**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e
tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em
meio de ácido sulfúrico.**

Maico Taras da Cunha
Dissertação de Mestrado

Profa. Dra. ***Silvia Maria Leite Agostinho***
ORIENTADORA

**São Paulo – SP
Julho de 2003**

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Cunha, Maico Taras da
C972e Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol
na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico /
Maico Taras da Cunha. -- São Paulo, 2003.
114p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Agostinho, Silvia Maria Leite

1. Eletroquímica 2. Corrosão : Metais I. T. II. Agostinho,
Silvia Maria Leite, orientador.

541.37 CDD

“Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico”

MAICO TARAS DA CUNHA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Mestre em Química - Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Profa. Dra. SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. HERCILIO GOMES DE MELO
EP – USP

Profa. Dra. ISOLDA COSTA
IPEN/SP

SÃO PAULO
26 DE AGOSTO 2003.

Dedico este trabalho, a todos meus amigos que sempre me apoiaram na minha vida acadêmica, e em especial aos meus pais:

Reinaldo e Dionízia.

*"A vida é como jogar uma bola na parede:
Se for jogada uma bola azul, ela voltará azul;
Se for jogada uma bola verde, ela voltará verde;
Se a bola for jogada fraca, ela voltará fraca;
Se a bola for jogada com força, ela voltará com força.
Por isso, nunca "jogue uma bola na vida" de forma que você não esteja
pronto a recebê-la. "A vida não dá nem empresta; não se comove nem
se apieda. Tudo quanto ela faz é retribuir e transferir aquilo que nós
lhe oferecemos"*

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Profa. Silvia Agostinho pela oportunidade em seu laboratório e pela confiança depositada em minha pessoa, além das valiosas discussões, *compreensão* e acima de tudo pela amizade. Como outro aluno seu uma vez disse: “Não é qualquer pessoa que tem competência e vivência para mostrar tudo isso....”

À Dêra, pelo carinho, e toda paciência durante esta longa fase de 24 meses.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram durante minha estada em sampa. Em especial ao grande amigo “PR” por toda ajuda e apoio nas horas que precisei.

Aos meus colegas de laboratório, Célia (*quanta troca de idéias né!!!!*), Ísis, Karen, Lucia, Maurício, Mônica, Ruth e Nivalda, pela amizade e tudo que passamos juntos, e também os colegas de outros de outros laboratório, e que são muitos para colocar aqui.

A Andrea pela amizade e companheirismo na hora dos cafézinhos.

Ao Paulinho e Nivaldo (“louvados sejam vocês”) pelos eletrodos e tudo mais que sempre me ajudaram.

Ao Gú e ao *Baharia* e/ou *Papito* (Eduardo *Ponzio Ariel*) pela amizade.

Ao Pablo e a Nora pela amizade e todos bons momentos.

Agradeço ao Gu, Antônio Carlos e a Celi (Mieko) pela ajuda nas medidas Raman.

Ao professor Paulo Rogério pela colaboração e atenção durante os ensaios eletroquímicos realizados na Universidade Estadual do Centro Oeste.

À professora Eliane D’Elia pela colaboração durante os ensaios de EIS.

À Fapesp e ao Instituto de Química pelos auxílios financeiros concedidos.

Maico Taras da Cunha

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
INTRODUÇÃO	1

CAPÍTULO 1 – ASPECTOS GERAIS DE ALGUMAS TÉCNICAS UTILIZADAS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	5
1.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN	9
1.3 – FERRO	10
1.4 – LIGAS FERROSAS	12
1.5 – INIBIDORES DE CORROSÃO: ASPECTOS GERAIS	14
1.6 – ESTUDOS DE INIBIDORES ORGÂNICOS PARA O FERRO E MATERIAIS FERROSOS	22
1.7 – REVISÃO DO MODELO DE DISSOLUÇÃO DO FERRO EM MEIO DE SULFATO	27
1.8 – REVISÃO DE ALGUNS TRABALHOS ENVOLVENDO ESPECTROSCOPIA RAMAN	30
1.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	38
2.2 - ELETRODOS DE TRABALHO	38
2.3 - CONTRA ELETRODO	39
2.4 - ELETRODOS DE REFERÊNCIA	39
2.5 – CORPOS-DE-PROVA PARA ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS	40
2.6 - CELA ELETROQUÍMICA	40
2.7 - SOLUÇÕES EMPREGADAS	41
2.8 - POLIMENTO DOS ELETRODOS	41
2.9 - TEMPERATURA DE TRABALHO	41
2.10 - AJUSTES DOS DADOS IMPEDÂNCIA	41

CAPÍTULO 3 – INIBIDORES ESTUDADOS

3.1 - O INIBIDOR BENZOTRIAZOL (BTAH)	43
3.2 - O INIBIDOR TOLITRIAZOL (TTAH)	44

CAPÍTULO 4 – AÇO CARBONO 1008

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 - MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	46
4.2 - MEDIDAS DE PERDA DE MASSA	47
4.3 - CURVAS CRONOAMPEROMÉTRICAS	50
4.4 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO	51
4.5 - ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA NO E_{corr}	52
4.6 - MODELAGEM DOS RESULTADOS DE EIS POR CIRCUITOS EQUIVALENTES	54
4.7 - ANÁLISE MORFOLÓGICA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	60

CAPÍTULO 5 – AÇO INOXIDÁVEL 304

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1 - MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	65
5.2 - MEDIDAS DE PERDA DE MASSA	66
5.3 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	67
5.4 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA	68
5.5 - ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA NO E_{corr}	70
5.6 - MODELAGEM DOS RESULTADOS DE EIS POR CIRCUITOS EQUIVALENTES	72
5.7 - ANÁLISE MORFOLÓGICA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	78

<i>CAPÍTULO 6 – FERRO</i>	
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
6.1 - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	81
6.2 - ESTUDO DO E_{corr} EM FUNÇÃO DA ROTAÇÃO DO DISCO.	82
6.3 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO	84
6.4 - EFEITO DA ROTAÇÃO DO DISCO SOBRE A AÇÃO DOS INIBIDORES	87
6.5 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	89
6.6 - DADOS DE IMPEDÂNCIA PARA O FERRO NO E_{corr}	95
6.7 - ESTUDO DO EFEITO DOS INIBIDORES NO MECANISMO DE DISSOLUÇÃO DO FERRO.	97
6.8 - RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	104
 <i>CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</i>	 109
<i>CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	114
<i>ANEXO 1 – CURRICULUM VITAE</i>	115

RESUMO

Foi feito um estudo comparativo da ação inibidora dos compostos benzotriazol (BTAH) e tolitriazol (TTAH) sobre a oxidação de metais ferrosos e sobre a reação H^+/H_2 , sobre ferro, em meios de ácido sulfúrico. Foram estudados, como metais ferrosos, o ferro puro (99,9% de pureza), em meio de H_2SO_4 $0,5 mol L^{-1}$, o aço carbono 1008, em H_2SO_4 $0,5 mol L^{-1}$ e o aço inoxidável 304, em meio de H_2SO_4 $4,5 mol L^{-1}$.

Foram empregadas, como técnicas, medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo, ensaios gravimétricos, curvas de polarização potencioestáticas, voltametria linear com eletrodo parado e com eletrodo de disco rotativo, cronoamperometria, espectroscopia por impedância eletroquímica, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os compostos BTAH e TTAH atuaram como inibidores para os três materiais ferrosos estudados. No caso do aço carbono 1008 e do aço inoxidável 304, os efeitos dos dois inibidores se comparam e, para uma concentração igual a $1,0 \times 10^{-2} mol L^{-1}$ apresentam uma eficiência máxima de 98%, verificada por técnicas estacionárias e não estacionárias. O TTAH, em mais baixa concentração, se mostrou melhor inibidor para o aço carbono, enquanto para o aço inoxidável 304 foi tão bom inibidor quanto o BTAH. Análise das superfícies por MEV mostrou que os inibidores não impedem a dissolução das inclusões presentes nos aços estudados, permitindo o ataque localizado no entorno das mesmas, no caso do aço 304.

Os compostos BTAH e TTAH se mostraram inibidores menos efetivos para o ferro, com eficiências comparáveis e iguais a 60% na concentração mais elevada estudada, $1,0 \times 10^{-2} mol L^{-1}$. O estudo da oxidação do ferro, na região de Tafel, empregando impedância eletroquímica, mostrou que o BTAH e o TTAH atuam de forma comparável, formando um complexo com o intermediário Fe (II) adsorvido. Ensaios por espectroscopia Raman *in situ* revelaram que há formação de complexos

de ferro com o BTAH e TTAH. Os resultados de impedância eletroquímica, juntamente com os de espectroscopia Raman do complexo Fe(II)BTA sólido levaram à conclusão de que o filme inibidor sobre ferro é o próprio complexo Fe(II)BTA. Estudos de polarização catódica sobre ferro, em meio desaerado, mostraram que tanto o BTAH quanto o TTAH inibem a reação H^+/H_2 , através da formação de um filme que obedece à isoterma de adsorção de Langmuir. Valores de ΔG° de adsorção sugerem que a adsorção é de natureza química, o que foi confirmado por espectroscopia Raman. Estudos empregando voltametria de baixa velocidade de varredura, com eletrodo de disco rotativo, mostraram que a ação inibidora é favorecida pelo maior transporte de massa à superfície do eletrodo de ferro. Os resultados de impedância permitiram sugerir dois diferentes mecanismos para a ação dos inibidores sobre o processo de oxidação do ferro em meio de ácido sulfúrico.

Abstract

A comparative study of the inhibitor behavior of benzotriazol (BTAH) and tolitriazol (TTAH) over the oxidation of ferrous metals and over the reaction H^+/H_2 , over iron in sulfuric acid media has been performed. The ferrous metals studied were pure Iron (99.9% purity) and carbon steel 1008, both in $0.5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and 304 stainless steel in $4.5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

The techniques employed were, open circuit potential vs. time, gravimetry, potentiostatic polarization curves, linear voltammetry with both stationary and rotating disk electrodes, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM).

BTAH and TTAH have shown to act as inhibitors for the three studied ferrous metals. The inhibiting effect of these compounds was analogous for both carbon steel 1008 and 304 stainless steel. Furthermore stationary and non-stationary techniques have shown that both inhibitors exhibited the maximum of efficiency (98%) in $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. For the lowest studied concentration, TTAH exhibited a better inhibiting effect over the carbon steel, while for the 304 stainless steel TTAH and BTAH presented the same inhibiting efficiency. SEM Analysis of the surfaces showed that the inhibitors do not avoid the dissolution of the inclusions that exist in the studied steels, instead, for 304 stainless steel they permit a localized attack on the contour of the inclusions.

Both BTAH and TTAH have shown a less effective inhibitory effect for iron with 60% of efficiency for the highest studied concentration ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). The study of the oxidation of iron performed on the Tafel region by electrochemical impedance spectroscopy showed that both BTAH and TTAH act similarly, forming a complex with the adsorbed intermediary Fe(II). Raman spectroscopy measurements performed *in situ* indicated the formation of iron complexes with BTAH and TTAH. The analysis of the results obtained for the complex Fe(II)BTA with both electrochemical impedance spectroscopy and Raman

spectroscopy techniques revealed that this complex forms the inhibitor film. Cathodic polarization studies performed for iron in deaerated media showed that both BTAH and TTAH form a film that obeys to the Langmuir adsorption isotherm on the iron surface which inhibits the H^+/H_2 reaction. Furthermore ΔG° adsorption values suggest that the adsorption is chemical in nature which was confirmed by Raman spectroscopy. Low rate voltammetry studies performed with rotating disk electrode, showed that the inhibitory effect is favored by the mass transport towards the iron electrode surface. From the impedance spectroscopy results two different mechanisms could be proposed to the inhibitor effect over the process of iron oxidation in sulfuric acid media.

INTRODUÇÃO

Compostos triazólicos são substâncias orgânicas que apresentam, além do ciclo benzênico, o anel triazólico,

ligado ao primeiro. O composto mais simples deste grupo é o benzotriazol (BTAH), cuja estrutura é:

O largo emprego do BTAH como inibidor de corrosão se deve, além da sua capacidade de formar filme protetor sobre diferentes materiais metálicos, às outras propriedades importantes como alta solubilidade em água (0,1% em massa a 23⁰C), fraco odor, temperatura de fusão (96⁰C) e estabilidade térmica (160⁰C) elevadas. Destacam-se ainda a sua baixa toxicidade e seu baixo custo, considerando o seu emprego com eficiência de 100% em concentrações da ordem de mmol L⁻¹.

A presença de elétrons delocalizados 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 BTAH₂⁺ podem contribuir para a adsorção física, através de interações eletrostáticas e de modificações da estrutura da dupla camada elétrica.

O benzotriazol tem sido empregado como inibidor de corrosão para o cobre há mais de quarenta anos. Os primeiros estudos sobre a ação do BTAH na corrosão do cobre datam da década de 60 e envolveram 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. Trabalhos realizados no Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP, 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, meios de ácido sulfúrico. Observou-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).

Estudos posteriores realizados no mesmo laboratório do IQUSP mostraram que o BTAH também atua como inibidor de corrosão para latão e ligas cupro-níquel, ferro e ligas ferrosas.

No caso de materiais ferrosos foi observado por Rodrigues³⁰ 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. Neste caso, estudos por espectroscopia Raman não identificaram, na superfície, complexos com cromo e com níquel. Não se sabe, entretanto, até o momento, se o filme inibidor envolve as espécies Fe (II) e/ou Fe (III).

A investigação científica visando aplicação industrial foi realizada por Aranha⁴⁸. Este estudo consistiu em verificar a ação do BTAH em processos de decapagem do aço inoxidável 304 em meios de ácido sulfúrico, clorídrico e misturas de ácido nítrico/fluorídrico.

Os trabalhos realizados tanto no Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP como por outros pesquisadores mostram que o mecanismo de atuação do BTAH como inibidor para ferro ainda é desconhecido.

Muito embora o BTAH venha a tantos anos sendo empregado como inibidor de corrosão, outro inibidor triazólico que vem se destacando pela sua aplicação prática e, em consequência, pela curiosidade no seu estudo, é o tolitriazol (TTAH).

O tolitriazol apresenta a seguinte estrutura:

A substituição do benzotriazol (BTAH) pelo tolitriazol (TTAH), na prática se deve ao custo mais baixo do segundo quando comparado com o primeiro. O TTAAH apresenta mais baixa temperatura de fusão (81°C), e é muito menos solúvel em água (0,01% em massa a 20°C) do que o BTAH.

O TTAH vem sendo estudado como inibidor de corrosão para cobre, ligas de cobre e aços de baixo teor de carbono. Os estudos com ligas ferrosas são em número muito reduzidos. Destacam-se também patentes, no caso do cobre e ligas de cobre, envolvendo alquilbenzotriazóis como inibidores ou misturas de TTAH ou BTAH com fenilmercaptotetrazol, como exemplos.

