

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR.

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE AZÓIS NA INIBIÇÃO
DA CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL ABNT 430 EM
MEIO ÁCIDO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARTHA TUSSOLINI

GUARAPUAVA-PR

2010

MARTHA TUSSOLINI

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE AZÓIS NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL ABNT 430 EM MEIO ÁCIDO**

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

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2010

MARTHA TUSSOLINI

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE AZÓIS NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL ABNT 430 EM MEIO ÁCIDO**

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

Aprovada em 19 de Março de 2010 .

Prof. Dr Paulo Rogério Pinto Rodrigues – Presidente da Banca - UNICENTRO

Profa. Dra. Idalina Vieira Aoko - EPUSP

Prof. Dr. Ricardo Celeste - UNICENTRO

GUARAPUAVA-PR

2010

*“Nem olhos viram,
nem ouvidos ouviram,
nem imaginou mente humana,
o que Deus tem preparado
para aqueles que o amam.”*

I Co 2:9

Dedico este trabalho aos meus pais Elson e Rosicléa
e minha irmã Loyse por todo o carinho,
cuidado e amizade que tiveram por mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Paulo Rogério Pinto Rodrigues, pela orientação e oportunidade de trabalhar em seu laboratório, por todo o conhecimento repassado e principalmente amizade e paciência.

A professora Dra. Isolda Costa do IPEN, pela disponibilidade em ceder seus aparelhos para as medidas de MEV.

A minha amiga Cris, e a turma do mestrado que estiveram presente na realização desse trabalho.

A todos os professores da UNICENTRO que contribuíram para minha formação.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica da UNICENTRO, principalmente ao Maico, Douglas, Everson e Aline pelas ajudas durante todo o desenvolvimento do trabalho. E aos amigos desse grupo, André, Robson, Guilherme, Amanda, Thiago, Everton.

Aos técnicos Miguel e ao Carlos pelo apoio na realização desse trabalho.

A minha família por acreditar e me apoiarem em todas as minhas decisões.

Ao meu namorado pelo apoio e ajuda na conclusão do trabalho.

Enfim, agradeço a Deus por ter me auxiliado nessa longa caminhada.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	I
LISTA DE FIGURAS	II
LISTA DE TABELAS.....	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
1. INTRODUÇÃO.....	2
2. OBJETIVOS	5
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	7
3.1. AÇO INOXIDÁVEL.....	7
3.1.1. <i>Passivação</i>	7
3.1.2. <i>Diferentes Tipos de Aços Inoxidáveis</i>	8
3.2. CORROSÃO.....	10
3.2.1. <i>Corrosão Intergranular</i>	10
3.2.2. <i>Corrosão Sob Tensão</i>	11
3.2.3. <i>Corrosão Galvânica</i>	11
3.2.4. <i>Corrosão Localizada</i>	12
3.3. INIBIDORES DE CORROSÃO.....	12
3.3.1. <i>Inibidores Inorgânicos</i>	12
3.3.2. <i>Inibidores Orgânicos</i>	12
3.3.3. <i>Uso de Inibidores orgânicos</i>	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1. LOCAL DO EXPERIMENTO	22
4.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	22
4.3. ELETRODOS UTILIZADOS.....	22
4.3.1. <i>Eletrodo de trabalho</i>	22
4.3.2. <i>Eletrodo auxiliar</i>	23
4.3.3. <i>Eletrodo de referência</i>	23
4.4. CELA ELETROQUÍMICA.....	23
4.5. SOLUÇÕES EMPREGADAS.....	24
4.6. CONDIÇÕES DE TRABALHO.....	24
4.7. POLIMENTO DOS ELETRODOS.....	24
4.8. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLOGIA.....	25
4.8.1. <i>Revelação da Estrutura do aço inoxidável 430</i>	25
4.8.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	25
4.8.3. <i>Medidas de Potencial de Circuito Aberto</i>	25
4.8.4. <i>Medidas potenciodinâmicas</i>	25
4.8.5. <i>Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE)</i>	25
4.8.6. <i>Espectroscopia de energia dispersiva (EDX)</i>	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	28
6. COMPORTAMENTO DOS AZÓIS EM MEIO DE H₂SO₄ 1 MOL L⁻¹.....	31
6.1. MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	31
6.2. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS.....	32
6.2.1. <i>Curvas Polarização Potenciodinâmicas Anódicas</i>	32
6.2.2. <i>Curvas de Polarização Potenciodinâmica Catódica</i>	37
6.3. ANÁLISE DO GRAU DE COBERTURA DO BTAH, BZM E INDOL.....	40

6.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	42
6.5. MEDIDAS COM CONVECÇÃO FORÇADA EMPREGANDO ELETRODO DE DISCO ROTATIVO (EDR).....	44
6.5.1. <i>Medidas de Potencial de Circuito Aberto</i>	44
6.5.2. <i>Polarização Potenciodinâmica Catódica</i>	45
6.6. ANÁLISE DA AÇÃO ADSORVENTE DO BTAH, BZM E ÍNDOL.....	47
6.6.1. <i>Análise de modelos da isoterma de Langmuir</i>	49
6.6.2. <i>Aplicação de modelos de isoterma</i>	50
6.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	53
6.7.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em H₂SO₄ 1mol L⁻¹</i>	56
7. COMPORTAMENTO DOS AZÓIS EM MEIO DE HCL 1 MOL L⁻¹	62
7.1. MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	62
7.2. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS.....	63
7.2.1. <i>Curvas de Polarização Potenciodinâmicas Anódicas</i>	63
7.2.2. <i>Curvas de Polarização Potenciodinâmicas Catódicas</i>	66
7.3. ANÁLISE DO GRAU DE COBERTURA DO BTAH, BZM E ÍNDOL.	68
7.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	70
7.5. MEDIDAS COM CONVECÇÃO FORÇADA EMPREGANDO ELETRODO DE DISCO ROTATIVO (EDR).....	72
7.5.1. <i>Medidas de Potencial de Circuito Aberto</i>	72
7.5.2. <i>Curvas de Polarização Potenciodinâmicas Catódicas com EDR</i>	73
7.6. ANÁLISE DA AÇÃO ADSORVENTE DO BTAH, BZM E ÍNDOL COM EDR.....	75
7.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	78
7.7.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura MEV em Meio HCl</i>	78
8. CONCLUSÕES.....	83
8.1. ESTUDOS PARA O AÇO INOXIDÁVEL 430 EM H ₂ SO ₄ 1 MOL L ⁻¹ ;.....	83
8.2. ESTUDOS PARA O AÇO INOXIDÁVEL 430 EM HCL 1 MOL L ⁻¹ ;.....	83
8.3. EFICIÊNCIA INIBIDORA E O NÚMERO DE NITROGÊNIO NOS AZÓIS ESTUDADOS	84
9. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS	85
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BTAH	Benzotriazol
BZM	Benzimidazol
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
E _{corr}	Potencial de corrosão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
E _{ca}	Potencial de Circuito Aberto
ESM	Eletrodo de sulfato mercuroso
EDX	Espectroscopia de dispersão de RAIO-X
j	Densidade de corrente
θ	Ação adsorvente
η	Sobretensão
EIE	Espectroscopia de Impedância eletroquímica
EDR	Eletrodo de disco rotativo
min	Minuto
s	Segundo
rpm	Rotação por minuto
k _{ads}	Constante de velocidade de varredura
ΔG ^o _{ads}	Energia de livre
T	Temperatura
R	Constante dos Gases
Ag/AgCl	Eletrodo de prata cloreto de prata

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico esquemático da concentração do oxidante versus a taxa de corrosão para um aço inoxidável.	8
Figura 2 - Tipos de aços inoxidáveis: martensíticos e ferríticos (NOEMI. G, I; 2001).	9
Figura 3 - Tipos de aços inoxidáveis austeníticos (NOEMI. G, I; 2001).	10
Figura 4 - Estrutura molecular do benzotriazol (BTAH).	15
Figura 5 - Estrutura molecular do benzimidazol (BZM).	16
Figura 6 - Estrutura molecular do Indol.	16
Figura 7 - Esquema do eletrodo de trabalho.	23
Figura 8 - Esquema da célula eletroquímica.	24
Figura 9 - Micrografias ópticas da superfície do aço inoxidável 430.	28
Figura 10 - Curvas de potencial de circuito aberto em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .	31
Figura 11 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de BTAH, regiões: (A) ativa-passiva-transpassiva e (B) ativa.	33
Figura 12 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de BZM, regiões: (A) ativa-passiva-transpassiva e (B) ativa.	34
Figura 13 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de Indol, regiões: (A) ativa-passiva-transpassiva e (B) ativa.	35
Figura 14 - Voltametria de um eletrodo de platina em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , v.v. = 1 mVs $^{-1}$.	36
Figura 15 - Curva de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .	36
Figura 16 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de BTAH.	37
Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de BZM.	38
Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de Indol.	38
Figura 19 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de BTAH, BZM e Indol.	39
Figura 20 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 desairado na presença de BZM.	40
Figura 21 - Diagrama de Impedância Eletroquímica (EIE) para o aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de azóis na concentração de 1 10^{-3} mol L^{-1} . EIE feitas no E_{corr} e com $E_{perturbação} = \pm 10$ mV vs ESM.	42
Figura 22 - Diagramas de ângulo de fase Bode no E_{corr} para o aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .	43
Figura 23 - Curvas de potencial de circuito aberto com EDR em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .	44
Figura 24 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na presença de BTAH com EDR.	46
Figura 25 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na presença de BZM com EDR.	46
Figura 26 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na presença de Indol com EDR.	47
Figura 27 - Verificação da isoterma de Langmuir para o BTAH na interfase metal/ H_2SO_4 1 mol L^{-1} em diferentes sobretensões.	51
Figura 28 - Verificação da isoterma de Langmuir para o BZM na interfase metal/ H_2SO_4 1 mol L^{-1} em diferentes sobretensões.	51
Figura 29 - Verificação da isoterma de Langmuir para o Indol na interfase metal/ H_2SO_4 1 mol L^{-1} em diferentes	

sobretensões.	52
Figura 30 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 apenas polido, aumento de 2500x.....	54
Figura 31 -Espectro de energia dispersiva executadas para o aço inoxidável 430:.....	55
Figura 32 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de H ₂ SO ₄ , aumento de 1000x.....	56
Figura 33 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de H ₂ SO ₄ na presença de [BTAH]= 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , aumento de 1000x.....	57
Figura 34 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável ABNT 430 em meio de H ₂ SO ₄ na presença de [BZM]= 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , aumento de 1000x.	58
Figura 35 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de H ₂ SO ₄ na presença de [Indol]= 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , aumento de 1000x.	59
Figura 36 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável ABNT 430 em meio de H ₂ SO ₄ na presença de [Azóis]= 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , aumento de 1000x.....	60
Figura 37 -Curvas de potencial de circuito aberto em meio de HCl 1 mol L ⁻¹	62
Figura 38 -Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de BTAH.	64
Figura 39 -Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de BZM.	64
Figura 40 -Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de Indol.....	65
Figura 41 -Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de BTAH.	66
Figura 42 -Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de BZM.	67
Figura 43 -Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de Indol.....	67
Figura 44 -Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável ABNT 430 em meio de HCl na presença de BTAH, BZM e Indol.....	68
Figura 45 -Diagrama de Impedância Eletroquímica (EIE) para o aço inoxidável 430 em HCl 1 mol L ⁻¹ , na ausência e presença de azóis na concentração de 1 10 ⁻³ mol L ⁻¹ . EIE feitas no E _{corr} e com E _{perturbação} =±10mV vs Ag/AgCl.	71
Figura 46 -Diagramas de ângulo de fase Bode no E _{corr} para o aço inoxidável 430 em HCl 1 mol L ⁻¹	71
Figura 47 -Curvas de potencial de circuito aberto com EDR em meio de HCl 1 mol L ⁻¹	72
Figura 48 -Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de BTAH com EDR.....	74
Figura 49 -Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de BZM com EDR.	74
Figura 50 -Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de Indol com EDR.	75
Figura 51 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl, aumento de 2500x.....	78
Figura 52 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de [BTAH]= 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , aumento de 2500x.....	79
Figura 53 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de [BZM]= 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , aumento de 2500x.	80
Figura 54 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de [indol]= 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , aumento de 2500x.	81

Figura 55 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de [Azóis] = 10^{-3} mol L⁻¹, aumento de 2500x..... 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potenciais de corrosão para o BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} para o aço inoxidável 430.	32
Tabela 2 - Ação inibidora (θ) do BTAH em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.	41
Tabela 3 - Ação inibidora do BZM em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.	41
Tabela 4 - Ação inibidora do Indol em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.	42
Tabela 5 - Potenciais de corrosão para o BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} para o aço inoxidável 430 com EDR.	45
Tabela 6 - Eficiência inibidora do BTAH em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na polarização do aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobretensões catódicas.	47
Tabela 7 - Eficiência inibidora do BZM em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na polarização do aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.	48
Tabela 8 - Eficiência inibidora do Indol em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na polarização no aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.	48
Tabela 9 - Valores de K_{ads} e ΔG°_{ads} para os inibidores BTAH, BZM e Indol em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} 53	53
Tabela 10 - Potenciais de corrosão para o BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de HCl 1 mol L^{-1} para o aço inoxidável 430.	63
Tabela 11 - Ação inibidora do BTAH em meio de HCl 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.	69
Tabela 12 - Ação inibidora do BZM em meio de HCl 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.	69
Tabela 13 - Ação inibidora do Indol em meio de HCl 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.	70
Tabela 14 - Potenciais de corrosão para o BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de HCl 1 mol L^{-1} para o aço inoxidável 430 com EDR.	73
Tabela 15 - Eficiência inibidora do BTAH em meio de HCl 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.	76
Tabela 16 - Eficiência inibidora do BZM em meio de HCl 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.	76
Tabela 17 - Eficiência inibidora do Indol em meio de HCl 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.	77

RESUMO

Martha Tussolini. Estudo da aplicação de azóis na inibição da corrosão do aço inoxidável ABNT 430 em meio ácido.

A corrosão é um processo natural que ocorre em materiais metálicos. Neste trabalho estudou-se o possível efeito inibidor do benzotriazol (BTAH), $C_6H_4N_3$, benzimidazol (BZM), $C_7H_6N_2$ e indol, C_8H_7N , em diferentes concentrações para o aço inoxidável 430 imerso em H_2SO_4 e em HCl 1 mol L^{-1} . Para estes estudos foram empregadas as técnicas de: análise microestrutural, polarização potenciodinâmica em sistema estático e com convecção forçada (empregando eletrodo de disco rotativo, EDR), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). A análise óptica da microestrutura do aço mostrou que a estrutura é do tipo ferrítica com presença de inclusões (óxidos de ferro, cromo e nióbio). As curvas potenciodinâmica catódicas para o sistema em H_2SO_4 1 mol L^{-1} mostraram que: o BTAH $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ diminuiu a densidade de corrente (j) com eficiência inibidora da ordem de 55%, e para as concentrações menores não houve diminuição significativa. O BZM e o Indol apresentaram um efeito duplo, ou seja, em regiões catódicas mais positivas agiu como inibidor e nas mais negativas como catalisador da reação de desprendimento de hidrogênio. Para os estudos catódicos empregando-se convecção forçada em H_2SO_4 1 mol L^{-1} as eficiências inibidoras registradas foram inferiores ao sistema estático. Os estudos com isoterma de adsorção mostraram que apenas o indol segue o modelo de isoterma de Langmuir para o meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , com ΔG da ordem de 10^4 Jmol^{-1} , sugerindo ser uma interação de espécie química. Nos estudos com HCl 1 mol L^{-1} verificou-se que: o BTAH diminui a densidade de corrente na região catódica em todas as concentrações estudadas, enquanto para a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a melhor eficiência inibidora foi registrada para o indol, provavelmente devido a protonação do indol, que deve ter a adsorção favorecido pela presença das cargas negativas adsorvidas dos íons Cl^- . Para os estudos catódicos com convecção forçada registrou-se uma redução na eficiência inibidora para todos azóis estudados quando comparados com o sistema em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Quanto ao número de nitrogênio presente nos azóis em relação a eficiência inibidora para o sistema estudado, conclui-se que a adsorção dos azóis depende do meio e da reatividade química deste azol.

Palavras-Chave: inibidor de corrosão, azóis, aço inoxidável 430.

ABSTRACT

Author`s Martha Tussolini. Study of application of azoles in the corrosion inhibition of ABNT 430 SS in acidic media.

Corrosion is a natural process that occurs in metallic materials. In this work we studied the possible inhibitory effect of benzotriazole (BTAH), $C_6H_4N_3$, benzimidazole (BZM) $C_7H_6N_2$ and Indole C_8H_7N in different concentrations for stainless steel 430 that was immersed in H_2SO_4 or HCl 1 mol L^{-1} . To achieve this objectives, it were employed techniques like: microstructural analysis, forced convection static system potentiodynamic polarization (employing the rotating disc electrode, RDE), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The optical analysis of the stainless steel microstructure showed that the structure is ferritic with the presence of inclusions (iron, chromium and niobium oxides). The cathode potentiodynamic curves for the H_2SO_4 1 mol L^{-1} system showed that: the BTAH decreased the current density (j) with inhibitory efficiency of 55% and there were no significant change in the lowest concentration. The BZM and the Indole showed a dubious effect, *i.e.* in the most positive cathode regions they acted as inhibitors and in the most negative as catalysts for the hydrogen evolution reaction. For the cathodic study employing the forced convection in H_2SO_4 1 mol L^{-1} the registered inhibiting efficiencies were lower than those of the static system. The studies with the adsorption isotherm showed that only the indole follow the Langmuir's isotherms model in the H_2SO_4 1 mol L^{-1} with ΔG of the order 10^4 Jmol^{-1} , suggesting that it is an chemical specie iteration. In the HCl 1 mol L^{-1} medium it was found that: the BTAH decreases the current density in all studied concentrations, while for the $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ the best inhibitor efficiency was registered for the indole, probably it is due the protonation of indole, the presence of negative charges of adsorbed ions Cl^- must have supported the adsorption. For the cathodic with forced convection studies it were registered a reduction in the inhibitory efficiency for all the studied azoles when compared with the system in H_2SO_4 1 mol L^{-1} . About the present number of nitrogen in azoles relating to inhibitory efficiency to the studied system, we conclude that the azoles adsorption depends on the medium and the chemical reactivity of this azole.

Keywords: corrosion inhibitor, azoles, stainless steel 430.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A corrosão metálica é um tema tecnológico atual, uma vez que as perdas econômicas das empresas e governos na reposição das peças metálica corroídas são bastante significativas.

O efeito do benzotriazol (BTAH), como inibidor de corrosão para diversos materiais, vem sendo largamente estudado pelo nosso grupo de pesquisa (CUNHA, M. T.; 2009; MENNUCCI, M.; et al, 2009; RIBAS, G. C B.; et al, 2006; BANCKZEC, E. D. P.; et al, 2005.). Estes estudos em particular aqueles envolvendo ferro e ligas ferrosas, visam à aplicabilidade do BTAH como inibidor de corrosão em banhos de decapagem ácida empregados em indústrias metalúrgicas e também em outros tratamentos de superfícies como a fosfatização.

O BTAH é um composto heterocíclico (HARRISON, S.; et al, 1964) isto é, uma substância orgânica que contém em sua estrutura cíclica outros átomos, além do carbono e hidrogênio o nitrogênio, como parte integrante do anel.

O BTAH tem sido empregado como inibidor de corrosão para o cobre há mais de quarenta e cinco anos. Os primeiros estudos sobre a ação do BTAH na corrosão do cobre datam da década de 60 e envolvem meios aquosos contendo cloreto em pH próximo de 7. Nestes meios o íon Cu(I) é estável e forma com o BTAH um composto polimérico, responsável pela ação inibidora. Outros trabalhos estenderam os estudos sobre a ação inibidora do BTAH na corrosão do cobre a outros meios sem cloreto, e a valores mais baixos de pH, em particular, meio de ácido sulfúrico. Observa-se que o BTAH é um inibidor ainda mais efetivo neste meio para o cobre. Muito embora o produto da corrosão seja o íon Cu(II), o BTAH atua sobre o intermediário Cu(I), formando um filme protetor, aproveitando-se da lentidão da etapa $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ presente no processo Cu/Cu(II).

No caso de materiais ferrosos observou-se que a ação do BTAH também se dá através de complexos com o ferro, mesmo quando se trata de ligas ferrosas como o aço inoxidável austenítico 304 (RODRIGUES, P. R. P, 1997).

Sabe-se que a presença de elétrons deslocalizados e do elemento eletronegativo nitrogênio em sua estrutura, podem ser responsáveis pela formação de ligações químicas na interfase metal/eletrólito, em virtude da sua habilidade em formar complexos, em particular, com íons de metais de transição. Além disso, os equilíbrios envolvendo os 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.

Suspeitando-se então, que a eficiência inibidora do BTAH é causada pela presença de

elétrons deslocalizados e do elemento eletronegativo nitrogênio em sua estrutura, decidiu-se estudar azóis com diferentes números de heteroátomos no heterociclo. Para avaliar o comportamento dessas substâncias na oxidação do aço inoxidável 430. Com esse intuito iniciou-se este trabalho.

Avaliou-se o comportamento de três substâncias, representadas a seguir:



Neste trabalho foram empregados como técnicas:

- Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Medidas de Potencial de Circuito Aberto;
- Medidas potenciodinâmicas;
- Espectroscopia de impedância Eletroquímica;
- Análise de energia dispersiva.

O objetivo deste trabalho é estudar a ação inibidora dos azóis (BTAH, BZM e Indol) na corrosão do aço inoxidável 430 em H_2SO_4 e HCl 1 molL^{-1} .

Capítulo 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a ação inibidora dos azóis (BTAH, BZM e Indol) na corrosão do aço inoxidável 430 em H_2SO_4 e HCl 1 molL^{-1} .

2.2. Objetivos Específicos

- 1- Averiguar a eficiência inibidora em relação a quantidade de heteroátomos de nitrogênio presentes nas estruturas dos azóis empregados neste estudo;
- 2- Definir qual modelo de isoterma de adsorção é seguido na inibição dos diferentes azóis no aço inoxidável 430 em meio ácido, além de classificar o tipo de adsorção (física ou química);
- 3- Verificar o comportamento da eficiência inibidora dos azóis para o aço 430 em meio ácido, empregando-se ou não convecção forçada.

Capítulo 3

REFERENCIAL TEÓRICO

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Aço inoxidável

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr) com um mínimo de 10,50 % de Cr em sua composição.

Os aços inoxidáveis surgiram de estudos realizados na Alemanha e na Inglaterra. O aço estudado na Alemanha era uma liga de Fe e Cr que também continha níquel (Ni), este bastante parecido com o que hoje é conhecido como aço inoxidável 302. Na Inglaterra era uma liga de Fe e Cr que possuía até 13% de Cr, semelhante ao que chamamos atualmente de aço inoxidável 420 (CARBÓ, H. M, 2001).

Os aços inoxidáveis são caracterizados por uma alta resistência à corrosão. Portanto, essa denominação inoxidável não é correta, porque na realidade os próprios aços chamados inoxidáveis já sofreram oxidação e podem sofrer novamente em determinadas circunstâncias (VILLARES).

3.1.1. Passivação

O fenômeno da passivação é estudado faz muitos anos e houve diversas interpretações sobre o mesmo.

Os metais que constituem os aços inoxidáveis reagem com bastante facilidade. Em particular o Cr, possibilitando a formação de filmes que protegem os aços dos ataques corrosivos. A este fenômeno, no qual a liga ou o metal deixa de ser corroída, chamamos de passivação. Aparentemente, nos aços inoxidáveis, o filme passivo forma-se pela reação entre a água e o metal base, constituindo assim um filme de oxihidróxido dos metais Cr e Fe (KLEIN, J. K, 2005). O filme passivo dos aços inoxidáveis é muito fino e aderente. Os filmes formados em meios oxidantes, como é o caso do ácido nítrico usado em banhos de decapagem, são os mais resistentes.

Em um material que não apresenta o fenômeno da passivação, observa-se que à medida que se aumenta a concentração de oxidante maior será a velocidade de corrosão.

Um aço inoxidável submerso em ácido sulfúrico na mesma concentração de um material que não sofre passivação, no início terá uma elevada velocidade de corrosão e com pequenos aumentos da concentração de oxidante, teremos um comportamento semelhante ao de um metal sem proteção superficial.

Mas, depois de atingida uma determinada concentração de oxidante, o meio será

suficientemente oxidante provocando a formação do filme passivo e a velocidade de corrosão cairá bruscamente não aumentando com novos aumentos da concentração de oxidante. Quando esta concentração é muito alta, novos aumentos na velocidade de corrosão acontecerão.

Na figura 1 pode-se verificar um caso simples de passivação com três regiões distintas: ativa, passiva e transpassiva.

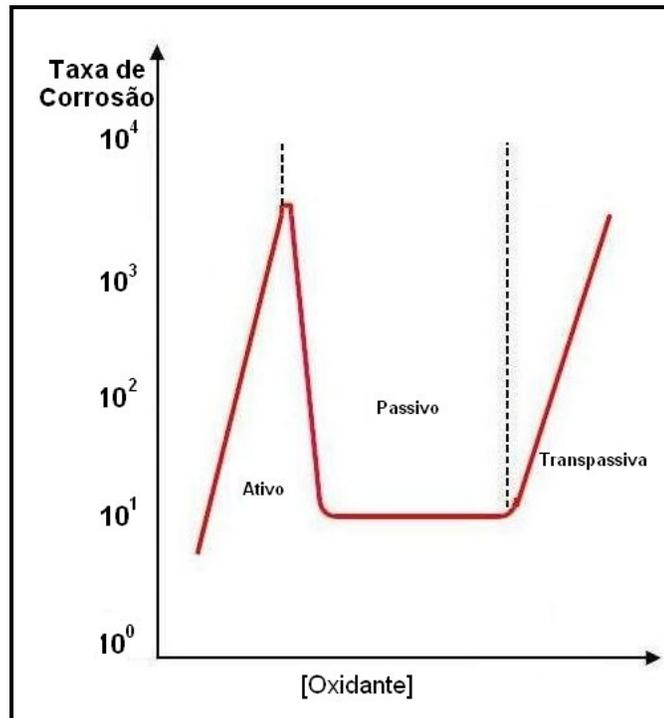


Figura 1 - Gráfico esquemático da concentração do oxidante versus a taxa de corrosão para um aço inoxidável.

3.1.2. Diferentes Tipos de Aços Inoxidáveis

A adição de elementos de liga, como carbono e cromo, ao ferro podem gerar algumas ligas ferrosas como: aços que ligas de ferro-carbono, com teor de carbono inferior a 2,1%.

Esses aços podem ser classificados como aço inoxidável martensítico, austenítico e ferrítico.

Os aços inoxidáveis martensíticos, são aços contendo cromo, são endurecidos via tratamento térmico, possuem uma estrutura tetragonal de corpo centrado (tcc).

Os aços inoxidáveis austeníticos, contêm cromo e níquel, este tipo de aço apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (cfc), suas principais aplicações são: na fabricação de eixos,

peças de válvulas, parafusos e estruturas nas indústrias químicas, alimentícias, nas fabricas de ácido fosfórico e nítrico, etc.

O aço inoxidável ferrítico é um aço que contém cromo, não pode ser endurecido significativamente via tratamento térmico. Aços com teor de cromo da ordem de 16% a 18% e baixo teor de carbono, apresentam uma estrutura ferrítica (cc) em qualquer temperatura. Os aços inoxidáveis ferríticos são empregados em adornos de automóveis, máquinas de lavar roupas, equipamentos para fabricação de ácido nítrico, aquecedores, cofres, etc.

