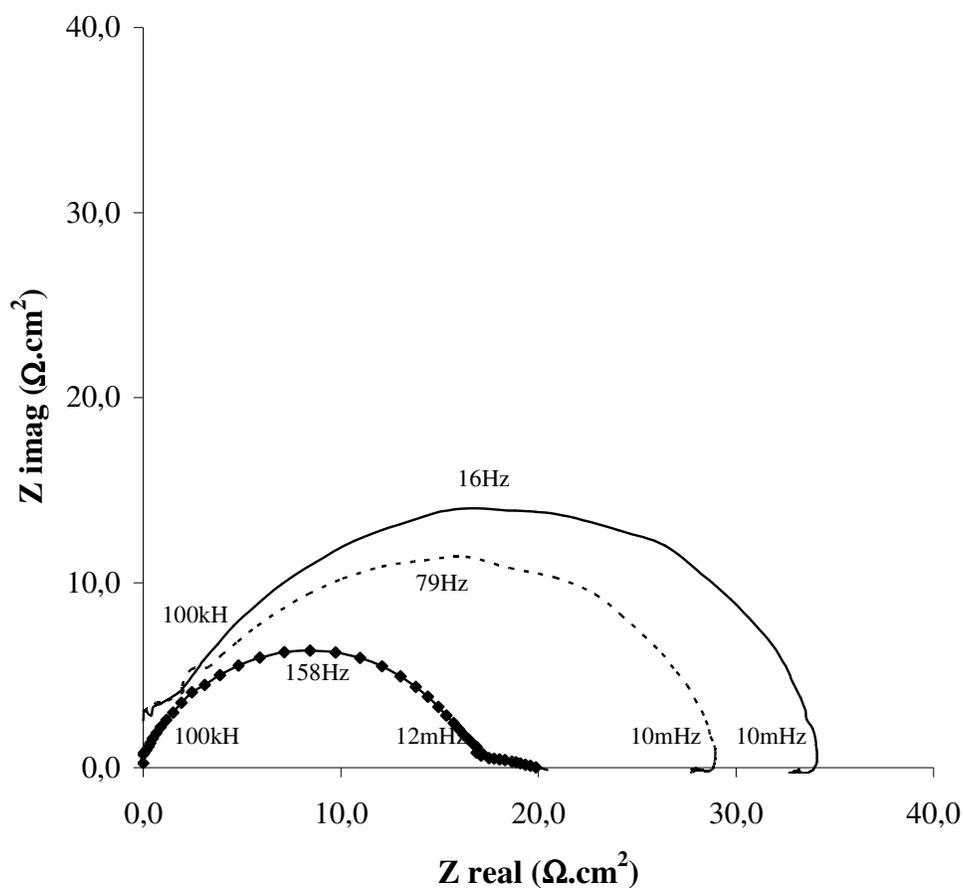


Figura 33. Diagramas de Nyquist do aço carbono 1008: (—◆—) polido, (---) com PFe, (—) com PFe/BTAH, em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Pelos diagramas observa-se que os arcos capacitivos para o aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 , indicam a variação da resistência de polarização de acordo com o tratamento de

superfície. A amostra de aço carbono contendo PFe/BTAH apresenta maior resistência de polarização (R_p) quando comparada ao aço carbono somente polido ou ao aço carbono contendo PFe, confirmando os resultados da polarização potencioestática anódica (figura 32).

A figura 34 apresenta os diagramas de ângulo de fase de Bode para as amostras de aço carbono 1008.

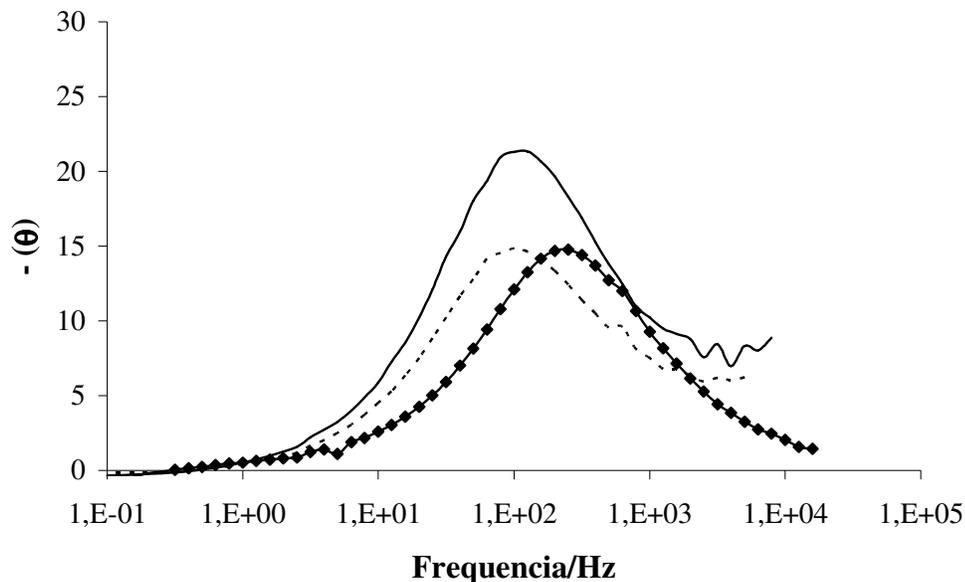


Figura 34. Diagramas de ângulo de fase de Bode, obtidos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , para amostras de aço carbono 1008: ($-\diamond-$) polido, ($---$) com PFe, ($-$) com PFe/BTAH.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode (figura 34) sugerem a presença de uma constante de tempo, com pico de ângulo de fase em frequências de aproximadamente 100 Hz para o PFe e PFe/BTAH. O meio polido mostra também uma constante de tempo entre 10^2 Hz e 10^3 Hz, tais constante de tempo pode ser atribuída a reações de transferência de carga na interface metal/eletrólito em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica.

Houve um deslocamento, da mesma constante de tempo para as amostras de aço carbono revestidas com PFe e PFe/BTAH, para valores menores de frequência, quando comparados ao aço carbono polido. Este comportamento indica retardamento do processo de transferência de carga e, conseqüente aumento na resistência contra a corrosão.

Outra observação está relacionada com o aumento do ângulo de fase de Bode para o

aço carbono revestido com PFe/BTAH, pois indica um melhor comportamento protetor.

Baixos valores de ângulo de fase foram medidos. Os ângulos de fase negativos, medidos em baixas frequências, são justificados pela presença do arco indutivo observado nos diagramas de Nyquist.

5.4.2 Caracterização eletroquímica para o meio alcalino (NaOH)

5.4.2.1 Medidas de potencial de circuito aberto (ECA)

Os potenciais apresentados são relativos ao potencial do eletrodo de óxido mercurioso (Hg/HgO) para o meio de NaOH.

O comportamento da ECA para o aço carbono 1008 no meio básico é mostrado na figura 35.