OBJETIVOS:

O presente trabalho tem como principais objetivos:

- Verificar a viabilidade de emprego do TTAH como inibidor para o aço carbono 1008 e aço inoxidável 304 em meios de ácido sulfúrico.

Este estudo, de cunho mais tecnológico, dá continuidade aos estudos já realizados por Rodrigues para o BTAH, onde se verificou que este composto não apresenta uma boa eficiência inibidora para o aço carbono 1008. Os estudos envolvendo o aço inoxidável 304 é de interesse tecnológico, uma vez que estes inibidores podem ser empregados em banhos de decapagem ácida.

- Estudar a ação e o mecanismo do BTAH e TTAH na inibição da oxidação do ferro em meio de ácido sulfúrico.

Este objetivo dá continuidade aos estudos realizados pelo grupo envolvendo o BTAH. Os estudos anteriores envolvendo o BTAH e o ferro não revelaram informações a respeito da natureza do complexo inibidor, nem da participação do BTAH no mecanismo de dissolução do ferro.

Neste estudo foram empregados como técnicas:

- Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo.
- Ensaio gravimétrico.
- Curvas de polarização anódica e catódica.
- Impedância eletroquímica (EIS).
- Espectroscopia Raman.
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise da superfície por dispersão de energia.

CAPÍTULO 1
ASPECTOS GERAIS DE ALGUMAS TÉCNICAS
UTILIZADAS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico são apresentados os aspectos gerais das técnicas de espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de impedância eletroquímica, uma revisão sobre a estrutura dos materiais estudados e um levantamento bibliográfico dos trabalhos de maior relevância encontrados na literatura.

1.1 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica vem tomando destaque no campo da eletroquímica nos últimos anos. Sua grande vantagem frente às técnicas estacionárias é a possibilidade de se detectarem processos com diferentes tempos de relaxação presentes em interfases eletroquímicas.

O conceito de resistência elétrica pode ser definido simplesmente como a capacidade de um corpo de resistir a passagem de corrente elétrica. A lei de Ohm define a razão entre a corrente I e a voltagem E quando um corpo apresenta uma resistência:

$$R = \frac{E}{I}$$

Entretanto esta relação é restrita as limitações de um resistor ideal, que por sua vez possui as seguintes características:

- segue a lei de Ohm para todo e qualquer valor de corrente e voltagem;
- sua resistência é independente da frequência a que está submetido;
- corrente e voltagem em um resistor ideal estão sempre em fase.

Tratando-se de circuitos elétricos ou sistemas eletroquímicos o conceito de resistência não é suficiente para explicar muitos fenômenos, tendo-se a necessidade de abandonar o conceito de resistência para se adotar um conceito muito mais abrangente: a noção de impedância. A impedância não está limitada a nenhuma das condições citadas acima para o resistor ideal.

Em um sistema eletroquímico a impedância eletroquímica é medida aplicando-se uma perturbação à interfase eletroquímica na forma de potencial (ou corrente) senoidal e medindo-se a corrente (ou potencial) como resposta a esta perturbação. A impedância eletroquímica é normalmente medida empregando-se um sinal de excitação de pequena amplitude, de modo a manter o sistema eletroquímico em

regime pseudo linear. Se o sistema não for linear, na resposta do sistema estarão presentes harmônicas do sinal de excitação. Em um sistema linear ou pseudo linear, a resposta em termos de corrente a um potencial de perturbação senoidal também deve ser senoidal e de mesma frequência, mas com um deslocamento de fase, como mostrado na figura 1.1:

Figura 1.1 – Deslocamento de fase entre a perturbação (E) e a resposta (I) do sistema.

O sinal de excitação é expresso como uma função do tempo através da relação:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t)$$

$E(t)$ é o potencial em um tempo t , E_0 é a amplitude máxima do sinal, e ω é a frequência angular, em rad/s. A relação entre a frequência em hertz e a frequência angular ω é dada por:

$$\omega = 2 \pi f$$

Em um sistema linear, a resposta em termos de corrente I_t é deslocada em fase e tem uma amplitude $I(t)$ que é diferente de I_0 :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \phi)$$

Com uma expressão análoga à lei de Ohm é possível calcular a impedância do sistema da seguinte forma:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t - \phi)} = Z_o \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \phi)}$$

Existem diversas formas de se apresentar diagramas de impedância. Cada tipo de representação permite uma melhor visualização da evolução global da impedância em relação a uma dada grandeza: ângulo de fase, capacitância global do sistema, ou algum parâmetro limitante do sistema. Para cada grandeza estudada cabe um tipo de representação, por isso não existem padrões de representação, mas sim preferências. Os diagramas mais comuns encontrados na literatura são os diagramas de Nyquist e de Bode. No diagrama de Nyquist é apresentado um plano complexo onde a impedância imagiária (Z_{img}) é plotada em função da impedância real (Z_{real}). A desvantagem deste tipo de diagrama é não apresentar a variável frequência. Os diagramas de Bode, por sua vez, são formados pelo módulo da impedância e do valor do ângulo de fase, apresentados ambos em função do logaritmo da frequência. O tipo de diagrama a ser utilizado deve ser escolhido de forma a melhor representar os dados dentro do tipo de abordagem que será realizada.

Uma das formas de analisar os resultados obtidos através da impedância é a utilização de circuitos elétricos equivalentes, através dos quais procura-se associar o sistema analisado a um conjunto de resistores, capacitores e indutores associados em série e/ou paralelo de forma que o circuito represente o sistema investigado. Os resistores podem ser associados ao transporte de carga. Os capacitores e indutores podem estar associados a processos de adsorção/desorção, a regiões de carga espacial e a fenômenos de eletrocristalização.

Tratando-se de ajustes de circuitos equivalentes o diagrama de Bode torna-se mais adequado, por mostrar a dependência do módulo da impedância e do ângulo de fase com a frequência. A abordagem através de circuito equivalente somente é válida se o circuito proposto bem como os valores dos componentes empregados apresentarem sentido físico. Uma das desvantagens do emprego de circuitos

equivalentes para interpretar os dados de impedância é que existe a possibilidade de existir mais de um circuito elétrico equivalente, que pode se ajustar aos dados experimentais de impedância.

Outro método para o tratamento dos resultados de impedância consiste na elaboração de um conjunto de equações matemáticas exatas baseadas em um modelo físico que, quando simulado, reproduza as curvas de polarização bem como as de impedância. Este tipo de abordagem apresenta um elevado grau de dificuldade no tratamento dos dados. Como mostrado adiante na revisão bibliográfica, este tipo de abordagem é o empregado por Mattos e Keddam^{1,2}.

A maioria dos sistemas reais não apresenta um comportamento puro, existindo uma dispersão da capacidade (desvio do ângulo de fase). Deste modo, a capacitância ou indutância de uma cela eletroquímica não apresentam um comportamento ideal, tornando difícil a simulação de sistemas com o emprego de componentes elétricos que se comportem idealmente. Para contornar este problema recorre-se aos denominados *elementos de fase constante* (Q), onde a admitância deste componente é “desviada” do seu valor ideal através de um fator “n”, de acordo com a expressão abaixo:

$$Y'(\omega) = Y_0 (j\omega)^n = Y_0 \omega^n \cos(n\pi/2) + jY_0 \omega^n \sin(n\pi/2)$$

Esta equação apresenta alguns casos particulares de acordo com o valor de “n”. Quando $n = 0$, Q representa um resistor de forma que $R = Y_0^{-1}$. Para $n = 1$ tem-se um capacitor puro com $C = Y_0$. Para o caso de $n = -1$ o elemento Q passa a representar um componente indutivo onde $L = Y_0^{-1}$.

A ocorrência de elementos de fase constante em interfases eletroquímicas tem sido observada por diversos autores^{3,6}, sendo que ainda não há um consenso sobre quais fatores provocam este fenômeno de dispersão de capacitância.

Para a grande maioria dos eletrodos metálicos ou sólidos, a impedância medida na região da dupla camada (sem corrente faradaica) segue uma equação potenciada, exatamente como a dos elementos de fase constante, com valores de “n” variando entre 0,9 e 1,0. Este comportamento não é observado com eletrodos de mercúrio,

atribuindo-se isto ao fato do mercúrio, por ser líquido, apresentar regularidade em nível atômico.

Alguns autores³⁻⁶ mostraram fortes evidências da relação entre o fenômeno de dispersão de capacitância e a rugosidade da superfície metálica.

Evidências experimentais mostram que além da rugosidade, os elementos de fase constante podem estar relacionados com a resistência da solução eletrolítica^{4,6}, processos difusionais⁷, adsorção de espécies na superfície⁴ e até mesmo a heterogeneidades da superfície metálica⁵.

Pajkossy⁵ estudou o sistema platina/H₂SO₄ e verificou que a rugosidade não se apresenta como fator determinante da dispersão de capacitância. Segundo o autor, é mais correto atribuir o fenômeno a uma heterogeneidade da superfície.

Motheo⁸ et al. constataram que o fenômeno de dispersão capacitiva é fortemente influenciado pela orientação cristalográfica (diferentes coeficientes de fractalidade), indicando uma dependência da dispersão capacitiva com as características superficiais do eletrodo, o que contraria as idéias apresentadas por Pajkossy⁵.

A incerteza sobre as reais causas do fenômeno conduz a uma dúvida quanto a interpretação física dos valores de capacitância obtidos por modelagem através de elementos de fase constante.

1.2 - ESPECTROSCOPIA RAMAN

Uma descrição detalhada sobre os princípios da espectroscopia Raman e do efeito SERS é apresentada na obra de Sala⁹ e na tese de doutoramento de Corio¹⁰.

A partir do estudo dos espectros vibracionais de moléculas adsorvidas sobre substratos metálicos, é possível obter informações sobre o modo de adsorção destas moléculas devido a regras de seleção características destas técnicas vibracionais. Assim sendo, as espectroscopias Raman e de infravermelho se mostram como ótimas ferramentas na caracterização de compostos inibidores de corrosão. O espalhamento Raman tem sido usado principalmente para interfaces na qual o cobre, o ouro ou a prata são substratos, uma vez que para estes metais verifica-se o efeito de intensificação de sinal conhecido como SERS (“surface enhanced Raman scattering”), onde o sinal pode ser ampliado por um fator de 10⁶.

O efeito SERS é observado em substratos nos quais se realizam ativação através de ciclos de oxidação e redução, produzindo modificações na superfície metálica, principalmente em relação a rugosidade da superfície. Estas alterações superficiais podem ainda ser obtidas através de um agente oxidante presente no meio, como verificado por Costa, Agostinho e Rubim¹¹.

Inicialmente acreditava-se que o efeito de intensificação do sinal Raman fosse consequência somente do aumento da área superficial. Estudos posteriores mostraram que tal intensificação não poderia ser atribuída somente ao aumento de área. Atualmente admite-se que dois mecanismos distintos são responsáveis pela intensificação do sinal: o primeiro, de natureza eletromagnética, e um segundo de origem eletrônica, também chamado de *químico* ou de *transferência de carga*. O primeiro efeito está relacionado com a intensificação do campo elétrico da radiação incidente e espalhada nas proximidades de uma superfície metálica com certas características de rugosidade. Sabe-se que o efeito SERS é observado somente em superfícies que contêm uma elevada rugosidade, tanto em escala submicroscópica (1 – 10 nm) quanto em escala atômica, que pode ser originada através de uma ativação eletroquímica. Na intensificação eletromagnética, o aumento do sinal Raman pode chegar a ordem de 10^4 vezes, dependendo da distância entre a molécula e a superfície do metal e de algumas propriedades físicas do metal como a rugosidade e a constante dielétrica do meio. No segundo efeito, o de transferência de carga, a intensificação resulta da interação eletrônica entre o metal e a molécula adsorvida. A intensificação eletrônica metal/molécula pode aumentar a polarizabilidade do adsorbato, resultando em uma intensificação do sinal Raman da ordem de 10^2 vezes. Se os dois mecanismos atuarem simultaneamente, o efeito de intensificação pode chegar a um fator de 10^6 .

1.3 - FERRO

O ferro é um metal abundante na natureza onde, em geral, se apresenta combinado, em particular sob as formas de sulfeto e óxidos.

Na forma metálica o ferro apresenta diferentes arranjos cristalinos designados como ferro alfa (α), gama (γ) e delta (δ). A temperatura ou ponto de fusão do ferro é de 1538 °C. Abaixo desta temperatura o ferro se cristaliza sob a forma de um retículo cúbico de corpo centrado (CCC) sendo esta forma chamada de ferro δ . Esta forma

permanece estável até a temperatura de aproximadamente 1394°C, onde ocorre um rearranjo dos átomos dando origem a um retículo cúbico de face centrada (CFC), designado de ferro γ . Na temperatura de aproximadamente 912°C ocorre uma nova mudança na estrutura do ferro, voltando a adquirir um arranjo cristalino de forma cúbica de corpo centrado, sendo este designado como ferro α . Em temperaturas abaixo de 912°C não ocorre mais nenhuma modificação de caráter estrutural.

O ferro puro à temperatura ambiente, apresenta-se na forma de ferro α , também designado pelo termo ferrita.

O fator de empacotamento para a estrutura CCC do ferro α é de 0,68, ou seja, aproximadamente 68% do volume da estrutura é ocupada por átomos de ferro. Para a estrutura CFC, ferro γ , verifica-se um fator de empacotamento de 0,74. As estruturas CCC do ferro α , e CFC do ferro γ , apresentam vacâncias que podem permitir a entrada de átomos com diâmetro inferior ao dos átomos de ferro, como por exemplo o carbono, que possui um diâmetro atômico de aproximadamente 1,5Å. O átomo de carbono é muito pequeno para formar uma solução sólida substitucional, no entanto ele pode se dissolver nos interstícios da rede cristalina formando uma solução sólida intersticial^{12,13}. Ao contrário do carbono, átomos que apresentam diâmetro atômico semelhante ao do ferro ($d \cong 2,5\text{Å}$), como por exemplo o cromo, que apresenta um diâmetro de aproximadamente 2,5Å, podem se agregar na estrutura cristalina substituindo átomos de ferro. Desta forma, com a adição de outros elementos pode-se obter diferentes tipos de ligas ferrosas.