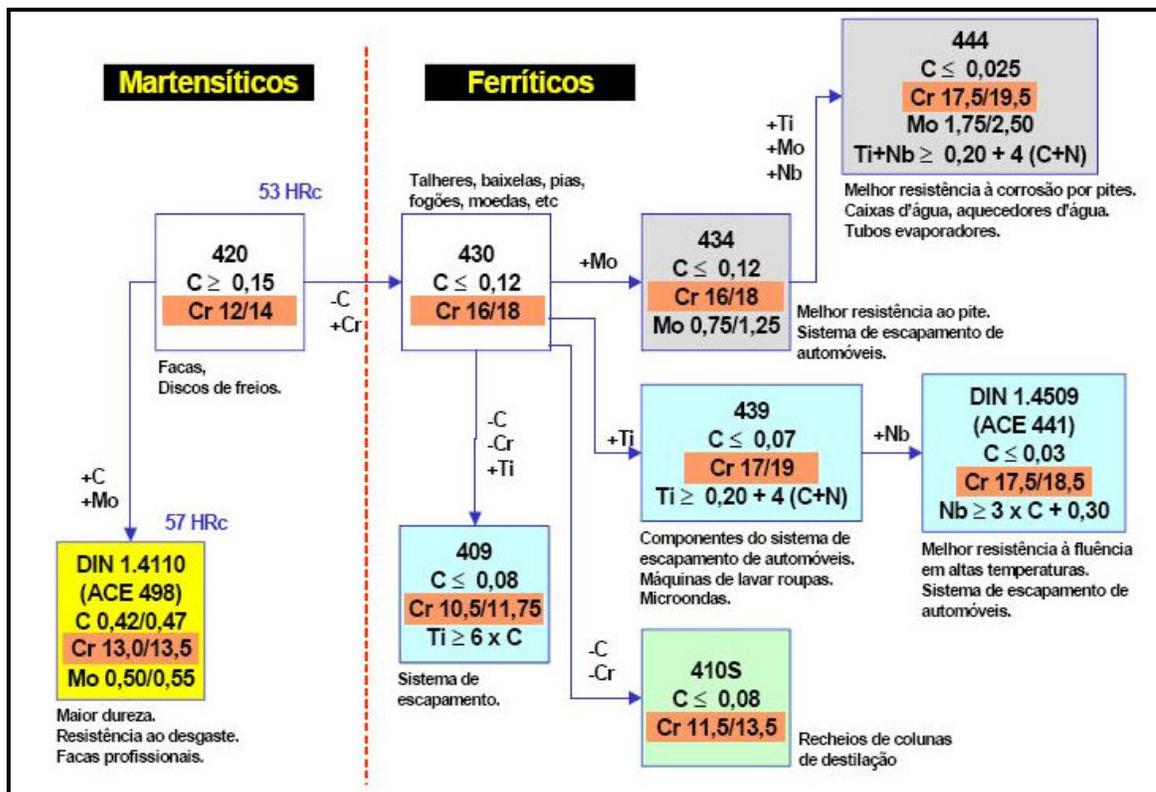


Figura 2 - Tipos de aços inoxidáveis: martensíticos e ferríticos (NOEMI. G, I; 2001).

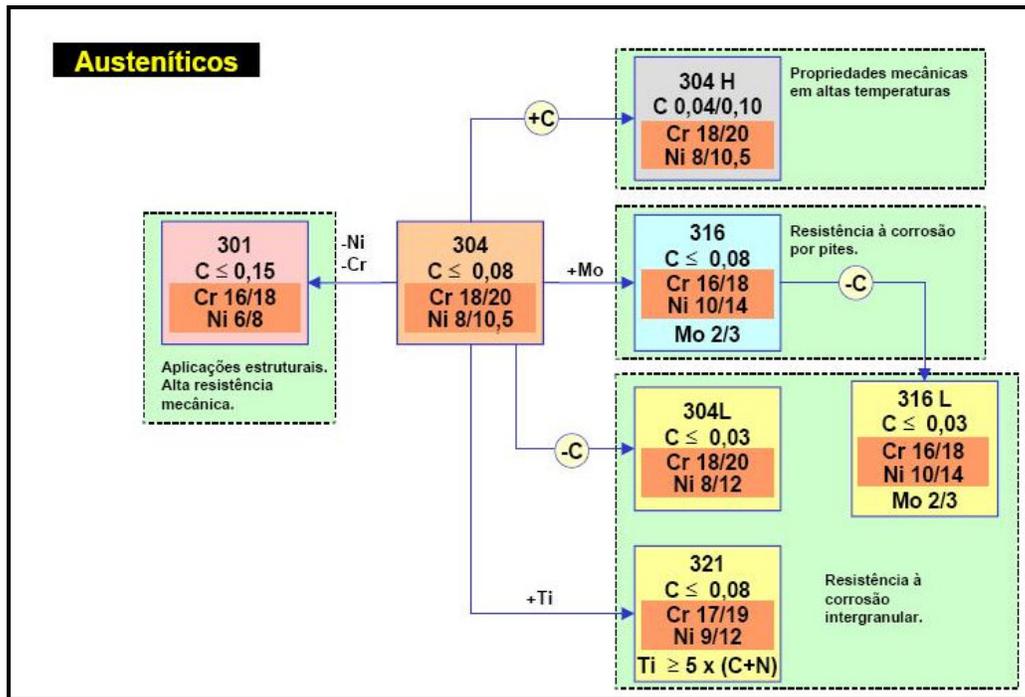


Figura 3 - Tipos de aços inoxidáveis austeníticos (NOEMI, G, I; 2001).

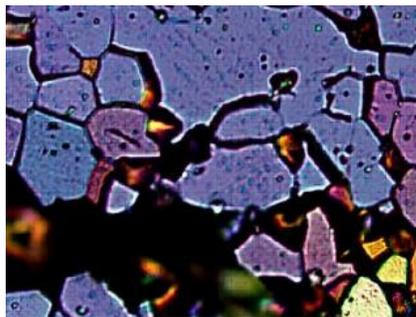
3.2. Corrosão

A corrosão é a deterioração de um metal por ação química ou eletroquímica do meio ambiente. A corrosão é um processo espontâneo onde o metal busca maior estabilidade e menor energia (GENTIL, V, 1987).

Existem diferentes tipos de corrosão, alguns serão citados neste trabalho.

3.2.1. Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular ocorre nos contornos dos grãos dos metais e freqüentemente propaga-se pelo interior da peça. Para que a corrosão intergranular ocorra há uma precipitação dos carbonetos de cromo existentes nos contornos dos grãos, fazendo com que o metal fique “quebradiço”, ou seja, há revelação acentuada da estrutura dos grãos, vide micrografia a seguir. Os mais sensíveis a este tipo de corrosão, entre os aços inoxidáveis são os austeníticos.



Micrografia da corrosão intergranular. Aumento de 500x.

3.2.2. Corrosão Sob Tensão

Esta corrosão ocorre quando o metal encontra-se simultaneamente sob a ação de um meio corrosivo e de uma tensão mecânica, levando ao seu trincamento ou fratura, vide imagem a seguir.



Fotografia de uma peça de aço trincada devido a corrosão sob tensão.

3.2.3. Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando dois metais de potenciais eletroquímicos diferentes, em contato no eletrólito, levando a oxidação do metal menos nobre.

A intensidade da corrosão galvânica depende de vários fatores: do metal, estrutura, estado da superfície, passividade e também do eletrólito, composição, concentração, pH, temperatura entre outros. Como exemplo de corrosão galvânica, vide imagem de um aço carbono acoplado a um aço inox, onde nota-se na figura abaixo a oxidação do aço carbono.



Corrosão galvânica

3.2.4. Corrosão Localizada

A corrosão localizada pode ocorrer de diferentes formas, como por exemplo:

Corrosão seletiva: ocorre normalmente em ligas binárias, como por exemplo em latão, bronze, etc.

Corrosão por pites: ocorre devido a migração dos íons cloreto, ou halogênios, a superfície do material passivado, como por exemplo, em aços inoxidáveis, quebrando a película passiva, gerando uma corrosão puntiforme devido a mudança de acidez neste ponto. Esta corrosão normalmente cessa antes de perfurar o material metálico, caso ele seja espesso, devido à diminuição do pH levando a passividade do material no interior do pite;

Existem diversos outros tipos de corrosão localizadas como: alveolar, aeração diferenciada, por fresta, etc.

3.3. Inibidores de Corrosão

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetivam retardar o desenvolvimento das reações de corrosão.

Existem diferentes mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão, isso depende da natureza e do meio em que eles se encontram. O processo de inibição ocorre na maioria dos casos pela formação de uma película sobre a superfície metálica que isola o substrato do meio agressivo (CUNHA, M. T; 2003).

Pode-se classificar os inibidores de corrosão considerando sua composição química: orgânica ou inorgânica.

3.3.1. Inibidores Inorgânicos

Os inibidores inorgânicos podem ser classificados como catódicos e anódicos, como exemplo de anódicos pode-se citar os: nitritos, cromatos, molibdatos, que favorecem uma rápida oxidação do metal formando uma camada de óxido que ocupa o local dos sítios ativos de oxidação, diminuindo consideravelmente os processos oxidativos.

3.3.2. Inibidores Orgânicos

Substâncias orgânicas têm sido utilizadas como inibidores de corrosão em meio ácido

para ligas metálicas (CUNHA, M. T; 2003).

Quando o inibidor é adsorvido sobre o substrato ele pode agir sobre as semi-reações anódicas, catódicas ou ambas, sendo assim classificados:

Inibidor anódico: inibe a reação anódica do metal em seu meio corrosivo, deslocando o potencial de corrosão para valores mais positivos.

Inibidor catódico: inibe a reação catódica, geralmente através da formação de um produto insolúvel nos sítios catódicos, impedindo a difusão do oxigênio e íon hidrogênio em meio ácido até a superfície do eletrodo. Desta forma, o potencial de corrosão sofre um deslocamento para valores negativos.

Inibidor misto: atuam suprimindo as reações anódicas e catódicas simultaneamente. Formando na maioria das vezes uma película que recobre totalmente a superfície metálica. Neste caso a variação do potencial de corrosão é muito pequena.

É importante salientar que um simples deslocamento no potencial de corrosão, na presença do inibidor, não garante que este seja apenas anódico ou catódico, uma vez que outros mecanismos de atuação podem estar ocorrendo.

As pesquisas voltam-se principalmente para entender as interfases do sistema: METAL / ÓXIDO / INIBIDOR / ELETRÓLITO.

Existem alguns estudos (RODRIGUES, P. R. P, 1997) sobre a atuação dos inibidores orgânicos, principalmente quanto ao efeito da adsorção destes compostos, considerando:

- A influência do heteroátomo presente na cadeia carbônica;
- O efeito dos grupos polares;
- A densidade eletrônica essencialmente em compostos aromáticos;
- A posição do heteroátomo no anel aromático;
- Natureza e carga da superfície do metal;
- Tipo do eletrólito.

Há diferentes tipos de adsorção entre metal / inibidor orgânico/ eletrólito e é de grande importância conhecer que tipo de adsorção está ocorrendo:

- *Adsorção Física:* esta acontece quando as forças de natureza eletrostáticas entre o composto inibidor e o metal possuem baixa energia de ativação. A adsorção física

ocorre quando o inibidor orgânico interage com a superfície do metal via interações fracas.

- *Adsorção Química:* esta acontece quando as reações químicas entre o composto inibidor e a superfície metálica possuem uma energia de ativação maior do que a adsorção física, pois envolve transferência de elétrons da molécula do inibidor para a superfície do metal para a formação de ligações coordenadas. Na adsorção química há interação do inibidor orgânico com a superfície é forte.

Têm-se alguns estudos sobre a relação direta entre a estrutura do inibidor e a eficiência inibidora do mesmo (RODRIGUES, P. R. P, 1997). Os resultados mostram que a maior eficiência inibidora ocorre quando há um aumento da força da ligação coordenada, pelo fato da maior facilidade de transferência eletrônica e conseqüentemente, maior adsorção.

Existem algumas variáveis que influenciam o mecanismo de ação do inibidor, como: concentração do inibidor, natureza do ânion do eletrólito, pH e outras, por isso a dificuldade de atribuição de um único mecanismo geral de atuação para o inibidor.

Trabanelli (TRABANELLI, G. 1989) afirma, que os principais mecanismos de ação inibidores orgânicos podem envolver:

Formação de barreira física: compostos com grande número de átomos de carbono são capazes de formar uma ou mais camadas sobre a superfície metálica, resultando em uma barreira que independe da natureza da força de atração entre as moléculas do inibidor e a superfície do metal. A camada formada sobre o substrato metálico atua como barreira física impedindo a difusão do agente corrosivo até o metal. Trabanelli mostrou a influência do tamanho de cadeias alquil, onde o aumento da cadeia ocasionou em um aumento na sobretensão de polarização, através de curvas de polarização para o ferro em meio de ácido sulfúrico.

Redução da reatividade do metal: a interação entre o inibidor adsorvido e os átomos metálicos superficiais impedem os processos de dissolução do metal. Não é necessário que o inibidor recubra toda a superfície do metal, mas que atue diretamente sobre os sítios mais ativos, diminuindo a velocidade dos processos anódicos e/ou catódicos. Normalmente este tipo de inibidor não altera o mecanismo de reação, de modo que as inclinações das retas de Tafel permanecem constantes.

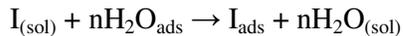
Complexação do inibidor com intermediários: pode ocorrer uma interação com as moléculas do inibidor adsorvidas na superfície metálica e os intermediários gerados pelos

processos anódicos ou catódicos, formando um complexo altamente estável que pode atuar como barreira física sobre esta superfície metálica.

Alteração da dupla camada elétrica: quando as espécies orgânicas são adsorvidas na superfície metálica podem gerar variações na interface metal/solução, produzindo um reajuste de cargas com conseqüente variação de potencial (CUNHA, M. T; 2003). Esta variação de potencial pode influenciar negativamente o processo anódico ou catódico, reduzindo a velocidade de corrosão.

Medidas do valor da capacitância da dupla camada elétrica, antes e depois da adição do inibidor, podem ser empregadas para se monitorar o processo de adsorção do inibidor sobre o substrato metálico.

Quando um inibidor orgânico se aproxima e se adsorve na interface metal/solução, este processo pode ser representado pela equação:



Onde n é o número de moléculas de água removidas da superfície do metal para cada molécula orgânica adsorvida. Este processo de adsorção ocorre devido à interação energética entre o metal e o inibidor ser mais favorável que a interação entre o metal e as moléculas de água do solvente.

3.3.2.1. Benzotriazol (BTAH)

O 1H-benzotriazol (BTAH) apresenta fórmula molecular $C_6H_4N_3$, sua estrutura é apresentada na figura 4.

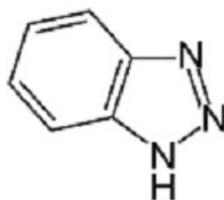


Figura 4 - Estrutura molecular do benzotriazol (BTAH).

Encontra-se na literatura como consagrado inibidor de corrosão para o cobre. Também foi empregado em estudos envolvendo latão, ligas de cobre-níquel e aços inoxidáveis em meio ácido (RODRIGUES, P. R. P, 1997; CUNHA, M. T; 2003).

Algumas propriedades químicas do BTAH são apresentadas na tabela a seguir:

Aparência	Sólido branco
Peso molecular	119,12 g mol ⁻¹
Ponto de fusão	96°C
Estabilidade térmica	160°C
Solubilidade em água (20°C)	0,1-0,5 g/100g solução
Toxicidade	Relativamente baixa

3.3.2.2. Benzimidazol (BZM)

O 1H-benzimidazol (BZM) apresenta fórmula molecular C₇H₆N₂, sua estrutura é apresentada na figura 5.

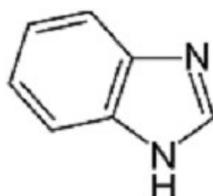


Figura 5 - Estrutura molecular do benzimidazol (BZM).

Aparência	Sólido branco
Massa molecular	118.13 g mol ⁻¹

3.3.2.3. Indol

O Indol apresenta fórmula molecular C₈H₇N, sua estrutura é apresentada na figura 6.

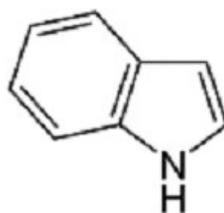


Figura 6 - Estrutura molecular do Indol.

Algumas propriedades químicas do Indol são apresentadas na tabela a seguir:

Aparência	Sólido branco
Massa molecular	117.15 g/mol
Ponto de fusão	52°C
Ponto de Ebulição	253°C
Densidade	1,22 g/cm ³
Solubilidade	0,19 g/100 mL (em água a 20 °C)

3.3.3. Uso de Inibidores orgânicos.

Os compostos orgânicos têm pelo menos um grupo funcional responsável pelo processo de adsorção, sendo que a estabelecida da força de ligação depende da densidade eletrônica do átomo doador de elétrons e da polarizabilidade do grupo funcional. A eficiência inibidora de um composto orgânico, de mesma função, que diferem apenas em relação ao heteroátomo do grupo funcional, geralmente apresenta a seguinte ordem de eficiência: P > Se > N > O (MANSFELD, F. 1979. FRIGNANI, A, et al,1999; DAMBORENEA, J;et al 1997;).

Outro fator que influencia na ação inibidora dos compostos orgânicos é o efeito estérico, segundo Trabaneli (TRABANELLI, G. et al, 1987;) quando menor o impedimento estérico para compostos orgânicos maior é o poder de inibição. Também, existem relatos sobre a influência da superfície do metal e as moléculas do inibidor adsorvidas: registrando maiores eficiências inibidoras, quando há interações laterais atrativa entre moléculas do inibidor devido as longas cadeias carbônicas, causadas pelas forças do tipo Wan der Walls.

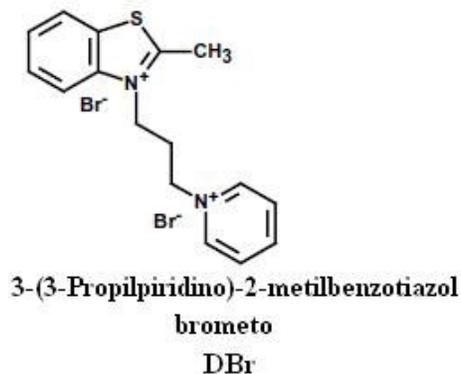
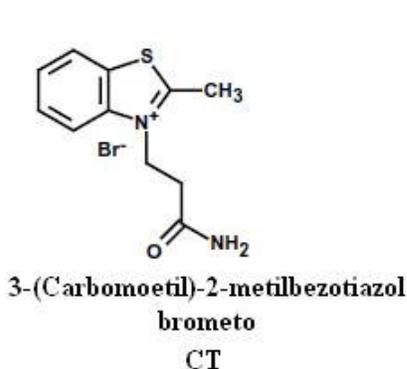
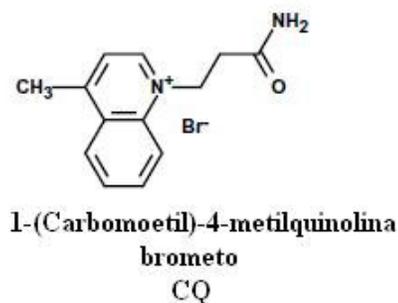
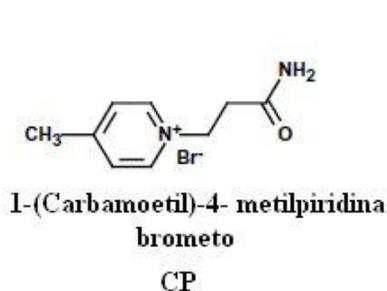
NOBE (NOBE, K, et al 1981) estudou a ação de diferentes benzotriazóis no processo de dissolução do ferro em meio de HCl, obtendo a seguinte ordem de eficiência na concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹: BTAH < BTAH-NO₂ < BTAH-CH₃ < BTAH-Cl < BTAH-COOH < BTAH-NH₂.

Verificou-se que, o aumento da cadeia carbônica do inibidor auxilia no processo de inibição, pois há uma maior cobertura na superfície do metal, porém, pode haver uma redução na eficiência inibidora, devido às ramificações e a estereoquímica do composto.

Estudos realizados por COSTA (COSTA, S. L. A.; et al, 1990) mostraram a formação de filmes com BTAH em cobre e latão (85/15 e 67/33) utilizando polarização potenciodinâmica e eletrodo de disco rotativo em meio de HCl 0,5 molL⁻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 utilizados para estudar o latão na presença de BTAH e foi verificado que complexos poliméricos são formados, $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ e $[\text{Zn}_2\text{BTA}_4]_n$.

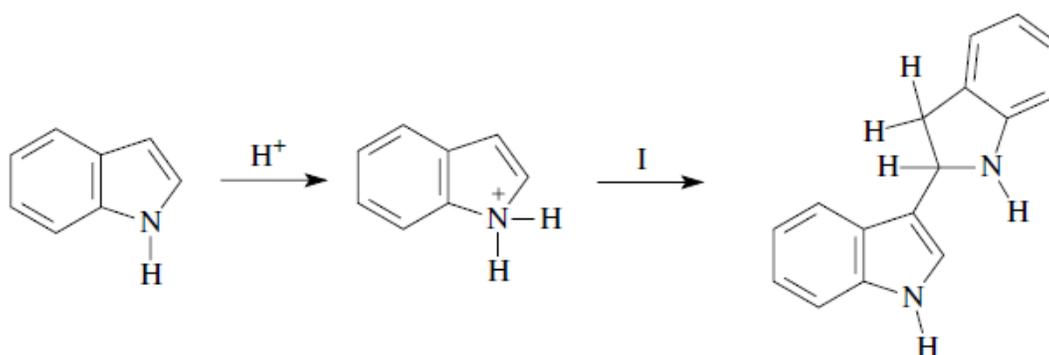
Popova et al (POPOVA, A. et al 2007) estudaram brometos de amônia quaternária contendo N- heterocíclicos, na corrosão do aço carbono em meio de HCl e H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Os compostos estão apresentado a seguir:



A principal diferença nas estruturas são os diferentes heterocíclicos (piridina, quinolina, benzotriazol). Todos os heterocíclicos são coplanares, então a área protegida pela adsorção das moléculas paralelas à superfície metálica deve ser determinada pelo seu tamanho. O que está de acordo com os ensaios de gravimetria, que mostraram na maior eficiência inibidora a seguinte ordem: DBr (94,1%) > CT (92,4%) ~ CQ (92,1%) > CP (88,8%).

Os autores afirmam que a adsorção de íons sulfatos é consideravelmente menor que de íons cloretos. As superfícies metálicas em soluções de ácido sulfúrico é carregada positivamente, ou, pelo menos, menos negativas que em ácido clorídrico. Assim, a adsorção de cátions em H_2SO_4 deve ser prejudicada comparada com a adsorção em HCl, onde o processo é favorecido pela presença de cargas negativas adsorvidas, Cl. A adsorção de todos os inibidores foi descrita pela isoterma de adsorção de Frumkin

Popova. et al (POPOVA, A. et al; 2006) estudaram diferentes azóis, porém com áreas superficiais semelhantes, diferenciando apenas no número e no tipo do heteroátomo, na oxidação do aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹. Relatou-se que a inibição depende das estruturas químicas e eletrônicas dos compostos, sendo essa última mais influente. Observou-se por curvas de polarização a seguinte eficiência inibidora: Indol > benzotriazol ~ 1,3 benzotiazol > benzimidazol, enquanto o 2, 1, 3 Benzotiazol apresentou um comportamento de catalisador. Popova. et al (POPOVA, A. et al; 2006) sugerem que o Indol é o único que funciona como ácido fraco, pois um único par de elétrons é deslocado e participa do sistema π-eletron aromático. Todavia o Indol pode reagir com o ácido formando um composto com alto peso molecular (dímeros ou trímeros) ao em vez de sais com uma determinada composição. O primeiro passo é a protonação e o cátion é formado. Ele reage com uma molécula inalterada de Indol para produzir o dímero, e assim por diante:



Os mesmos verificaram que a adsorção do 1,3 benzotiazol e o benzimidazol é descrita por Frumkin, enquanto que o benzotriazol e o Indol é por Langmuir.

Düdükçü, et al (DÜDÜKCÜ, M; et al 2004), estudaram o efeito do indol no comportamento da corrosão do aço 316 L em solução de cloreto de sódio 0,3 mol L⁻¹ em diferentes pH (4, 8 e 10). Verificou-se que o indol em pH ácido (pH= 4) permite uma protonação, a qual favorece o efeito inibidor, e que o mesmo não apresenta nenhuma eficiência em meio alcalino. Eles relataram que esta protonação ocorre no átomo de carbono3. É possível que o átomo de nitrogênio forneça elétrons para o anel aromático e catalise o processo de protonação, que segue o seguinte mecanismo:

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Local do experimento

O estudo foi desenvolvido em sua maior parte no laboratório de eletroquímica da UNICENTRO, GPEL. Os ensaios de microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDX) foram realizados no IPEN-USP.

4.2. Equipamentos utilizados

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica e medidas de impedância eletroquímica realizados no potencial de corrosão foi empregado um potenciostato PC4-300 acoplado a um analisador de frequência PC4-EIS 300 ambos da Gamry Instruments.

Nas medidas eletroquímicas com controle de transporte de massa, empregou-se um eletrodo de disco rotativo (EDR) CTV 101 SPEED control unit Radiometer analytical, com uma velocidade de 500 rpm. O controle do potencial do eletrodo foi realizado com o auxílio do potenciostato já descrito.

Nas micrografias ópticas foram realizadas em um microscópio Olympus modelo BX40.

Nas medidas de MEV empregou-se um equipamento de microscopia eletrônica de varredura marca Philips, modelo XL 30.

No ataque eletroquímico empregou-se uma fonte de tensão modelo RT 1305-1,2 à 14V 5 A.

4.3. Eletrodos utilizados.

Utilizou-se três eletrodos: eletrodo de trabalho, auxiliar e de referência.

4.3.1. Eletrodo de trabalho.

O eletrodo de trabalho foi uma placa quadrada de aço inoxidável 430 com área média de 2 cm², como representado na Figura 7.

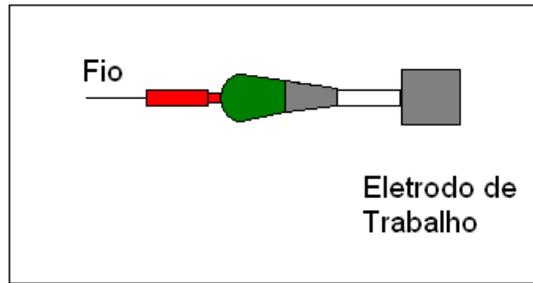


Figura 7 - Esquema do eletrodo de trabalho.

Nas medidas de EDR utilizou-se um eletrodo construído através de um segmento cilíndrico do material de estudo embutido em teflon, com conexão superior para o EDR. A área do metal exposto era de aproximadamente $0,17 \text{ cm}^2$.

4.3.2. Eletrodo auxiliar.

Em todas as medidas eletroquímicas empregou-se uma chapa retangular de platina, com área de aproximadamente 20 cm^2 .

4.3.3. Eletrodo de referência.

Foi utilizado dois eletrodos de referência, sulfato mercurioso saturado (ESM) para o meio de H_2SO_4 e Ag/AgCl para o meio de HCl .

Periodicamente estes eletrodos eram testados contra um eletrodo comercial.

4.4. Cella Eletroquímica.

Como cela eletroquímica foi empregado um béquer com capacidade de 100 mL.

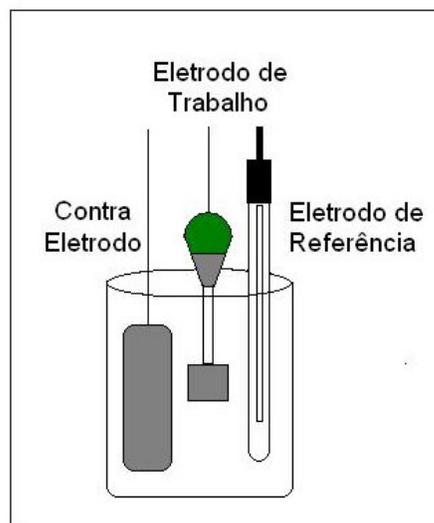


Figura 8 - Esquema da célula eletroquímica.

4.5. Soluções Empregadas.

Todas as soluções empregadas foram preparadas com reagentes p.a e água ultra pura.

As concentrações de ácido sulfúrico e ácido clorídrico foram de 1 mol L^{-1} , na presença e ausência de BTAH, BZM e Indol esses na concentração de $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$ e $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, exceto para o Indol em meio de ácido sulfúrico que a concentração foi limitada pela sua solubilidade em $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e em ácido clorídrico para $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.6. Condições de Trabalho.

Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambientalizada de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e repetidos ao menos 3x.

4.7. Polimento dos Eletrodos.

Antes de qualquer ensaio os eletrodos foram lixados com as lixas de SiC de granulometria de 320, 400, 600 e 1200 mesh, enxaguados com água ultra pura e secos em jato de ar quente. Nas peças a serem submetidas à análise de MEV e para a revelação microestrutural o polimento seguiu até pasta de diamante 1μ .