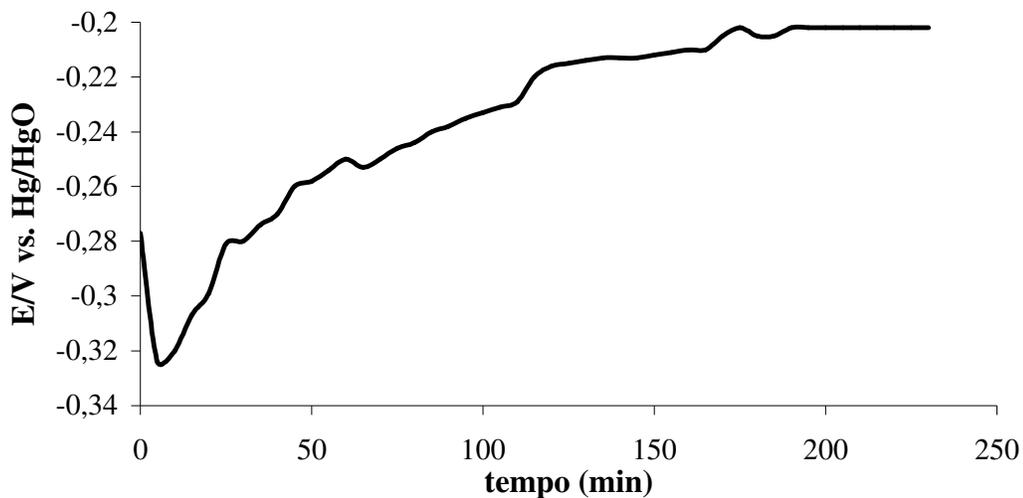


Figura 35. Potencial de circuito aberto (ECA) para o aço carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 6. Potencial de corrosão para eletrodo de aço carbono 1008, com e sem fosfatização da superfície, após imersão no meio de NaOH.

Meio (referência)	E_{corr}/mV		
	Aço Carbono 1008	PFe	PFe/BTAH
NaOH 0,1 mol L ⁻¹ (HgO/OH)	-202 ± 10	-180 ± 15	-186 ± 16

Na tabela 6 nota-se que a adição de BTAH após o banho de fosfato não alterou significativamente o valor do E_{corr} , sugerindo que não há alteração no mecanismo de nucleação do metal base.

5.4.2.2 Curvas de polarização

Na figura 36 são apresentadas às curvas de polarização potenciostática anódica para o aço carbono 1008, em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹. As medidas de polarização anódica desde o E_{corr} até $E = 0,7$ V apresentam correntes passivas desta forma os diagramas serão apresentados a partir de 0,7 V para melhor visualização dos resultados.

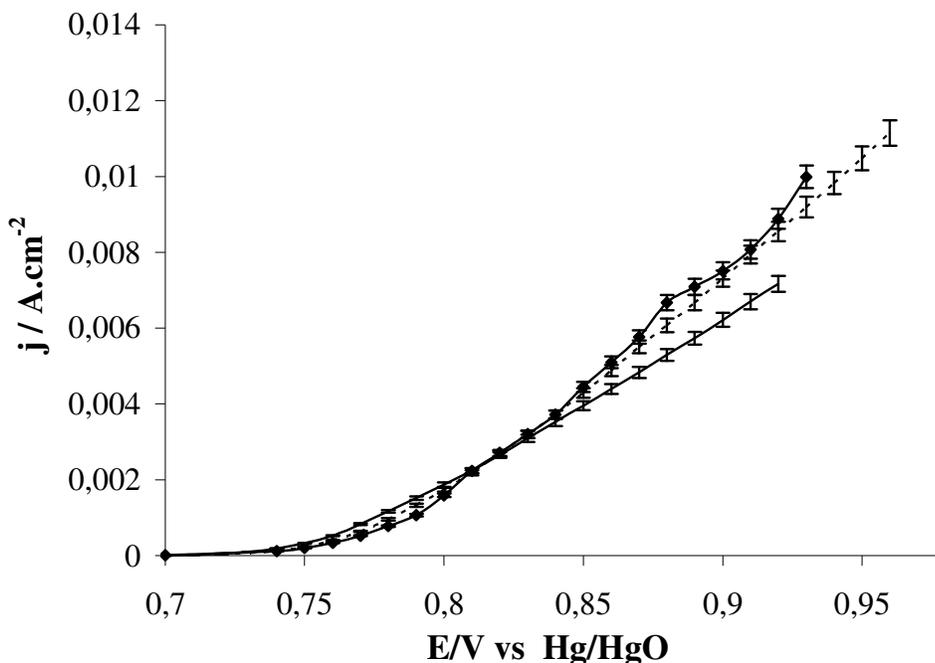


Figura 36. Curvas de polarização potenciostática anódica para o aço carbono 1008, em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹: (—◆—) polido, (---) com PFe, (—) com PFe/BTAH.

Analisando o gráfico, (figura 36) verifica-se que a partir de um $E \sim 0,85$ V, o PFe/BTAH atua diminuindo a densidade de corrente anódica do aço carbono 1008 em NaOH 0,1 mol L⁻¹, em relação à observada para o sistema fosfatizado ou polido, sugerindo que após a dissolução do PFe/BTAH da superfície do metal, o BTAH absorve novamente sobre a superfície metálica atuando como inibidor acima desse potencial.

5.4.2.3 Cálculo da eficiência inibidora

Para o cálculo da eficiência inibidora utilizou-se a equação 9.

Os resultados da eficiência são apresentados na tabela 7 para o meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 7. Eficiência inibidora do BTAH para o aço carbono em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

$\eta = +90 \text{ mV}$	$\theta\%$	$\eta = +180 \text{ mV}$	$\theta\%$
PFe/BTAH	-42	PFe/BTAH	20
PFe	-24	PFe	6

Os resultados da eficiência inibidora comprovam as observações feitas na figura 7 para o meio de NaOH, ou seja, um efeito inibidor do fosfato de ferro contendo BTAH com eficiência de aproximadamente 20% para $\eta = +180 \text{ mV}$, enquanto que para o fosfato de ferro a inibição foi de 6%. E para $\eta = +90 \text{ mV}$ o fosfato de ferro contendo BTAH não apresenta inibição.