1.4 - LIGAS FERROSAS

As ligas ferrosas são classificadas de acordo com o percentual de seus elementos de liga. Particularmente, o elemento carbono exerce grande influência nas propriedades químicas e mecânicas de ligas ferrosas, sendo que a partir do percentual deste elemento é possível uma distinção entre algumas ligas:

Ferros Fundidos: ligas de ferro-carbono, com teor de carbono superior a 2,1%;

Aços: ligas de ferro-carbono, com teor de carbono inferior a 2,1%;

A variação do percentual de carbono origina diferentes tipos de aço carbono¹²:

Aço doce: $0,008 < \%C < 0,15$

Aço baixo carbono: $0,15 < \%C < 0,30$

Aço médio carbono: $0,30 < \%C < 0,50$

Aço alto carbono: $0,50 < \%C < 2,1$

O limite inferior de carbono (0,008%) corresponde à máxima solubilidade do carbono no ferro α , à temperatura ambiente; o limite superior (2,1%), corresponde à máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro γ à temperatura de 1147°C.

A adição de elementos de liga como cromo e níquel ao ferro origina diferentes tipos de aços, denominados de *aços inoxidáveis* devido à sua resistência ao processo de oxidação. A sua elevada resistência à corrosão se deve principalmente ao elevado percentual de cromo (acima de 10%), que promove a formação, sobre a superfície do metal, de uma fina película de óxido de cromo, que é muito resistente a processos de oxidação.

A estrutura cristalina que constituem a microestrutura do aço é diretamente responsável pelas suas propriedades mecânicas. As estruturas básicas constituintes dos aços são: austenita, ferrita, cementita e perlita.

A *austenita* é constituída por uma solução sólida de carbono no ferro gama e apresenta uma estrutura com grãos poligonais irregulares. Apresenta boa resistência mecânica e apreciável tenacidade.

A *ferrita* é o ferro no estado alotrópico alfa, contendo em solução traços de carbono; apresenta também uma estrutura de grãos poligonais irregulares, baixa dureza, baixa resistência à tração, mas excelente resistência ao choque e ao alongamento.

A *cementita* por sua vez, é constituída por carbeto de ferro (Fe_3C). Quando se adiciona carbono ao ferro, além do seu limite de solubilidade, forma-se uma nova fase, o carbeto de ferro, também chamado de cementita. A cementita é um composto muito duro, quebradiço, sendo responsável pela elevada dureza e resistência dos aços de alto carbono. Possui estrutura cristalina ortorrômbica.

A *Perlita*, constitui uma estrutura bifásica formada por finas lamelas com 88,5% de ferrita e 11,5% de cementita, distribuídas alternadamente. A espessura destas lamelas raramente é superior a um milésimo de milímetro. As propriedades mecânicas da perlita são intermediárias às da ferrita e cementita, dependendo do tamanho das partículas de cementita.

De acordo com a estrutura predominante pode-se dividir os aços inoxidáveis em pelo menos 3 classes¹³:

Aços inoxidáveis martensíticos: são constituídos por uma liga Fe-Cr, além de outros elementos de liga em menor quantidade. Em geral a maioria dos aços deste grupo apresenta um percentual de cromo de, no máximo, 14%. Uma característica deste tipo de aço é permitir endurecimento por tratamento térmico. Na condição recozida, apresenta estrutura ferrítica que após a têmpera – aquecimento dentro do campo austenítico seguido de rápido resfriamento – torna-se martensítica. A resistência à corrosão deste tipo de aço está ligada à relação %C / %Cr. A estrutura deste tipo de aço é tetragonal de corpo centrado (TCC), resultado da deformação da estrutura cúbica de face centrada (CFC). Esta deformação dos retículos cristalinos lhe confere elevada resistência mecânica, principalmente quanto ao impacto. Este tipo de aço apresenta propriedades magnéticas devida à sua estrutura martensítica.

Aços inoxidáveis ferríticos: possuem uma estrutura constituída de ferrita, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), sendo o mais simples dos aços inoxidáveis, por conter significativamente apenas ferro e cromo. O cromo tem grande efeito na

estabilidade da ferrita, que se eleva com o teor de cromo. O teor de cromo deste tipo de aço varia entre 14,5% e 27%, o que lhe confere uma resistência à corrosão maior que a dos aços martensíticos, mas inferior a dos austeníticos. Este tipo de aço apresenta propriedades magnéticas.

Aços inoxidáveis austeníticos: este tipo de aço apresenta em sua matriz uma percentagem mínima de 16% de cromo e 8% de níquel. O níquel tem como uma de suas funções estabilizar a estrutura austenítica. O teor de carbono fica entre 0,02% e 0,15%. Outros elementos como o Mo, o Mn e o N, podem ser adicionados para se melhorar as características do aço. Este tipo de liga, diferentemente dos aços martensíticos e ferríticos, não apresenta propriedades magnéticas. Sua estrutura é cúbica de face centrada (CFC). Dentre esta série de aços, o mais comumente empregado é o ABNT304, também designado por SS304 e 18-8 (18% cromo e 8% de níquel).

A composição típica do SS304 segundo a norma NBR-5601/81 é apresentada a seguir:

<i>Composição química nominal (%) – Aço 304</i>						
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	18,00 20,00	8,00 10,5

Embora não conste da norma, a adição de outros elementos, como por exemplo, o molibdênio ($\approx 0,5\%$), resulta em uma melhora significativa da resistência à corrosão deste aço.

1.5 - INIBIDORES DE CORROSÃO – ASPECTOS GERAIS

Pode-se definir um inibidor de corrosão como uma substância que adicionada em pequenas concentrações é capaz de reduzir significativamente a velocidade do processo de corrosão do metal de interesse.

Um inibidor pode atuar por diferentes mecanismos, dependendo da sua natureza e do meio em que ele se encontra. Na maioria dos casos o processo de inibição se dá através da formação de uma película sobre a superfície metálica que isola o metal do meio corrosivo.

A grande maioria dos inibidores inorgânicos (nitritos, cromatos, molibdatos etc.) atuam promovendo uma rápida oxidação do metal dando origem a uma camada de óxidos que passa a ocupar o local dos sítios ativos de oxidação, reduzindo consideravelmente os processos anódicos.

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

Quando o inibidor se adsorve sobre o substrato metálico ele pode atuar sobre a semi-reação anódica, catódica ou ambas, sendo classificado como inibidor anódico, catódico ou misto, respectivamente.

No caso dos inibidores anódicos estes atuam sobre as reações anódicas de dissolução do metal, deslocando o potencial de corrosão para valores mais positivos.

Os inibidores catódicos por sua vez reprimem as reações de redução, geralmente através da formação de um produto insolúvel nos sítios catódicos, impedindo a difusão do oxigênio e íon hidrogênio (no caso de meios ácidos) até a superfície do eletrodo. Como consequência do mecanismo de ação dos inibidores catódicos o potencial de corrosão sofre um deslocamento para valores negativos.

Os inibidores mistos atuam de modo a suprimir as reações anódicas e catódicas simultaneamente. Na maioria das vezes estes inibidores formam uma película que recobre totalmente a superfície metálica. Neste caso, como ambas as densidades de corrente (anódica e catódica) são alteradas, a variação do potencial de corrosão pode ser muito pequena.

É importante ressaltar que um simples deslocamento do valor do 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, como será descrito.

Geralmente se considera que o primeiro estágio do mecanismo de inibidores orgânicos em meio ácido é a adsorção sobre a superfície metálica¹³. Este processo de adsorção é influenciado pela natureza e carga da superfície metálica, tipo do eletrólito e também pela estrutura química do inibidor orgânico. Tratando-se de inibidores orgânicos, fatores como tamanho da cadeia carbônica, ramificações e tipos de substituintes estão diretamente relacionados com a eficiência do inibidor¹³.

A interação entre o inibidor orgânico e a superfície metálica pode ocorrer através de dois tipos de interação:

Adsorção física: Neste caso a interação inibidor/metal ocorre através de forças eletrostáticas entre um íon do inibidor, ou mesmo uma região com elevada densidade de carga eletrônica, e a superfície metálica eletricamente carregada. Devido à sua natureza, este tipo de interação apresenta baixa energia de ativação. TrabANELLI¹⁴, apresenta uma discussão sobre a adsorção eletrostática onde foram analisados parâmetros como comprimento da cadeia carbônica e a posição dos anéis aromáticos substituintes de modo a alterar a carga elétrica dos íons orgânicos.

Adsorção química: O processo de adsorção química, diferentemente da adsorção física, apresenta elevada energia de ativação, uma vez que este processo envolve a transferência de elétrons da molécula do inibidor para a superfície metálica para a formação de ligações coordenadas. A natureza do substrato metálico, bem como os grupos funcionais presentes na molécula orgânica influenciam as propriedades da ligação inibidor/metal. A presença de elétrons fracamente ligados favorece a transferência eletrônica inibidor/metal. Sistemas conjugados de elétrons pi com anéis aromáticos ou insaturações na cadeia carbônica são característicos de muitos compostos orgânicos que se apresentam como inibidores.

Apesar de não haver uma relação direta entre a estrutura do inibidor e a eficiência deste, alguns estudos têm sido dirigidos neste sentido. Os resultados geralmente indicam que a eficiência do inibidor é maior com o aumento da densidade eletrônica do grupo funcional. Estes resultados são coerentes com a teoria de aumento da força da ligação coordenada, devido à maior facilidade de transferência eletrônica e consequentemente, maior adsorção. Geralmente não é possível atribuir um único

mecanismo geral de ação para um inibidor, uma vez que fatores como concentração do inibidor, natureza do ânion do eletrólito, pH e outras variáveis experimentais podem influenciar o mecanismo.

Segundo Trabanelli¹⁴, os principais mecanismos de ação de inibidores orgânicos podem envolver:

Formação de barreira física: Compostos com elevado número de átomos de carbono, são capazes de formar uma ou mais camadas sobre a superfície do metal, que resulta em uma barreira que independe da natureza das forças de atração entre as moléculas do inibidor e a superfície metálica. Entre as cadeias de diferentes moléculas podem ainda ocorrer interações laterais atrativas, que podem ser interações de elétrons pi ou ligações de hidrogênio. A camada formada sobre o substrato metálico atua como barreira física impedindo a difusão do agente corrosivo até o metal. Trabanelli mostrou, através de curvas de polarização para o ferro em meio de ácido sulfúrico, a influência do tamanho de cadeias alquil, onde o aumento da cadeia acarretou um aumento na sobretensão de polarização.

Redução da reatividade do metal: A interação entre o inibidor adsorvido e os átomos metálicos superficiais impede os processos de dissolução do metal. Não necessariamente o inibidor necessita recobrir toda a superfície, mas sim atuar diretamente sobre os sítios mais ativos, reduzindo a velocidade dos processos anódicos e/ou catódicos. Este tipo de inibidor não altera o mecanismo de reação, de modo que as inclinações das retas de Tafel permanecem as mesmas.

Complexação do inibidor com intermediários: Intermediários gerados pelos processos anódicos ou catódicos podem interagir com as moléculas do inibidor adsorvidas na superfície metálica dando origem a um complexo altamente estável que pode atuar como barreira física sobre esta superfície metálica. Um exemplo é o complexo benzotriazolato cuproso, formado a partir da oxidação do cobre em meio de ácido sulfúrico¹¹.

Alteração da dupla camada elétrica: Espécies orgânicas adsorvidas na superfície metálica podem gerar variações na interface metal/solução, produzindo um

reajuste de cargas com conseqüente variação de potencial. Esta variação de potencial pode influenciar negativamente o processo anódico ou catódico, reduzindo a velocidade de corrosão. Como exemplo de modificação da DCE com conseqüente modificação do potencial podemos citar a adsorção de íons quaternários de amônio sobre a superfície do ferro em meio ácido aerado, que conduz a valores de potencial mais positivos, reduzindo a taxa de liberação do hidrogênio. A adsorção de ânions sobre a superfície do ferro em meio ácido estimula o processo de desprendimento do hidrogênio, resultando em um potencial mais negativo.

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 equação¹⁵:

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.

O processo de adsorção de inibidores é dependente da carga residual da superfície do metal, natureza e estrutura química do inibidor. O tipo de adsorção de um inibidor orgânico sobre uma superfície metálica pode ser de caráter eletrostático (adsorção física) ou quimiossorção (adsorção química).

A adsorção física é resultante da atração eletrostática entre a espécie inibidora e a superfície metálica eletricamente carregada. A carga da superfície metálica é definida pela posição do potencial de corrosão (E_{corr}) em relação ao potencial de carga zero (pzc) do metal. No pzc a densidade de cargas na superfície do eletrodo é zero. Para potenciais mais positivos que o pzc, o eletrodo encontra-se positivamente carregado, em potenciais mais negativos que o pzc o eletrodo está negativamente carregado. Quando ϕ ($\phi = E_{corr} - E(pzc)$) é negativo, a adsorção de cátions é favorecida, e quando ϕ é positivo significa que preferencialmente ânions estão adsorvidos na superfície metálica. Em um mesmo valor de ϕ para diferentes metais, é

esperado um comportamento similar no processo de adsorção de um composto orgânico. Este comportamento foi verificado por Antropov em processos de adsorção para os eletrodos de ferro e mercúrio¹⁶. Na vizinhança do E(pzc) ocorre uma adsorção preferencial de moléculas neutras.

O conceito do potencial de carga zero (pzc) pode ser empregado na interpretação de efeitos sinérgicos. Verifica-se um efeito sinérgico entre cátions quaternários de amônio e o íon cloreto na inibição do processo de corrosão do ferro em meio de ácido sulfúrico¹⁷. A carga superficial do eletrodo de ferro em meio de ácido sulfúrico é positiva quando comparada ao potencial de carga zero ($E_{corr} = -0,2 V_H$; $pzc = -0,37 V_H$). Nestas condições a adsorção de cátions orgânicos não é favorecida. Entretanto, a adição de íons cloreto ao meio desloca o valor do pzc e do E_{corr} , de modo que o valor de ϕ resultante seja negativo, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Quando uma solução com inibidor contem ânions que podem se adsorver na superfície metálica como os haletos, estes se adsorvem na superfície metálica criando dipolos orientados e consequentemente possibilitando a adsorção de cátions orgânicos sobre a camada de dipolos. No caso de um sinergismo positivo, o grau de inibição na presença de dois íons diferentes adsorvidos é maior do que o efeito de cada íon isoladamente. Isto explica porque vários inibidores apresentam maior eficiência em meios de HCl do que em meios de H_2SO_4 , conforme se pode ver na tabela 1.1:

Tabela 1.1: Eficiência inibidora de alguns derivados piridínicos¹⁴ em mesma concentração (1.10^{-4} M) para o ferro em meios de HCl e H_2SO_4 , 25°C.