4.8. Caracterização físico-química e morfologia.

4.8.1. Revelação da Estrutura do aço inoxidável 430.

Após lixar o eletrodo de trabalho, o mesmo foi polido com pasta de diamante até 1μ .

Utilizou-se solução de ácido nítrico 50% para o ataque químico. Aplicou-se uma corrente de 1,19 A. Testaram-se vários tempos para esse ataque, o qual se obteve um melhor resultado foi de 25 s.

Antes e após o ataque eletroquímico foram realizadas microscopias ópticas em diferentes aumentos.

4.8.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Antes de todos os ensaios o eletrodo de trabalho foi lixado e polido com pasta de diamante até 1μ .

4.8.3. Medidas de Potencial de Circuito Aberto.

As medida de potencial de circuito aberto E_{ca} foram realizadas para todos os meios estudados. Foram executadas até se obter um potencial quase estacionário, isto é, com uma variação de $\pm 5\text{mV}$ em um intervalo de tempo de 30 minutos, o qual foi considerado como E_{corr} .

4.8.4. Medidas potenciodinâmicas.

Foram realizadas medidas potenciodinâmicas a partir do potencial de corrosão tanto para a região catódica quanto anódica. A velocidade de varredura foi de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.8.5. Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE).

Para os ensaios de EIE para todos os meios estudados utilizou-se potencial de perturbação de $\pm 10\text{mV}$ em relação ao potencial de corrosão. A faixa de frequência estudada foi de 10KHz a 1mHz.

4.8.6. Espectroscopia de energia dispersiva (EDX)

Para os ensaios de EDX foi realizado o mesmo tratamento de superfície realizado para o MEV.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Microestrutural

Com o intuito de averiguar a estrutura do aço inoxidável 430 e a distribuição das inclusões em sua superfície foram feitas micrografias ópticas sem e com ataque eletrolítico utilizando metodologia adaptada de RODRIGUES (RODRIGUES, 1997), vide figura 9.

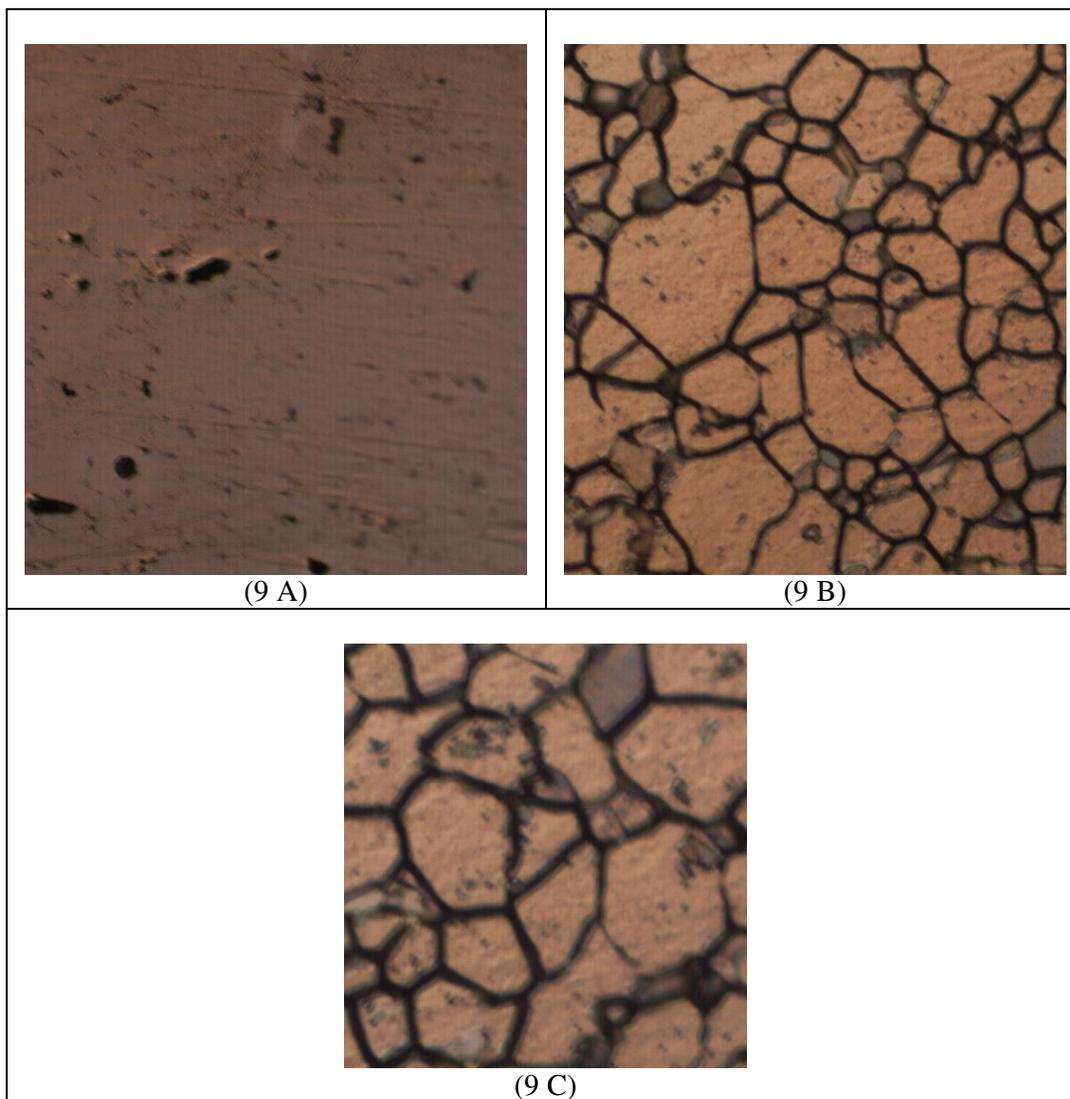


Figura 9 - Micrografias ópticas da superfície do aço inoxidável 430.

(A) Polido até pasta de diamante de 1μ . Aumento 100x.

(B) Após ataque eletroquímico. Aumento 500x.

(C) Idem B. Aumento 1000x.

Nota-se na figura 9(A) que as inclusões do aço inoxidável 430 são características de óxidos (COLPAERT, 1974).

Observa-se também figura 9(A) a presença de inclusões do aço inoxidável 430, além de pequenos pontos de ataque localizado, devido ao ataque eletroquímico.

A revelação da estrutura nas figuras 9(B) e 9(C) confirmam a estrutura ferrítica típica do aço inoxidável 430 (RODRIGUES, 1997) além de se averiguar pequenas ilhas perlíticas (pontos escuros) em sua estrutura. Verifica-se que o contorno de grãos é bem definido, pois são regiões mais desordenadas que as regiões centrais, por isso o reagente químico oxida mais uma fase do que outra produzindo uma diferença de altura na superfície, sendo assim, é mais fácil o ácido remover os átomos do contorno, e essa corrosão química mais profunda no contorno de grão formará uma região mais escura durante a observação ao microscópio (COSTA, A. L. V et al, 2006).

Capítulo 6

COMPORTAMENTO DOS AZÓIS EM MEIO DE H_2SO_4
1 MOL L^{-1}

6. COMPORTAMENTO DOS AZÓIS EM MEIO DE H₂SO₄ 1 MOL L⁻¹

6.1. Medidas de Potencial de Circuito Aberto

As medidas de (E_{ca}) foram realizadas para que o potencial de equilíbrio cinético fosse encontrado, também chamado de potencial de corrosão (E_{corr}), vide figura 10. São apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto em meio de H₂SO₄ apenas na concentração de $1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ de azóis, pois nas outras concentrações as curvas foram bastante semelhantes.

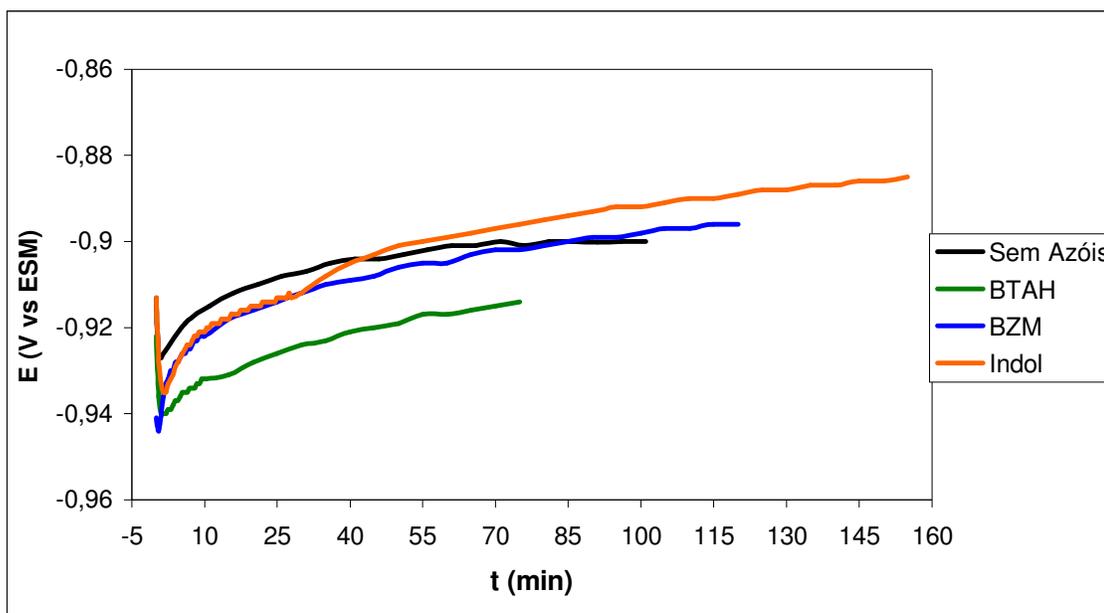


Figura 10 - Curvas de potencial de circuito aberto em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

Observa-se na figura 10 que na presença dos azóis, nos primeiros minutos o potencial tem um decréscimo, após esse tempo vai para valores mais positivos onde se estabiliza. Provavelmente este comportamento seja devido à ruptura da camada de óxido pré-existente no metal antes da imersão, acelerando o processo de desprendimento de hidrogênio e após esses minutos iniciais o potencial tende a subir devido a geração da nova camada de óxido na presença do respectivo azol. Quando o potencial tende a uma estabilização pode-se considerar que a velocidade de oxidação e redução são iguais, configurando o chamado potencial de corrosão (E_{corr}).

Os resultados médios dos E_{corr} são apresentados nas tabelas 1.

Tabela 1 - Potenciais de corrosão para o BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ para o aço inoxidável 430.

AZÓIS / mol.L ⁻¹	E / mV vs ESM (BTAH)	E / mV vs ESM (BZM)	E / mV vs ESM (Indol)
0	-900±5	-900±5	-900±5
1 10 ⁻⁴	-898±7	-895±5	-884±3
5 10 ⁻⁴	-900±3	-894±5	-887±3
1 10 ⁻³	-912±3	-899±4	-894±8

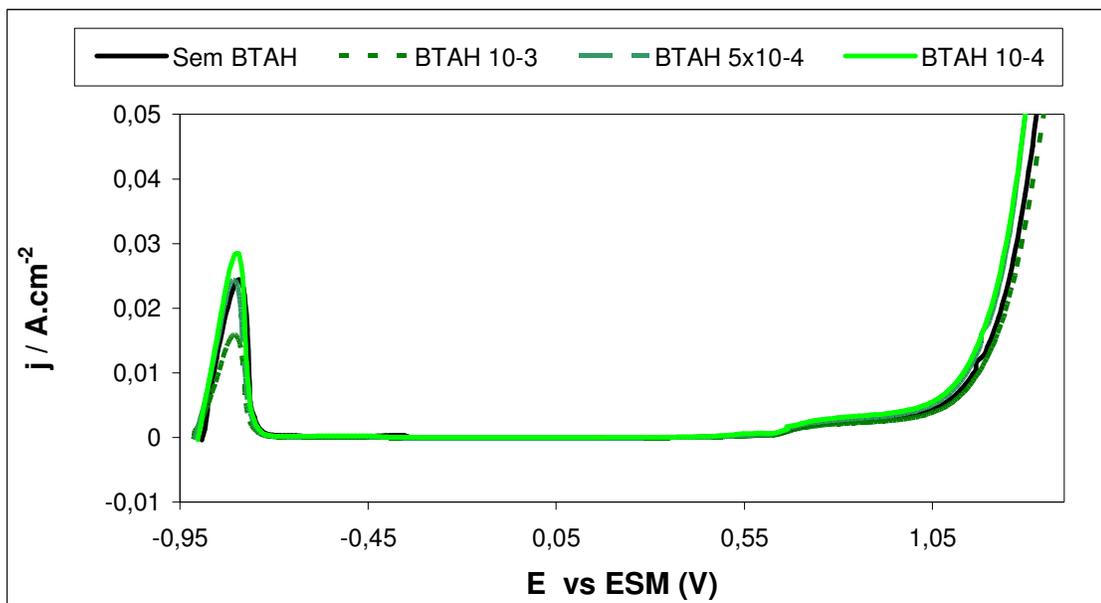
Verifica-se na tabela 1 que a adição dos azóis não altera de forma significativa os valores do E_{corr}, o que sugere que a ação inibidora dos azóis em relação à oxidação do aço 430, no meio estudado, é mista.

6.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

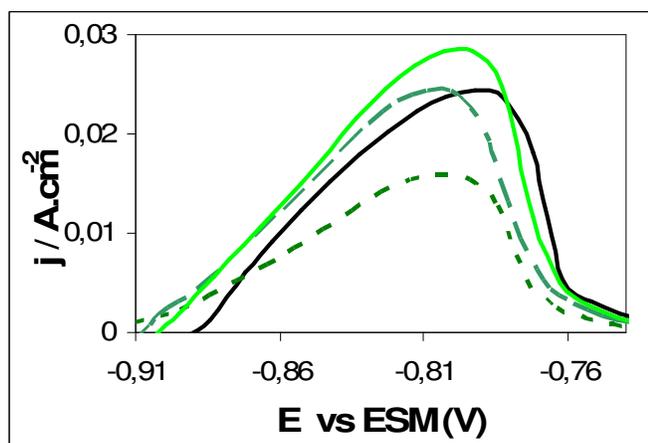
Para se avaliar o efeito dos azóis no comportamento eletroquímico do aço inoxidável 430, foram realizados às curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas.

6.2.1. Curvas Polarização Potenciodinâmicas Anódicas

Nas figuras 11 à 13 são apresentadas às curvas de polarização anódicas potenciodinâmica para o aço inoxidável 430 na ausência e presença das substâncias BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.



(A)

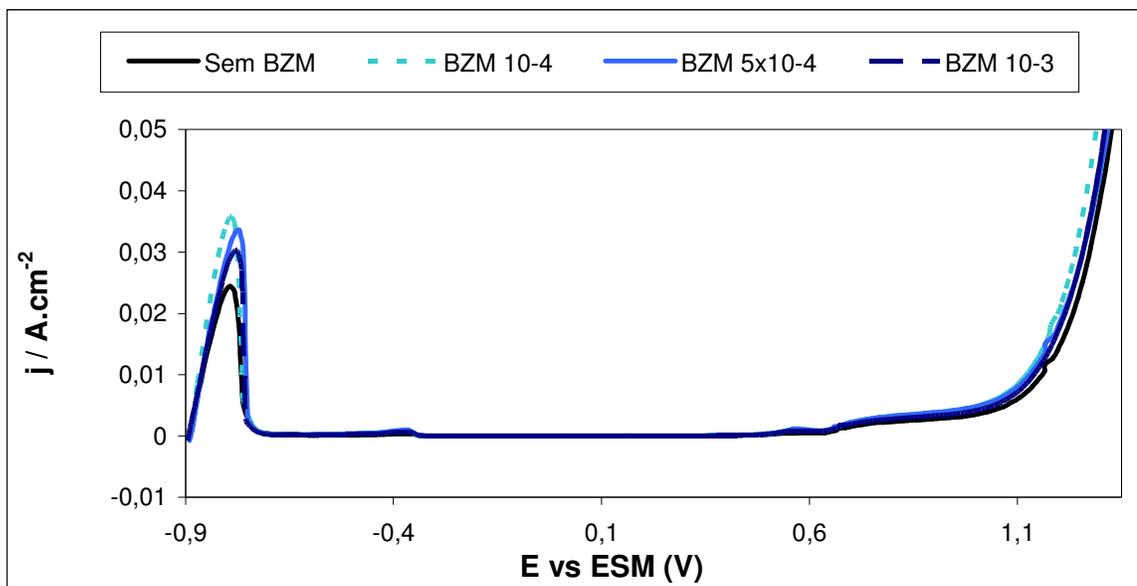


(B)

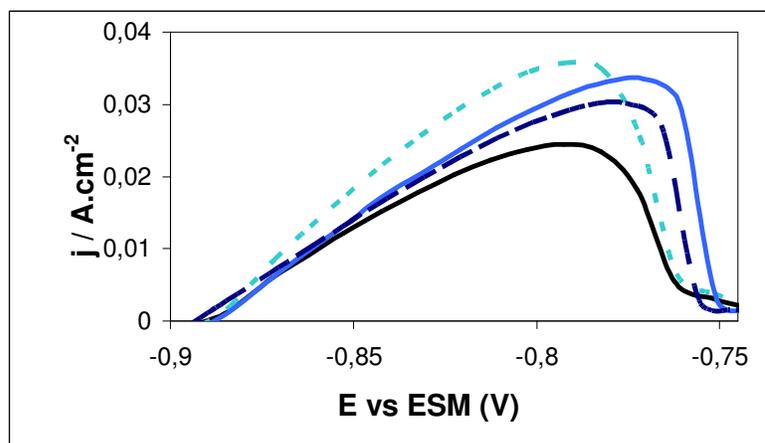
Figura 11 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 na presença de BTAH, regiões: (A) ativa-passiva-transpassiva e (B) ativa.

Na figura 11 verifica-se uma diminuição de densidade de corrente (j) na região ativa para o $[\text{BTAH}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e para $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ um deslocamento do potencial da região ativa e com o trecho ativo muito semelhante ao sem BTAH. Para a $[\text{BTAH}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ houve um aumento na densidade de corrente provavelmente devido à baixa concentração do BTAH. O que pode gerar micropilhas, pela existência de áreas cobertas e descobertas com ataques localizados. Não estando o aço passivo nesta concentração de H_2SO_4 , pois esse tem

uma região ativa e uma passiva.



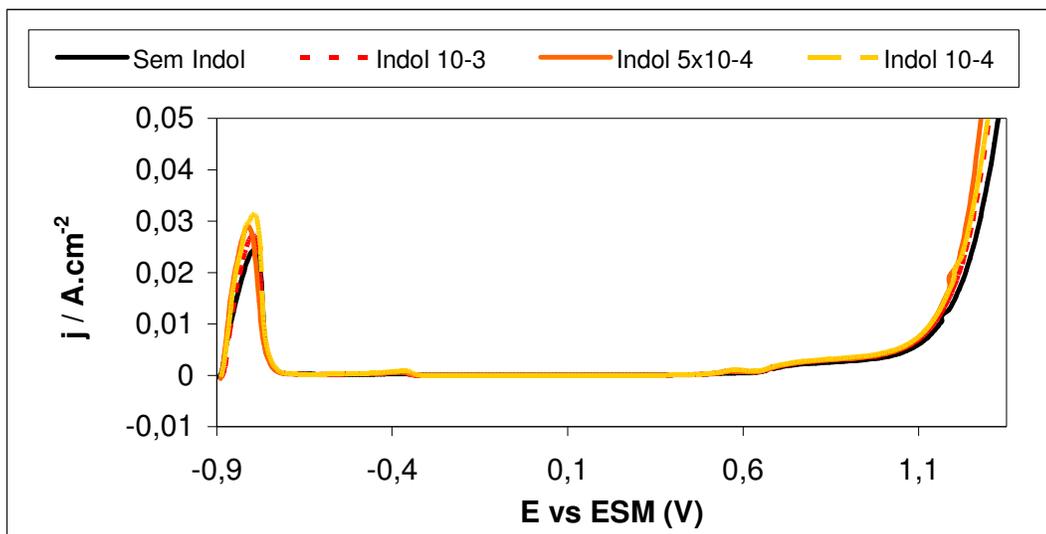
(A)



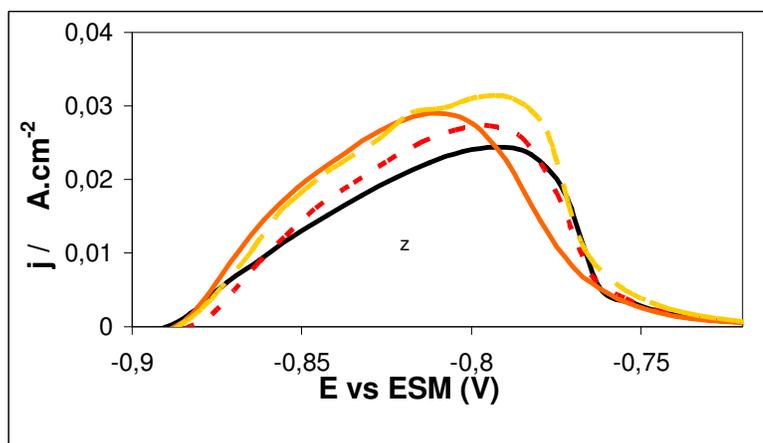
(B)

Figura 12 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de BZM, regiões: (A) ativa-passiva-transpassiva e (B) ativa.

Na figura 12 nota-se que a adição de BZM nas concentrações estudadas aumenta a (j) na da região da curva anódica estudada, sugerindo ação catalisadora do BZM na região ativa e transpassiva para o aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .



(A)



(B)

Figura 13 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 na presença de Indol, regiões: (A) ativa-passiva-transpassiva e (B) ativa.

Percebe-se nas figuras 13 para o sistema contendo Indol que em H_2SO_4 1 mol L^{-1} há um comportamento semelhante ao observado para o BZM na figura 12.

Nota-se na figura 13 (A) uma elevação da corrente na região do potencial $1,1 \text{ V}$ vs ESM, sugerindo que nesta região está ocorrendo uma ruptura da camada de óxido que anteriormente provocava a passividade devido a liberação de oxigênio. Para se confirmar se nesta região ocorre ou não a passagem $\text{O}^{2-}/\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$, realizou-se ensaios eletroquímicos com um eletrodo de trabalho de platina, mantendo-se o contra-eletrodo de platina e o referência ESM, figura 14.

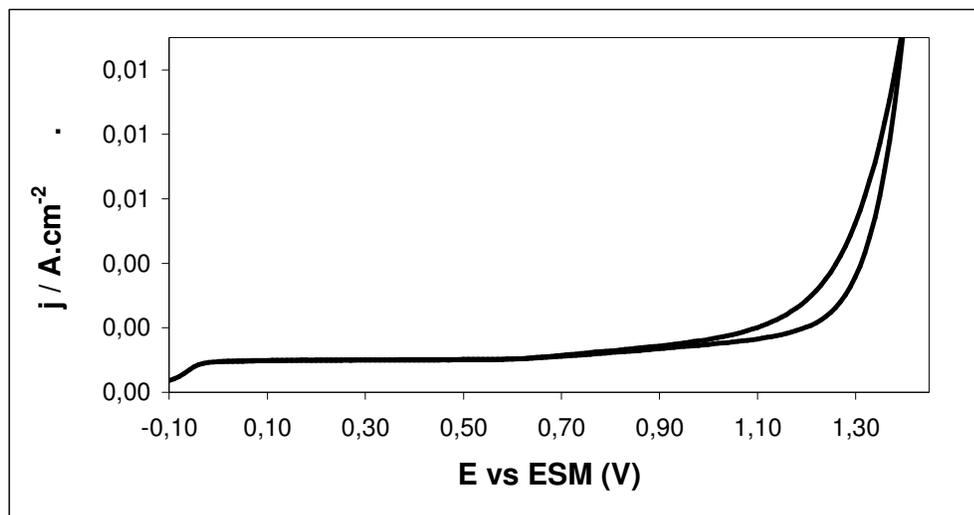


Figura 14 - Voltametria de um eletrodo de platina em meio de H_2SO_4 1 molL^{-1} , v.v. = 1 mVs^{-1} .

Nota-se na figura 14 que a liberação do oxigênio em H_2SO_4 1 molL^{-1} , para a platina como eletrodo de trabalho em um potencial aproximado de $1,1\text{V}$ vs ESM, justificando a quebra da camada passiva que ocorre para o aço 430 no referido meio como observado nas figuras 11 (A) a 13 (A) das regiões ativa-passiva-transpassiva e na figura 15.

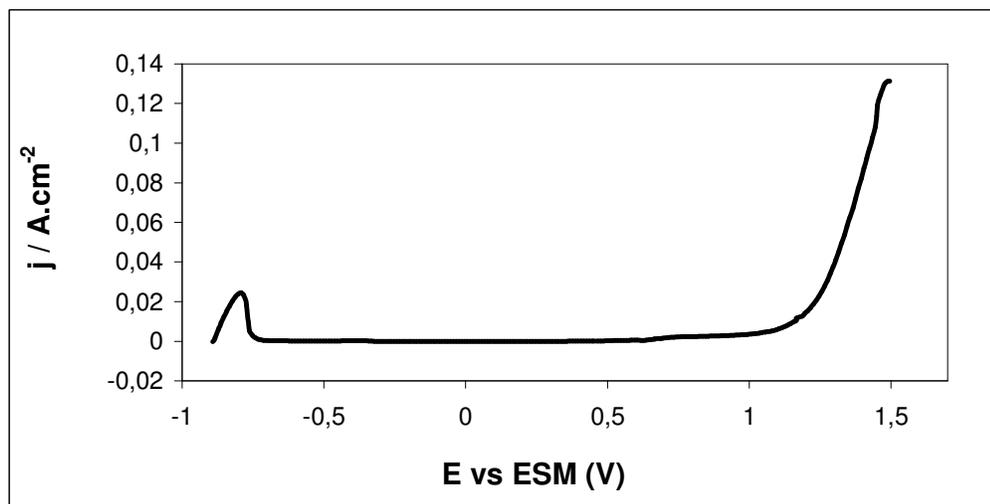


Figura 15 - Curva de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 molL^{-1} .

Recordando que nas figuras 10 onde nota-se um deslocamento do potencial de circuito aberto para o sentido catódico e em seguida uma inflexão para os valores anódicos, isso pode sugerir que a ação desses azóis nas concentrações estudadas para o aço inoxidável 430

possam estar atuando como inibidores da reação de desprendimento de hidrogênio. Por essa razão decidiu-se estudar a região catódica, para o aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença e ausência dos azóis.

6.2.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmica Catódica

Nas figuras 16 a 18 são apresentadas às curvas de polarização catódica potenciodinâmica para o aço inoxidável 430 na ausência e presença das substâncias BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

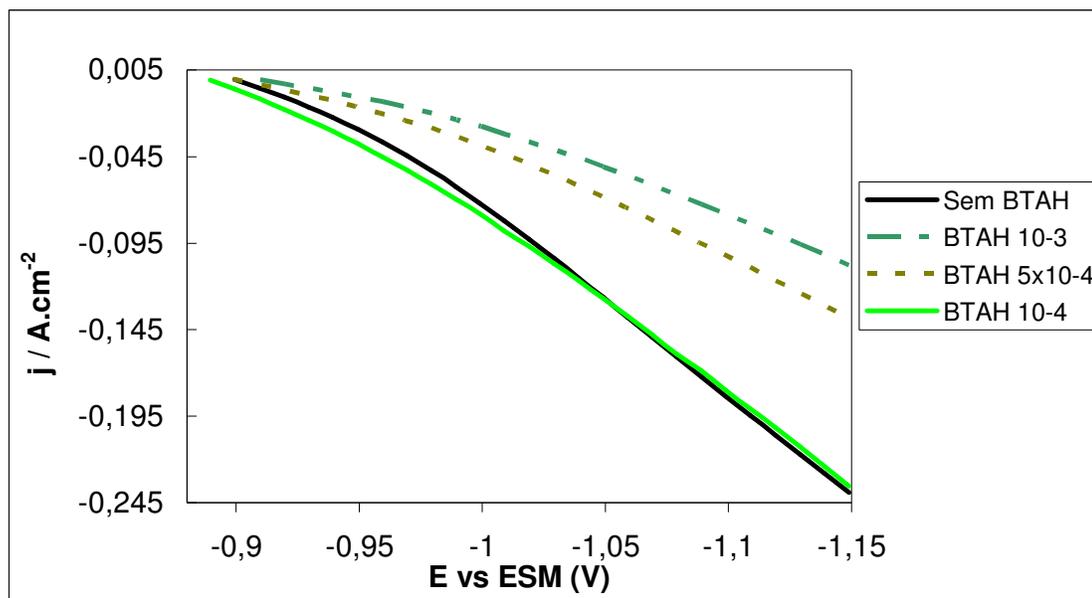


Figura 16 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de BTAH.