5.4.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Tabela 8. Parâmetros de impedância para a corrosão do aço carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Em meio de NaOH	Valor da R_p (Ωcm^2)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Polido	52400*	**
Com PFe	35800*	**
Com PFe/BTAH	38700*	**

* Valores de R_p relativos aos valores de onde acaba o semicírculo

** Não é possível calcular quando o semicírculo não é perfeito.

Na figura 37 são mostrados os diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008 em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

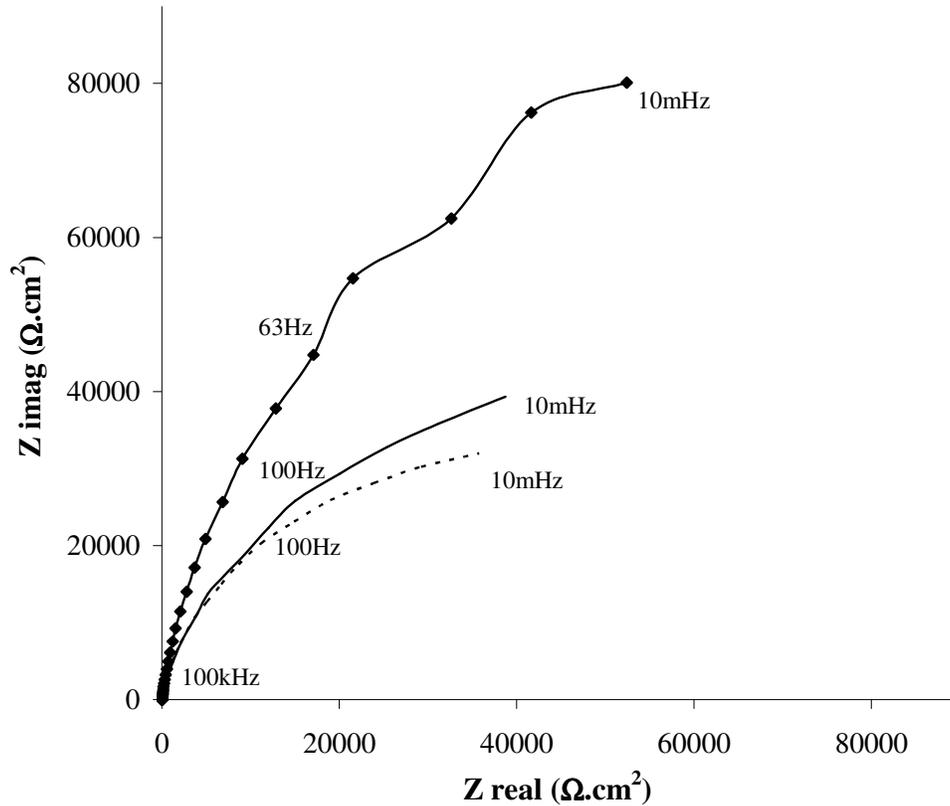


Figura 37. Diagramas de Nyquist do aço carbono 1008: (—♦—) polido, (---) com PFe, (—) com PFe/BTAH, em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Pelos diagramas observa-se que os arcos capacitivos para o aço carbono 1008 em meio de NaOH, podem variar a resistência de polarização de acordo com o tratamento de superfície executado. Os diagramas apresentam uma resistência de polarização (R_p) elevada, ou seja, confirmando a passivação do material metálico no E_{corr}.

A figura 38 apresenta os diagramas de ângulo de fase de Bode para as amostras de aço carbono 1008.

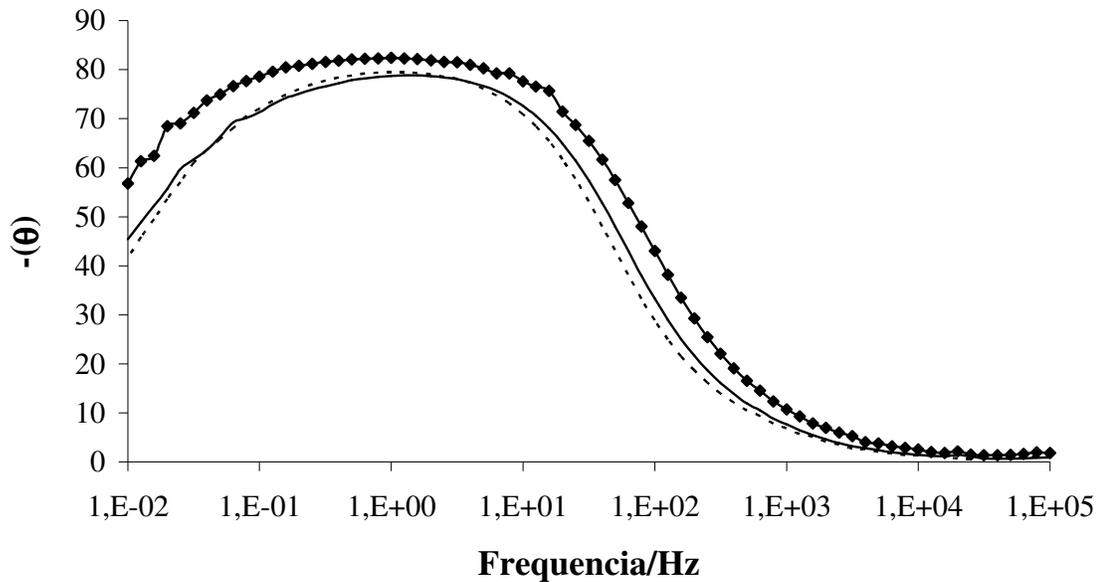


Figura 38. Diagramas de ângulo de fase de Bode, obtidos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, para amostras de aço carbono 1008: (—♦—) polido, (---) com PFe, (—) com PFe/BTAH.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode, apresentados na figura 38, indicam a presença de duas constantes de tempo para todas as curvas, a primeira em frequências próximas a 10 Hz, estaria então, relacionada a um óxido de ferro, e a segunda em frequências de 0,1 Hz, possivelmente relacionada à transferência de carga que esteja ocorrendo abaixo da camada de óxido, mostrando que o fosfato é inferior ao óxido.

Como o meio é alcalino e o aço carbono é passivo nestas condições, o aço carbono polido apresenta melhor comportamento que o aço carbono revestido, mostrando um ângulo de fase de Bode mais elevado em relação ao metal polido e fosfatizado com fosfato de ferro.

5.4.3 Caracterização Eletroquímica para o meio neutro (NaCl)

5.4.3.1 Medidas de potencial de circuito aberto (ECA)

Os potenciais apresentados são relativos ao potencial do eletrodo de cloreto mercuroso (Hg/HgCl₂) para o meio de NaCl.

O comportamento da ECA para o aço carbono 1008 no meio neutro é mostrado na figura 39.

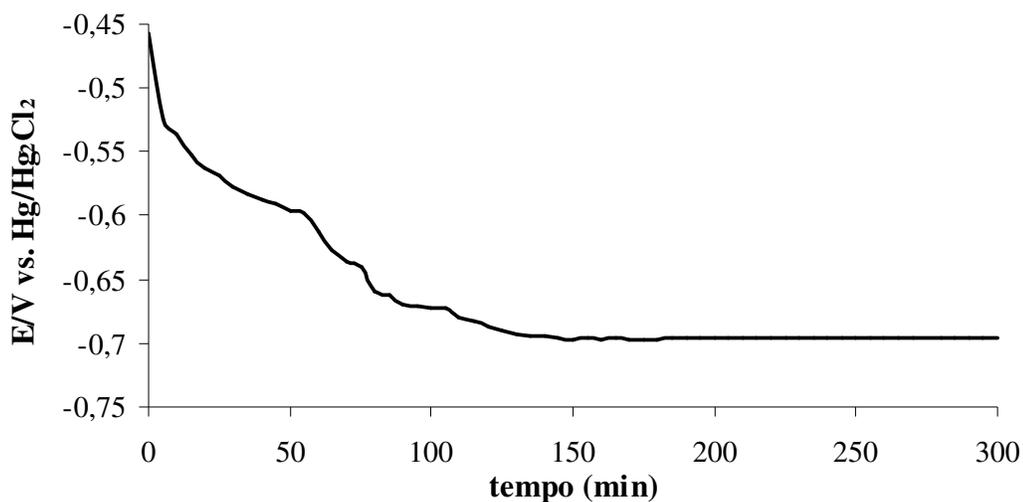


Figura 39. Potencial de circuito aberto (ECA) para o aço carbono 1008 em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Tabela 9. Potencial de corrosão para eletrodo de aço carbono 1008, com e sem fosfatização da superfície, após imersão no meio de NaCl.