Inibidor	Eficiência do inibidor (%)	
	HCl 1 N	H_2SO_4 1 N
Brometo de n-decilmiridina	87,6	20,0
Brometo de n-decil-3-hidroxipiridina	94,8	57,5
Brometo de n-decil-3-carboxipiridina	92,7	76,5
Brometo de n-decil-3,5-dimetilpiridina	92,5	30,2

As forças presentes no processo de adsorção eletrostática são relativamente fracas. As espécies inibidoras adsorvidas através destas forças podem facilmente sofrer dessorção da superfície do eletrodo. A principal característica de uma adsorção eletrostática é que a espécie inibidora não está em contato direto com a superfície metálica, existindo ao menos uma camada de moléculas de água separando a

superfície metálica das moléculas do inibidor. Os processos de adsorção física apresentam ainda uma baixa energia de ativação e são relativamente independentes da temperatura.

Na adsorção química as espécies adsorvidas encontram-se em contato direto com a superfície metálica, sendo estabelecida uma ligação coordenada após a transferência de elétrons do inibidor para o metal. O processo de adsorção química é em geral mais lento que a adsorção física e apresenta maior energia de ativação. A natureza do metal e do composto orgânico influenciam diretamente na ligação formada. A transferência de elétrons da molécula do inibidor para o íon metálico é facilitada quando o inibidor apresenta pares de elétrons livres no átomo do grupo funcional envolvido na ligação inibidor/metal. A disponibilidade de elétrons π na molécula muitas vezes facilita a transferência eletrônica.

Em geral, os inibidores orgânicos apresentam grupos funcionais reativos que são sítios ativos para o processo de adsorção química. A força da ligação estabelecida depende da densidade eletrônica do átomo doador de elétrons e da polarizabilidade do grupo funcional. Compostos orgânicos homólogos que diferem apenas em relação ao heteroátomo do grupo funcional geralmente apresentam a seguinte ordem de eficiência¹⁴:

A ordem da sequência acima pode ser explicada em função da polarizabilidade e eletronegatividade dos elementos.

Trabanelli¹⁴ estudou o comportamento corrosivo de metais como Fe, Ni, Co, Mo, Cu, Zn, Cd, Ag em meios de HCl e H₂SO₄ na presença e ausência de CO. O efeito inibidor do CO foi atribuído à formação de uma ligação na qual o CO atua como doador de elétrons e o metal como receptor de elétrons. Nenhum efeito inibidor foi observado para os metais Zn, Cd e Ag. O efeito inibidor para os demais metais pode ser facilmente explicado com base na facilidade dos elementos metálicos formarem complexos com a carbonila.

Fatores como área molecular, peso molecular e estrutura molecular têm mostrado grande influência na eficiência de compostos orgânicos como inibidores de corrosão. A adsorção e inibição da corrosão do ferro em meios ácidos por compostos

alifáticos, piridínicos e quinolídicos tem sido atribuída à interação metal/inibidor através dos elétrons π presentes na estrutura destes compostos.

Em séries homólogas de aminas, nitrilas e mercaptanas, foi observado que o aumento no comprimento da cadeia carbônica resulta em um aumento na eficiência da inibição do processo de corrosão. Isto sugere um efeito do aumento da massa molecular e da natureza hidrofóbica da longa cadeia carbônica¹⁸. Efeitos estéricos foram observados para o ferro em meio de H_2SO_4 para uma série de sulfetos, desde o dietil sulfeto até o di-n-decil sulfeto. Entre os compostos di-n-butil, di-iso-butil e o di-terc-butil sulfeto, este último apresentou a menor eficiência como inibidor, o que é explicado com base no efeito estérico do volumoso grupo t-butil, que impede a adsorção do elemento enxofre sobre a superfície do metal.

Interações entre moléculas do inibidor adsorvidas na superfície metálica podem apresentar influência tanto positiva como negativa na eficiência do processo de inibição. Interações laterais atrativas entre moléculas do inibidor com longas cadeias carbônicas, causadas por forças do tipo Wan der Walls, resultam em geral em um aumento na força de adsorção do composto e elevam a eficiência inibidora. Um exemplo deste efeito pode ser encontrado na inibição da corrosão do aço baixo carbono em meio de ácido sulfúrico por octil-aminas. Um possível efeito de diminuição da eficiência do inibidor devido à repulsão lateral é verificado no caso da etanol-amina, onde os grupos hidroxila de moléculas adjacentes adsorvidas na superfície do metal se repelem.

O inibidor pode não recobrir toda a superfície metálica, porém pode ocupar sítios eletroquimicamente ativos reduzindo deste modo a extensão do processo anódico, catódico ou ambos. A comparação da inclinação das curvas de polarização na região de Tafel na presença e ausência do inibidor pode revelar se o inibidor modifica ou não o mecanismo da reação de dissolução do metal.

No processo de dissolução anódica do ferro, presume-se a existência de um intermediário FeOH adsorvido na superfície do metal. Com a adição de um inibidor orgânico (I) presume-se a formação de um complexo do tipo (FeOH.I) que permanece adsorvido na superfície metálica¹⁹. A presença deste complexo na superfície modifica o mecanismo da reação, diminuindo a velocidade do processo de dissolução do metal. Como consequência, ocorre um aumento relativo da inclinação da

curva anódica de Tafel. Nobe⁵ verificou que a inclinação da região de Tafel na ausência de inibidor para o ferro em meio ácido é de (47 ± 2) mV, enquanto na presença de 0,3 mol.L de anilina, a inclinação obtida foi de (55 ± 3) mV. Este aumento na inclinação da curva da Tafel sugere que o inibidor está envolvido dentro de algum processo de transferência de carga nas reações anódicas¹⁹.

1.6 – ESTUDO DE INIBIDORES ORGÂNICOS PARA O FERRO E MATERIAIS FERROSOS

No caso dos compostos triazólicos BTAH e TTAH a literatura²⁹ mostra que estes apresentam bons resultados como inibidores para a reação de desprendimento de hidrogênio sobre ferro. Em meio ácido estes inibidores encontram-se protonados (BTAH_2^+ e TTAH_2^+), sugerindo a existência de uma contribuição eletrostática na região catódica.

Nobe^{20,21} estudou a ação de diferentes benzotriazóis substituídos no processo de dissolução do ferro, obtendo a seguinte ordem de eficiência na concentração de 1.10^{-4} mol.L⁻¹:

Em tese, o aumento do tamanho da cadeia auxilia no processo de inibição, devido à maior cobertura da superfície metálica. Porém, dependendo das ramificações bem como da estereoquímica do composto, pode haver redução na eficiência do inibidor²².

Compostos nitrogenados apresentam facilidade na formação de uma ligação σ entre o inibidor e o metal devido à alta carga negativa presente no átomo de nitrogênio²³. Grupos funcionais doadores de elétrons auxiliam ainda mais este processo. Os compostos aromáticos podem se adsorver na superfície metálica formando uma camada planar, resultado da interação dos elétrons π da molécula com o metal^[6,7]. A força desta ligação depende das propriedades do metal bem como da estereoquímica do composto e da polarizabilidade dos grupos funcionais.

Lorenz e Heusler²⁶ apresentam uma das melhores revisões sobre a dissolução anódica do ferro e mecanismos propostos desde 1950 até 1982. Os autores relatam que a reprodutibilidade dos dados experimentais é dificultada pelo grande número de

parâmetros que podem influenciar a cinética de dissolução do metal, entre eles: a pureza do ferro e eletrólito empregados, tratamento superficial e modificação da área geométrica do eletrodo devido ao intenso processo de dissolução.

Bala²⁷ estudou o efeito da concentração de ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a 11 mol.L^{-1}) na velocidade de corrosão do ferro puro, empregando um eletrodo de disco rotativo (EDR) com frequências de rotação de 1 a 36 rps. Os resultados obtidos para as concentrações entre 2 mol.L^{-1} e 7 mol.L^{-1} demonstram que a corrosão do ferro diminui com o aumento da frequência de rotação, sendo este efeito mais pronunciado a elevadas concentrações de ácido. Para H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ não se verificou nenhum efeito da agitação do eletrodo, e para 11 mol.L^{-1} a agitação causa inicialmente um aumento da corrosão com posterior diminuição. Este aumento inicial da velocidade de corrosão é atribuído à deterioração da película de FeSO_4 formada na interfase.

O estudo catódico do ferro em meio de ácido sulfúrico tem sido realizado por diversos autores, em sua maioria empregando-se inibidores de corrosão. Tamm e Vares²⁸ ao estudarem o ferro armco em diversas concentrações de ácido sulfúrico notaram que o tratamento superficial, e a pureza e estrutura do metal podem provocar grandes diferenças nos resultados obtidos para a região catódica.

Nobe^{20,21,29} estudou detalhadamente a cinética de dissolução do ferro em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de diferentes benzotriazóis substituídos através de técnicas eletroquímicas estacionárias. Os resultados das curvas catódicas indicam que os inibidores BTAH e TTAH adsorvidos na superfície metálica, embora diminuam significativamente a velocidade do processo de liberação de hidrogênio, não afetam o mecanismo da reação. Isso sugere que no processo catódico os inibidores estejam atuando simplesmente por bloqueio de área. No processo anódico Nobe verificou que para elevadas concentrações dos inibidores (20 mmol.L^{-1}) o BTAH apresenta maior eficiência que TTAH, entretanto a baixas concentrações ($0,1 \text{ mM}$) ocorre uma inversão na eficiência dos inibidores.

Rodrigues³⁰ estudou o comportamento do BTAH como inibidor para o ferro e algumas ligas ferrosas, dentre elas os aços inóx 304 e carbono 1008, verificando que a ação do BTAH ocorre através da formação de complexos com o ferro. Entretanto não se sabe se os complexos são formados com as espécies Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} . O autor verificou que o filme previamente formado do inibidor resiste por até 28 dias em meio

de ácido sulfúrico 2 mol.L^{-1} . Os estudos envolvendo o aço carbono 1008 mostraram que o benzotriazol na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ exerce efeito catalisador em meio de ácido sulfúrico 2 mol.L^{-1} , enquanto esta mesma concentração de inibidor exerce efeito inibidor em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, mostrando que a eficiência do BTAH é dependente da concentração do ácido.

São poucos os trabalhos envolvendo o TTAH e ligas ferrosas em meio ácido. Onal e Aksut³¹ estudaram o efeito do TTAH, fenol e álcool propargílico sobre o ferro e diferentes ligas Fe-Cr em meio de ácido sulfúrico. Eles verificaram que o aumento do teor de cromo nas ligas diminui a eficiência dos inibidores, atribuindo este comportamento ao aumento da camada de óxido (Cr_2O_3).

Encontram-se na literatura vários trabalhos^{32,33,34} que envolvem inibidores aromáticos e acetilênicos para o ferro em meio ácido. No caso de surfatantes, como aminas alifáticas primárias, verifica-se que a eficiência inibidora aumenta com o aumento do número de átomos de carbono. O modo de adsorção do inibidor está intimamente ligado à estrutura do composto³⁵.

Chebabe³⁶ estudou a eficiência dos alquiltriazóis N-decil, N-undecil e N-dodecil-1,2,4-triazol como inibidores para o ferro armco em meio de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Através de ensaios gravimétricos e curvas de polarização verificou que o alquiltriazol com a maior cadeia carbônica apresentou maior eficiência como inibidor para o ferro no referido meio. Foi verificado que todos os compostos apresentam um máximo de eficiência quando a concentração destes é próxima a suas respectivas CMC (concentração micelar crítica).

Metikos³⁷ et al. estudaram a eficiência inibidora da tiouréia no processo de corrosão do ferro armco em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Para $[\text{tiuréia}] = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ verificou-se uma eficiência inibidora de 74% através dos valores de R_p (resistência de polarização) obtidos de diagramas de impedância, e 72% através de curvas potenciodinâmicas.

Ademovic³⁸ realizou um estudo comparativo de compostos orgânicos contendo diferentes heteroátomos:

Oxigênio: 3-metil-5-aminoxalole;

Enxofre: 2-cetilamina-5-sulfamoil-1,3,4 tiadizole;

Nitrogênio: 4-metil-5-imidazol carbaldeido;

Para o ferro em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi mostrado que o composto com enxofre apresenta maior eficiência inibidora. Entretanto, é importante observar que os compostos orgânicos apresentados neste trabalho são muito diferentes em termos de grupos funcionais e cadeia, sendo portanto difícil de afirmar que a ação inibidora seja apenas devida aos heteroátomos.

Raicheff³⁹ et alli estudaram as propriedades inibidoras da piperazina e de alguns de seus derivados alquil-aril como inibidores de corrosão para o aço de baixo carbono ($\text{C}=0,09\%$) em meios de H_2SO_4 2 mol.L^{-1} para temperaturas entre 20°C e 80°C . Empregando ensaios gravimétricos, curvas de polarização e impedância eletroquímica os autores concluem que o efeito inibidor depende fortemente da natureza do composto, e se eleva na seguinte ordem:

Analisando-se as constantes de dissociação e o efeito estérico, foi atribuído a este último as diferenças obtidas para as ações inibidoras.

A introdução de diferentes grupos substituintes adquire grande importância nos inibidores orgânicos aromáticos e heterocíclicos, uma vez que a natureza e posição destes alteram diretamente a densidade eletrônica do grupo funcional. Trabanelli¹⁴ verificou que no caso da inserção do grupo metila na piridina o efeito inibidor aumenta quando a densidade eletrônica é deslocada na direção do heteroátomo da cadeia:

Trabanelli¹⁴ estudou ainda a influência do efeito estérico na ação do inibidor. Os resultados obtidos para o n-butil, sec-butil, e terc-butil sulfeto como inibidores para o ferro em meio de H_2SO_4 2 mol.L^{-1} demonstraram que a eficiência do inibidor

aumenta do composto terciário para o secundário e depois para o primário, ou seja, quanto menor o efeito estérico do composto, maior sua eficiência como inibidor.

Comparando-se a eficiência inibidora dos compostos n-butil mercaptana e n-decil mercaptana, Trabanelli concluiu que quando não houver diferença no impedimento estérico dos compostos a eficiência do inibidor aumenta com o aumento da cadeia carbônica.

Achouri⁴⁰ estudou a eficiência de alguns surfatantes catódicos de séries homólogas como inibidores para o ferro em meio de HCl 1,0 mol.L⁻¹. Através de ensaios gravimétricos e técnicas eletroquímicas de impedância, verificou-se que os surfatantes apresentam boa eficiência na inibição do processo catódico de desprendimento de hidrogênio. O processo de inibição foi atribuído à formação de uma camada protetora adsorvida na superfície do metal. Com o aumento do potencial no sentido anódico verifica-se uma diminuição na eficiência dos surfatantes, a qual foi explicada pela destruição da camada protetora pela dissolução do metal.