Nota-se na figura 16 que quanto maior a concentração do BTAH menor a polarização, entretanto para concentração de $1 \text{ } 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ não houve alteração significativa nas (j) em relação ao meio sem BTAH.

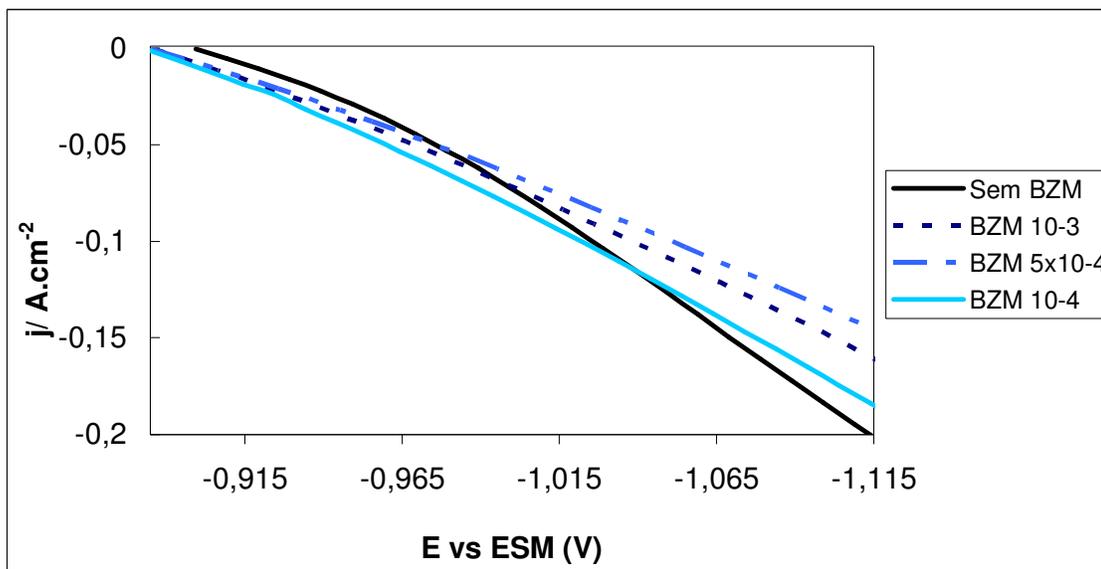


Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de BZM.

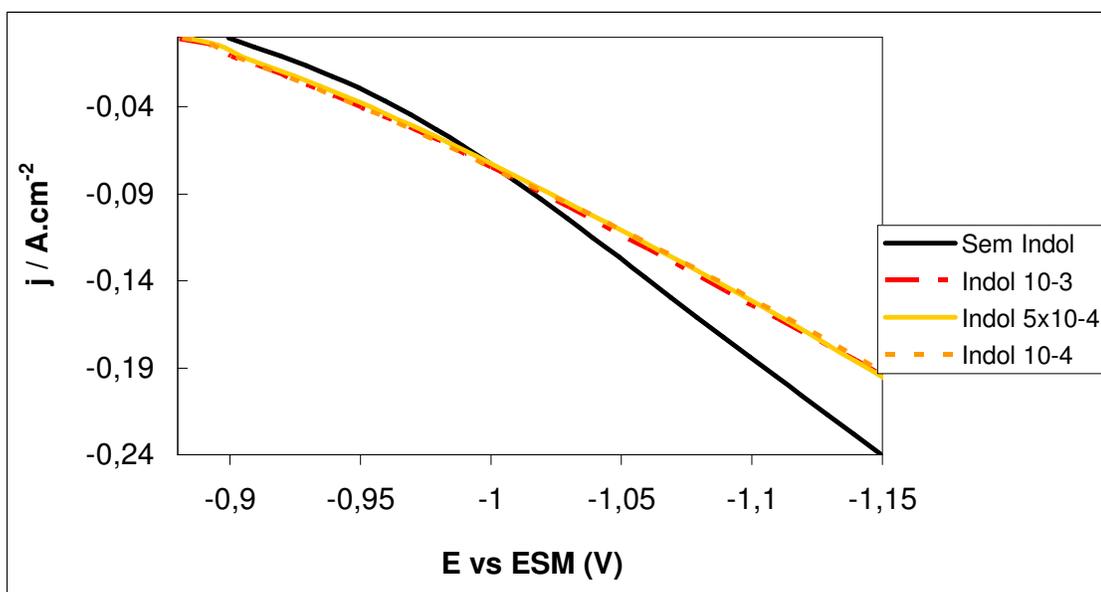


Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de Indol.

Verifica-se nas figuras 17 e 18 tanto o indol como o BZM apresentaram um comportamento duplo, em um potencial menores que -1V menores registram-se maiores (j) e nos maiores menores, ora agiram como catalisador ora como inibidor.

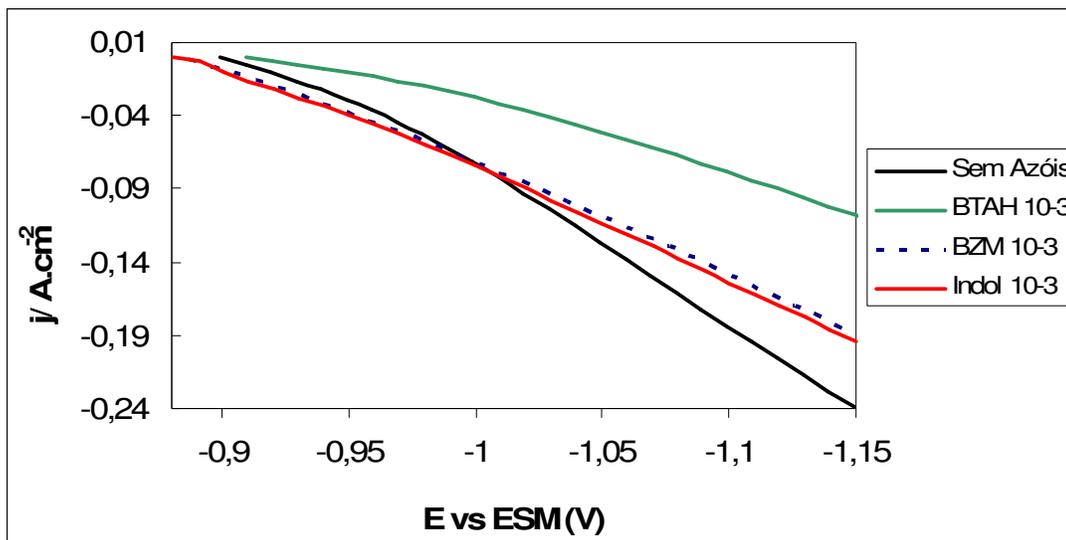


Figura 19 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de BTAH, BZM e Indol.

Na figura 19, comparando os três azóis na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nota-se que o BTAH é o que apresenta a menor polarização em todo o trecho catódico estudado. Enquanto para o BZM e indol registra-se um efeito duplo, em regiões mais negativas comportam-se como inibidores e em potenciais mais positivos como catalisadores. Como essas duas substâncias apresentaram esse comportamento anômalo, estudou-se na mesma região catódica em meio des aerado na presença e ausência de BZM, para verificar se esse comportamento é devido a influência da reação de redução O_2/OH^- ou do desprendimento de hidrogênio, vide figura 20.

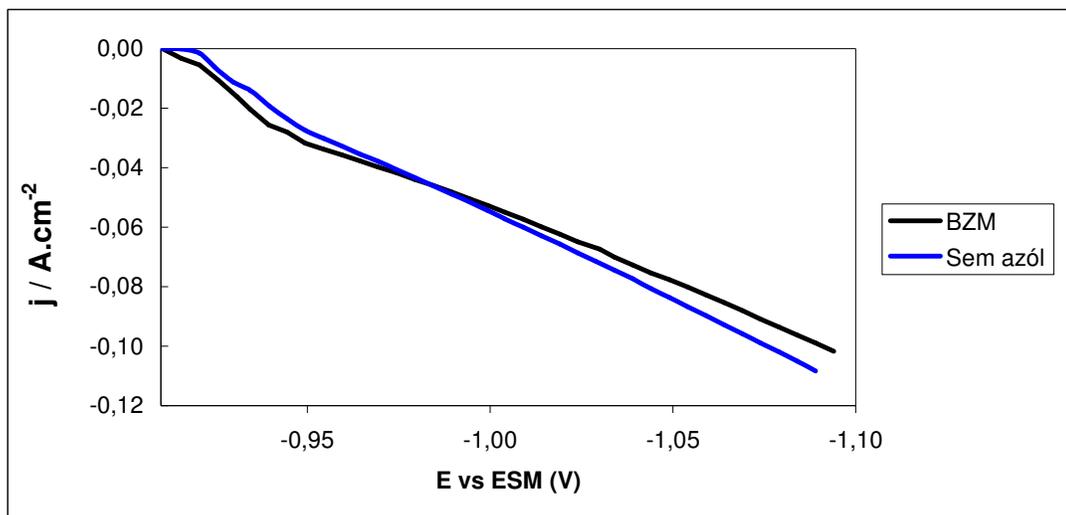


Figura 20 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 desairado na presença de BZM.

Verifica-se na figura 20 que o comportamento do BZM no sistema desairado foi semelhante ao sistema naturalmente aerado figura 17. Este resultado mostra que não há influência da reação O_2/OH^- na ação dupla observada no potencial próximo a -1V vs ESM. Em outras palavras este efeito anômalo é devido adsorção dos azóis.

6.3. Análise do grau de cobertura do BTAH, BZM e Indol.

Nas tabelas 2 a 4 são apresentados os graus de cobertura (θ) em meio de ácido sulfúrico na presença dos adsorventes BTAH, BZM e Indol. Esses valores de θ foram calculadas em diferentes sobretensões a partir da equação I (TUSSOLINI, M. 2007):

$$\theta = \left(j_{s/i} - j_{c/i} \right) / j_{s/i} \quad (\text{Equação I})$$

Onde:

$j_{c/i}$ = densidade de corrente na presença do azol.

$j_{s/i}$ = densidade de corrente na ausência do azol.

A ação inibidora pode ser:

(-) negativa: o azol atua como catalisador;

(+) positiva: o azol atua como inibidor;

Tabela 2 - Ação inibidora (θ) do BTAH em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.

$\eta /$ mV	+ 70	-70	+100	-100	+160	-160	+200	-200
[BTAH] mol L^{-1}	θ	θ	θ	θ	θ	θ	θ	θ
$1 \cdot 10^{-4}$	-6 \pm 7	-1 \pm 5	-16 \pm 7	3 \pm 5	43 \pm 7	7 \pm 5	25 \pm 7	8 \pm 5
$5 \cdot 10^{-4}$	10 \pm 8	46 \pm 4	0 \pm 8	47 \pm 4	61 \pm 8	46 \pm 4	31 \pm 8	44 \pm 4
$1 \cdot 10^{-3}$	48 \pm 5	55 \pm 5	57 \pm 5	55 \pm 5	37 \pm 5	55 \pm 5	42 \pm 5	54 \pm 5

Verifica-se na tabela 2 que o BTAH tanto em sobretensões catódicas como anódicas na maior concentração apresentou uma maior ação inibidora em todo o trecho estudado.

Tabela 3 - Ação inibidora do BZM em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.

$\eta /$ mV	+ 70	-70	+100	-100	+160	-160	+200	-200
[BZM] mol L^{-1}	θ	θ	θ	θ	θ	θ	θ	θ
$1 \cdot 10^{-4}$	-43 \pm 7	-3 \pm 4	-46 \pm 7	4 \pm 4	-6 \pm 7	13 \pm 4	14 \pm 7	15 \pm 4
$5 \cdot 10^{-4}$	-17 \pm 6	14 \pm 6	-29 \pm 6	22 \pm 6	10 \pm 6	30 \pm 6	11 \pm 6	32 \pm 6
$1 \cdot 10^{-3}$	-5 \pm 6	5 \pm 6	12 \pm 6	13 \pm 6	12 \pm 6	23 \pm 6	28 \pm 6	25 \pm 6

Nota-se que o BZM apresentou comportamento semelhante nas duas regiões estudadas, baixa eficiência inibidora. Contudo essa eficiência aumenta de acordo com o aumento da sobretensão.

Tabela 4 - Ação inibidora do Indol em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.

η / mV	+ 70	-70	+100	-100	+160	-160	+200	-200
[Indol] mol L^{-1}	θ	θ	θ	θ	θ	θ	θ	θ
$1 \cdot 10^{-4}$	-23 ± 7	7 ± 5	-2 ± 7	14 ± 5	33 ± 7	24 ± 5	27 ± 7	26 ± 5
$5 \cdot 10^{-4}$	-38 ± 8	8 ± 6	7 ± 8	15 ± 6	21 ± 8	22 ± 6	28 ± 8	24 ± 6
$1 \cdot 10^{-3}$	-23 ± 9	9 ± 6	-27 ± 9	17 ± 6	-7 ± 9	23 ± 6	16 ± 9	25 ± 6

O Indol em meio de ácido sulfúrico apresentou efeito inibidor, para as sobretensões catódicas, enquanto para região anódica o efeito inibidor só é relevante em sobretensões elevadas, como observado na tabela 4, em $\eta \geq 200 \text{mV}$.

6.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

São apresentadas as medidas de EIE realizadas no potencial de corrosão em meio de H_2SO_4 na presença e ausência dos azóis na concentração de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, vide figura 21.

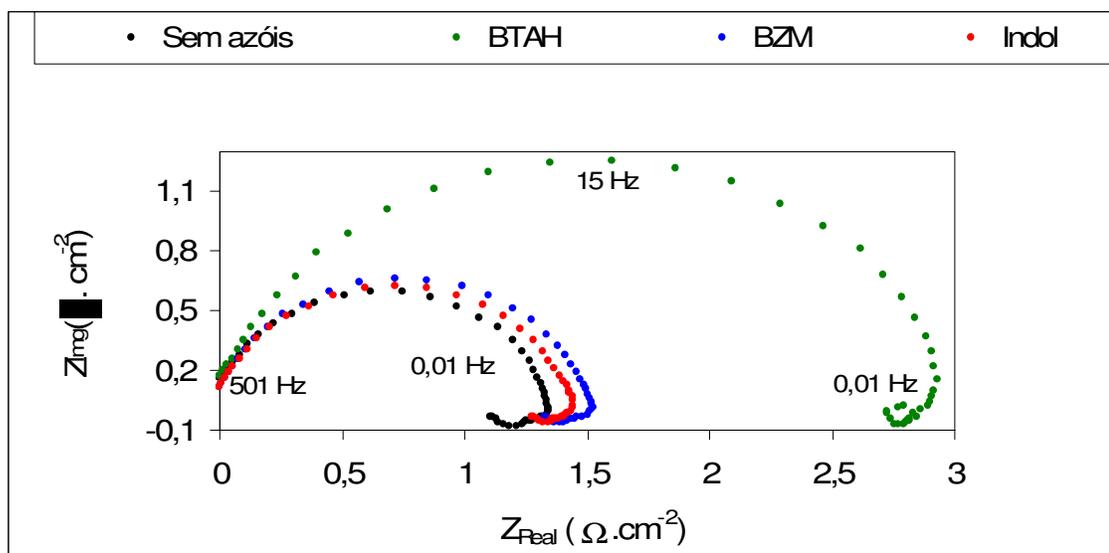


Figura 21 - Diagrama de Impedância Eletroquímica (EIE) para o aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de azóis na concentração de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. EIE feitas no E_{corr} e com $E_{\text{perturbação}} = \pm 10 \text{mV}$ vs ESM.

Verifica-se na figura 21 que a impedância aumenta na seguinte seqüência: BTAH>BZM~Indol, isto sugere que o BTAH na concentração de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ é o de maior

eficiência inibidora para o aço inoxidável 430 em meio de ácido sulfúrico. Observa-se a presença de um arco: capacitivo em elevadas frequência e um indutivo a baixa frequência. O primeiro arco, o capacitivo pode ser atribuído a processos faradáticos e o segundo indutivo devido aos azóis. Para melhor visualização destes processos os diagramas da figura 21 são transformados em diagramas de Bode, figura 22.

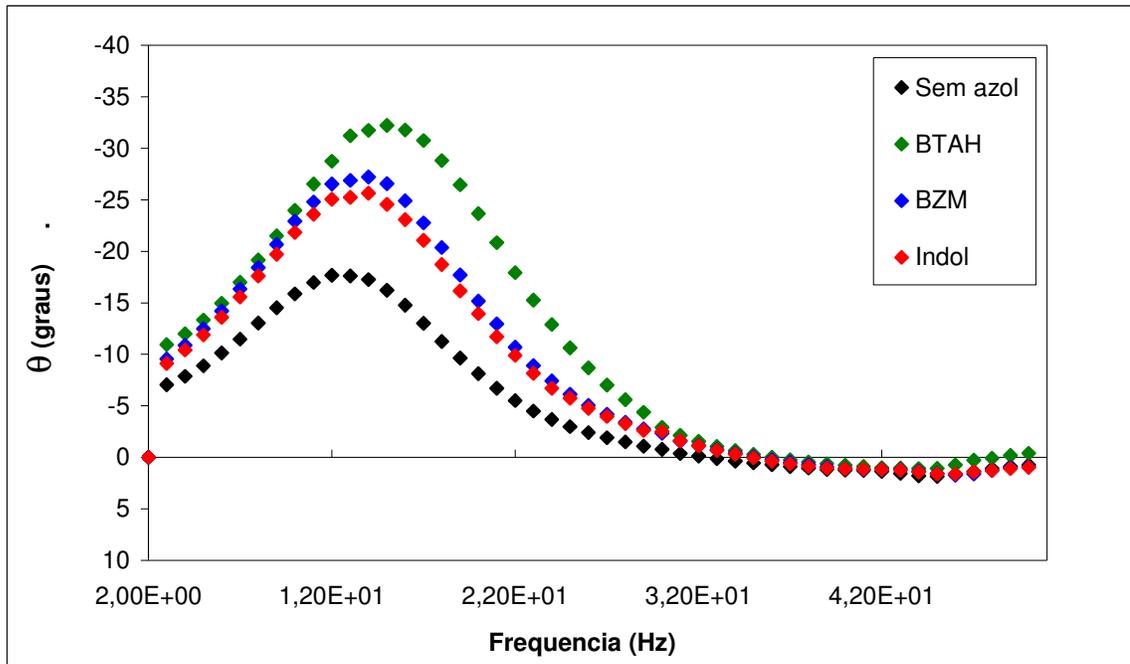


Figura 22 - Diagramas de ângulo de fase Bode no E_{corr} para o aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 molL^{-1} .

O diagrama de Bode confirma o arco capacitivo existente no diagrama de Nyquist, figura 21, no entanto a existência de apenas um ângulo de fase em frequência de aproximadamente 100 Hz é evidenciada, registra-se um ângulo de fase invertido em baixas frequências, provavelmente referente ao arco indutivo observado na figura 21.

6.5. Medidas com convecção forçada empregando eletrodo de disco rotativo (EDR)

6.5.1. Medidas de Potencial de Circuito Aberto

As medidas de (E_{ca}) foram realizadas utilizando EDR, para se comparar os valores de E_{corr} com e sem convecção forçada. Os resultados médios obtidos de potencial de circuito aberto com EDR para o meio contendo H_2SO_4 na presença e ausência azóis $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, são apresentados na figura 23.

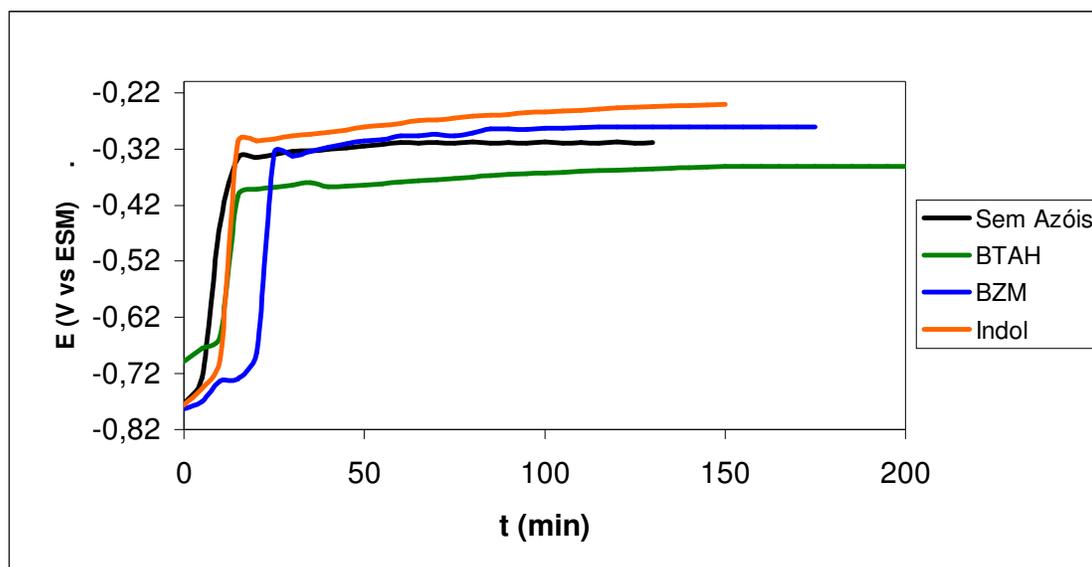


Figura 23 - Curvas de potencial de circuito aberto com EDR em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

Verifica-se da figura 23 que na presença e ausência dos azóis, praticamente todos os potenciais de circuito aberto iniciam-se em valores negativos e evoluem para valores mais positivos onde se estabilizam. Estes resultados sugerem que o filme gerado na presença dos azóis, quando empregado convecção forçada, no caso EDR, sejam mais anódicos, o que pode indicar uma eficiência anódica provida provavelmente do oxigênio transportado durante a convecção até a superfície do eletrodo e a presença dos azóis.

Os resultados dos E_{corr} obtidos a partir da figura 23 são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Potenciais de corrosão para o BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ para o aço inoxidável 430 com EDR.

AZÓIS / mol.L ⁻¹	E / mV vs ESM (BTAH)	E / mV vs ESM (BZM)	E / mV vs ESM (Indol)
0	-314 ± 7	-314 ± 7	-314 ± 7
1 10 ⁻⁴	-281 ± 8	-263 ± 6	-305 ± 5
5 10 ⁻⁴	-271 ± 5	-266 ± 5	-246 ± 6
1 10 ⁻³	-347 ± 4	-280 ± 6	-239 ± 5
5 10 ⁻³	-323 ± 6	-269 ± 4	-
1 10 ⁻²	-360 ± 4	-268 ± 5	-

Comparando-se a tabela 5 com a tabela 1, nota-se que para todos os resultados de E_{corr} sem agitação são mais catódicos do que com agitação, sugerindo um filme com características mais anódicas.

A rotação do EDR em 500 rpm mostrou que o E_{corr} ficou mais anódico, conseqüentemente em algumas medidas anódica o pico da região ativa desapareceu, devido a passivação do eletrodo ocasionada pelo transporte do oxigênio do ar até a superfície do eletrodo, o que nos leva a estudar somente a região catódica para o sistema com EDR.

6.5.2. Polarização Potenciodinâmica Catódica

Nas figuras 24, 25, 26 são apresentadas às curvas de polarização catódica potenciodinâmica com EDR para o aço inoxidável 430 na ausência e presença das substâncias BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

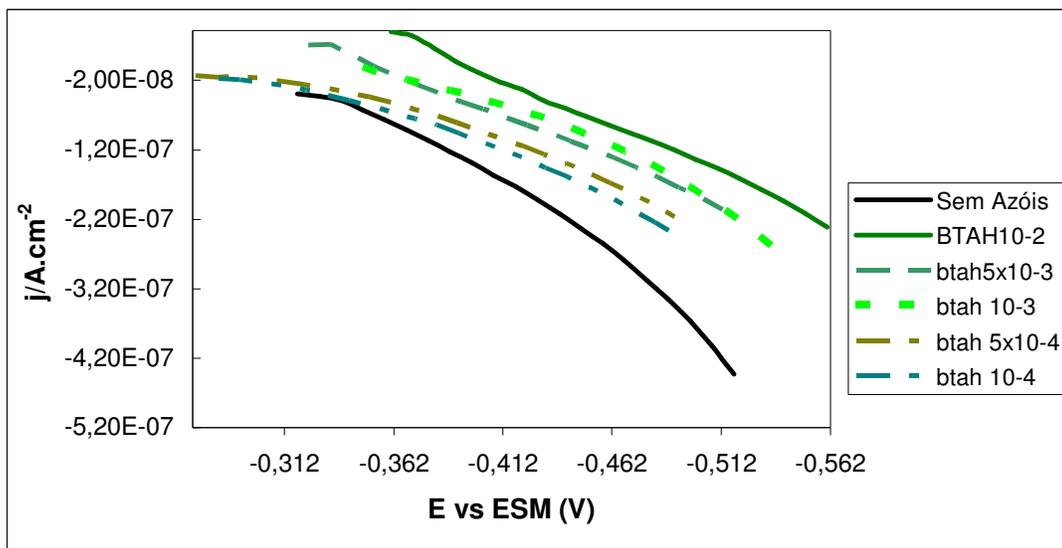


Figura 24 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na presença de BTAH com EDR.

Nota-se na figura 24 que houve uma redução na (j) em todas as concentrações estudadas para o BTAH, sugerindo que o mesmo atue como inibidor de corrosão para a reação de desprendimento de hidrogênio.

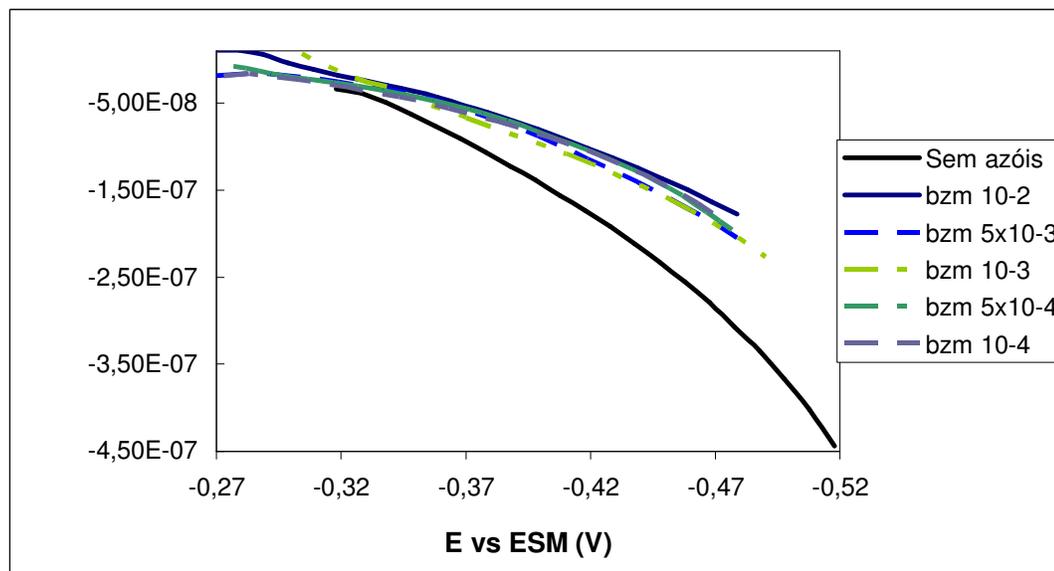


Figura 25 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na presença de BZM com EDR.

Observa-se na figura 25 um decréscimo na (j) em todas as concentrações de BZM, e essa redução foi semelhante para todas as concentrações estudadas de BZM.