Meio (referência)	$E_{\text{corr}}/ \text{mV}$	Aço Carbono 1008	PFe	PFe/BTAH
NaCl 0,5 mol L ⁻¹ (Hg/HgCl ₂)		-700 ± 10	-678 ± 10	-650 ± 15

Na tabela 9 nota-se que a adição de BTAH após o banho de fosfato não alterou significativamente o valor do E_{corr} , sugerindo que não há alteração no mecanismo de nucleação do metal base.

5.4.3.2 Curvas de polarização

Na figura 40 são apresentadas às curvas de polarização potenciostática anódica para o aço carbono 1008, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

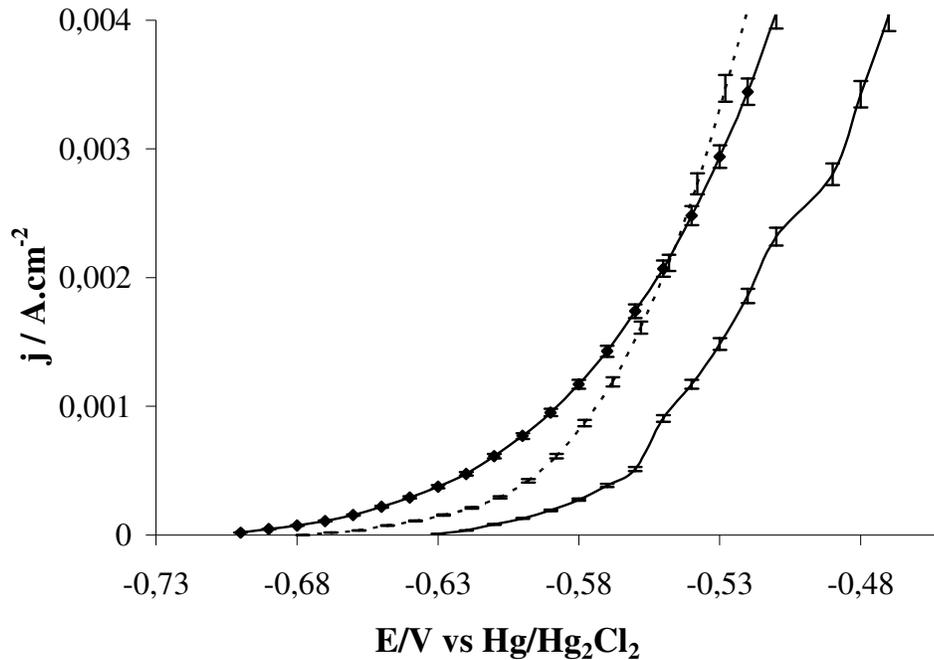


Figura 40. Curvas de polarização potenciostática anódica para o aço carbono 1008, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹: (—◆—) polido, (---) com PFe, (—) com PFe/BTAH.

Analisando o gráfico, (figura 40) nota-se que para o meio de NaCl, verifica-se um deslocamento total da curva para valores mais positivos, isto sugere que a camada PFe/BTAH é mais resistente ao ataque de íons cloreto retardando o potencial de pites (E_p) em relação a ausência do inibidor, confirmando os resultados mostrados nas micrografias ópticas da figura 30.

5.4.3.3 Cálculo da eficiência inibidora

Para o meio de NaCl presente na figura 39 nota-se:

Os resultados da eficiência são apresentados seguindo, matriz fosfatizada com BTAH (PFe/BTAH) > matriz fosfatizada sem BTAH (PFe) > matriz polida.

5.4.3.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Tabela 10. Parâmetros de impedância para a corrosão do aço carbono 1008 em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Em meio de NaCl	Valor da Rp (Ωcm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)
Polido	593*	1,98 x10 ⁻⁶ ***
Com PFe	675*	**
Com PFe/BTAH	702*	**

* Valores de Rp relativos aos valores de onde acaba o semicírculo

** Não é possível calcular quando o semicírculo não é perfeito.

*** Valor de C_{dl} calculado levando em consideração que o semicírculo esta quase fechando.

Na figura 41 são mostrados os diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008 em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

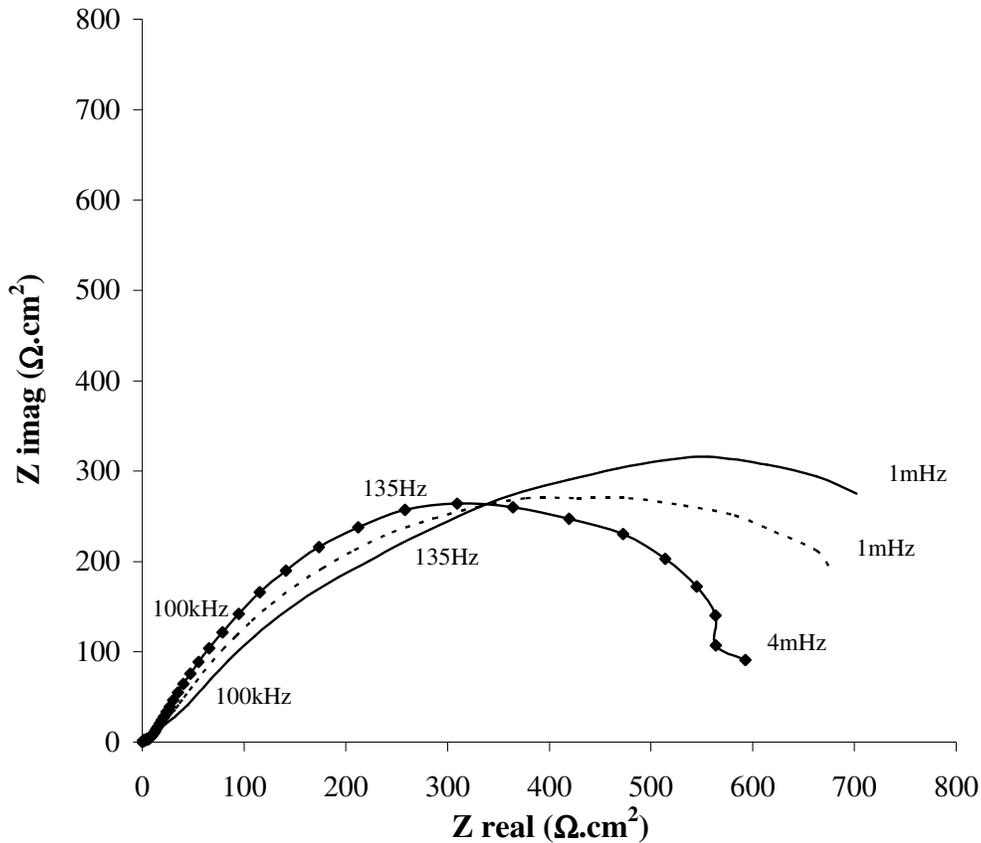


Figura 41. Diagramas de Nyquist do aço carbono 1008: (—♦—) polido, (---) com PFe, (—) com PFe/BTAH, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Pelos diagramas observa-se que os arcos capacitivos para o aço carbono 1008 em meio de NaCl não fecharam, entretanto indicam que o sistema contendo PFe/BTAH apresenta maior resistência de polarização, confirmando os resultados da polarização potencioestática anódica (figura 40).