O único trabalho digno de menção encontrado na literatura, em que uma abordagem mecanística é feita para ligas de ferro foi realizado por Li⁴¹ et al. Os autores estudaram a dissolução anódica do aço doce em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ com o objetivo de investigar a formação, adsorção, acúmulo e transferência de intermediários de corrosão, desde a dissolução ativa até o potencial de transpassivação. O comportamento de impedância, segundo os autores, pode ser descrito de maneira satisfatória, por uma série de reações de corrosão com ênfase nas mudanças do estado da superfície durante os vários estágios da corrosão. Valores de resistência de transferência de carga e do coeficiente “n”, relativo ao elemento de fase constante foram utilizados para diferenciar os diferentes processos de corrosão tais como corrosão generalizada e localizada.

1.7 - REVISÃO DO MODELO DE DISSOLUÇÃO DO FERRO EM MEIO DE SULFATO.

Mattos e Keddam^{1,2} estudaram o sistema ferro/sulfato 1mol.L^{-1} no intervalo de pH de 0 a 5. Os diagramas de impedância obtidos chegaram a mostrar, em determinadas condições, a presença de um arco capacitivo e três arcos indutivos. Com base nestes arcos indutivos os autores propuseram a presença de três intermediários no mecanismo de dissolução do ferro.

Na figura 1.2 são apresentados os diagramas de impedância sob diferentes potenciais anódicos na condição de pH 0. A curva de polarização ao lado dos diagramas indica em que potencial cada diagrama de impedância foi obtido.

Figura 1.2 – Diagramas de impedância para o sistema ferro sulfato em pH 0 Mattos^{1,2} et al.

Em todos diagramas verifica se a presença de um arco capacitivo, o qual é associado ao processo de relaxação da dupla camada. Entretanto, é bom lembrar que processos faradaicos rápidos podem estar acoplados ao primeiro arco capacitivo,

resultando em uma ligeira deformação do mesmo. No diagrama de impedância obtido no potencial de circuito aberto (A_0), além do arco capacitivo está presente um arco indutivo.

A um potencial anódico nas proximidades do potencial de corrosão (B_0) surge um segundo arco indutivo, e no próximo potencial estudado (C_0), os dois arcos indutivos tendem a aproximar suas constantes de tempo características, mostrando apenas um único arco indutivo deformado.

No potencial D_0 voltam a aparecer dois arcos indutivos, e este comportamento se mantém para todos os demais potenciais anódicos estudados. Devido aos diagramas B_0 e C_0 se encontrarem em potenciais muito próximos ao potencial de corrosão do sistema, os arcos indutivos obtidos nestes diagramas foram atribuídos ao processo de adsorção/dessorção do hidrogênio sobre a superfície metálica. A partir do potencial D_0 os autores consideram que o eletrodo está livre do processo de adsorção do hidrogênio, e os diagramas obtidos são resultantes unicamente do processo de dissolução do ferro.

Na figura 1.3 são apresentados os resultados de Mattos^{1,2} et al. em pH 5.

Figura 1.3 – Diagramas de impedância para o sistema ferro/sulfato em pH 5. Mattos^{1,2} et al.

Nesta condição de pH nenhum dos arcos é atribuído ao processo de adsorção/dessorção do hidrogênio, sendo todos os arcos atribuídos ao processo de dissolução do ferro. Neste valor de pH observa-se na curva de polarização da figura 1.3 um efeito de pré passivação (potencial E_5) e a dissolução pré passiva do ferro em potenciais mais elevados (potencial I_5).

O arco capacitivo em baixa frequência do diagrama D_5 foi associado ao processo de passivação mostrado no diagrama E_5 , onde o limite de baixas frequências apresenta um valor negativo.

No diagrama F_5 que corresponde a um potencial que antecede a região onde ocorre a dissolução pré passiva, se verifica que o arco capacitivo retorna para indutivo. Este comportamento permanece até o diagrama obtido no potencial I_5 , potencial este no qual surge novamente o arco capacitivo em baixa frequência tendendo a valores negativos de resistência, indicando o processo de dissolução pré passiva do ferro.

A partir dos resultados experimentais obtidos para uma variedade de condições de pH, Mattos^{1,2} et al. propuseram um mecanismo para a dissolução do ferro em meio de sulfato, sendo o modelo apresentado na figura 1.4.

Figura 1.4 – Mecanismo proposto por Mattos^{1,2} et al. para dissolução do ferro em meio de sulfato.

Onde: θ_1 , θ_2 , θ_3 e θ_4 correspondem as frações da superfície recoberta pelos respectivos intermediários $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$, $\text{Fe}^*(\text{I})_{\text{ads}}$, $\text{Fe}^*(\text{II})_{\text{ads}}$ e $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$.

Através de resultados de simulação, Mattos^{1,2} et al. atribuíram cada espécie do modelo proposto a um comportamento capacitivo ou indutivo dos diagramas de

impedância em um dado valor de pH. Em pH 0 o arco indutivo em maior frequência foi atribuído ao intermediário $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$, enquanto o arco indutivo em menor frequência foi associado ao intermediário $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$. Os autores verificaram que em baixas densidades de corrente a reação de dissolução ocorre preferencialmente através do intermediário $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$ e com o aumento da densidade de corrente o caminho preferencial de reação ocorre via o intermediário $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$. A espécie $\text{Fe}^*(\text{I})_{\text{ads}}$ é importante no mecanismo nas condições de pH acima de pH 2, onde em baixos valores de densidade de corrente, a reação ocorre principalmente através das espécies $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$ e $\text{Fe}^*(\text{I})_{\text{ads}}$. Com o aumento da densidade de corrente a reação passa a ocorrer principalmente através do intermediário $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$. De acordo com os autores a pré passivação verificada em pH 5 corresponde a um aumento da cobertura da superfície pelo intermediário $\text{Fe}^*(\text{I})_{\text{ads}}$. Em valores de densidade de corrente elevados se observa a passagem do arco indutivo em baixa frequência (diagrama G_5) para capacitivo (diagrama I_5), onde o intermediário $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$ é atribuído como o responsável pela passivação do ferro. Segundo os autores a etapa K_7/K_{-7} foi introduzida no mecanismo para indicar que a parcela principal da diminuição da corrente no processo de passivação é devida a cobertura da superfície por espécies bivalentes ($\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$).

As espécies indicadas com um asterisco ($\text{Fe}^*(\text{I})$ e $\text{Fe}^*(\text{II})$) representam espécies de natureza química diferentes daquelas indicada por apenas (Fe(I) e Fe(II)). Assim sendo, pode-se exemplificar essas espécies de diferente natureza química com a formação de um óxido ou hidróxido com a espécie Fe(II) . Estas espécies são necessárias na ocasião da simulação dos dados quando se necessita modificar o balanço de massa do sistema sem alterar o balanço de carga.

1.8 - REVISÃO DE ALGUNS TRABALHOS ENVOLVENDO ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman pode ser considerada uma importantíssima ferramenta em estudos de corrosão. Através dela é possível a caracterização de filmes de espécies orgânicas adsorvidas sobre o eletrodo. A partir dos dados Raman é possível obter informações a respeito da organização molecular de monocamadas na superfície⁴² e fenômeno de adsorção seletiva⁴³, além da detecção de moléculas em concentrações da

ordem de 10^{-10} mol.L⁻¹ em eletrodos onde ocorra o efeito SERS (“Surface Enhanced Raman Scattering”).

O estudo da formação de filmes protetores sobre cobre a partir do BTAH tem chamado a atenção de muitos pesquisadores. Rubim^{44,45} et al. têm se destacado na caracterização destes filmes em diferentes meios. De acordo com os trabalhos de Rubim, os complexos responsáveis pela passivação do cobre foram caracterizados como [Cu(I)BTA]_n e [Cu(I)ClBTAH]₄. Na figura 1.5 é apresentado o espectro Raman obtido por Rubim.

Figura 1.5 – Espectros Raman obtidos para o sistema Cu/BTAH.

a) BTAH 1,0 M pH ~10 b) BTAH 0,1 M em HCl 0,001 M c) cobre tratado com BTAH d) [Cu(I)BTA] e) [Cu(I)ClBTAH]₄ f) [Cu(II)ClBTA] obtidos por Rubim^{6,7}.

A principal diferença nos espectros das espécies BTAH e BTA⁻ é a banda em 1096 cm⁻¹, resultante da ligação N-H. A ausência desta banda é um forte indicativo de que o complexo é formado pela espécie BTA⁻. Deve-se levar em conta que a estrutura do complexo pode deslocar ligeiramente esta banda, sendo que para o composto [Cu(I)ClBTAH]₄ a ligação N-H é verificada em 1115 cm⁻¹. Outra banda característica destes compostos é o modo de respiração do anel triazólico. As bandas características deste modo foram atribuídas da seguinte forma: 1165 cm⁻¹ para a espécie BTA⁻; 1185 cm⁻¹ e 1048 cm⁻¹ para o complexo [Cu(I)BTA]_n; 1210 cm⁻¹ para o complexo

$[\text{Cu(II)BTA}_2]$ e 1220 cm^{-1} para o complexo $[\text{Cu(I)BTAH}]_4$. No complexo tetramérico a deformação angular N-H se apresentou em 1115 cm^{-1} , caracterizando a presença do benzotriazol na forma neutra.

Na molécula BTAH este estiramento (N-N-N) é observado em 1215 cm^{-1} . Os modos de estiramento da ligação C-C foram atribuídos como bandas características para o BTAH em $1462, 1515, 1594, 1624\text{ cm}^{-1}$ e para a espécie BTA^- observaram estes modos em $1448, 1483, 1574, 1608\text{ cm}^{-1}$. A partir de atribuições vibracionais baseadas nos espectros Raman e infravermelho do BTAH, BTAD, BTA^- e compostos semelhantes foi sugerido um modelo para a estrutura do complexo polimérico $[\text{Cu(I)BTA}]_n$, mostrada na figura 1.6.

Figura 1.6 – Modelo da estrutura do complexo $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ proposto por Rubin et al.

Tian⁴⁶ et al. estudaram através da espectroscopia Raman a adsorção do BTAH sobre a superfície dos metais Ni, Fe e Cu. Comparando-se o espectro Raman normal do BTAH com os espectros obtidos *in situ* da superfície do eletrodo os autores observaram algumas diferenças as quais foram atribuídas a interação do BTAH com o metal. A intensidade das bandas em $1095, 1125$ e 1146 cm^{-1} atribuídas ao estiramento e deformação no plano da ligação N-H diminuíram consideravelmente quando o BTAH se encontrava adsorvido em uma das 3 superfícies metálicas estudadas. A banda em 1209 cm^{-1} , atribuída ao modo de respiração do anel triazólico, sofreu deslocamento para $1183, 1192$ e 1198 cm^{-1} quando o BTAH se encontrava adsorvido nos metais Cu, Fe e Ni, respectivamente. Foi ainda verificado que as bandas 782 cm^{-1} (modo de respiração do anel benzênico) e 1385 cm^{-1} (modo de estiramento do anel triazólico) sofrem uma inversão em seus valores de intensidade relativa quando o BTAH se encontra adsorvido, sendo o modo em 1385 cm^{-1} intensificado. A grande similaridade

verificada entre os espectros do ferro e níquel quando comparados com o do cobre levou os autores a concluir que o BTAH se coordena com estes metais com configurações similares. Baseando-se em seus resultados junto aos resultados de Rubim, os autores propõem que o complexo formado entre o BTAH e o ferro apresenta a configuração $[\text{Fe(II)(BTA)}_2]_n$. Para o níquel os autores sugerem que o filme formado apresenta a configuração $[\text{Ni-BTAH}]$ devido à frequência do modo de respiração trigonal no plano (1025 cm^{-1}) ser muito próximo ao observado para a molécula de BTAH no estado neutro (1021 cm^{-1}). No caso particular do níquel os autores não especulam nada a respeito do modo de estiramento da ligação N-H que poderia confirmar a existência da espécie configuração $[\text{Ni-BTAH}]$ na superfície do níquel. Isto provavelmente não foi discutido pelo fato do espectro *in situ* do níquel ter apresentado péssima relação sinal/ruído.

Em outro trabalho Tian⁴⁷ et al. verificam que com a diminuição do pH algumas bandas mudam suas intensidades. Por exemplo, a banda em 1189 cm^{-1} (respiração do anel triazólico) diminui com a redução do valor do pH desaparecendo em soluções com pH 2. O modo de estiramento do anel triazólico em 1388 cm^{-1} mostrou a mesma tendência. Por outro lado, a banda em 1096 cm^{-1} (deformação N-H no plano) tornou-se mais forte com a redução do pH. Os modos vibracionais relativos ao anel benzênico também reduzem suas intensidades em valores baixos de pH. Os autores sugerem, sem maiores detalhes, que isto pode estar relacionado com a estrutura do filme formado pelo BTAH na superfície metálica.

Com base nos espectros obtidos em diferentes valores de pH, Tian afirma que a estrutura do filme formado sobre a superfície metálica pode ser destruído em meios ácidos devido à facilidade de reprotonação do íon BTA^- . O autor ainda sugere que o BTAH nas formas neutra ou protonada se adsorve fracamente na superfície metálica, explicando deste modo a baixa eficiência do inibidor em meio ácido quando comparada à eficiência verificada em meio neutro de NaCl, onde devem ocorrer interações fortes metal/inibidor. Interessante notar que o autor faz estas observações comparando resultados obtidos em meio ácido com outros obtidos em meio neutro. Aparentemente o autor não leva em consideração que ele está estudando um metal (ferro) que se encontra ativo em meio ácido, e consequentemente sofre uma dissolução mais acentuada quanto menor o valor do pH do meio em estudo.