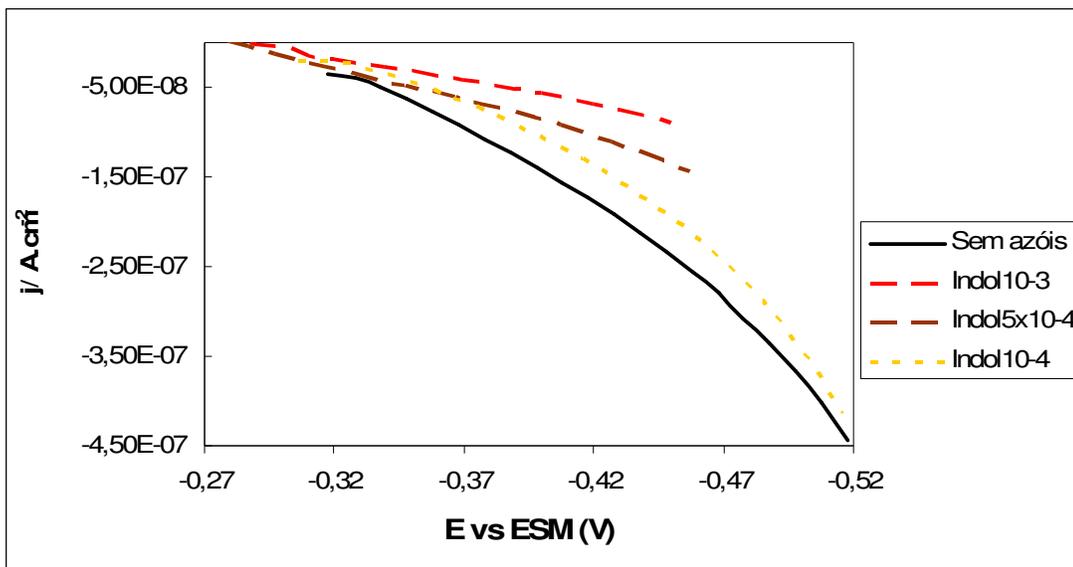


Figura 26 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na presença de Indol com EDR.

Na figura 26, pode se observar que o Indol reduziu a (j) nas concentrações estudadas, sugerindo que o mesmo atue como inibidor de corrosão para a região estudada.

6.6. Análise da ação Adsorvente do BTAH, BZM e Indol.

Nas tabelas 6 a 8 são apresentados as ações adsorventes na presença de BTAH, BZM e indol com confecção forçada. Essas eficiências foram calculadas em diferentes sobretensões a partir da equação I.

Tabela 6 - Eficiência inibidora do BTAH em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na polarização do aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobretensões catódicas.

η / mV	-70	-100	-160	-200
[BTAH] mol L^{-1}	θ	θ	θ	θ
$1 \cdot 10^{-4}$	53 ± 5	51 ± 5	48 ± 5	49 ± 5
$5 \cdot 10^{-4}$	42 ± 9	40 ± 9	45 ± 9	55 ± 9
$1 \cdot 10^{-3}$	50 ± 6	45 ± 6	37 ± 6	40 ± 6
$5 \cdot 10^{-3}$	58 ± 5	51 ± 5	48 ± 5	49 ± 5
$1 \cdot 10^{-2}$	60 ± 5	51 ± 5	47 ± 5	47 ± 5

Observa-se na tabela 6 um efeito inibidor em todas as concentrações estudadas de BTAH, esse efeito na concentração de $1 \cdot 10^{-3}$ e 5×10^{-4} mol L⁻¹ foi semelhante com o sistema estático. Contudo o sistema de convecção forçada apresentou maior eficiência na concentração mais baixa quando comparado com o sistema estático.

Tabela 7 - Eficiência inibidora do BZM em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ na polarização do aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.

η / mV [BZM] mol L ⁻¹	-70	-100	-160	-200
	θ	θ	θ	θ
$1 \cdot 10^{-4}$	69±6	67±6	64±6	62±6
$5 \cdot 10^{-4}$	71±5	68±5	63±5	60±5
$1 \cdot 10^{-3}$	61±9	55±9	52±9	53±9
$5 \cdot 10^{-3}$	72±6	67±6	58±6	57±6
$1 \cdot 10^{-2}$	75±5	69±5	63±5	63±5

Verifica-se na tabela 7 que o BZM apresentou alta eficiência inibidora, a qual não foi significativa para o sistema estático.

Tabela 8 - Eficiência inibidora do Indol em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ na polarização no aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.

η / mV [Indol] mol L ⁻¹	-70	-100	-160	-200
	θ	θ	θ	θ
$1 \cdot 10^{-4}$	40±7	34±7	24±7	17±7
$5 \cdot 10^{-4}$	78±7	73±7	70±7	70±7
$1 \cdot 10^{-3}$	89±5	85±5	81±5	81±5

O Indol também apresentou alta eficiência como observado na tabela 8, bastante superior ao sistema estático.

O sistema com convecção forçada melhora a eficiência inibidora para todos os azóis em meio de H₂SO₄.

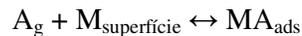
6.6.1. Análise de modelos da isoterma de Langmuir

Através dos valores do grau de cobertura obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica catódicas com EDR, aplicaram-se os valores de θ ao modelo de isoterma de Langmuir. Segue uma breve descrição do modelo de Langmuir (VETTER, K. J. 1967; ATKINS, P.W. 1983).

O modelo de Langmuir leva em consideração as seguintes premissas:

- Ocorre a formação de uma monocamada;
- Não existe interação lateral entre espécies vizinhas adsorvidas;
- Cada sítio pode acomodar uma única espécie adsorvida (moléculas ou íons);
- As moléculas são adsorvidas em sítios definidos e localizados;
- A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios.
- No equilíbrio, as velocidades dos processos de adsorção e dessorção são iguais.

A partir da última premissa acima, para o processo de adsorção de um gás “A” sobre a superfície de um metal “M” tem-se:



Sendo a velocidade de adsorção do gás proporcional à sua pressão e ao número de sítios disponíveis na superfície, tem-se:

$$\text{Velocidade de adsorção} = K_{\text{ads}} \cdot P_A \cdot N(1 - \theta)$$

Onde:

- K_{ads} = constante de velocidade de adsorção;
- P_A = pressão parcial de espécie gasosa A;
- N = número total de sítios disponíveis para adsorção;
- θ = fração da superfície recoberta.

Como a velocidade de dessorção é proporcional ao número de espécies adsorvidas, $N\theta$, temos:

$$\text{Velocidade de adsorção} = K_d \cdot (N\theta)$$

Onde:

k_d = constante de velocidade de dessorção;

Partindo da consideração de que $v_{\text{adsorção}} = v_{\text{dessorção}}$ temos:

$$K_{\text{ads}} \cdot P_A \cdot N(1 - \theta) = K_d \cdot (N\theta)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_{\text{ads}}}{K_d} \cdot P_A$$

Onde:

$k_a/k_d = k$ = constante de equilíbrio para a distribuição das espécie entre a superfície e a fase gasosa.

Apesar do modelo ter sido desenvolvido para sistemas onde ocorre a adsorção de um gás sobre uma superfície, ele é muito empregado em sistemas onde a espécie a ser adsorvida encontra-se em solução. Nestes casos substitui-se a pressão “ P_A ” do gás pela concentração “ C ” da espécie em solução. Assim, o modelo de Langmuir pode ser representado pelas equações:

$$\theta / (1 - \theta) = K_{\text{ads}} \cdot C \quad \text{ou} \quad C / \theta = 1/K_{\text{ads}} + C \quad (\text{Equação . II})$$

Onde:

C = concentração da espécie a ser adsorvida;

θ = grau de cobertura;

K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção.

6.6.2. Aplicação de modelos de isothermas

Os resultados das isothermas de adsorção aplicadas às interfases metal/azóis são apresentadas nas figuras 27 a 29. Os dados foram ajustados em quatro diferentes valores de sobretensões, a saber: -70 mV, -100mV, -160 mV e -200mV.

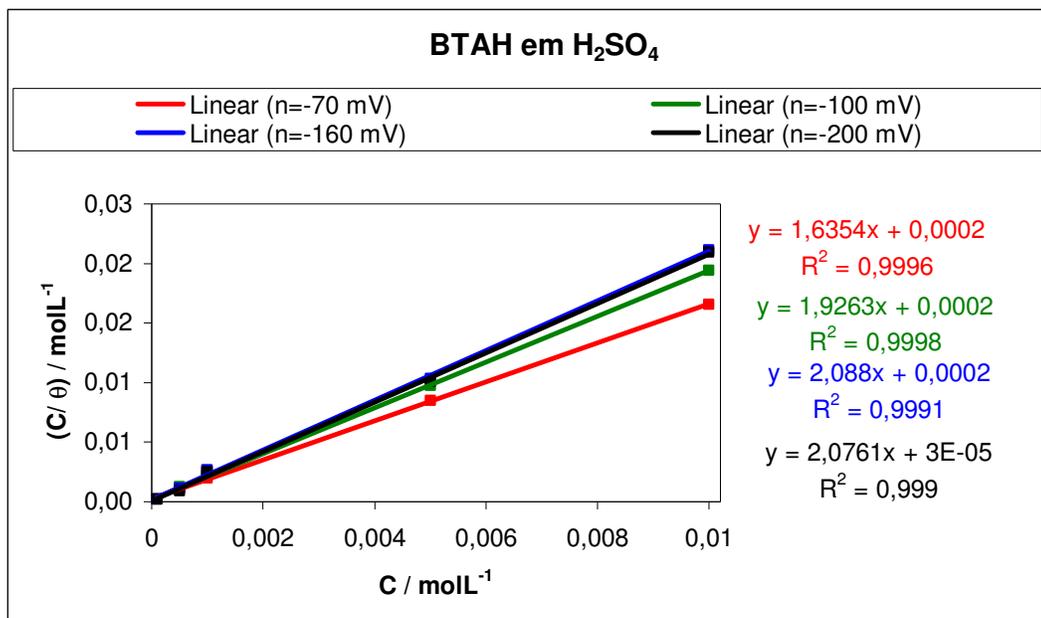


Figura 27 - Verificação da isoterma de Langmuir para o BTAH na interface metal/ H_2SO_4 1 mol L^{-1} em diferentes sobretensões.

A figura 27 mostra que em baixa sobretensão, o BTAH apresentou o menor coeficiente 1,6 não obedece ao modelo de Langmuir.

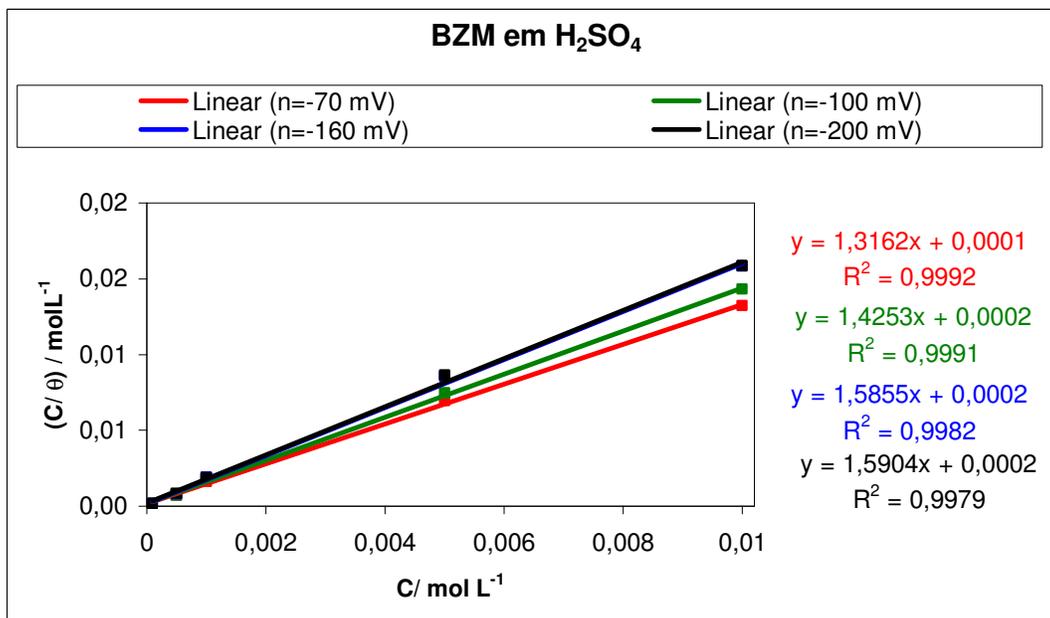


Figura 28 - Verificação da isoterma de Langmuir para o BZM na interface metal/ H_2SO_4 1 mol L^{-1} em diferentes sobretensões.

Verifica-se na figura 28 que em baixas sobretensões a adsorção do BZM apresenta coeficiente 1,3, também não obedecendo ao modelo proposto.

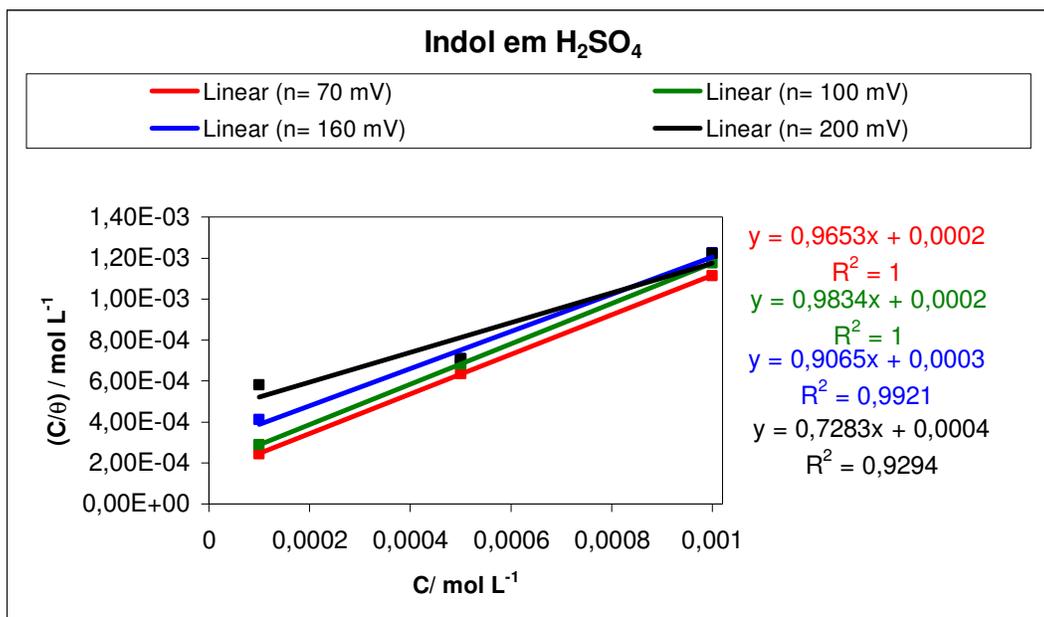


Figura 29 - Verificação da isoterma de Langmuir para o Indol na interface metal/H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ em diferentes sobretensões.

Na figura 29 que foram usados apenas três pontos experimentais para cada sobretensão catódica estudada, isto se deve a baixa solubilidade do Indol em meio ácido sulfúrico, não permitindo grandes variações nas concentrações do Indol. Os resultados da figura 28 levam a sugerir que o filme gerado seja em uma única camada, em outras palavras monocamada, com coeficiente angular próximo de 1.

Considerando-se que na equação II, o inverso do coeficiente linear da figura 29, obtém o valor do K_{ads} para o indol, calcula-se o valor do ΔG°_{ads} para as diferentes sobretensões utilizando-se da equação III..

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{ads} \text{ (Equação III)}$$

Foram calculados os valores de K_{ads} e ΔG°_{ads} apenas para o indol, pois foi o único que obedeceu o modelo de Langmuir, os quais são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 - Valores de K_{ads} e ΔG°_{ads} para os inibidores BTAH, BZM e Indol em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

η mV	Indol	
	$K_{ads}/$ $10^3 M^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_{ads}/$ kJ mol $^{-1}$
-70	5	-20,9
-100	5	-20,9
-160	3,3	-19,9
-200	2,5	-19,2

Os valores de ΔG°_{ads} são todos da ordem 10^4 J mol $^{-1}$ (NOBE, K.; 1971; RODRIGUES, P. R. P.; et al, 1998). O que sugere que o processo envolvido na interação metal/indol é de natureza química.

6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas figuras de 30 e 31 são apresentados a microscopia eletrônica de varredura e os espectros de energia dispersiva para o aço inoxidável 430.

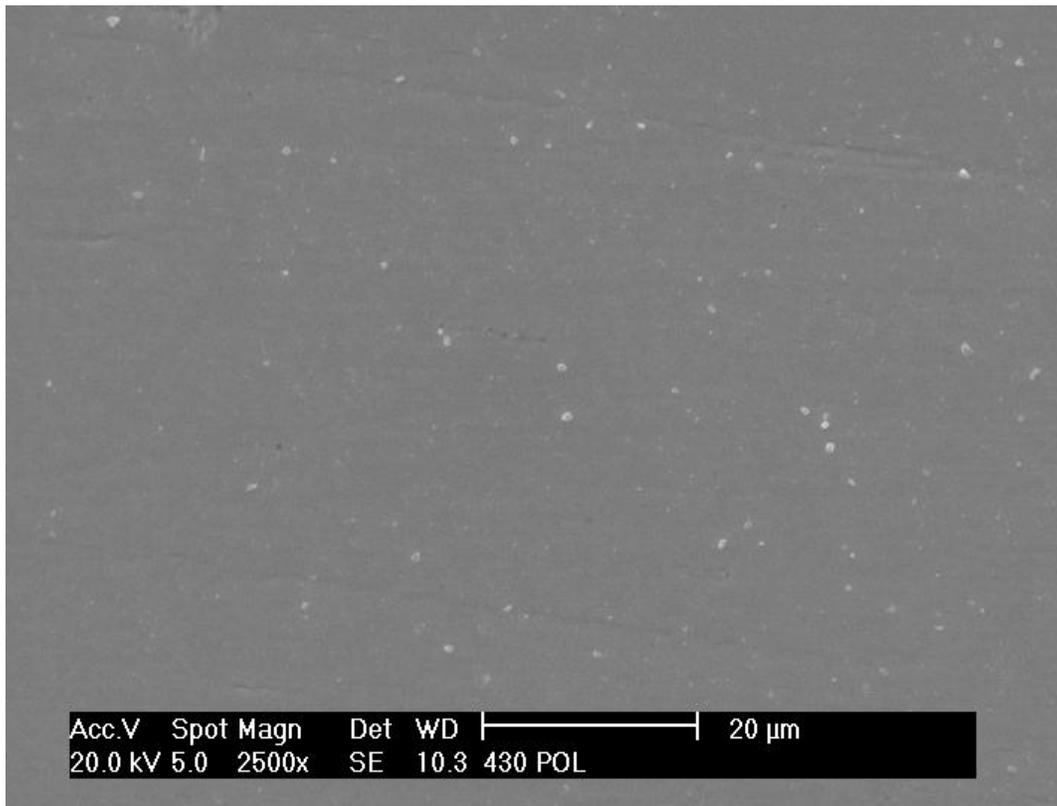


Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 apenas polido, aumento de 2500x.

A microscopia eletrônica de varredura, figura 30, para o aço inoxidável 430, confirma os resultados de análise óptica sobre a distribuição das inclusões, sugerindo que a maioria é do tipo óxido (COLPAERT, 1974). Para confirmar que tipo de óxidos eram estas inclusões, analisou-se pontualmente os mesmos via energia dispersiva (EDX), figura 31.

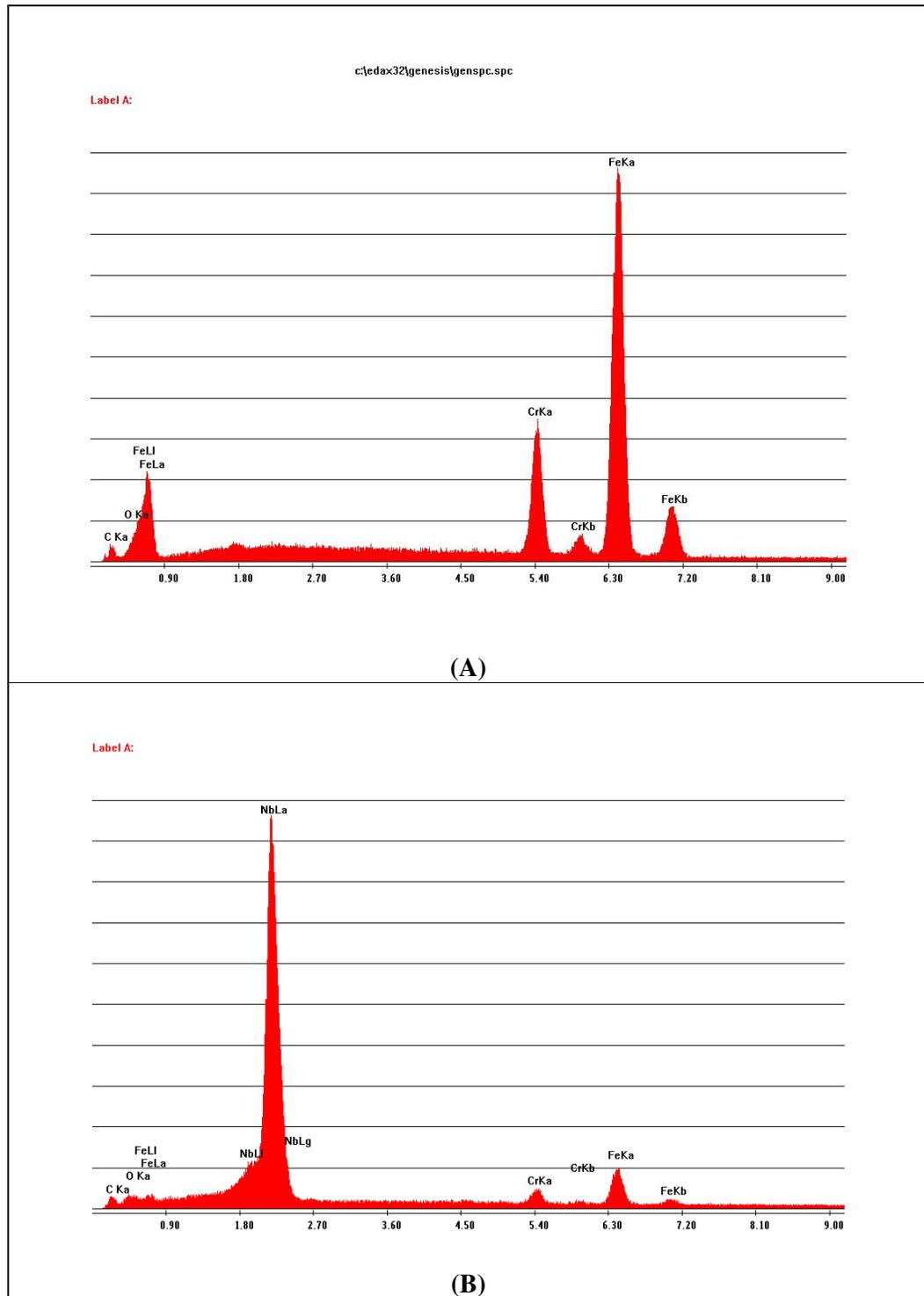


Figura 31 - Espectro de energia dispersiva executadas para o aço inoxidável 430:

- (A) Análise pontual na Matriz fora dos pontos brancos;
- (B) Análise pontual nos pontos brancos (inclusões);

Os resultados da figura 31 mostram que as inclusões são óxidos de ferro, cromo e nióbio.

6.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em H_2SO_4 1mol L^{-1}

Nas figuras de 32 a 35 são apresentadas das microscopias eletrônicas de varredura para o aço inoxidável 430 na presença e ausência de BTAH, BZM e Indol em meio de H_2SO_4 .

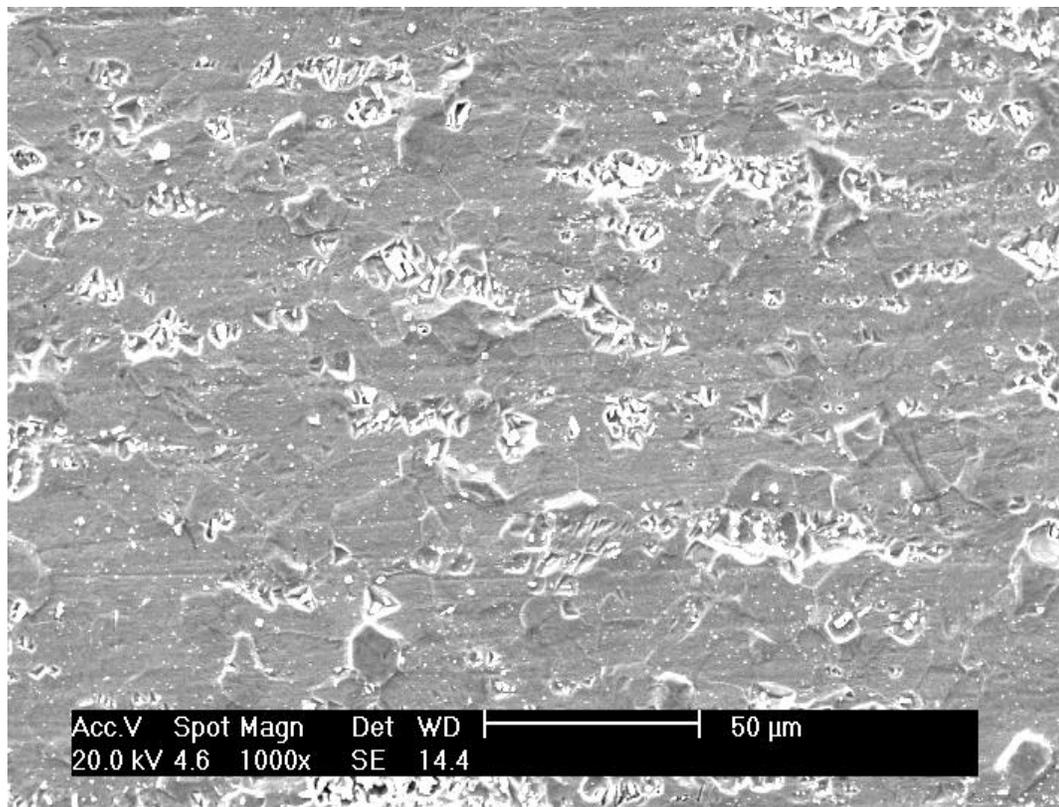


Figura 32 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 , aumento de 1000x.

Nota-se na figura 32 “buracos” característicos dos ataques generalizados, provavelmente devido à dissolução em torno das inclusões, no restante da superfície confirma-se a corrosão generalizada para o aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1mol L^{-1} .

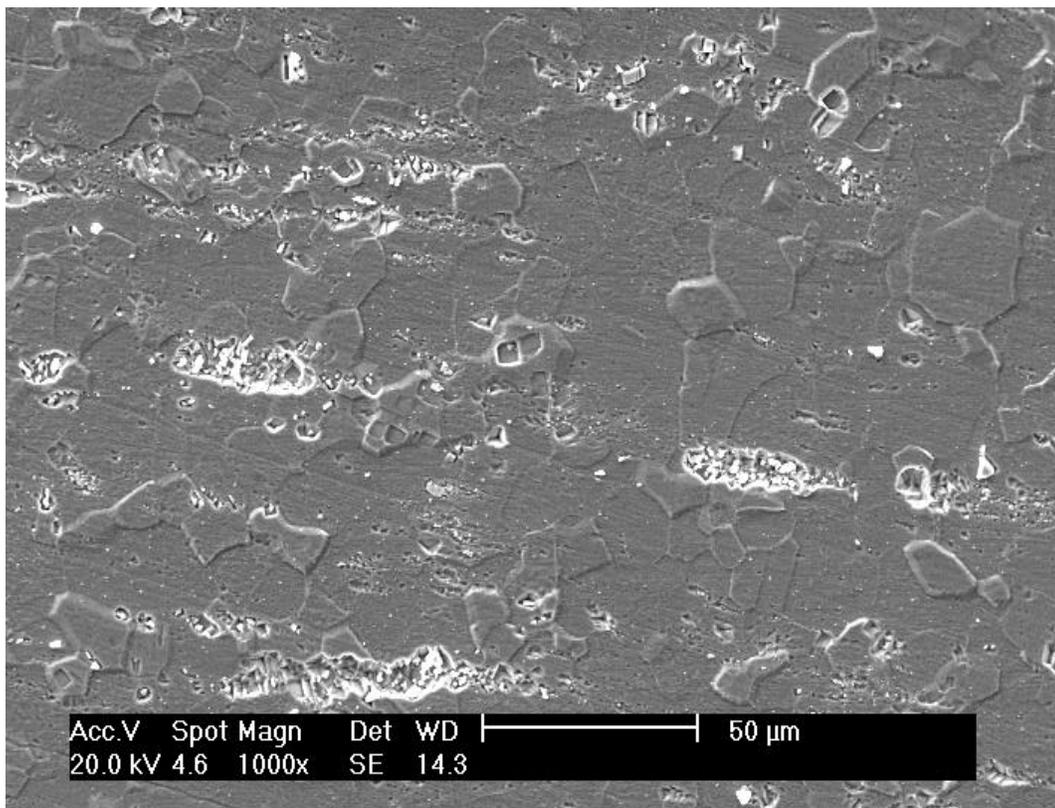


Figura 33 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de $[\text{BTAH}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, aumento de 1000x.