A figura 42 apresenta os diagramas de ângulo de fase de Bode para as amostras de aço carbono 1008.

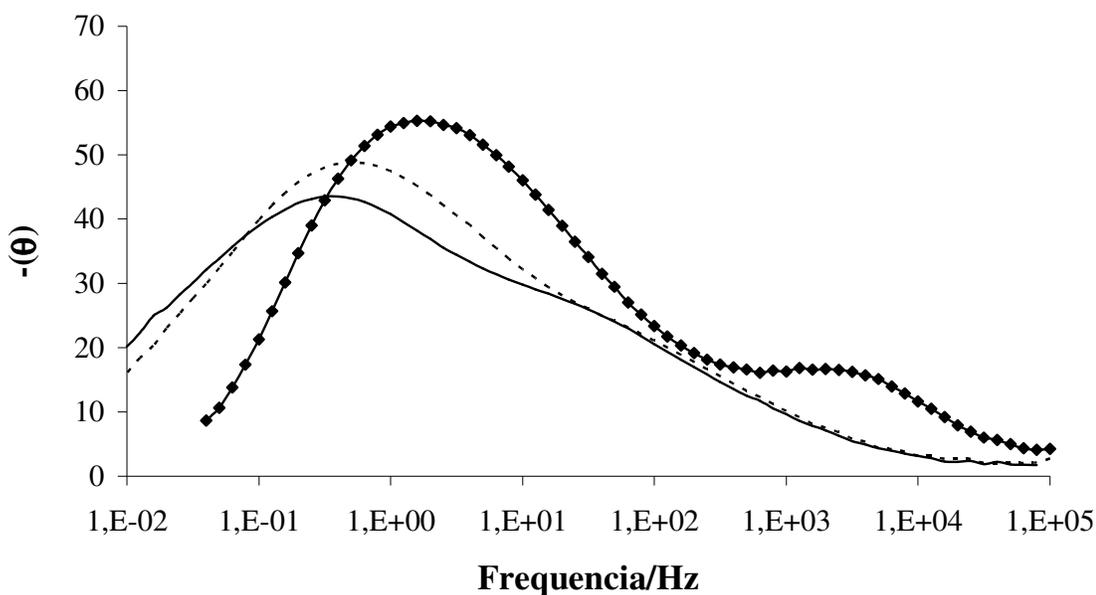


Figura 42. Diagramas de ângulo de fase de Bode, obtidos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, para amostras de aço carbono 1008: (—♦—) polido, (---) com PFe, (—) com PFe/BTAH.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode, apresentados na figura 42, mostram comportamento distinto das amostras fosfatizadas sem BTAH e com BTAH, em relação à polida. Duas constantes de tempo, a primeira em 100 Hz e a segunda em 1 Hz, foram observadas para o aço carbono com PFe e com PFe/BTAH respectivamente, com pico de frequências próximas de 1 Hz, atribuída aos poros dos revestimentos de fosfato.

O diagrama de ângulo de fase de Bode para a amostra polida apresentou duas constantes de tempo em frequências de 1 Hz e 10^4 Hz, sendo tal constante associada a reações de transferências de carga na interface metal/eletrólito.

5.5 Teste de aderência da tinta na superfície do aço carbono

5.5.1 Ensaios em câmara de salt spray

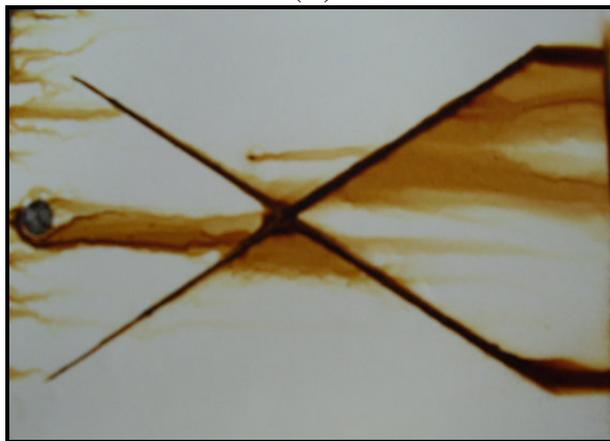
O MEV mostrou uma distribuição não homogênea do PFe na superfície do aço 1008, e isto pode quando se aplica a tinta permitir infiltração e pouca resistência da tinta na superfície, podendo gerar corrosões localizadas mais acentuadas.

Para se averiguar se isto ocorre ou não, nesta etapa experimental procede-se a análise dos filmes gerados sobre a superfície do aço carbono 1008, pintados com tinta pó poliéster, da cor branca e se executa os ensaios em câmara salina.

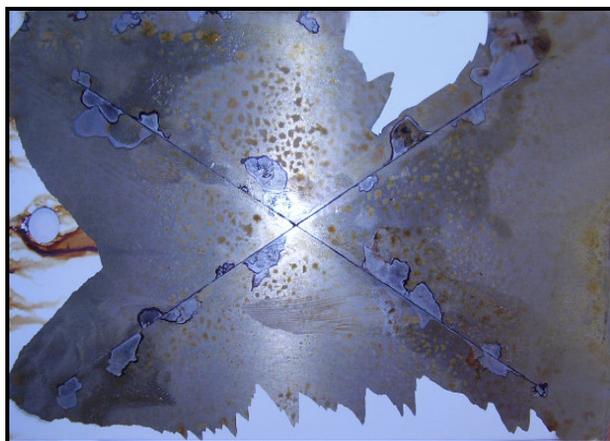
A figura 43 mostra o resultado da análise de salt spray em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% para amostras de aço carbono fosfatizadas com PFe.