1.9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – M. Keddan, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (2), 257 (1981);
- 2 – M. Keddan, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (2), 266 (1981);
- 3 – D.R. Armstrong, R.A. Burnahm, *J. Electroanalytical Chemistry*, 176, 275 (1984);
- 4 – E. Chassaing, B. Sapoal, G. Daccord, R. Lenormand, *J. Electroanalytical Chemistry*, 279, 67 (1990);
- 5 – T. Pajkossy, *J. Electroanalytical Chemistry*, 364, 111 (1994);
- 6 – P. Zoltowski, *J. Electroanalytical Chemistry*, 443, 149 (1998);
- 7 – J.R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, NewYork, Wiley, cap. 3, (1987);
- 8 – A.J. Motheo, J.R.J. Santos, A. Sadkowski, A. Hamelin, *J. Electroanalytical Chemistry*, 397, 331 (1995);
- 9 – O. Sala, “*Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*”, UNESP, (1995);
- 10 – P. Corio, “*A contribuição do mecanismo de transferência de carga para o efeito SERS em interfaces eletroquímicas*” Tese de doutorado – IQUSP – SP, 1998;
- 11 – S.L.F.A. Costa, S.M.L. Agostinho, J.C. Rubim, *J. Electroanalytical Chemistry*, 295, 1990;
- 12 – V. CHIAVERINI, “*Aços e ferros Fundidos*” pg. 35, São Paulo, ABM, 1984;
- 13 – Z. PANOSSIAN, “*Corrosão e Proteção contra Corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*”. IPT, vol. 2, São Paulo (1993);
- 14 – G. TrabANELLI, in: *Corrosion Mechanisms* (F. Mansfeld), New York, Marcel Dekker (1987);
- 15 – J. O’M Bockris, D.A.J. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, 111: 736 (1964);
- 16 – L.I. Antropov, *Corros. Science*, 7: 607 (1967);
- 17 – L.I. Antropov, *Proc. 1st Int. Congress on Metálic Corrosion*, Londres (1962);
- 18 – G. TrabANELLI, A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunoro. *Proc. 6th European Symp. on Corrosion Inhibitors*, Univ. Ferrara, nº 05 (1971);

- 19 – K. Nobe, F.M. Donahue, *J. Electrochem. Soc.*, 114: 1012 (1967);
- 20 – K. Nobe, N. Elkadar, *Corrosion*, 37, 4 (1981);
- 21 – K. Nobe, N. Elkadar, *Corrosion*, 36, 5 (1981);
- 22 – S.N. Raicheva, B.V Aleksiev, E.I. Sokolova, *Corrosion Science*, 34, 2 (1993);
- 23 – G.L. Makovei, V.G. Ushakov, *Zaschivita metallov*, 23, 1 (1987);
- 24 – E. Stupnisek–Lisac, M. Metikos–Hukovic, *British Corrosion Journal*, 28, 1 (1993);
- 25 – K. Aramaki, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 10 (1968);
- 26 – W.J. Lorenz, K.E. Heusker, “*Corrosion Mechanisms*”, Ed. Florian Mansfeld, Mercer Dekker, Inc., New York, (1987);
- 27 – H. Bala, *Electrochim. Acta*, 30, 8 (1985);
- 28 – J. Tamm, P. Vares, *Soviet Electrochem.*, 23, 9 (1987);
- 29 – K. Nobe, N. Elkadar, *Corrosion*, 32, (1976);
- 30 – P.R.P. Rodrigues, “*O benzotriazol como inibidor de corrosão para o ferro e ligas ferrosas em meio de ácido sulfúrico*”, tese de doutorado, IQUSP, São Paulo, SP (1997);
- 31 – A.N. Onal, A.A. Aksut, *Corrosion Science*, 39, 4 (1997);
- 32 – J. Vosta, N. Hackerman, *Corrosion Science*, 30, 949 (1990);
- 33 – H. Luo, Y.G. Guan, K.N. Han, *Corrosion* 54, 721 (1998);
- 34 – R.L. Leroy, *Corrosion* 34 (3), 98 (1978);
- 35 – S.Z. Smialowska, G. Wieczoreck, *Corrosion Science*, 11, 843 (1971);
- 36 – D. Chebabe, Z.A. Chikh, N. Hajjaji, A. Shiri, F. Zucchi, *Corrosion Science*, 45, 309 (2003);
- 37 – M. Metikos-Hukovic, S. Brinic, Z. Grubac, R. Babic. *Proc. 8th European Symp. on Corrosion Inhibitors*, Univ. Ferrara, nº 01 (1995);
- 38 – Z. Ademovic, E. Stupnisek-Lisac. *8th European Symp. on Corrosion Inhibitors*, Univ. Ferrara, nº 01 (1995).

- 39 – R. Raicheff, K. Valcheva, E. Lazarova, *Proc. 7th European Symp. on Corrosion Inhibitors, Univ. Ferrara*, nº 09 (1990);
- 40 – M. Achouri et al, *Corrosion Science*, 43, 19 (2001);
- 41 – P. Li. T.C. Tan, J. Y. Lee, *Corrosion Science*, 38(11), 1935 (1996);
- 42 – M. Fleischmman, et al., *J. Electrochim Acta*, 30 ,879, (1985);
- 43 – R.J. Aroca, *Journal of Molecular Structure*, 292, (1983);
- 44 – J.C. Rubim, I.G.R. Gutz, W.J. Orville-Thomas, *Journal of Molecular Structure*, 100, (1983);
- 45 – J.C. Rubim, *Trends in Corrosion research*, 1-13, (1993);
- 46 – Z.Q. Tian, J.L. Yao, J.W. Zheng, R.A. Gu, *Langmuir*, 18, (2002);
- 47 – Z.Q. Tian, J.L. Yao, B. Ren, Z.F. Huang, P.G. Cao, R.A. Gu, *Electrochimica Acta*, (article in press – disponibilizado no site da revista) 00 (2003).
- 48 – H. Aranha, “*O benzotriazol como inibidor de corrosão do aço inoxidável 304 imerso em banhos de decapagem ácidos*”, dissertação de mestrado, IQUSP, 1994;

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica e medidas de impedância eletroquímica realizados no potencial de corrosão foi empregado um potenciostato da marca “Gamry” modelo PC4/300. Em todos os ensaios potenciodinâmicos empregou-se uma velocidade de varredura igual a 1 mV/s.

Nas curvas de polarização potencioestática e de cronoamperometria empregou-se um potenciostato da marca AARDVARK modelo PEC-1 interfaceado a um computador PC através de uma interface de controle/aquisição de dados desenvolvida para esta finalidade. Detalhes sobre a construção do circuito eletrônico encontram-se descritos na literatura¹.

Nas medidas eletroquímicas com controle do transporte de massa, empregou-se um eletrodo de disco rotativo (EDR) com contato de mercúrio da marca PARVEX. O controle do potencial do eletrodo foi realizado com auxílio de um potenciostato da marca RADIOMETER modelo Voltalab 40.

Para o polimento dos eletrodos de trabalho empregou-se uma politriz da marca “Struers” modelo DP-10.

Os ensaios de espectroscopia Raman *in situ* e *ex situ* foram realizados em um equipamento da marca *Renishaw* modelo Ramanscope 3000, equipado com microscópio Olympus (BTH2) e lente objetiva de 80x, com radiação excitante de 632,8 nm proveniente de um laser He-Ne Spectra Physics modelo 127. Nas medidas Raman *in situ* empregou-se um potenciostato EG&G PAR 273 para polarização do eletrodo.

Nas medidas de MEV empregou-se um equipamento da marca PHILIPS modelo XL-30.

2.2 – ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho foram construídos através da conexão de um segmento cilíndrico do material de estudo a uma haste de latão por meio de pressão. Este conjunto por sua vez foi embutido em resina epóxi. A área exposta dos eletrodos empregados foi de 0,283 cm². Na figura 2.1 é apresentado um esquema ilustrativo dos eletrodos empregados.

Figura 2.1 - Esquema ilustrativo do formato do eletrodo de trabalho empregado.

2.3 – CONTRA ELETRODO

Nos ensaios de impedância eletroquímica empregou-se uma rede de platina que envolvia a parede e o fundo do béquer utilizado como cela eletroquímica. Este arranjo foi necessário de modo a se obter uma distribuição favorável do campo elétrico em torno do eletrodo de trabalho, reduzindo deste modo dispersões em extremos de frequência durante as medidas. Para as demais medidas eletroquímicas empregou-se como contra eletrodo uma chapa retangular de platina com as dimensões 2,8cm x 3,8cm.

2.4 – ELETRODOS DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência empregado nas medidas eletroquímicas foi o eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS) fabricado no próprio laboratório. Periodicamente este eletrodo era testado contra um eletrodo de calomelano saturado comercial.

Nas medidas realizadas com emprego de eletrodo rotativo (EDR) também foi empregado um eletrodo de sulfato mercurioso como eletrodo de referência, entretanto com concentração de sulfato deci-molar.

Nas medidas de espectroscopia Raman *in situ* empregou-se um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência, devido a limitações do tamanho da cela eletroquímica.

Salvo as medidas de EIS e espectroscopia Raman, em todos demais ensaios foi empregado um capilar de Luggin na conexão do eletrodo de referência com a cela eletroquímica.

2.5 – CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS

Nos ensaios gravimétricos do aço carbono 1008 foram empregadas peças retangulares com área geométrica inicial de aproximadamente 37 cm^2 . Nas medidas com o aço inoxidável 304 foram empregados tarugos de forma cilíndrica com área geométrica de aproximadamente 27 cm^2 . Os ensaios gravimétricos foram realizados em um volume de 150 mL de solução e a pesagem dos corpos de prova foi feita em uma balança analítica de 4 dígitos. Estas medidas foram repetidas um mínimo de três vezes cada.

2.6 – CELA ELETROQUÍMICA

Como cela eletroquímica foi empregado um béquer com capacidade de 150 mL. Nas medidas de espectroscopia Raman *in situ* empregou-se uma mini cela construída em uma base de teflon. Nas figuras 2.2 e 2.3 são apresentados os esquemas das celas eletroquímicas utilizadas.

Figura 2.2 – Esquema ilustrativo da cela empregada nos ensaios eletroquímicos (fora de escala).

Figura 2.3 – Esquema ilustrativo da cela eletroquímica empregada nas medidas Raman *in situ* (fora de escala).

Nas curvas de polarização potenciostática catódica realizadas no eletrodo de ferro, a cela empregada apresentava a configuração da figura 2.2. Entretanto, o eletrodo foi acoplado pela parte inferior da cela (analogamente como na cela da figura 2.3). Esta disposição foi necessária para facilitar o desprendimento das bolhas de hidrogênio formadas na superfície do eletrodo de ferro.

2.7 – SOLUÇÕES EMPREGADAS

Todas as soluções foram preparadas com água bidestilada e reagentes de grau P.A. da MERCK, salvo o composto tolitriazol que é de procedência da CIBA GEIGY.

2.8 – POLIMENTO DOS ELETRODOS

Antes de qualquer ensaio, os eletrodos ou corpos de prova foram lixados com as lixas de SiC de granulometria 320, 400 e 600 mesh, enxaguados com água bidestilada e secos em jato de ar quente. Nas peças a serem submetidas a análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) o polimento seguia até lixa de granulometria 1200.

2.9 – CONDIÇÕES DE TRABALHO

Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente de $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Quando necessário foi utilizado um banho termostático de modo a corrigir a temperatura durante os ensaios.

Todas as medidas, com exceção das curvas catódicas para o levantamento da isoterma de adsorção sobre o eletrodo de ferro, foram realizadas em meio naturalmente aerado. No levantamento das curvas catódicas o sistema foi previamente desaerado por 30 minutos com fluxo de gás N_2 antes de cada medida.

2.10 – AJUSTES DOS DADOS IMPEDÂNCIA

O ajuste de circuitos equivalentes aos dados de impedância foram realizados com o auxílio dos softwares *Boukamp* e *ZSimpWin* (*EChem Software*) versão 2.10.

Ambos os programas utilizam-se do algoritmo NLLS-FIT (ajuste não linear por mínimos quadrados) para o ajuste dos dados.

As medidas foram realizadas com perturbação senoidal de 5mV e 5 pontos por década.

CAPÍTULO 3

SOBRE OS INIBIDORES ESTUDADOS

3.1 - O INIBIDOR BENZOTRIAZOL (BTAH)

O 1H-benzotriazol (BTAH) apresenta fórmula molecular $C_6H_5N_3$, e a estrutura apresentada na figura 3.1:

Figura 3.1 – Estrutura molecular do benzotriazol (BTAH).

Na literatura encontra-se como consagrado inibidor de corrosão para cobre. Nos últimos anos vem aumentando o número de trabalhos empregando o BTAH como inibidor para ligas de cobre como latão e ligas cobre-níquel. Trabalhos recentes vêm mostrando a eficiência do benzotriazol para o ferro e ligas ferrosas, principalmente os aços inoxidáveis em meio ácido. O BTAH pode se apresentar sob diferentes formas em função do pH em que se encontra. As formas em equilíbrio e os respectivos valores de pK em meio aquoso, à temperatura de 20°C, são apresentados abaixo:

Algumas propriedades químicas do benzotriazol são apresentadas na tabela abaixo:

Aparência	Flocos brancos
Peso molecular	119,12 g/mol
Ponto de fusão	96°C
Estabilidade térmica	160°C
Solubilidade em água (20 °C)	0,1 – 0,5 g /100g solução
Toxidade	Relativamente baixa

3.2 - O INIBIDOR TOLITRIAZOL (TTAH)

O tolitriazol (TTAH), também conhecido como metil-1H-benzotriazol, apresenta fórmula estrutural $C_7H_7N_3$, diferindo do BTAH pela presença de um grupo metil em sua estrutura. Poucos trabalhos relatam seu emprego como inibidor de corrosão, talvez devido a este apresentar menor solubilidade que o BTAH em meios aquosos. A sua estrutura é apresentada na figura 3.2.

Figura 3.2 – Estrutura molecular do tolitriazol (TTAH).

A literatura relata poucas propriedades químicas deste composto. Algumas estão relacionadas na tabela abaixo.

Aparência	Grânulos amarelos
Peso molecular	133,15 g/mol
Ponto de fusão	76 - 87°C
Estabilidade térmica	< 160°C
Solubilidade em água (20 °C)	0,01 g/100g solução
Toxidade	Relativamente baixa

CAPÍTULO 4
AÇO CARBONO 1008

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – AÇO CARBONO 1008

Neste item são apresentados os resultados referentes aos estudos do aço carbono 1008. Na tabela 4.1 é apresentada a composição química do aço carbono 1008 com relação aos seus principais elementos de liga.

Tabela 4.1 – Composição química do aço carbono 1008.

<i>elemento</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>S</i>	<i>F</i>	<i>Fe</i>
<i>% m/m</i>	0,060	0,330	0,021	0,048	99,54

4.1 - MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

As medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo foram realizadas com o objetivo de se encontrar o potencial estacionário, o qual será chamado de potencial de corrosão (E_{corr}). Os potenciais apresentados são relativos ao potencial do eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS).

As curvas de potencial de circuito aberto apresentadas na figura 4.1 mostram que o potencial evolui para valores mais positivos com o passar do tempo, atingindo um valor quase estacionário, o qual passamos a chamar de potencial de corrosão (E_{corr}). Este comportamento sugere a formação de uma camada protetora em solução mais eficiente que a camada protetora natural de óxidos também em solução, formada previamente na presença do oxigênio do ar. Os resultados obtidos concordam com os valores decrescentes de velocidade de corrosão nas primeiras horas de experimento.

Figura 4.1 – Curvas de potencial de circuito aberto para o aço 1008 em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores.

Analisando-se a figura 4.1, e comparando o comportamento desta com os valores da velocidade de corrosão mostrados na figura 4.2, observa-se uma concordância entre os resultados. Os valores de velocidade de corrosão e potencial de circuito aberto atingem um valor estacionário em aproximadamente 3600s, tempo este necessário para que a nova interfase metal/solução atinja a condição estacionária. A análise dos valores do potencial de circuito aberto estacionário mostra que os inibidores atuam como inibidores anódicos, deslocando significativamente o potencial de corrosão para valores mais positivos. Um deslocamento significativo (aproximadamente 50 mV) é verificado quando os inibidores se encontram na concentração de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sugerindo uma maior eficiência com o aumento da concentração.