Na figura 33 verifica-se ao se comparar com a figura 32, que o BTAH minimiza a corrosão do aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

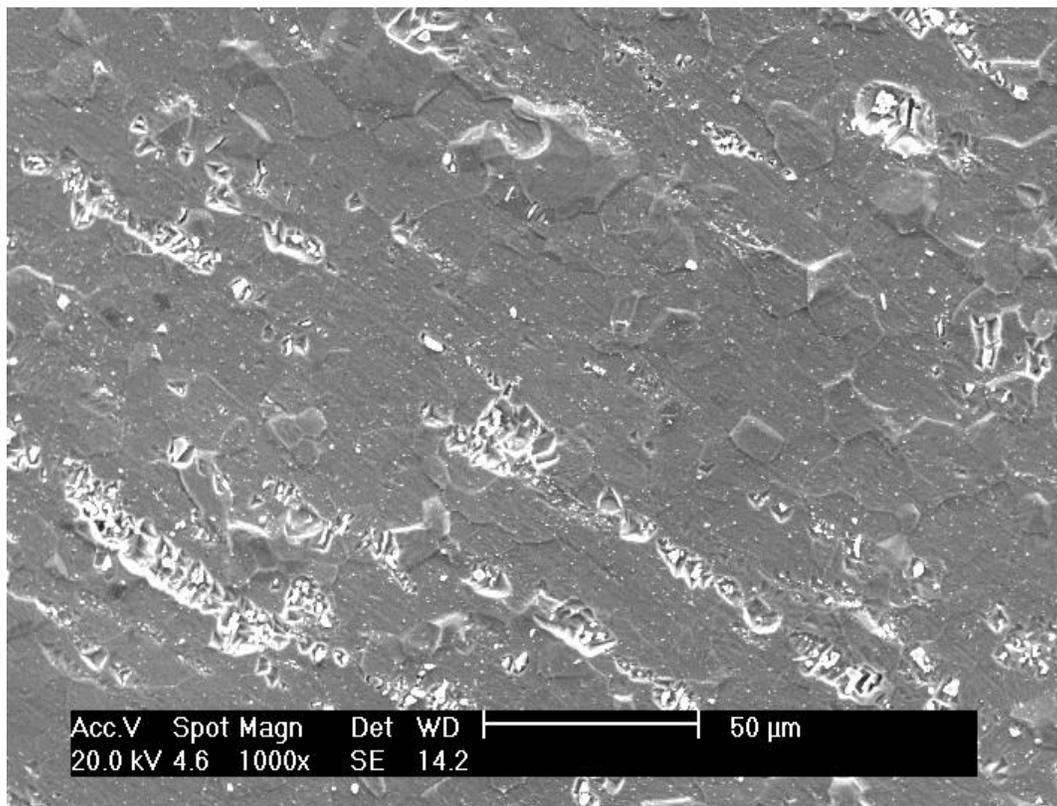


Figura 34 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável ABNT 430 em meio de H_2SO_4 na presença de $[\text{BZM}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, aumento de 1000x.

Na figura 34 verifica-se que o BZM minimiza a corrosão em relação a figura 32 sem azóis.

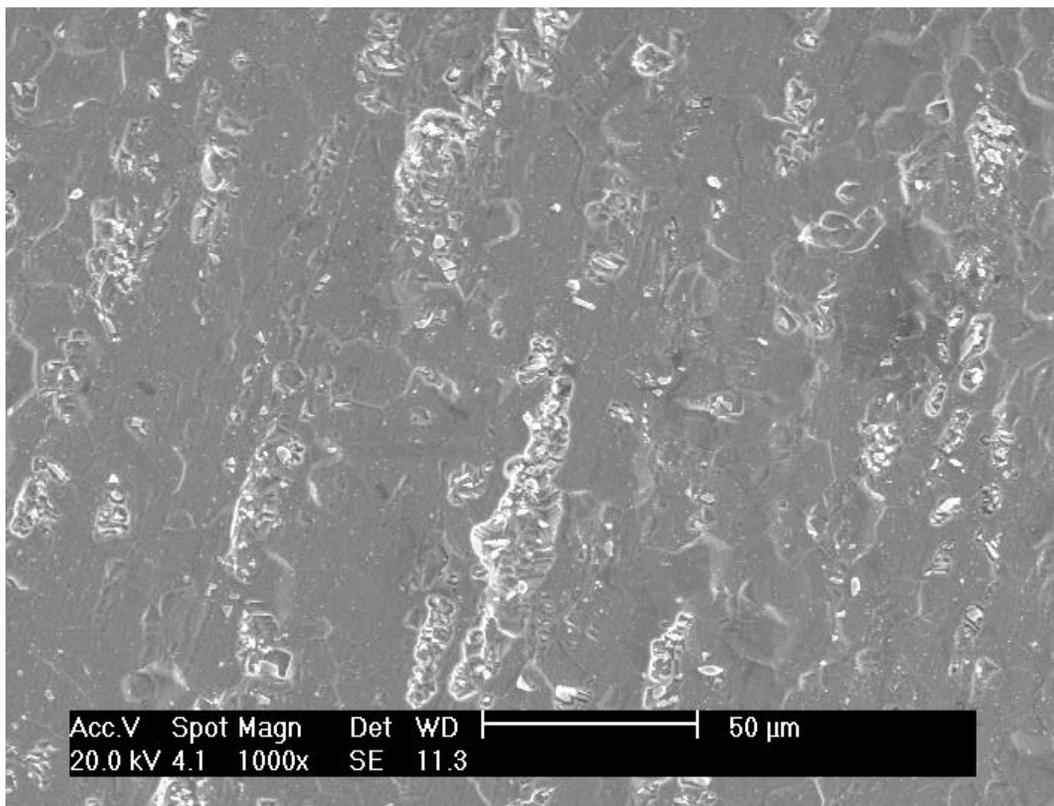


Figura 35 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 na presença de $[\text{Indol}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, aumento de 1000x.

Na presença de Indol figura 35, a corrosão é menor do que observado para o sistema não contendo azol, figura 32.

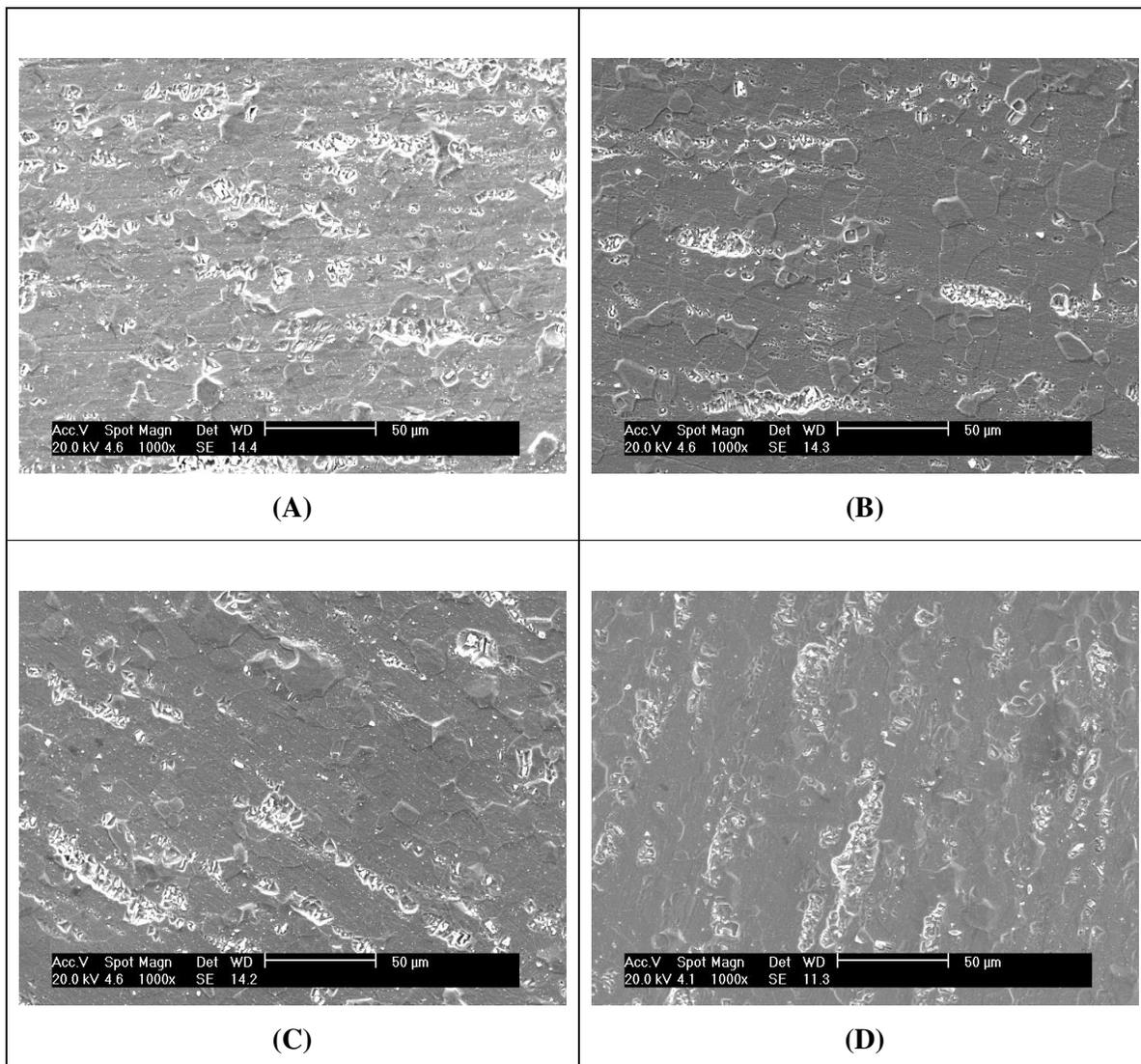


Figura 36 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável ABNT 430 em meio de H_2SO_4 na presença de $[\text{Azóis}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, aumento de 1000x.

Em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} :

- (A) Ausência de azóis;
- (B) Presença de BTAH;
- (C) Presença de BZM;
- (D) Presença de Indol;

Observa-se na figura 36 que o ataque mais expressivo foi apenas com H_2SO_4 e o comportamento na presença dos azóis foram semelhantes, com uma pequena diminuição da corrosão para o meio na presença do BTAH.

Capítulo 7

COMPORTAMENTO DOS AZÓIS EM MEIO DE HCl 1 MOL L⁻¹

7. COMPORTAMENTO DOS AZÓIS EM MEIO DE HCl 1 mol L⁻¹

Ensaio em sistemas contendo íons cloretos é de elevado interesse para o setor industrial em geral, para efetivar estes estudos neste capítulo estuda-se a influência dos azóis para o aço inoxidável 430 imerso em HCl 1 mol L⁻¹.

7.1. Medidas de Potencial de Circuito Aberto

Na figura 37 são apresentadas as medidas de E_{ca} para o meio de HCl, na concentração de azóis de $1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹. E na tabela 10, encontram-se os valores de E_{corr} para esse meio na presença e ausência de azóis.

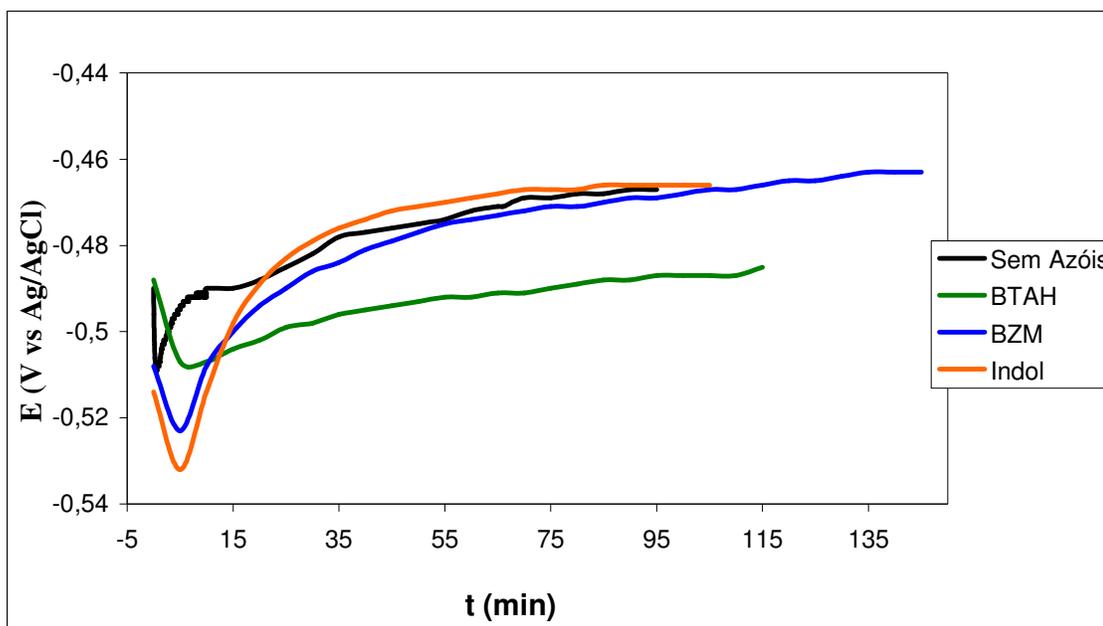


Figura 37 - Curvas de potencial de circuito aberto em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

Verifica-se na figura 37 que nas curvas de E_{ca} o potencial tem um decréscimo, nos primeiros minutos, evoluindo para valores mais anódicos onde se estabiliza. Essa evolução para potenciais mais positivos é mais lenta para o meio com HCl quando comparado ao de H₂SO₄, sugerido uma maior dificuldade para formação do óxido, mesmo na presença dos azóis.

Tabela 10 - Potenciais de corrosão para o BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de HCl 1 mol L⁻¹ para o aço inoxidável 430.

AZÓIS / mol.L ⁻¹	E / mV vs Ag/AgCl (BTAH)	E / mV vs Ag/AgCl (BZM)	E / mV vs Ag/AgCl (Indol)
0	-461±9	-461±9	-461±9
1 10 ⁻⁴	-473±4	-464±4	-459±6
5 10 ⁻⁴	-469±6	-473±5	-450±8
1 10 ⁻³	-491±9	-458±5	-460±9

Nota-se na tabela 10 que a adição dos azóis não proporcionou nenhuma alteração relevante nos valores de E_{corr} , o que sugere uma ação inibidora mista neste meio, na oxidação do aço inoxidável 430.

7.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Para avaliar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 430 na presença e ausência dos azóis foram realizados às curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas.

7.2.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas Anódicas

Nas figuras 38, 39 e 40 são apresentadas as curvas de polarização anódicas potenciodinâmica para o aço inoxidável 430 na ausência e presença das substâncias BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações.

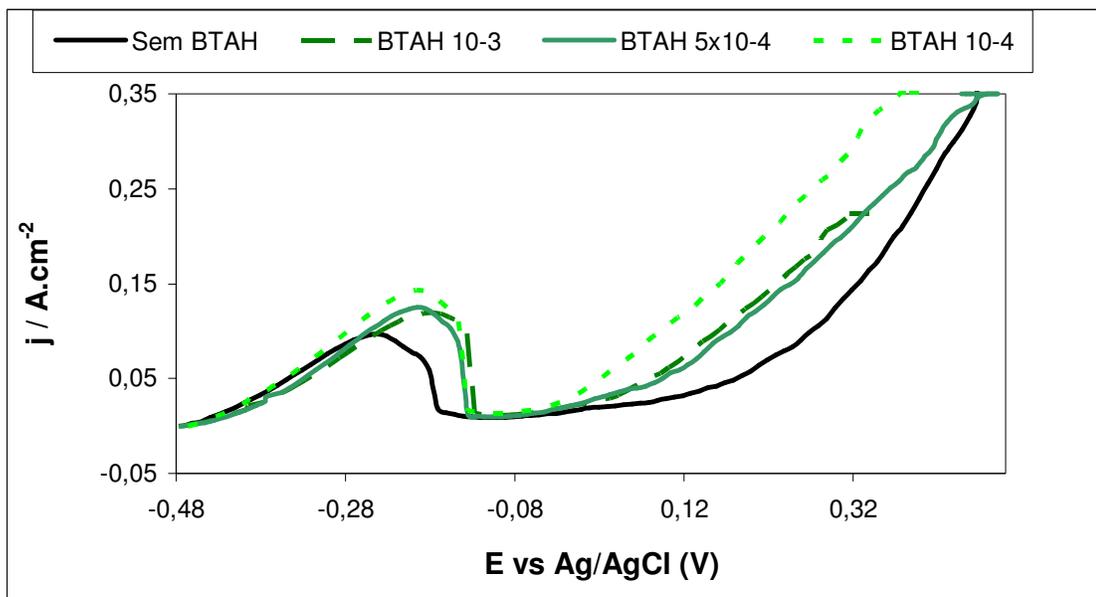


Figura 38 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de BTAH.

Nota-se na figura 38 que nas concentrações mais altas de BTAH um efeito duplo, para potenciais mais negativos que -0,26V onde houve uma redução na (j) e para valores mais positivos um aumento. E houve a quebra do filme passivo, provavelmente pela presença do íon Cl⁻.

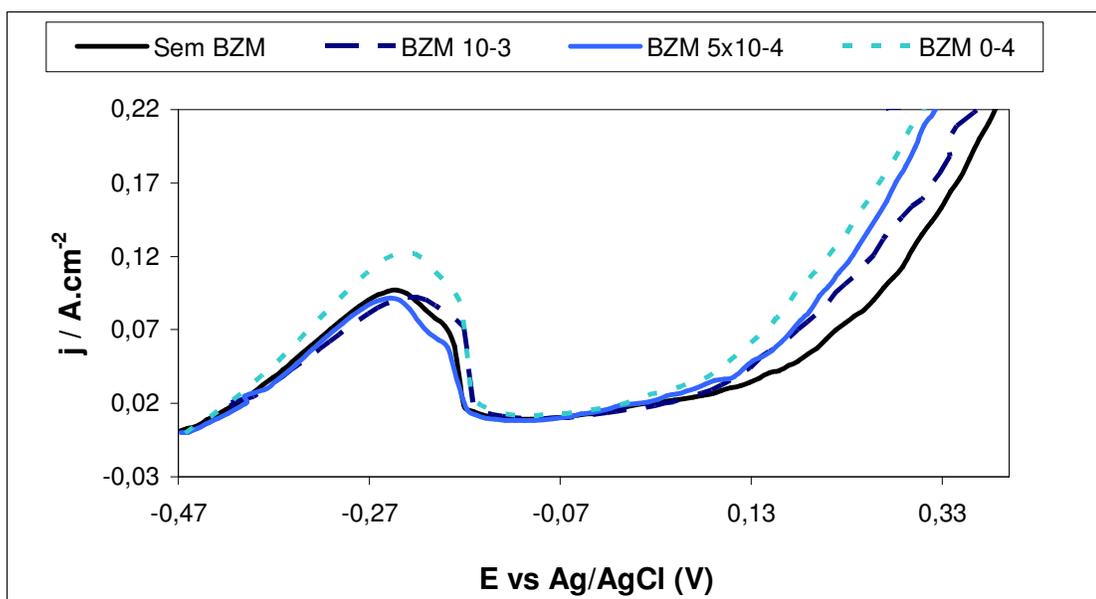


Figura 39 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de BZM.

Para o BZM nota-se na figura 39 que também para as concentrações mais altas houve um comportamento duplo, em potenciais mais negativos uma pequena redução na densidade de corrente, para valores mais positivos um aumento. Para a concentração mais baixa, em todo o trecho estudado ocorreu um aumento na (j), pois pela baixa concentração pode ter ocorrido a formação de micropilhas.

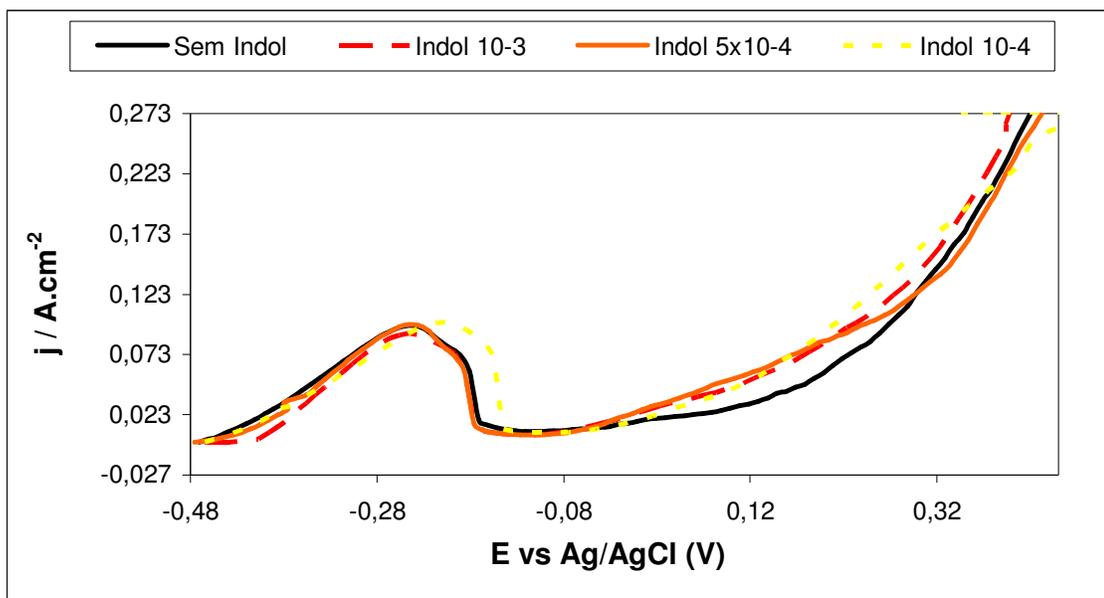


Figura 40 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de Indol.

Observa-se na figura 40, que o Indol na concentração mais alta em potenciais mais negativos diminuiu a (j). E para a concentração mais baixa em potenciais menores não apresentou alteração, contudo em potenciais maiores que -0,26V ocorreram aumentos da (j).

Assim como no meio de H_2SO_4 , para o meio de HCl na figura 36, observa-se um deslocamento do potencial de circuito aberto para o sentido catódico e em seguida uma inflexão para os valores anódicos, isso pode sugerir que a ação desses azóis nas concentrações e meios estudados para o aço 430 possam estar atuando como inibidores da reação de desprendimento de hidrogênio. Por essa razão, também se estudou a região catódica para o aço inoxidável 430 na presença e ausência dos azóis.

7.2.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas Catódica

Nas figuras 41, 42, 43 são apresentadas às curvas de polarização catódica potenciodinâmica para o aço inoxidável 430 na ausência e presença das substâncias BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

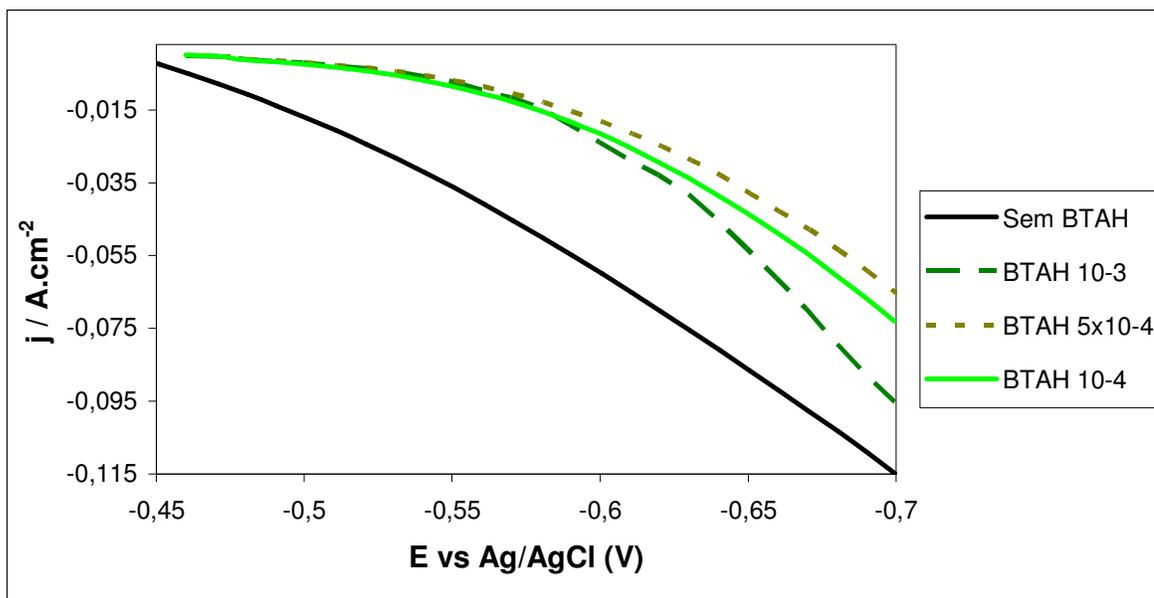


Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de BTAH.

Verifica-se na figura 41 que em todas as concentrações estudadas o BTAH apresenta uma diminuição nos valores de (j), sugerindo um efeito inibidor para o BTAH nas concentrações estudadas.

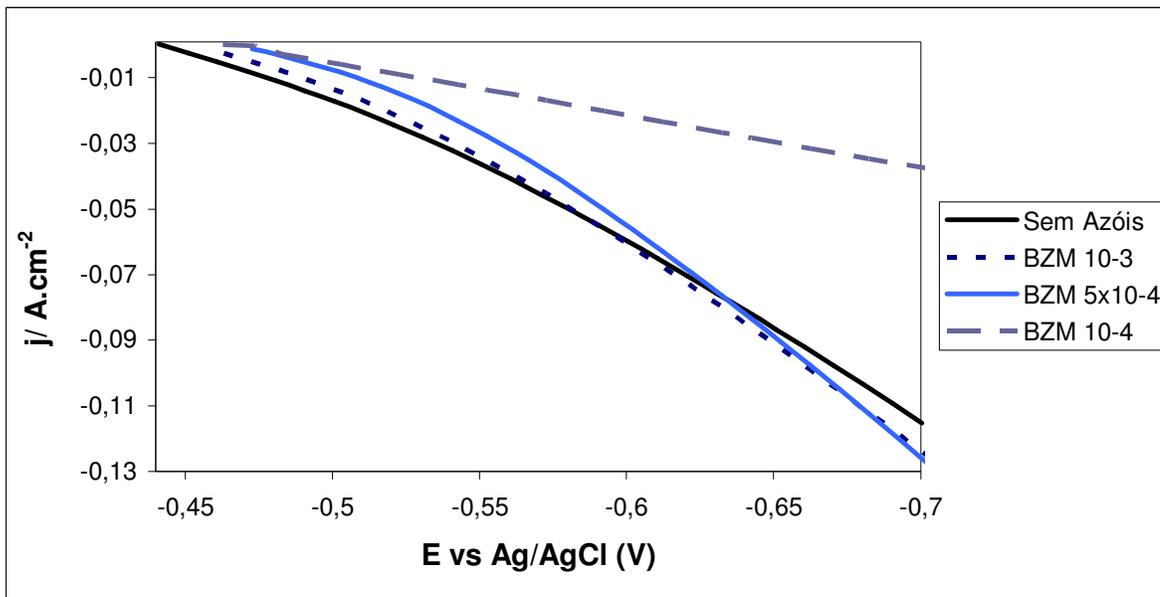


Figura 42 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 304 em meio de HCl na presença de BZM.

Nota-se na figura 42 que o BZM na concentração mais baixa reduziu em todo o trecho estudado a (j). E que nas outras concentrações apresentou um efeito duplo, em potenciais maiores que -0,63V agiram como inibidor, para potenciais menores como catalisador.