(A)



(B)



(C)

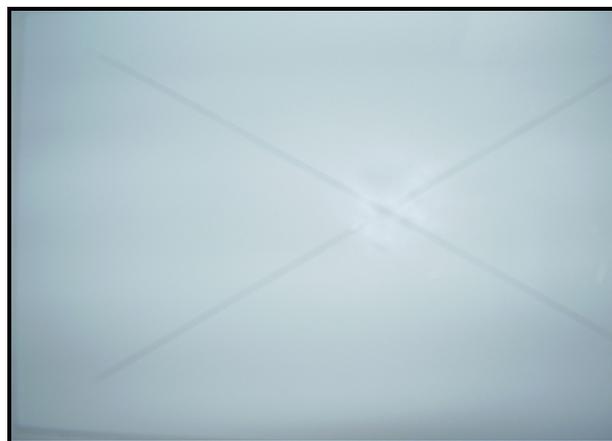
Figura 43. Fotografia de resistência à corrosão, 500 horas em ensaio de névoa salina neutra, conforme ASTM B117, da amostra de aço: (A) PFe/Tinta antes do ensaio, (B) PFe/Tinta após o ensaio e (C) com PFe/Tinta após o ensaio com a fita. Imagem com redução de 1 vez em relação à peça original.

A figura 43 (A) mostra a placa de aço carbono 1008, fosfatizada com fosfato de ferro e pintada antes de ser levada a câmara de salt spray.

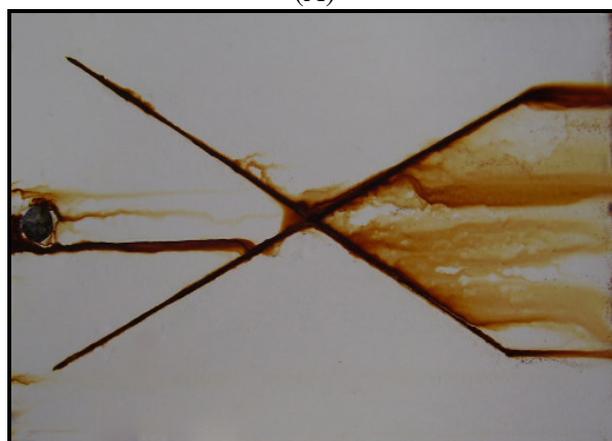
Na figura 43 (B) tem-se a placa de aço carbono 1008 fosfatizada com fosfato de ferro e pintada ao ser retirada da câmara de salt spray, após a exposição à névoa salina a figura mostra uma coloração própria da corrosão nos locais de corte.

Na figura 43 (C) tem-se a placa de aço carbono 1008 fosfatizada com fosfato de ferro pintada e após aplicação do teste da fita filamentososa, verifica-se que houve um deslocamento total da tinta na superfície do metal após o teste de resistência a corrosão, assim o filme de fosfato de ferro não foi um bom ancora para a camada de tinta, não protegendo o aço carbono contra a corrosão, proporcionando uma película permeável contra a água e ar, fazendo com que a corrosão se inicie, ou se propague, junto aos cortes feitos sobre o metal pintado.

A figura 44 mostra o resultado da análise de salt spray em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% para amostras de aço carbono fosfatizadas com PFe/BTAH.



(A)



(B)



(C)

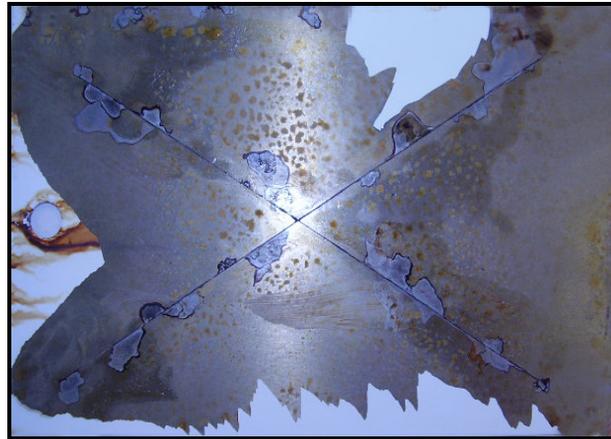
Figura 44. Fotografia de resistência à corrosão, 500 horas em ensaio de névoa salina neutra, conforme ASTM B117, da amostra de aço: (A) PFe/BTAH/Tinta antes do ensaio, (B) PFe/BTAH/Tinta após o ensaio e (C) PFe/BTAH/Tinta após o ensaio com fita. Imagem com redução de 1 vez em relação à peça original.

A figura 44 (A) mostra a placa de aço carbono 1008 fosfatizada com fosfato de ferro e BTAH pintada antes de ser levada a câmara de salt spray.

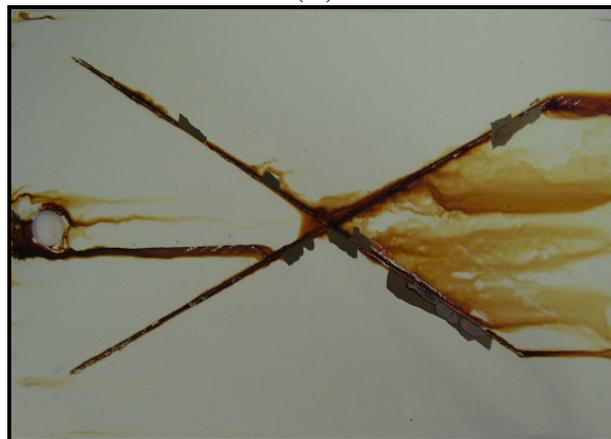
Na figura 44 (B) tem-se a placa de aço carbono 1008 fosfatizada com fosfato de ferro e BTAH pintada ao ser retirada da câmara de salt spray, após a exposição à névoa salina a figura mostra uma coloração própria da corrosão nos locais de corte mas com menor intensidade em relação a figura 42 (B).

Na figura 44 (C) temos a placa de aço carbono 1008 fosfatizada com fosfato de ferro e BTAH pintada após aplicação do teste da fita filamentosa, verifica-se que houve um pequeno deslocamento da tinta nos locais de corte após o teste de resistência a corrosão, assim o filme de fosfato de ferro com BTAH foi um bom ancora para a camada de tinta, protegendo o aço carbono contra a corrosão em relação a figura 42 (C). Quando se tem à presença do BTAH juntamente com o fosfato de ferro obtém-se melhor ancoragem da tinta sobre o substrato, retardando o processo de corrosão.

Na figura 45 faz-se a comparação do resultado da análise de salt spray em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% entre as amostras de aço carbono fosfatizadas com PFe e PFe/BTAH, após teste da fita filamentosa.



(A)



(B)

Figura 45. Fotografia de resistência à corrosão, 500 horas em ensaio de névoa salina neutra, conforme ASTM B117, da amostra de aço: (A) PFe/Tinta após o ensaio e (B) PFe/BTAH/Tinta após o ensaio com fita. Imagem com redução de 1 vez em relação à peça original.

Mesmo ocorrendo o deslocamento na figura 45 (B) PFe/BTAH/Tinta, os produtos de corrosão são menos observados quando comparados com a corrosão sobre o corte da figura 45 (A) PFe/Tinta, onde se tem o fosfato de ferro sem o inibidor. Nesta característica, percebe-se que o inibidor BTAH, melhorou as características estruturais do filme, permitindo uma melhor ancoragem da tinta sobre o substrato dentro do tempo estudado sendo significativo no ensaio de 500 horas.