4.2- MEDIDAS DE PERDA DE MASSA

As medidas de perda de massa em função do tempo, foram realizadas na ausência e presença dos inibidores nas concentrações de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A velocidade de corrosão em função do tempo de imersão das peças de aço carbono foi calculada a partir do valor de variação da massa do corpo de prova através da relação abaixo:

$$V_{\text{corr}} = \left[\frac{1}{A} * \frac{\Delta m}{\Delta t} \right]$$

onde :

A = área da placa em cm^2 ;

Δm = variação da massa em gramas;

Δt = intervalo do tempo de imersão em segundos.

Os resultados obtidos para perda de massa e os respectivos valores de velocidade de corrosão na ausência e presença dos inibidores encontram-se nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4. Estes resultados apresentados são valores médios referentes a um mínimo de 3 e máximo de 6 medidas à temperatura de $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Tabela 4.2 – Medidas de perda de massa e velocidade de corrosão para o aço 1008 imerso em meio aquoso de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ na ausência de inibidores.

Tempo de imersão / s	Δm / g	$V_{corr} / [(g.cm^{-2}.s^{-1}).10^{-5}]$
900	$0,0282 \pm 0,0005$	$5,08 \pm 0,06$
1800	$0,0470 \pm 0,0004$	$4,23 \pm 0,04$
2700	$0,0592 \pm 0,0003$	$3,56 \pm 0,05$
3600	$0,0834 \pm 0,0010$	$3,76 \pm 0,03$
5400	$0,1027 \pm 0,0005$	$3,08 \pm 0,02$
7200	$0,1423 \pm 0,0003$	$3,20 \pm 0,05$

Tabela 4.3 – Medidas de perda de massa e velocidade de corrosão para o aço 1008 imerso em meio aquoso de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ na presença de BTAH 1.10⁻³ e 1.10⁻² mol.L⁻¹.

Tempo de imersão / s	BTAH 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹		BTAH 1.10 ⁻² mol.L ⁻¹	
	Δm / g	$V_{corr} / [(g.cm^{-2}.s^{-1}).10^{-5}]$	Δm / g	$V_{corr} / [(g.cm^{-2}.s^{-1}).10^{-6}]$
900	$0,0132 \pm 0,0005$	$2,38 \pm 0,03$	$0,0021 \pm 0,0006$	$8,22 \pm 0,04$
1800	$0,0159 \pm 0,0002$	$1,43 \pm 0,05$	$0,0024 \pm 0,0004$	$4,69 \pm 0,02$
2700	$0,0198 \pm 0,0003$	$1,18 \pm 0,04$	$0,0031 \pm 0,0004$	$4,04 \pm 0,04$
3600	$0,0343 \pm 0,0005$	$1,54 \pm 0,02$	$0,0046 \pm 0,0005$	$4,50 \pm 0,03$
5400	$0,0420 \pm 0,0002$	$1,26 \pm 0,03$	$0,0048 \pm 0,0003$	$3,12 \pm 0,05$
7200	$0,0649 \pm 0,0002$	$1,46 \pm 0,02$	$0,0079 \pm 0,0004$	$3,86 \pm 0,06$

Tabela 4.4 – Medidas de perda de massa e velocidade de corrosão para o aço 1008 imerso em meio aquoso de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ na presença de TTAH 1.10⁻³ e 1.10⁻² mol.L⁻¹.

Tempo de imersão / s	TTAH 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹		TTAH 1.10 ⁻² mol.L ⁻¹	
	Δm / g	$V_{corr} / [(g.cm^{-2}.s^{-1}).10^{-5}]$	Δm / g	$V_{corr} / [(g.cm^{-2}.s^{-1}).10^{-6}]$
900	$0,0069 \pm 0,0008$	$1,24 \pm 0,06$	$0,0014 \pm 0,0005$	$5,96 \pm 0,03$
1800	$0,0098 \pm 0,0003$	$0,88 \pm 0,04$	$0,0017 \pm 0,0005$	$3,62 \pm 0,05$
2700	$0,0143 \pm 0,0002$	$0,86 \pm 0,05$	$0,0025 \pm 0,0004$	$3,55 \pm 0,04$
3600	$0,0194 \pm 0,0003$	$0,87 \pm 0,03$	$0,0029 \pm 0,0006$	$3,09 \pm 0,08$
5400	$0,0241 \pm 0,0004$	$0,73 \pm 0,02$	$0,0032 \pm 0,0003$	$2,27 \pm 0,03$
7200	$0,0284 \pm 0,0003$	$0,64 \pm 0,05$	$0,0040 \pm 0,0002$	$2,13 \pm 0,04$

Na figura 4.2 são apresentadas as velocidades de corrosão em função do tempo de imersão do corpo de prova.

Para pequenos tempos de imersão (900 segundos), a figura 4.2 mostra uma elevada velocidade de corrosão, sugerindo que a superfície seja mais ativa durante os primeiros instantes. Durante a imersão do metal ocorre um processo de dissolução da camada natural de óxidos formada ao ar e a formação de uma nova camada protetora de óxidos hidratados e hidróxidos, presentes na interfase metal/solução. Durante este

processo transitório a superfície metálica encontra-se menos protegida, facilitando o processo de dissolução do metal e consequentemente conduzindo a uma maior perda de massa.

Após o tempo de 5400 segundos verifica-se, dentro da precisão experimental, uma estabilização na velocidade de corrosão. Um valor constante, na ausência de inibidor, sugere que a partir de um certo intervalo de tempo a corrosão é generalizada.

Em baixa concentração ($1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) o inibidor TTAH se mostrou mais eficiente que o inibidor BTAH no meio estudado; com o aumento da concentração para $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ os inibidores apresentaram resultados equiparáveis. Estes resultados indicam que na concentração de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ mais de 95% da superfície encontra-se recoberta pelos inibidores.

Figura 4.2 – Velocidade de corrosão para o aço 1008 em função do tempo na presença e ausência dos inibidores.

O maior valor de eficiência obtido pelo TTAH na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, desde que os inibidores atuem pelo mesmo mecanismo, pode ser atribuído a um fator estérico resultante do maior volume deste inibidor devido à presença do grupo metila em sua estrutura. Este maior volume pode levar a um ligeiro aumento no grau de cobertura observado para este inibidor quando comparado ao inibidor BTAH.

Os valores de eficiência dos inibidores (θ) são mostrados na tabela 4.5. Estes valores foram obtidos a partir da relação:

$$\theta = \frac{V_{\text{corr } s/\text{inibidor}} - V_{\text{corr } c/\text{inibidor}}}{V_{\text{corr } s/\text{inibidor}}}$$

Tabela 4.5 – Eficiência dos inibidores obtidas dos valores de V_{corr} para $\Delta t = 6800$ s.

BTAAH 1.10^{-3} mol.L ⁻¹	TTAAH 1.10^{-3} mol.L ⁻¹	BTAAH 1.10^{-2} mol.L ⁻¹	TTAAH 1.10^{-2} mol.L ⁻¹
50%	80%	96%	97%

4.3 - CURVAS CRONOAMPEROMÉTRICAS

O estudo cronoamperométrico para o aço carbono 1008 foi realizado com o objetivo de se verificar a cinética de adsorção dos inibidores no instante em que o metal é introduzido em solução. Para tanto, a corrente foi registrada a partir do instante da imersão do eletrodo em solução, o qual foi submetido a uma sobretensão (η) anódica de 50 mV em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}) já conhecido de cada sistema solução/inibidor. Deste modo é possível estudar a cinética de formação do filme como deve ocorrer em uma situação prática como, por exemplo, quando uma peça é imersa em um banho para decapagem ácida. Na figura 4.3 são apresentados os cronoamperogramas para o aço carbono 1008 em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹, na ausência e presença dos inibidores.

Figura 4.3 – Cronoamperogramas a uma sobretensão anódica de 50 mV a partir do E_{corr} para o aço carbono 1008 em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores.

Os resultados cronoamperométricos acima mostram que a cinética de adsorção dos inibidores é rápida. Nota-se ainda que o aumento da concentração dos inibidores

resulta em uma diminuição no tempo necessário para se alcançar um valor de corrente quase estacionária. Os resultados obtidos mostram-se coerentes com a ordem de eficiência verificada para os inibidores através das curvas de polarização apresentadas na figura 4.4.

As medidas cronoamperométricas, a 50 mV de sobretensão anódica em relação ao E_{corr} , apontam para o mesmo comportamento relativo verificado através dos ensaios gravimétricos: os inibidores BTAH e TTAH se comparam na maior concentração ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), mas o inibidor TTAH é melhor inibidor quando a concentração é de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.4 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Na figura 4.4 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas para o aço carbono 1008 na ausência e presença dos inibidores.

Figura 4.4 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores.

A figura 4.4 mostra que os inibidores nas duas concentrações estudadas atuam sobre a corrente anódica, diminuindo-a. Deve ser levado em consideração que para a concentração de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, quando esta é comparada com a concentração de

$1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, os inibidores causam um deslocamento no potencial de corrosão da ordem de 50mV para o sentido anódico.

Verifica-se um desempenho significativo para ambos os inibidores quando estes se apresentam na concentração de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Nesta concentração em potenciais anódicos superiores a -880 mV , ocorre um aumento brusco do valor de densidade de corrente. Os resultados sugerem que o filme de inibidor, pré-estabelecido na região de potencial próxima ao potencial de corrosão, seja rompido o que dá origem a um aumento na velocidade do processo de dissolução anódica do metal.

4.5 – ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA NO E_{corr}

Na figura 4.5 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para o aço 1008 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores no E_{corr} .

Figura 4.5 – Diagrama de Nyquist para o aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores no E_{corr} .

Verifica-se na figura 4.5 um aumento significativo nos valores de R_p para as curvas onde a concentração dos inibidores é igual a $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A partir dos valores de R_p calculou-se a eficiência do inibidor (θ) empregando-se a relação:

$$\theta = \frac{R_{p \text{ c/ inibidor}} - R_{p \text{ s/ inibidor}}}{R_{p \text{ c/ inibidor}}}$$

Os valores das eficiência dos inibidores obtidos a partir dos valores de R_p dos resultados de impedância juntamente com as eficiências obtida através dos ensaios gravimétricos (tempo de 6800 seg.) são mostrados na figura 4.6.

Figura 4.6 – Valores de eficiência dos inibidores obtidos a partir de resultados de impedância e das medidas de perda de massa para o aço 1008 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹.

Verifica-se na figura 4.6 que a maior concentração dos inibidores resulta em um grau de recobrimento superior a 95% para o aço carbono. É interessante verificar que na concentração de 1.10⁻³ mol.L⁻¹ o inibidor TTAH apresenta uma eficiência superior à do BTAH.

Observa-se diferença nos valores de eficiência obtidos pelas diferentes técnicas quando os inibidores se encontram em baixa concentração. Por outro lado às técnicas apresentam valores de eficiência concordantes para elevadas concentrações dos inibidores. Na técnica de impedância, obtém-se uma velocidade de corrosão instantânea, enquanto nos ensaios gravimétricos temos um valor médio, onde ensaios na presença de maiores quantidades de inibidor resultam em uma velocidade de corrosão média menor, devido a menor taxa de corrosão desde os primeiros instantes do ensaio.

Devida a sua alta sensibilidade, a técnica de impedância pode detectar processos faradaicos que estejam ocorrendo através das frações de superfície recoberta pelo inibidor, de modo que o valor de R_p é uma resultante dos processos eletroquímicos

das regiões não recobertas e recobertas pelo inibidor. Por sua vez, as medidas gravimétricas refletem apenas os processos que ocorrem na fração de superfície não recoberta pelo inibidor, onde a taxa de corrosão é significativa, resultando em valores de eficiência mais elevados que aqueles obtidos pela técnica de EIS.

4.6 - MODELAGEM DOS RESULTADOS DE EIS POR CIRCUITOS EQUIVALENTES

Diferentes circuitos equivalentes foram testados nos resultados de impedância obtidos. Os circuitos mais apropriados, levando-se em conta os valores coerentes dos componentes e uma interpretação com a interfase metal/solução, foi obtido com o circuito do tipo $R(Q[R(RQ)])$, onde “Q” representa um elemento de fase constante “Cpe” (*constant phase element*). Este circuito é mostrado na figura 4.7. A análise visual dos diagramas de Nyquist da figura 4.5 mostra que o semi círculo tende a uma deformação em valores de baixa frequência, sugerindo o acoplamento de dois arcos capacitivos, levando a um circuito equivalente com pelo menos duas constantes de tempo RC. Os elementos CPE1 e CPE2 podem ser atribuídos à dupla camada formada nas regiões recobertas e não recobertas pelo inibidor.

Figura 4.7 – Circuito equivalente empregado no ajuste aos dados de EIS do aço carbono 1008.

Na figura 4.7 os elementos capacitivos estão representados por elementos de fase constante “CPE”. Um elemento de fase constante pode assumir um valor puramente capacitivo ou puramente indutivo, dependendo do valor do seu coeficiente “n”. O valor de admitância (Y) do CPE é dada por $Y = Y_0(j\omega)^n$, onde Y_0 é a admitância de um capacitor puro, j é um número imaginário e ω o valor de frequência. Quando $n = 1$ tem-se um capacitor puro, quando $n = -1$ tem-se um indutor puro e, no caso de $n = 0$, tem-se um resistor puro.

Um CPE é empregado no lugar de um capacitor puro de modo a compensar a não homogeneidade do sistema. É comum na literatura² serem encontrados sistemas em que eletrodos com alta rugosidade ou porosidade acarretam uma capacitância da dupla camada elétrica que é bem representada por um elemento de fase constante, com valor de “n” entre 0,9 e 1. Nas figuras 4.8 a 4.13 são apresentados os gráficos de Bode com os resultados experimentais e valores simulados através do circuito equivalente da figura 4.7. A forma de Bode foi escolhida para mostrar os ajustes dos circuitos equivalentes uma vez que este tipo de gráfico permite acompanhar a variação do ângulo de fase com a frequência, grandeza esta que não aparece nos diagramas de Nyquist.

Figura 4.8a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na ausência de inibidor.

Figura 4.8b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na ausência de inibidor.