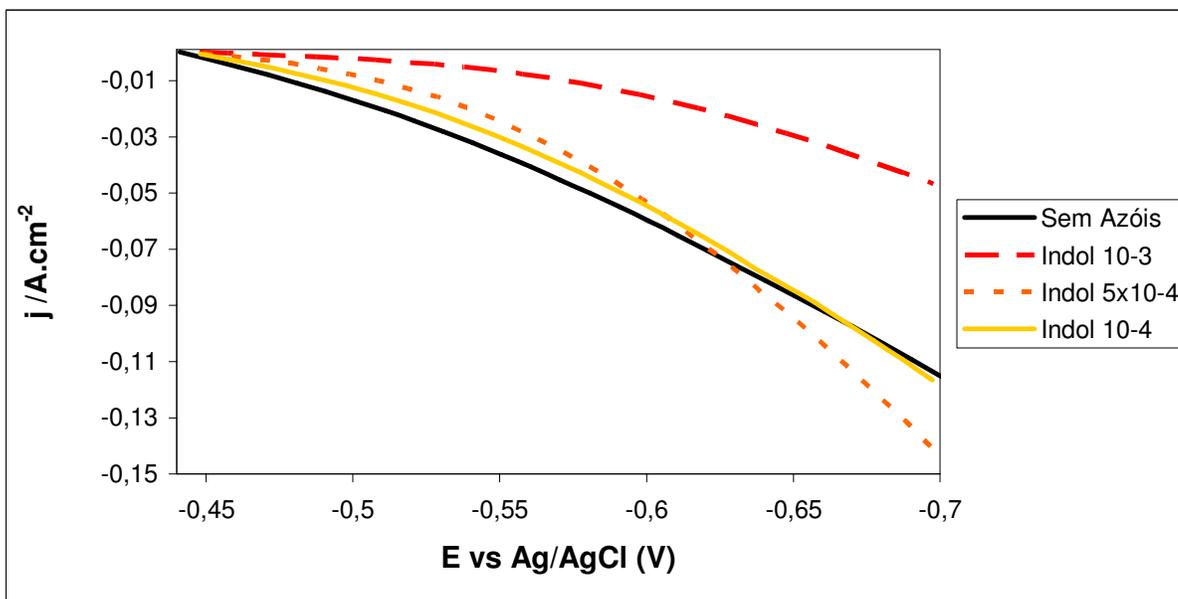


Figura 43 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 304 em meio de HCl na presença de Indol.

Observa-se na figura 43 que o Indol na concentração mais elevada diminuiu a densidade de corrente em toda a região estudado. Enquanto concentrações mais baixas em potenciais maiores ou iguais -0,62V houve aumento na (j), sugerindo efeito duplo para estas concentrações: catalisador e inibidor, muito provavelmente porque em baixa concentração estão expostos mais sítios ativos catalisando a velocidade da reação de desprendimento de hidrogênio.

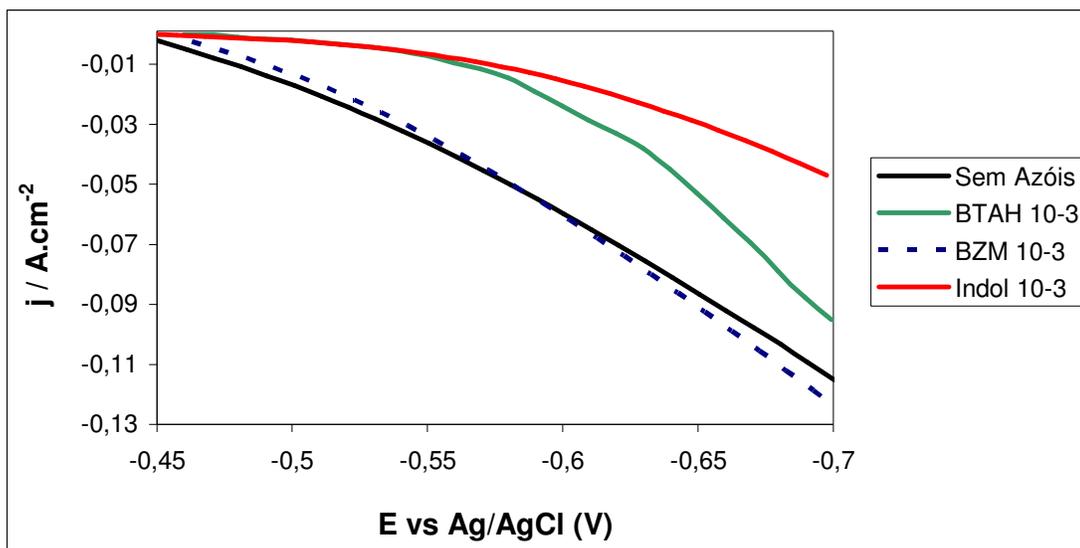


Figura 44 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável ABNT 430 em meio de HCl na presença de BTAH, BZM e Indol.

Na figura 44 compara-se as três substâncias BTAH, BZM e Indol na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, verifica-se que há diminuição na densidade de corrente para o BTAH e Indol, enquanto que para o BZM ressalta-se o efeito duplo registrado na figura 41. Pode-se propor que a eficiência inibidora para a região catódica de desprendimento de hidrogênio aumenta na ordem: **Indo 1 > BTAH > BZM**. Essa alta eficiência do indol pode sugerir como Dündükcü, et al (DÜDÜKCÜ, M; et al 2004 já demonstrou que nesse meio o indol protona, e essa protonação favorece a maior inibição comprovado por Popova et al (POPOVA, A. et al 2007).

7.3. Análise do grau de cobertura do BTAH, BZM e Indol.

Nas tabelas 11 a 13 são apresentados os graus de cobertura (θ) para HCl na presença dos adsorventes BTAH, BZM e indol. Essas θ foram calculadas em diferentes sobretensões a partir da equação I.

Tabela 11 - Ação inibidora do BTAH em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.

η / mV	+ 70	-70	+100	-100	+160	-160	+200	-200
[BTAH] mol L⁻¹	θ							
1 10⁻⁴	-8±4	73±5	-9±4	67±5	-12±4	51±5	-18±4	40±5
5 10⁻⁴	37±6	78±7	18±6	73±7	16±6	58±7	5±6	47±7
1 10⁻³	38±5	78±6	61±5	70±6	23±5	44±6	14±5	24±6

O BTAH em regiões catódicas apresentou alta eficiência inibidora, sendo ainda mais elevada em baixas sobretensões, onde o desprendimento de hidrogênio é menor. Na região anódica a ação inibidora foi inferior a catódica, e em algumas sobretensões apresentou um comportamento de catalisador.

Tabela 12 - Ação inibidora do BZM em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.

η / mV	+ 70	-70	+100	-100	+160	-160	+200	-200
[BZM] mol L⁻¹	θ							
1 10⁻⁴	-40±5	49±6	-3±5	52±6	-28±5	58±6	-26±5	61±6
5 10⁻⁴	11±5	-11±5	6±5	-19±5	2±5	-27±5	2±5	-29±5
1 10⁻³	-4±6	-26±5	34±6	-24±5	4±6	-23±5	6±6	-22±5

O BZM na concentração mais baixa apresentou comportamento de inibidor para a região catódica, enquanto que para a região anódica na maioria das regiões estudadas funcionou como catalisador.

Tabela 13 - Ação inibidora do Indol em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na oxidação no aço inoxidável 430, em diferentes sobretensões anódicas e catódicas.

η / mV	+ 70	-70	+100	-100	+160	-160	+200	-200
[Indol] mol L ⁻¹	θ							
1 10 ⁻⁴	7±5	13±6	8±5	9±6	11±5	1±6	9±5	-2±6
5 10 ⁻⁴	37±5	38±5	10±5	25±5	7±5	1±5	2±5	-14±5
1 10 ⁻³	65±6	83±6	78±6	80±6	7±6	71±6	4±6	64±6

Verifica-se na tabela 13 que o Indol na região catódica e em baixas sobretensões anódicas, na concentração mais elevada apresentou uma alta eficiência inibidora.

Comparando as tabelas 2 e 4 com 10 e 13, percebe-se que para [BTAH] 1 10⁻³ mol L⁻¹ a maior eficiência é para o meio contendo HCl. Provavelmente devido à possibilidade de cloro-complexos – BTA (CUNHA, M. T; 2003) tal fato também é registrado para o indol 1 10⁻³ mol L⁻¹ que mostrou um aumento bastante significativo na eficiência inibidora (na menor sobretensão).

7.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

São apresentadas as medidas de EIE realizadas no potencial de corrosão em meio de HCl na presença e ausência dos azóis na concentração de 1 10⁻³ mol L⁻¹, vide figura 45.

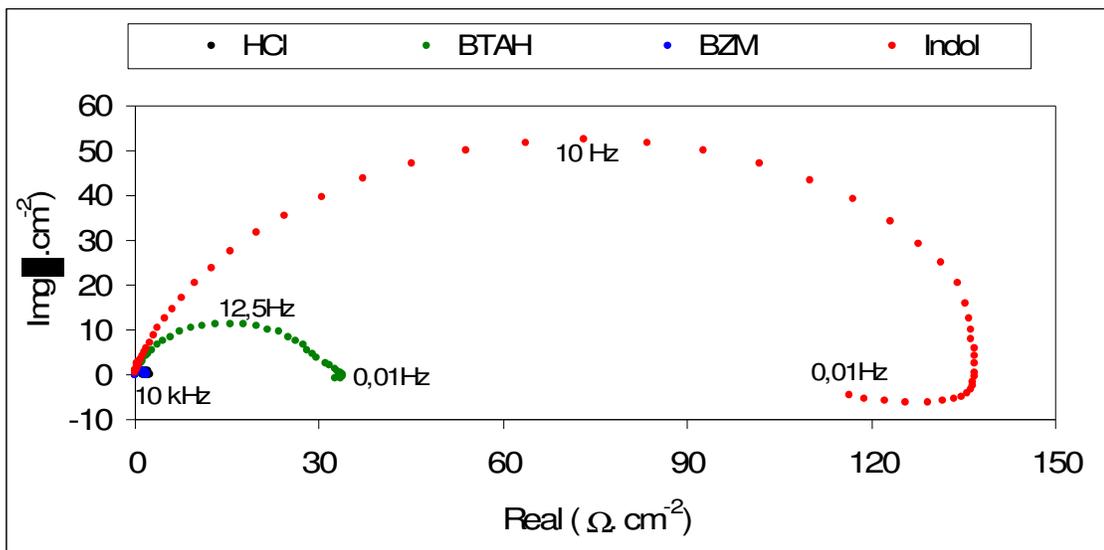


Figura 45 - Diagrama de Impedância Eletroquímica (EIE) para o aço inoxidável 430 em HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de azóis na concentração de 10⁻³ mol L⁻¹. EIE feitas no E_{corr} e com E_{perturbação}=±10mV vs Ag/AgCl.

Na figura 45 verifica-se que em HCl 1 mol L⁻¹ a maior impedância é registrada para o Indol, sendo que a ordem em relação a eficiência é: Indol>BTAH>BZM. Apresentando dois arcos, sendo o indutivo devido a adsorção dos azóis. Ressalta-se que estas medidas referem-se às medidas no E_{corr}.

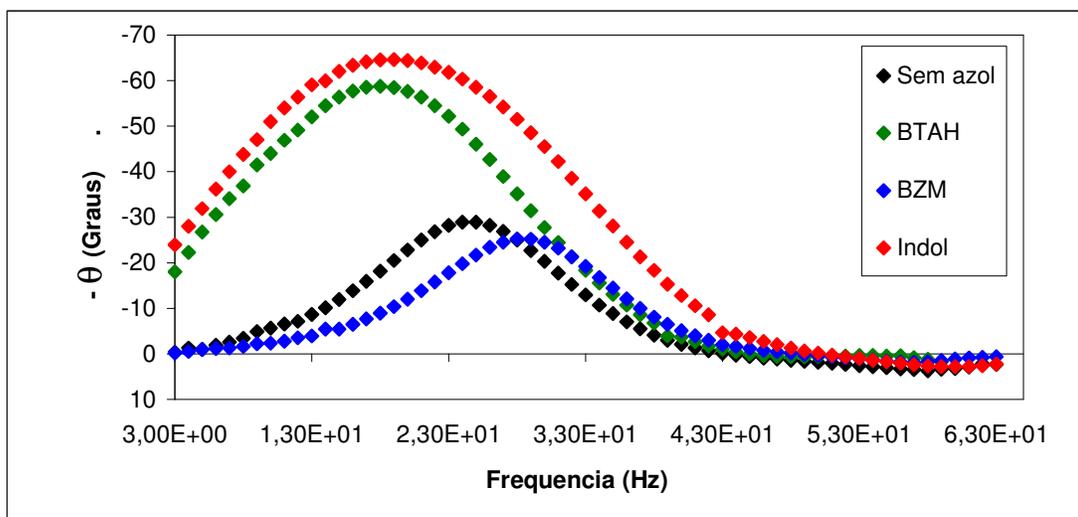


Figura 46 - Diagramas de ângulo de fase Bode no E_{corr} para o aço inoxidável 430 em HCl 1 mol L⁻¹.

O diagrama de Bode, figura 46, confirma o arco capacitivo existente no diagrama de Nyquist, figura 45, no entanto a existência de apenas um ângulo de fase em frequência de

aproximadamente 100 Hz é evidenciada, registra-se um ângulo de fase invertido em baixas frequências, provavelmente referente ao arco indutivo observado na figura 45.

7.5. Medidas com convecção forçada empregando eletrodo de disco rotativo (EDR)

7.5.1. Medidas de Potencial de Circuito Aberto

As curvas de (E_{ca}) realizadas utilizando EDR, são apresentadas na figura 47 e os valores de E_{corr} na presença e ausência de azóis na tabela 14.

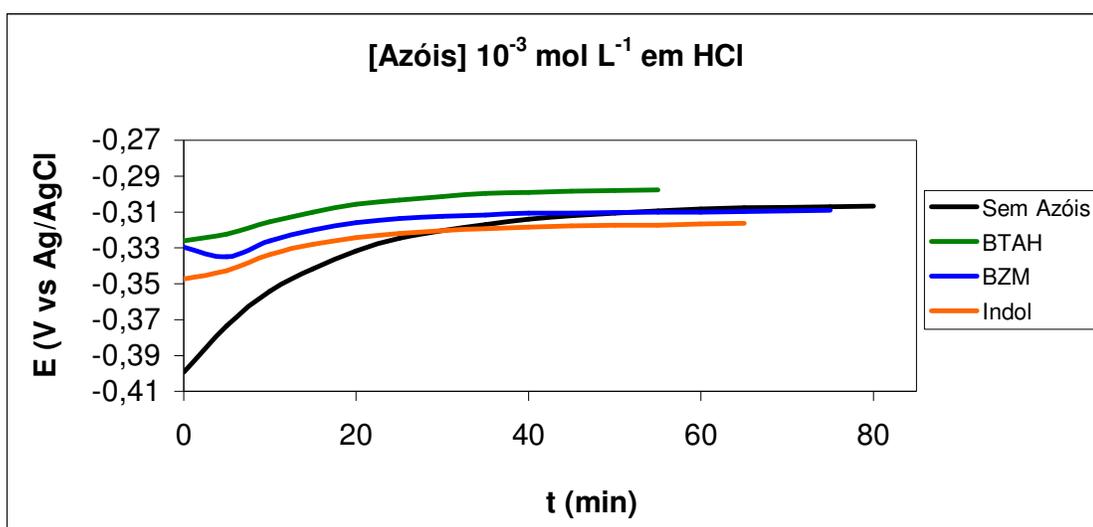


Figura 47 - Curvas de potencial de circuito aberto com EDR em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

Observa-se nas figuras 47 que na presença e ausência dos azóis praticamente todos os potenciais de circuito aberto iniciam-se em valores mais negativos e evoluem para valores positivos onde se estabilizam. Estes resultados sugerem que o filme gerado na presença dos azóis, com convecção forçada, sejam mais anódicos, o que pode indicar uma eficiência anódica provida provavelmente do oxigênio transportado durante a convecção até a superfície do eletrodo.

Tabela 14 - Potenciais de corrosão para o BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações em meio de HCl 1 mol L⁻¹ para o aço inoxidável 430 com EDR.

AZÓIS / mol.L ⁻¹	E / mV vs Ag/AgCl (BTAH)	E / mV vs Ag/AgCl (BZM)	E / mV vs Ag/AgCl (Indol)
0	-306 ± 6	-306 ± 6	-306 ± 6
1 10 ⁻⁴	-305 ± 6	-301 ± 5	-316 ± 6
5 10 ⁻⁴	-300 ± 8	-307 ± 4	-315 ± 5
1 10 ⁻³	-298 ± 5	-310 ± 6	-317 ± 4
5 10 ⁻³	-285 ± 6	-309 ± 5	-301 ± 7
1 10 ⁻²	-272 ± 4	-309 ± 5	-

Comparando-se a tabela 14 com a 10 percebe-se que todos os resultados de E_{corr} sem agitação são mais catódicos do que com agitação, sugerindo um filme com características mais anódicas, provavelmente devido a migração do oxigênio do ar até a superfície do aço durante a convecção forçada. .

Durante as medidas anódicas em meio de ácido sulfúrico sem convecção forçada, pouca eficiência foi observada, medidas iniciais em meio de HCl também mostraram isto, desta forma decidiu-se estudar apenas a região catódica para o sistema contendo HCl.

7.5.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas Catódicas com EDR

Nas figuras 48 a 50 são apresentadas as curvas de polarização catódica potenciodinâmica com EDR para o aço inoxidável 430 na ausência e presença das substâncias dos Azóis em diferentes concentrações em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

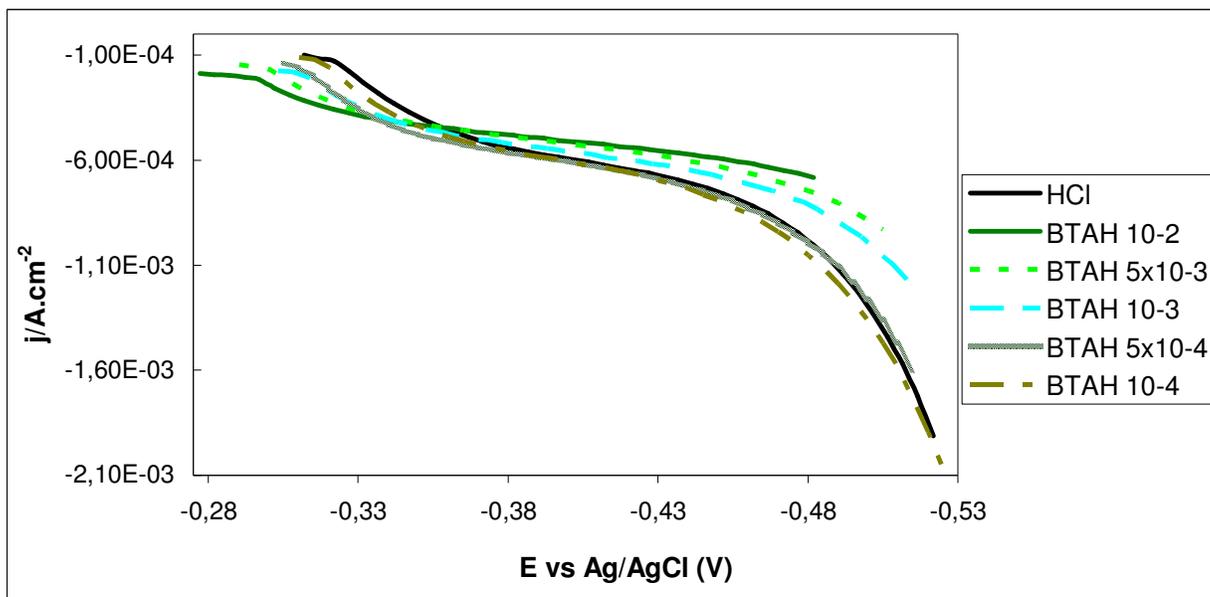


Figura 48 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 304 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na presença de BTAH com EDR.

Observa-se na figura 48 que nas três concentrações mais altas para potenciais mais negativos que -350 mV houve uma redução na (j), enquanto que para valores mais positivos e nas concentrações mais baixa não se verifica alteração e em alguns trechos houve aumento na (j).

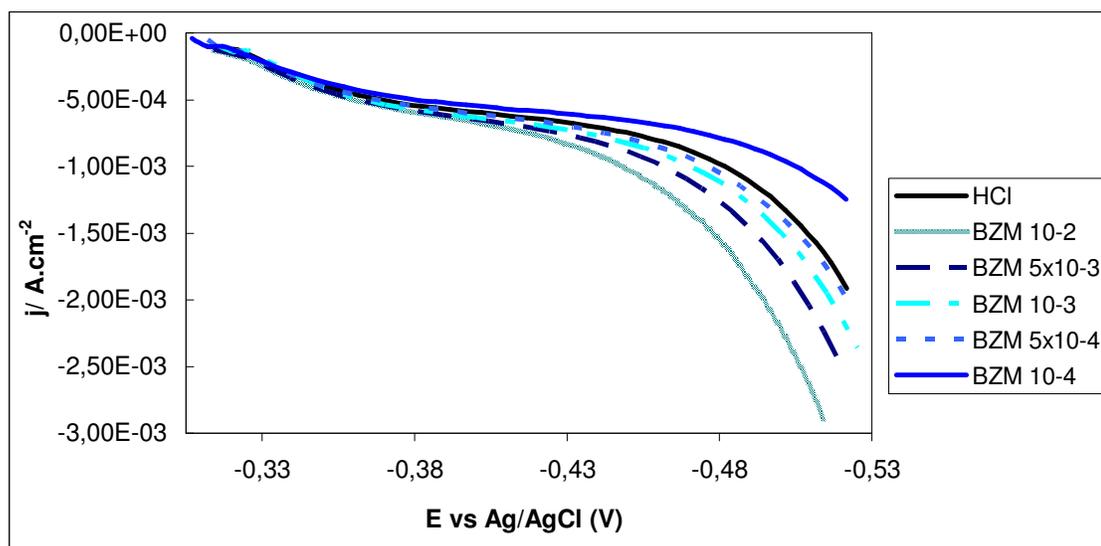


Figura 49 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 304 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na presença de BZM com EDR.

Verifica-se na figura 49 que apenas a concentração mais baixa sugere uma ação

inibidora, enquanto nas outras concentrações ocorreu houve um comportamento de catalisador.

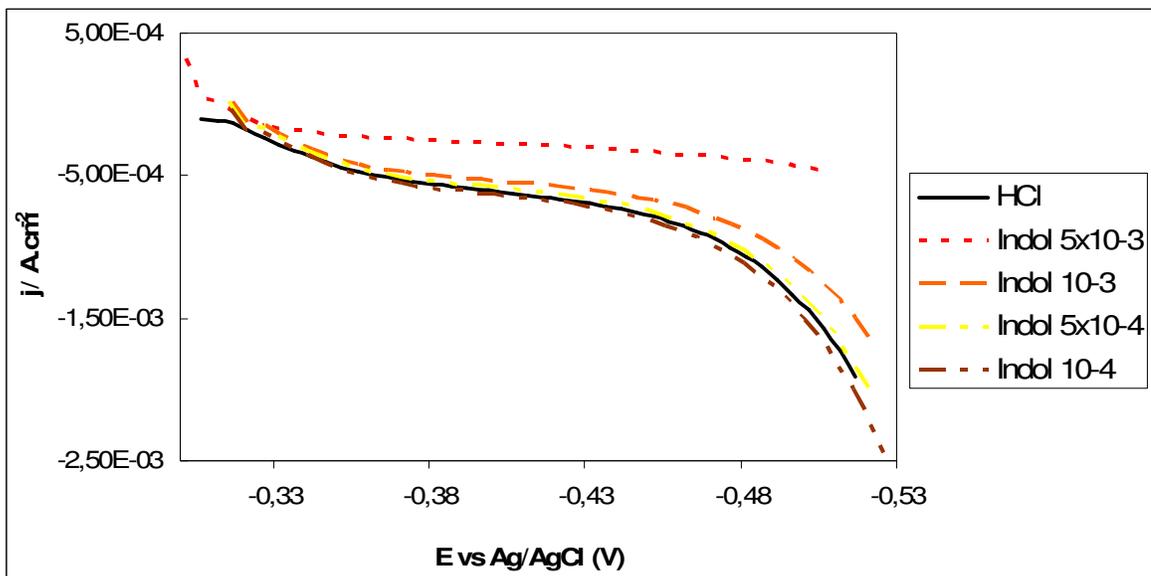


Figura 50 - Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 430 em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de Indol com EDR.

Na figura 50 observa-se que nas duas concentrações mais altas ocorreu uma redução de (j), enquanto as outras concentrações não apresentaram ação significativa.

7.6. Análise da ação Adsorvente do BTAH, BZM e Indol com EDR

Nas tabelas 15 a 17 são apresentados as ações adsorventes na presença de BTAH, BZM e Indol com convecção forçada. Essas eficiências foram calculadas em diferentes sobretensões a partir da equação I.

Tabela 15 - Eficiência inibidora do BTAH em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na oxidação no aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.

η / mV [BTAH] mol L ⁻¹	-70	-100	-160	-200
	θ	θ	θ	θ
$1 \cdot 10^{-4}$	-1±6	-1±6	-4±6	-1±6
$5 \cdot 10^{-4}$	-1±6	1±6	4±6	13±6
$1 \cdot 10^{-3}$	7±5	9±5	19±5	34±5
$5 \cdot 10^{-3}$	17±5	19±5	30±5	48±5
$1 \cdot 10^{-2}$	22±5	23±5	37±5	57±5

Nota-se na tabela 15 que o BTAH apresentou baixa eficiência inibidora e nas concentrações mais baixa em menores sobretensões apresentou um comportamento de catalisador. As eficiências foram bastante inferiores ao sistema estático.

Tabela 16 - Eficiência inibidora do BZM em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na oxidação no aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.

η / mV [BZM] mol L ⁻¹	-70	-100	-160	-200
	θ	θ	θ	θ
$1 \cdot 10^{-4}$	10±7	10±7	20±7	35±7
$5 \cdot 10^{-4}$	-1±5	-2±5	-7±5	-5±5
$1 \cdot 10^{-3}$	-7±5	-8±5	-17±5	-24±5
$5 \cdot 10^{-3}$	-9±6	-11±6	-29±6	-42±6
$1 \cdot 10^{-2}$	-11±6	-17±6	-57±6	-84±6

O BZM como mostrado na tabela 16 funcionou como catalisador em quase todas as concentrações, apresentando uma baixa eficiência inibidora apenas na concentração mais baixa estudada, comportamento semelhante ao sistema estático.

Tabela 17 - Eficiência inibidora do Indol em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na oxidação no aço inoxidável 430 com EDR, em diferentes sobre tensões.

η / mV	-70	-100	-160	-200
[Indol] mol L ⁻¹	θ	θ	θ	θ
$1 \cdot 10^{-4}$	-8 ±4	-6 ±4	-16 ±5	-27 ±7
$5 \cdot 10^{-4}$	0 ±5	2 ±5	-6 ±5	-15 ±6
$1 \cdot 10^{-3}$	6 ±6	9 ±4	6 ±5	3 ±5
$5 \cdot 10^{-3}$	56 ±4	57 ±5	61 ±6	71 ±6

Observa-se que o Indol apresentou eficiência significante apenas nas concentrações mais altas, semelhante ao sistema estático. Contudo com convecção forçada essa eficiência foi reduzida em aproximadamente 27%.

7.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

7.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura MEV em Meio HCl

Nas figuras 51 a 54 são apresentados os MEV para o meio de HCl na presença e ausência de azóis.