6. CONCLUSÃO

1. O fosfato de ferro com BTAH atua com maior eficiência inibidora para o aço carbono 1008 em meio H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$;
2. Em meio de NaOH para o aço carbono 1008 fosfatizado com fosfato de ferro contendo BTAH, não se observa aumento da eficiência inibidora do BTAH;
3. As análises de salt spray mostraram que o BTAH, melhorou as características estruturais do filme, permitindo uma melhor ancoragem da tinta sobre o substrato, o que demonstra uma possibilidade de melhoria no processo de fosfatização do aço carbono 1008.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Editora Hemus, 1990. 344p.
- [2] GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Almeida Neves, 1987. 373p.
- [3] DA TRINDADE, L. G. **Comportamento eletroquímico do aço-carbono ABNT 1006 em meio etanólico na presença de cafeína**. 2008. 103 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- [4] OLIVEIRA, M. F. **Processo de fosfatização a base de ferro II contendo tolitriazol para o aço carbono**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.
- [5] PANNONI, F. D. Coletânea do uso do aço. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. Volume 2, 2ª Edição. 2004. Disponível em: <http://www.gerdau.com.br/gerdauacominas/br/produtos/pdfs/manual_corrosao.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2009.
- [6] PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. v. 2. Publicação Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). São Paulo: 1993. 642p.
- [7] GNECCO, C.; MARIANO, R. **Tratamento de Superfície e Pintura**. Instituto Brasileiro de Siderurgia Centro Brasileiro da Construção em Aço. Rio de Janeiro: 2003. p.94.
- [8] RODRIGUES, P. R. P. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico**. 1997. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- [9] CUNHA, M. T. **Estudo do comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico**. 2003. 115 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- [10] AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas**. 2006. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- [11] ZEMPULSKI, L. N.; ZEMPULSKI, M. F. S. **Fosfatização**. Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR). Paraná: Agosto 2007. 20p. (Dossiê Técnico).

- [12] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 5^o Ed. São Paulo, 1982. 518p.
- [13] PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. Fosfatização de metais ferrosos parte 4 – a formação dos fosfatos. **Corrosão e Proteção – Ciência e Tecnologia em Corrosão**. São Paulo, ano 3, n. 12, p. 32-33, Nov/Dez 2006.
- [14] BANCZEK, E. P. **Desenvolvimento e caracterização de camadas de fosfato de zinco/níquel e zinco/nióbio**. 2008. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP.
- [15] HAMILTON, A. J. Iron Phosphate Spray Systems. **Plating and Surface Finishing**. v. 66, n. 8, p. 28-34, Aug. 1979.
- [16] DONOFRIO, J. Zinc Phosphating. **Metal Finishing**. New York, v. 98, p. 57-73, Nov. 2000.
- [17] SCISLOWSKI, S. Phosphating Part 1 – formulation of phosphating chemicals and how they work. **Metal Finishing**. New York, v. 88, n. 12, p. 39-40. 1990.
- [18] KUSHNER, M. A. Phosphate Conversion Coating. **Metal Finishing**. v. 83, n. 8, p.15-18, Aug. 1985.
- [19] NARAYANAN, S.; SANKARA, N. S. T. Formation of Zinc Phosphate Coating by Anodic Electrochemical treatment. **Surface and Coating Technology**. New York, v. 200, n.2, p. 6014-6021, May 2006.
- [20] SIMESCU, F.; IDRISSE, H. Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment, **Corrosion Science**, doi: 10.1016/j.corsci.2009.01.010. 2009.
- [21] MORKS, M. F. Magnesium phosphate treatment for steel. **Materials Letters**. v. 58, p. 3316-3319, 2004.
- [22] BANCZEK, E. P.; RODRIGUES, P. R. P.; COSTA, I. The Effect Of Benzotriazole Incorporated In Zinc Phosphate Layer As Corrosion Inhibitor Of Carbon Steel. In: 17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais 17^o CBECIMat**. Foz do Iguaçu: 2006.
- [23] BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Study of the electrochemical behaviour of tolitriazole in phosphating baths of carbon steel 1008. **Portugaliae Electrochemica Acta**. v. 23, p. 379-391, 2005.

- [24] GUENBOUR, A.; BENBACHIR, A. K. Evaluation of the corrosion performace of zinc-phosphate paited carnon steel. **Surface and coatings technology**. Marrocos, v. 133, p. 36-43, 1999.
- [25] PTACEK, B.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J. Iron phosphating in a trichloroethylene solution. **Surface and Coatings Technology**. v. 82, p. 277-283, 1996.
- [26] FLIS, F.; MANKOWSKI, J.; ZAKROCZYMSKI, T.; BELL, T. The formation of phosphate coatings on nitrided stainless steel. **Corrosion Science**. v. 43, p. 1711-1725, 2001.
- [27] TRUC, T. A.; PÉBÈRE, N.; HANG, T. T. X.; HERVAUD, Y.; BOUTEVIN, B. Study of the synergistic effect observed for the corrosion protection of a carbon steel by an association of phosphates. **Corrosion Science**. v. 44, p. 2055–2071, 2002.
- [28] SATPATI, A. K.; RAVINDRAN, P. V. Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media. **Materials Chemistry and Physics**. v. 109, p. 352–359, 2008.
- [29] SILVA, D. R. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade**. 2006. 194 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.
- [30] RAMMELT, U.; KOEHLER, S.; REINHARD, G. Synergistic effect of benzoate and benzotriazole on passivation of mild steel. **Corrosion Science**. v. 50, p. 1659–1663, 2008.
- [31] ZHANG, D.; GAO, I.; ZHOU, G. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group. **Corrosion Science**. v. 46, p. 3031-3040, 2004.
- [32] KOSEC, T.; MILOSEV, I.; PIHLAR, B. Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 8863–8873, 2007.
- [33] CUSTODIO, J. V. **Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base d'água**. 2006. 151 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- [34] COSTA, S. L. F. A. DA; AGOSTINHO, S. M. L. Electrochemical behavior of copper in deareted 1 M HCl solutions in the absence and presence of Fe (III) and benzotriazole (BTAH). **Journal of eletroanalytical chemistry**. Inglaterra, v. 284, p. 173-183, 1990.

- [35] COSTA, S. L. F. A. DA; AGOSTINHO, S. M. L. Electrochemical behavior of copper in 0,5 M H₂SO₄ solution in the absence and presence of Fe (III) and benzotriazole (BTAH). **Corrosion**. v. 45, n. 6, p. 472, 1989.
- [36] COSTA, S. L. F. A. DA; AGOSTINHO, S. M. L.; CHAGAS, H. C.; RUBIM, J. C. Inhibiting action of benzotriazole on copper corrosion in deaerated sulfuric acid containing ferric ions by rotating disk electrode. Fluorescence and Raman Spectroscopies. **Corrosion**. v. 43, n.3, p. 149, 1987.
- [37] COSTA, S. L. F. A. DA; NOBE, K.; AGOSTINHO, S. M. L. Rotating ring – disk electrode studies of Cu and Cu – Zn alloy electrodisolution in 1M HCl. Effect of benzotriazole (BTA). **Journal Of The Electrochemical Society**. Estados Unidos, v. 140, n. 12, p. 3483-3488, 1993.
- [38] SCHMIDT, W. U.; ALKIRE, R. C.; GEWIRTH, A. A. Mechanic study of copper deposition onto gold surfaces by scalling and spectral analysis of In situ atomic force microscopic images. **Journal Of The Electrochemical Society**. v. 143, n. 10, p. 3122-3132, 1996.
- [39] BABIĆ, K.; HACKERMAN, N. Triazole, benzotriazole and substituted benzotriazoles as corrosion inhibitors of iron in aerated acidic media. **Jornal of Solid State Electrochemistry**. v. 9, p. 483-497, USA, January 2005.
- [40] SATPATI, A. K.; RAVINDRAN, P. V. Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media. **Materials Chemistry and Physics**. v. 109, p. 352–359, 2008.
- [41] SCENDO, M.; MALYSZKO, J. The influence of benzotriazole and tolyltriazole on the copper electrodeposition on polycrystalline platinum from acidic chloride solutions. **Journal Of The Electrochemical Society**. v. 147, n. 5, p. 1758-1762, 2000.
- [42] GOMMA, G. K. Corrosion inhibition of steel by benzotriazole in sulphuric acid. **Materials Chemystry and Physics**. v. 55, p. 235-240, USA, January 1998.
- [43] TAMILSELVI, S.; RAJESWARI, S. The effect of triazoles and surfactants on the corrosion inhibition of carbon steel in acid solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v. 50, n. 3, p. 223-231, 2003.
- [44] POLING, G. W. Reflection infrared studies of films formed by benzotriazole on Cu. **Corrosion Science**. v. 10, n. 5, p. 359-370, 1970.

- [45] PIZZINI, S. et al. Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions. **Journal Applied Electrochemistry**. v. 5, p. 574-583, 1995.
- [46] PADILHA, A. F.; AMBROZIO F, F. **Técnicas de Análise Micro Estrutural**. São Paulo: Editora Hemus, 1985. 192p.
- [47] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Editora Edusp – USP, São Paulo, 2003. 176 p.
- [48] RODRIGUES, P. R. P. Impedância Eletroquímica. Guarapuava: DEQ. 2006. / Notas de aula da disciplina Eletroquímica.
- [49] WAGNER, C.; TRAUD, W. The interpretation of corrosion phenomena by superimposition of electrochemical partial reactions and the formation of potentials of mixed electrodes. **Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie**. v. 44, n. 7, p. 391-402, 1938.
- [50] STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical polarization I: a theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of the electrochemical society**. v. 104, n.1, p. 56-63, 1957.
- [51] HACKERMAN, N.; MAKRIDES, A.C. Action of polar organic inhibitors in acid solution of metals, **Industrial Engineering Chemistry**. v. 46, n.8, p. 523, 1954.
- [52] GREENE, N.D. Predicting behaviour of corrosion resistant alloys by potentiostatic polarization methods. **Corrosion**. v. 18, p. 136-142, 1962.
- [53] KESTENBACH, H. J.; BOTTA, F. W. J. **Microscopia Eletrônica - Transmissão e Varredura**. São Paulo: ABM, 1989.
- [54] OOIJ, W.; VAN J.; et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview, **Tsinghua science and technology**. v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.
- [55] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A. 3 ed, 1979. 299p.
- [56] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard test method of salt spray (Fog) testing**. Philadelphia, 1993. (ASTM B117-90).
- [57] TALFINISH. **Spray para Fosfatização**. Disponível em: <http://www.italfinish.com.br/fosfat_cont.htm>. Acesso em: 06 jan. 2009.

- [58] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Tintas – Determinação da aderência**. Rio de Janeiro: ABNT, 1990. (NBR 11003).
- [59] AMAR, H.; BENZAKOUR, J.; DERJA, A.; VILLEMIN, D.; Moreau, B.; BRAISAZ, T. Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media. **Applied Surface Science**. v. 252, p. 6162-6172, 2006.
- [60] TEBBJI, K.; BOUABDELLAH, I.; AOUNITI, A.; HAMMOUTI, B.; OUDDA, H.; BENKADDOUR, M.; RAMDANI, A. N-benzyl-N,N-bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]amine as corrosion inhibitor of steel in 1 M HCl. **Materials Letters**. v. 61, p. 799-804, February 2007.
- [61] ANDRADE, C.; ALONSO, C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. **Construction and Building Materials**. v. 10, n. 5, p. 315-328, 1996.
- [62] BENTISS, F.; TRAISNEL, M.; GENGEMBRE, L.; LAGRENÉE, M. A new triazole derivative as inhibitor of the acid corrosion of mild steel: electrochemical studies, weight loss determination, SEM and XPS. **Applied Surface Science**. v.152, p. 237–249, 1999.
- [63] ASHASSI-SORKHABI, H.; ESHAGHI, M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm]Br Ionic liquid. **Materials Chemistry and Physics**. v. 114, p. 267–271, 2009.
- [64] SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. São Paulo: Editora Edgard Blucher. 2 ed, 2006. 646 p.
- [65] ROUT, T.K., BANDYOPADHYAY, N., VENUGOPALAN, T. Polyphosphate coated steel sheet for superior corrosion resistance. **Surface & Coatings Technology**. v. 201, p. 1022–1030, 2006.
- [66] Disponível em: <<http://www.iqsc.usp.br/pesquisa/qopn/wp-content/uploads/iv-1a.pdf>>. Acesso em: 29 Abril 2009.
- [67] SHENGLIN, Z., XIAOLIN, Z., MINGMING, Z. Zinc phosphating of 6061-A1 alloy using REN as additive. **Journal Of Rare Earths**. v. 26, p. 110-114, 2008.
- [68] HE, W., ZHOU, W., WANG, Y., ZHANG, X., ZHAO, H., LI, Z., YAN, S. Biomineralization of iron phosphate nanoparticles in yeast cells. **Materials Science and Engineering C**. v. 29, p. 1348–1350, 2009.
- [69] DOKKEN, K., DAVIS, L. C., ERICKSON, L. E., CASTRO, S. **Fourier-transform infrared spectroscopy as a tool to monitor changes in plant structure in response to soil**

contaminants. 2002 Proceedings—Waste Research Technology. Disponível em: <<http://www.engg.ksu.edu/HSRC/ag/2002/proceed/#k>>. Acesso em: 02 Maio 2009.

[70] SELVI, S. T., RAMAN, V., RAJENDRAN, N. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic médium. **Journal of Applied Electrochemistry.** v. 33, p. 1175–1182, 2003.

[71] RAVICHANDRAN, R.; NANJUNDAN, S.; RAJENDRAN, N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions. **Applied Surface Science.** v. 236, p. 241–250, 2004.