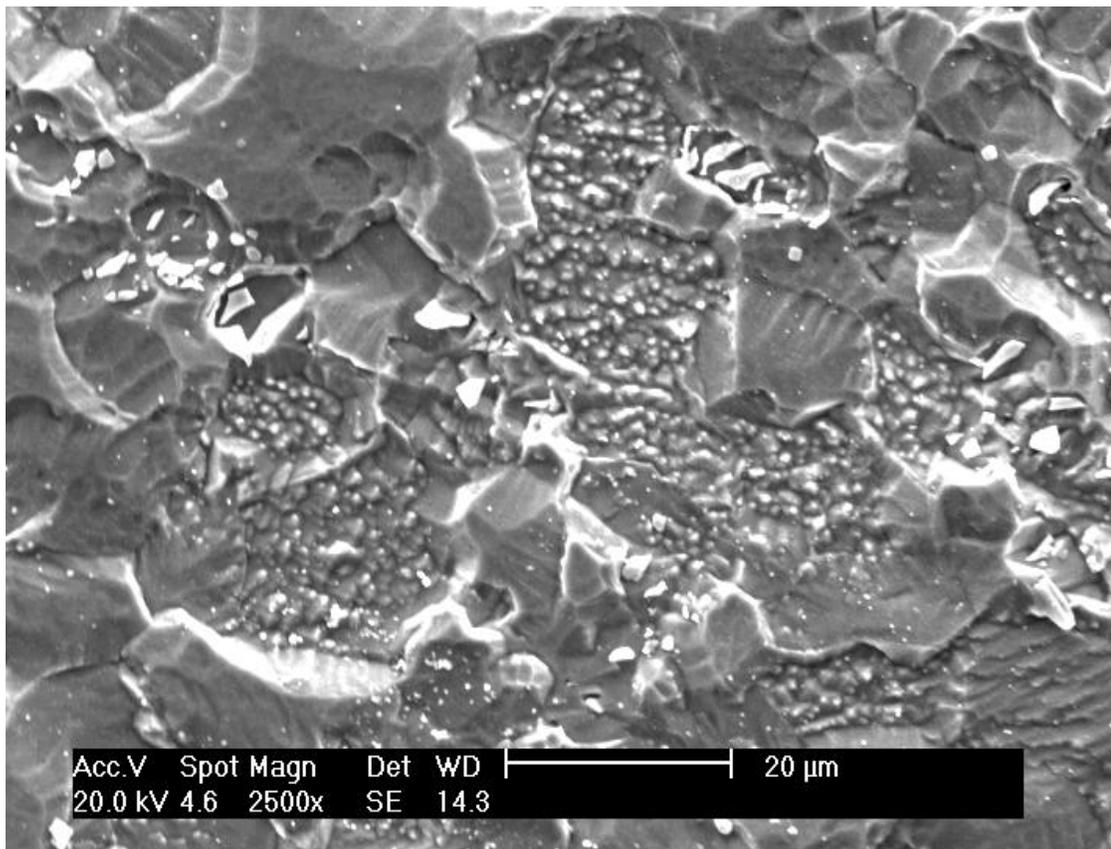


Figura 51 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl, aumento de 2500x.

Na figura 51 nota-se que a corrosão é do tipo localizada para o aço inoxidável 430 em meio de HCl 1 mol L^{-1} .

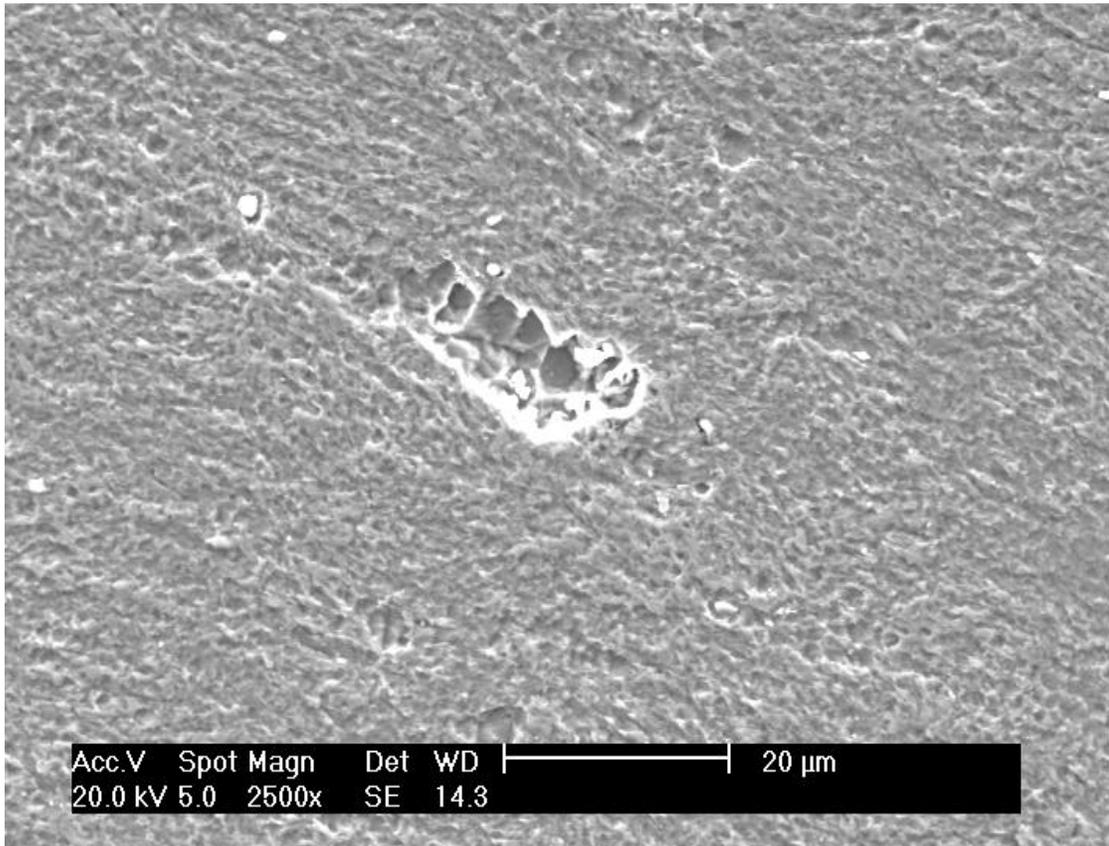


Figura 52 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de [BTAH]= 10^{-3} mol L⁻¹, aumento de 2500x.

Na figura 52 verifica-se uma minimização da corrosão do aço inoxidável 430 na presença do BTAH em meio de HCl ao se comparar com figura 51, porém registra-se dissoluções preferenciais, corrosões localizadas em torno das inclusões, além de vários pontos de corrosão localizada .

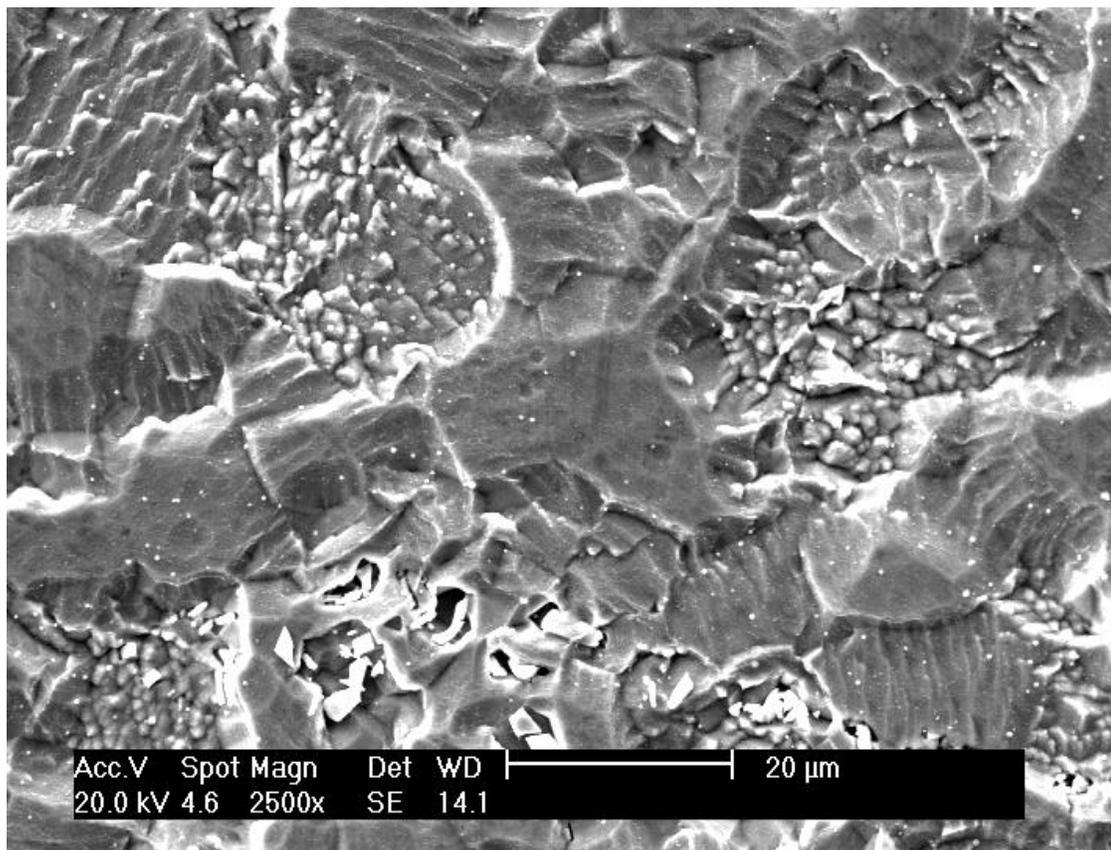


Figura 53 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de $[BZM]= 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, aumento de 2500x.

Observa-se na figura 53 que na presença de BZM a corrosão ainda é acentuada e maior do que observada na presença do BTAH, figura 51.

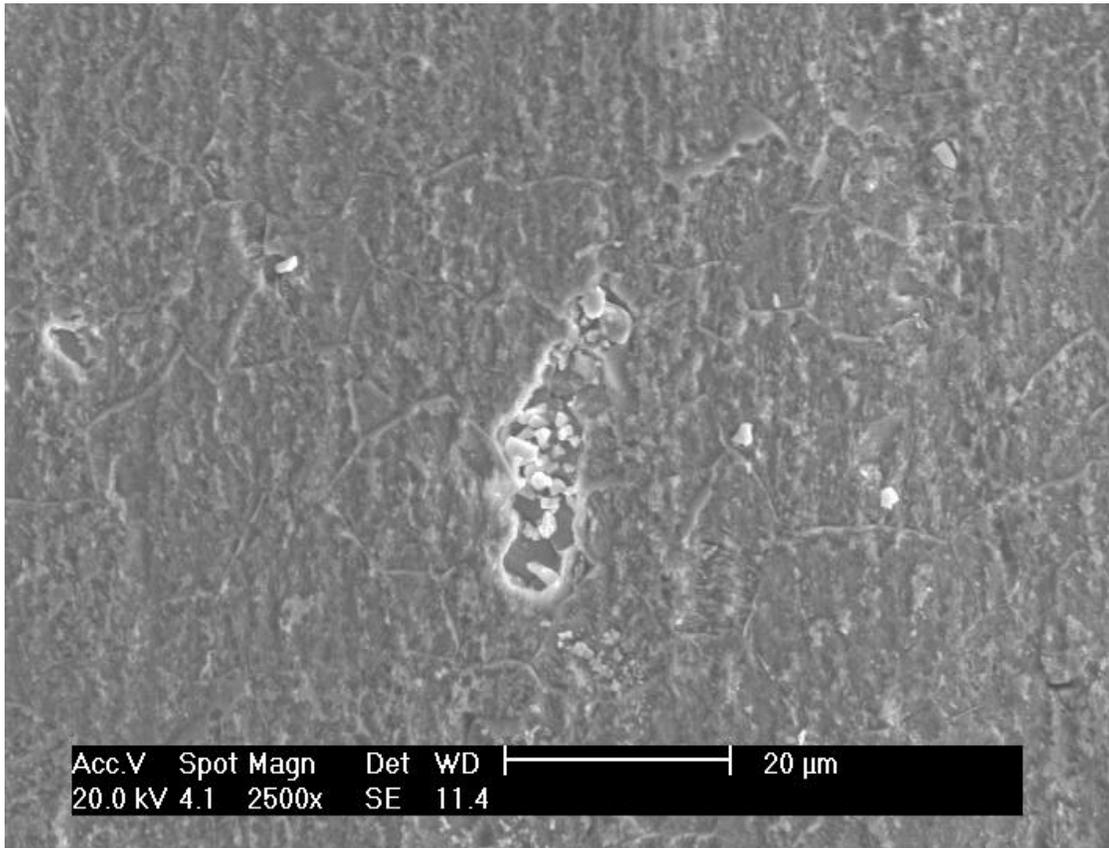


Figura 54 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de [indol]= 10^{-3} mol L⁻¹, aumento de 2500x.

Observa-se que na presença de indol a corrosão é minimizada em relação ao sistema sem azol (figura 51) e praticamente semelhante ao observado para o BTAH, figura 54. Em relação as microscopia eletrônica do aço inoxidável 430 em HCl 1 mol L⁻¹ a eficiência inibidora aumentou na seguinte seqüência: BTAH~indol>BZM.

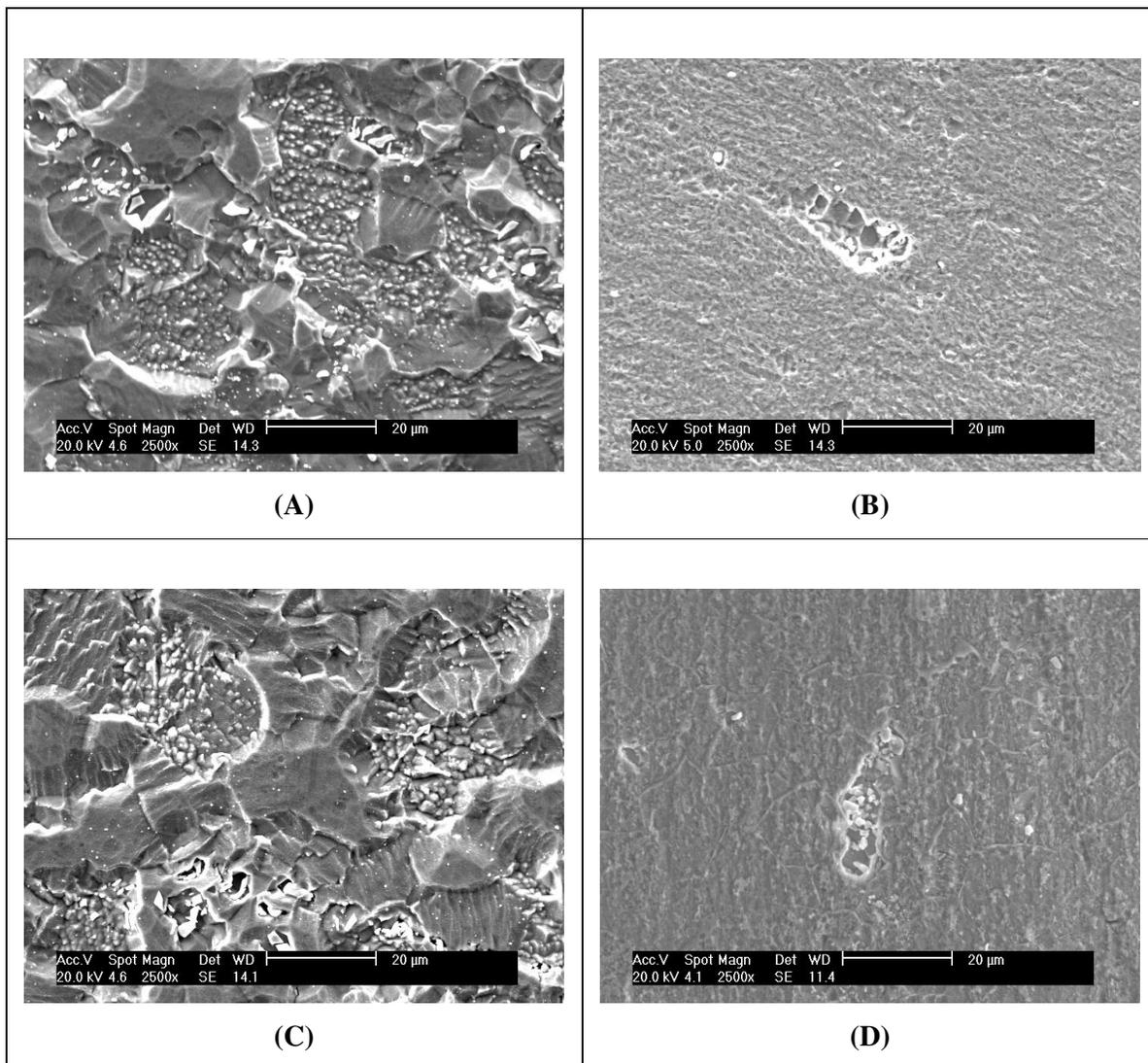


Figura 55 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável 430 em meio de HCl na presença de [Azóis]= 10^{-3} mol L⁻¹, aumento de 2500x.

Em meio de H₂SO₄ 1 molL⁻¹:

- (A) Ausência de azóis;
- (B) Presença de BTAH;
- (C) Presença de BZM;
- (D) Presença de indol;

Observa-se na figura 55 que o ataque na ausência de azóis (figura 55 (A)) e na presença de BZM (figura 55 (C)) foram semelhantes e mais expressivos do que na presença e BTAH (figura 55 (B)) e indol (figura 55 (D)) os quais também foram semelhantes.

8. CONCLUSÕES

8.1. Estudos para o aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} ;

- A corrosão do aço inoxidável 430 neste meio é tipicamente generalizada, apesar de se ter averiguado pequenos pontos de corrosões localizadas devido à dissolução preferencial em torno das inclusões, ou até das mesmas;
- Todos os valores de E_{corr} obtidos utilizando-se a convecção forçada foram mais positivos do que os observados para os sistemas estáticos;
- Nos estudos estáticos as melhores eficiências inibidoras foram registradas para as medidas em região catódica, sendo que a melhor foi para o BTAH $1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} .
- Os diagramas de EIE mostraram que na concentração de $1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} para todos os azóis a seqüência da resistência a polarização aumenta na seguinte ordem: BTAH>BZM~indol.
- Nos estudos de polarização potenciodinâmica catódicas com convecção forçada mostrou que o BTAH apresentou eficiência inibidora semelhante ao sistema estático, enquanto que a do indol e BZM registraram-se eficiências superiores;
- Os estudos de adsorção utilizando-se o modelo de isoterma de Langmuir mostraram que o BTAH e BZM não se ajustam a esse modelo. Contudo, o indol segue o modelo de isoterma proposto por Langmuir e tem energia livre da ordem de 10^4 J mol $^{-1}$, demonstrando ser uma adsorção química.
- Pode-se concluir a partir dos resultados experimentais que a eficiência inibidora em relação ao número de átomos de nitrogênio nos azóis estudados, segue a seguinte seqüência: BTAH>BZM~indol, mostrando que o benzotriazol, o qual possui maior número de nitrogênio em sua estrutura foi o que apresentou melhor eficiência.

8.2. Estudos para o aço inoxidável 430 em HCl 1 mol L^{-1} ;

- A corrosão do aço inoxidável 430 neste meio estudado é apesar de ser muito agressiva, demonstra ser do tipo localizada;
- Os valores de E_{corr} obtidos para o sistema estático, neste meio apresentaram

deslocamento para valores mais catódicos do que os observados nas medidas com convecção forçada;

- Para o sistema estático as melhores eficiências inibidoras foram obtidas para a região catódica, na concentração mais alta dos azóis, onde o aumento dessas eficiências tem a seguinte seqüência: indol>BTAH>BZM;
- Para a região anódica a eficiência foi baixa e houve quebra na camada passiva antes do potencial observado nos experimentos em meio de ácido sulfúrico, $E = -1,1 \text{ V vs ESM}$. Este resultado pode ser provavelmente devido a presença dos íons Cl^- neste meio;
- Os estudos de EIE confirmaram que a eficiência inibidora para o aço 430 neste meio estudado, apresentou a seguinte seqüência de aumento: indol>BTAH>BZM;
- As eficiências inibidoras obtidas para o sistema com convecção forçada foram inferiores ao registrado com o sistema estático;
- Devido às baixas eficiências inibidoras dos azóis estudados não foi possível se tratar esses dados em relação à isoterma de Langmuir;
- Observa-se a partir das polarizações e da EIE que a eficiência inibidora dos azóis seguiu a seguinte ordem: indol>BTAH>BZM. A substância com o menor número de nitrogênio no heterociclo foi a que apresentou maior eficiência inibidora, isso provavelmente pela facilidade do indol protonar nesse meio. E essa protonação favorecer a fixação do mesmo na superfície metálica.

8.3. Eficiência inibidora e o número de nitrogênio nos azóis estudados

- Ressalta-se que o número de átomos de nitrogênio presente em um dos azóis estudados, aparentemente apresenta melhor eficiência em meio de H_2SO_4 para a substância com maior número de átomos de nitrogênio, no caso o benzotriazol, entretanto em meio de HCl isto não foi observado e sim para o que possuía menos átomos de nitrogênio, o indol. O que leva a concluir que a adsorção dos azóis pode ser de forma diferenciada quanto ao número de átomos de nitrogênio e que depende do meio e da reatividade química deste azol.

9. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS

- Estudar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 430 na presença e ausência desses azóis em diferentes meios, tais como: alcalino e com outros ácidos;
- Realizar impedância para o sistema com convecção forçada nos meios de H_2SO_4 e HCl ;
- Aprofundar os estudos utilizando diferentes modelos de isothermas de adsorção;
- Realizar ensaios de Raman para verificar a presença dos azóis na interface filme/substrato.
- Estudar os possíveis efeitos sinérgicos que possam ocorrer com as misturas de BTAH, BZM e indol;

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P.W.; **Physical Chemistry**, 3 ed. Chichester, Richard Clay, 1983.

BANCKZEC, E. D. P.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P.; Study of the Electrochemical behaviour of Tolitriazole in phosphating bathings of carbon steel 1008. **Portugaliae Electrochimica Acta** , Portugal, v. 23, n. N.03, p. 379-391, 2005.

CARBÓ, H. M.; **Aço Inoxidável Aplicações e Especificações**, volume único, 2001. (Catálogo Acesita)

COLPAERT, H.; **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**, Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1974.

COSTA, S.L.F.A.; AGOSTINHO, S.M.L.; Electrochemical behavior of copper in deareted 1 M HCL solution in the abserce and presence of Fe(III) and benzotriazole (BTAH). **Journal of eletroanalytical chemistry**. Inglaterra, v.284, p. 173-183, 1990.

COSTA, A. L. V; MEI, S; P; R. **Aços e Ligas especiais**, Editora Edgard BLücher, 2º Edição Revista e Ampliada, São Paulo, 2006, p.16.

CUNHA, M. T. **Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico**. 2003. Dissertação de mestrado - Instituto de Química da USP-SP.

CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. ; D'ELIA, E; AGOSTINHO, S. M. L. ; Electrochemical studies of the interface Fe/0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ in thepresence of benzotriazole and tolytriazole. **Materials Chemistry and Physics** , v. 117, p. on line-1, 2009.

DAMBORENEA, J; BASTIDAS, J.M; VÁZQUEZ; Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic on mild steel in 2 M hydrochloric acid. **Eletrochimica Acta**, v 42, p. 455-459, 1997.

do aço ABNT 4140 nitretado por plasma1993. Dissertação de Mestrado (CPGQMC)) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC.

- DÜDÜKCÜ, M; YAZICI, B; ERBIL, M; The effect of indole on the corrosion behaviour of stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 87, 138-141, 2004.
- FRIGNANI, A; TRABANELLI, G; **Influence of Organic Additives on the Corrosion of Iron-Based Amorphous Alloys in dilute sulfuric acid solution**, Corrosion Science Section, Volume 55, n° 9, p. 653, 1999.
- GENTIL, V, **Corrosão**, Rio de Janeiro: Editora Almeida Veves, 1987.
- GREENE, N. D.; Predicting behaviors of corrosion resistant alloys by potentiostatic polarization methods. **Corrosion**. v. 18, p. 136-142, 1962.
- HARRISON, S; Woodroffe.; The determination os benzotriazole in inhibited glycol products”, **Analyst**, v. 90, p. 44-49, 1965.
- KESTENBACH, H. J; BOTTA, F. W. J.; **Microscopia Eletrônica – Transmissão e Varredura**. São Paulo: ABM, 1989.
- KHALED, K. F; Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some indole derivatives in molar hydrochloric acid, **Materials Chemistry and Physics**, 291-300, 2008.
- KLEIN, J. K. **O Estudo por Espectroscopia de Fotoelétrons da Camada Passiva em Aços Inoxidáveis Ferríticos e Austeníticos sob diferentes Tratamentos Superficiais**. 2005. (Dissertação de mestrado) - Universidade Estadual do Paraná, PR.
- MACIEL, J. M; JAIMES, R. F. V. V; CORIO, P; RUBIM, J. C; VOLPE, P. L; NETO, A. A; AGOSTINHO, S. M. L. The characterization of the protective film formed by benzotriazole on the 90/10 copper–nickel alloy surface in H₂SO₄ media. **Corrosion Science**, v.50, p. 879-886, 2008.
- MANSFELD, F.; **Corrosion of Stainless Steels**. John Wiley e Sons, New York, 1979.
- MATTOS, O. R. Caracterização dos Processos de Eletrodo com Auxílio de Impedância Eletroquímica; In: **Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão**, v. 1, Rio de Janeiro, 1982.
- MENNUCCI, M. ; BANCZEK, E.P.; RODRIGUES, P. R. P.; COSTA, I.; Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement & Concrete Composites** , v. 32, p. in press-1, 2009.

MITTELSTADT, F. G. **Avaliação eletroquímica da resistência a corrosão**

NOBE, K, CHIN, R.J.; *Elektrochim. Soc.*, 118:4, 1971.

NOBE, K, ELKADAR, N; **Corrosion**, 36,5, 1981

NOEMI, G, I.; **Características Básicas e Cuidados dos Aços Inoxidáveis**, 3. ed. volume único, 2001. (Catálogo Acesita).

PACHECO, D. S. **Estudos Eletroquímicos do aço AISI 403 em meios salinos simulando a Corrosão em Palhetas de Turbinas a Vapor**. 2005. Dissertação de Mestrado (PGMAT) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC.

PADILHA, A. F; AMBROZIO, F. F.; **Técnica de Análise Micro Estrutural**. São Paulo, Editora Hemus, 1985, p. 192.

PARANZINI, A. S. **Caracterização Superficial do Aço Inoxidável 316L eletropolidos via técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmicas**. 2005. Dissertação de mestrado – Ciência e engenharia de materiais da UFSC, Florianópolis SC.

POPOVA, A; CHRISTOV, M; VASILEV, A; Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and voltammetric results. **Corrosion science**, v.49, n.8, p. 3276-3289, 2007.

POPOVA, A; CHRISTOV, M; ZWETANOVA, A. Effect of the molecular structure on the inhibitor properties of azoles on mild steel corrosion in 1M hydrochloric acid. **Corrosion Science**, v.49, n.5, p. 2131-2143, 2006.

RABOCKA, T.; *Físico-Química de superfícies*. Série de química, monografia n.20, p 59, 1979.

RIBAS, G. C B.; SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. R. P. ; AGOSTINHO, S. M. L.; Benzotriazole and tolytriazole as corrosion inhibitors of carbon steel 1008 in sulfuric acid. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Portugal, v. 24, n. M270-4, p. 323-335, 2006.

RODRIGUES, P. R. P. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico.** 1997. Tese de doutorado - Instituto de Química da USP-SP.

RODRIGUES, P. R. P.; ANDRADE, A. H. P.; AGOSTINHO, S. M. L.; Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water-ethanol media containig 2M H₂SO₄. *British Corrosion Journal*, Inglaterra, v.33, n.3, p. 211-213, 1998.

RODRIGUES, P. R. P.; ZERBINO, J. O.; AGOSTINHO, S.M.L.; Voltammetric and ellipsometric studies of films forme don 304 stainless in sulphuric acid solution without and with benzotriazole. **Materials Science Forum**, Itália, v. 288, p. 1299-1310, 1998.

SILVA, P. R. **Estudo Laboratorial da Estabilidade de Filmes de Sulfeto de ferro visando ao monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido.** 2007. Tese de doutorado – Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), UFPR.

TRABANELLI, G.; Fundamental and general aspects of inhibition science. **Corrosion**/89, 1989.

TUSSOLINI, M.; SPAGNOL, C.; GOMES, E. C.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P.; Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 60, n° 1, 2007.

VETTER, K. J.; **Electrochemical Kinetics**, New York, Academic Press, 1967

VILLARES.; Aços Inoxidáveis, volume único, (Catálogo da Villares).

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. Editora Edusp –USP, São Paulo, 2003. p.176.