Figura 4.9a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na presença de BTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 4.9b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na presença de BTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 4.10a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na presença de TTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 4.10b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na presença de TTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 4.11a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na presença de BTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 4.11b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na presença de BTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 4.12a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na presença de TTAH 1.10^{-2} mol.L $^{-1}$

Figura 4.12b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na presença de TTAH 1.10^{-2} mol.L $^{-1}$

As figuras 4.8 a 4.12 mostram que o circuito equivalente proposto se ajustou satisfatoriamente aos resultados de impedância obtidos na ausência e presença dos inibidores. Em alguns casos existe uma pequena divergência nos valores de impedância em baixas frequências, onde se inicia uma dispersão dos pontos experimentais. Ajustes abaixo do limite de 0,01 Hz não foram possíveis devido a grande dispersão dos pontos. Em alguns diagramas, como o da figura 4.8b, observa-se que no limite de altas frequências o ângulo de fase tende a um pequeno aumento (em torno de 100kHz) que pode ser atribuído ao eletrodo de referência.

Na tabela 4.6 são apresentados os valores dos componentes usados no circuito equivalente da figura 4.7.

Tabela 4.6 – Valores dos elementos do circuito equivalente proposto para as interfaces na ausência e presença dos inibidores.

Elemento	s/ inibidor	c/ BTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	c/ TTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	c/ BTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	c/ TTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
$R_o / \text{ohms.cm}^2$	0,56	0,59	0,62	1,12	0,76
$C_{pe1} / Y_o (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.s^n)$	312.10^{-6}	103.10^{-6}	123.10^{-6}	$48,7.10^{-6}$	$53,7.10^{-6}$
n1	0,88	0,87	0,95	0,93	0,9
R1	0,36	0,80	0,82	1,05	0,3
$C_{pe2} / Y_o (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.s^n)$	$68,9.10^{-6}$	$82,6.10^{-6}$	$52,7.10^{-6}$	$18,2.10^{-6}$	$16,6.10^{-6}$
n2	0,96	0,85	0,8	0,90	0,93
$R2 / \text{ohms.cm}^2$	6,67	7,36	11,42	169,5	217

O estudo por impedância eletroquímica no potencial de corrosão não permite delinear um mecanismo para o processo de oxidação do metal, em virtude do processo catódico simultâneo. No caso do ferro, em meio de H_2SO_4 , os estudos realizados por Mattos^{3,4} et al. só foram elucidados na região de Tafel. No caso do aço carbono surge mais um efeito complicador: a menor pureza do ferro (99,5%) e a presença de inclusões.

Nestas circunstâncias, tentou-se obter mais informações empregando-se a abordagem de circuitos equivalentes. Os dados da tabela 4.6 e os ajustes apresentados nas figuras 4.8 a 4.12 foram, neste caso, qualitativamente válidos por várias razões: na ausência e presença dos inibidores, os resultados experimentais se ajustam a um mesmo circuito equivalente; o referido circuito é relativamente simples; os valores de Y_o , que para $n = 1$, correspondem à capacitância, como n1 e n2 são próximos do valor unitário, podem ser considerados da ordem de dezenas a centenas de $\mu\text{F.cm}^{-2}$, o que tem significado físico; os valores de R_p crescem com o aumento da concentração do inibidor; a diminuição dos valores de Y_o com o aumento da concentração de inibidor pode estar associada à diminuição da constante dielétrica da interfase e/ou ao aumento da espessura da dupla camada elétrica⁵.

4.7 - ANÁLISE MORFOLÓGICA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas em corpos de prova atacados por solução ácida por 90 minutos em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência e presença dos inibidores nas concentrações de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Este período de imersão foi escolhido em função dos resultados de perda de massa, de modo que as velocidades de corrosão se apresentam constantes neste intervalo de tempo.

Nas figuras 4.14 são apresentadas as micrografias do aço carbono 1008 atacado pelo ácido sulfúrico na ausência dos inibidores. Pode-se observar nestes figuras um intenso processo de corrosão generalizada.

Figura 4.14a - Aço 1008 atacado por H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência de inibidores – 500 X

Figura 4.14b - Aço 1008 atacado por H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência de inibidores – 1000 X

Verifica-se nas micrografias acima a presença de algumas ilhas da estrutura do aço. O aço carbono 1008 apresenta em sua composição um teor de aproximadamente 0,06% m/m de carbono. Este teor de carbono é responsável por uma composição hipoeutetóide, a qual apresenta grãos escuros de perlita e grãos claros de ferrita visualizados com aumentos superiores a 200x. De acordo com a literatura^{6,7} a perlita é constituída por lamelas moles de ferrita e lamelas duras de cementita (Fe_3C), na proporção de 1:6.

Na micrografia da figura 4.14a pode-se verificar a existência de ilhas de perlita e em torno delas uma matriz tipicamente ferrítica. As ilhas perlíticas encontram-se em relevo, mostrando que o ataque é muito mais intenso sobre a fase ferrítica na matriz do

aço. Nota-se ainda uma pequena dissolução em alguns pontos das ilhas de perlita, onde possivelmente ocorre uma dissolução preferencial da fase ferrítica em relação a cementita.

Observa-se ainda na parte superior direita da figura 4.14a a presença de duas “crateras” na superfície do aço, provavelmente formadas pela dissolução de inclusões que inicialmente se encontravam presentes naquele ponto.

Nas figuras 4.15 e 4.16 são mostradas as micrografias da superfície do aço carbono atacada em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença dos inibidores.

Figura 4.15a - Aço 1008 atacado por H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de BTAH 10^{-3} M – 1000X

Figura 4.15b - Aço 1008 atacado por H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de BTAH 10^{-2} M – 1000X

Figura 4.16a - Aço 1008 atacado por H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de TTAH 10^{-3} M – 1000 X

Figura 4.16b - Aço 1008 atacado por H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de TTAH 10^{-2} M – 1000 X

As figuras acima mostram que mesmo na presença dos inibidores ainda há uma dissolução preferencial da fase ferrítica, entretanto esta é muito menos acentuada do que na ausência dos inibidores. Devido a esta diminuição da dissolução da fase ferrítica as estruturas perlíticas não chegaram a ser totalmente reveladas. O aumento de

concentração dos inibidores de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ leva a uma ligeira diminuição na corrosão generalizada.

Os pontos de inclusões mostrados nas micrografias acima indicam que os inibidores BTAH e TTAH não atuam sobre o processo de dissolução das mesmas. Tratando-se de um aço carbono, devida a baixa resistência química da matriz ferrítica, é possível que esteja ocorrendo a dissolução da matriz envolta do ponto de inclusão, e não do ponto de inclusão que muitas vezes apresenta elevada dureza⁸.

Na micrografia mostrada na figura 4.16a aparece uma inclusão ainda presente na estrutura do aço, entretanto esta inclusão não foi removida da estrutura possivelmente devido ao seu grande tamanho (aproximadamente $5 \mu\text{m}$). Na figura 4.17 são mostrados os resultados obtidos por análise de energia dispersiva (EDS) sobre um grande ponto de inclusão (A) e a matriz do aço (B).

Figura 4.17 Análise quantitativa por EDS de ponto de inclusão ainda presente na matriz (A) e matriz da superfície do aço carbono 1008 (B).

Na tabela 4.6 são apresentados quantitativamente os valores dos elementos constituintes da inclusão e da matriz do aço.

Tabela 4.6 – Resultado da análise por EDS dos espectros da figura 4.17

Ponto de análise	Percentual atômico dos elementos (%)					
	C	O	Al	Cr	Mn	Fe
A) inclusão	0,05	51,2	0,30	0,62	39,9	7,86
B) matriz	0,08	--	--	--	--	99,92

De acordo com os resultados acima pode-se concluir que em grande parte as inclusões são constituídas por manganês e, levando-se em conta o alto teor de oxigênio, provavelmente este elemento se encontra na forma de um óxido. Embora não se tenha quantificado o elemento enxofre, Rodrigues⁸ verificou em seu trabalho que este elemento também é responsável por inclusões neste tipo de aço.

CAPÍTULO 5

AÇO INOXIDÁVEL 304

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – AÇO INOXIDÁVEL 304

A caracterização do aço 304 foi inicialmente conduzida em meios de ácido sulfúrico $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$, entretanto, as perdas de massa apresentaram-se insignificantes indicando que o aço encontra-se passivado nestes meios. As curvas de polarização obtidas apresentaram baixos valores de corrente, bem como baixa reprodutibilidade. Este comportamento possivelmente ocorreu devido à estabilidade da camada de óxido em meios de ácido sulfúrico de até $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

A alta estabilidade deste aço é atribuída ao alto teor de molibdênio presente na liga. Rodrigues⁸ estudou a influencia do teor de molibdênio, verificando que quanto maior a concentração deste elemento maior a resistência à corrosão da liga. Na tabela 5.1 é apresentada a composição química do aço inoxidável 304 empregado neste trabalho, com relação aos seus principais elementos de liga.

Tabela 5.1 – Composição química nominal do aço inoxidável 304.

<i>Composição química (%) – Aço 304</i>									
C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S	Mo	N
0,05	0,35	1,73	18,4	8,10	0,36	0,039	0,026	0,49	0,062

Com base no resultado dos estudos preliminares expostos acima, a concentração de ácido empregada nos estudos no aço inoxidável 304 foi de $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

5.1 - MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

Na figura 5.2 são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores.

Figura 5.1 – Curvas de potencial de circuito aberto para o aço 304 em meio de ácido sulfúrico 4,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores.

Observa-se na figura 5.1 que o potencial evolui para valores mais positivos, comportamento semelhante ao observado para as curvas de potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008. Este resultado sugere que ocorre a formação de uma camada protetora em solução mais eficiente que a camada formada na presença do oxigênio do ar.

O deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos na presença dos inibidores pode ser um indicativo de que os inibidores estejam atuando como inibidores anódicos no processo de corrosão.

5.2 - MEDIDAS DE PERDA DE MASSA

Os resultados das medidas de perda de massa em função do tempo de imersão em ácido sulfúrico 4,5 mol.L⁻¹ para o aço 304 na ausência e presença dos inibidores foram transformados em velocidade de corrosão e são apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Medidas de velocidade de corrosão para o aço 304 imerso em solução de ácido sulfúrico 4,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores.

Tempo de Imersão / s	Vcorr / [(g.cm ⁻² .s ⁻¹).10 ⁻⁷]	Vcorr / [(g.cm ⁻² .s ⁻¹).10 ⁻⁸].			
		c/ BTAH		c/ TTAH	
	s/ inibidor	1.10 ⁻³ M	1.10 ⁻² M	1.10 ⁻³ M	1.10 ⁻² M
900	2,31 ± 0,08	7,81 ± 0,12	11,87 ± 0,04	12,60 ± 0,14	7,81 ± 0,08
1800	1,80 ± 0,04	9,61 ± 0,09	9,99 ± 0,09	10,41 ± 0,13	6,83 ± 0,06
2700	1,92 ± 0,09	7,71 ± 0,08	6,09 ± 0,05	9,31 ± 0,11	4,56 ± 0,07
5400	1,79 ± 0,05	6,75 ± 0,07	4,89 ± 0,07	6,21 ± 0,09	4,77 ± 0,04
7200	1,66 ± 0,06	7,55 ± 0,05	3,43 ± 0,08	7,15 ± 0,10	4,31 ± 0,05
10800	1,56 ± 0,05	7,43 ± 0,05	2,86 ± 0,05	7,89 ± 0,04	3,31 ± 0,04

Na figura 5.2 é mostrada a evolução da velocidade de corrosão com o tempo. Verifica-se, dentro da precisão experimental, que a estabilização da velocidade de corrosão ocorre após o intervalo de 5400 s.

Figura 5.2 – Velocidade de corrosão para o aço 304 em função do tempo na ausência e presença dos inibidores.

As velocidades de corrosão revelam que os inibidores BTAH e TTAH apresentam eficiências comparáveis, quando em mesma concentração, para longos períodos de imersão. Na tabela 5.3 são apresentadas as eficiências dos inibidores calculadas a partir dos valores de velocidade de corrosão estacionária.

Tabela 5.3 – Eficiência dos inibidores obtidas dos valores de V_{corr} em $\Delta t = 10800$ s.

BTAH 1.10^{-3} mol.L $^{-1}$	TTAH 1.10^{-3} mol.L $^{-1}$	BTAH 1.10^{-2} mol.L $^{-1}$	TTAH 1.10^{-2} mol.L $^{-1}$
52%	49%	82%	79%

Os valores de eficiência verificados são inferiores aos obtidos para o aço carbono 1008, principalmente na concentração de 1.10^{-2} mol.L $^{-1}$. Estes baixos valores podem ser consequência do elevado número de pequenas inclusões presentes no aço 304, como mostrado por microscopia eletrônica de varredura nas figuras 5.14a e 5.14b.

5.3 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA O AÇO 304

Na figura 5.3 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol.L $^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores.

Figura 5.3 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol.L $^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores.

Na figura 5.3 observa-se que, em termos de eficiência, as concentrações 10^{-2} e 10^{-3} mol.L⁻¹ dos inibidores se mostram comparáveis. Entretanto, para concentrações mais elevadas dos inibidores ocorre um deslocamento do potencial de corrosão de aproximadamente 140 mV no sentido anódico quando se consideram as soluções sem e com inibidor na concentração mais elevada. Isto sugere que os inibidores estejam atuando mais efetivamente sobre a semi-reação anódica. Analisando os deslocamentos dos potenciais de corrosão para cada concentração e dado o tipo de inibidor, observa-se que a ordem dos potenciais pode ser correlacionada com a ordem das eficiências obtidas a partir dos valores de R_p nos dados de impedância eletroquímica para o aço 304.

5.4 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA

Neste tópico são apresentadas curvas de polarização potencioestática anódica do aço inoxidável 304. O perfil destas curvas é interessante por apresentar a peculiaridade de dois picos de corrente crítica, geralmente não visíveis nas curvas potenciodinâmicas.

Na figura 5.4 são apresentadas as curvas de polarização anódica na ausência e presença dos inibidores. O tempo para estabilização de cada ponto da curva foi de 5 minutos.

Figura 5.4 – Curvas de polarização potencioestática para o aço 304 em meio de ácido sulfúrico 4,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores.

As curvas de polarização da figura 5.4 mostram o efeito dos inibidores sobre o processo de eletrodo. Ambos os picos de corrente crítica diminuem na presença dos inibidores.

O segundo pico (pico “a”) presente na curva sem inibidor pode ser atribuído a um processo de oxidação de alguns elementos de liga. Cabe ressaltar que este segundo pico nem sempre é verificado nas curvas, o que sugere que ele esteja relacionado a pequenas diferenças de composição da secção transversal do eletrodo que se encontra em estudo. O único trabalho encontrado na literatura que estuda este segundo pico é apresentado por *Hermas⁹ et. al.*. Neste trabalho, Hermas estudou ligas de aço inox com diferentes teores de componentes de liga, verificando que o elemento fósforo apresenta grande influência sobre o segundo pico. A presença deste elemento favorece o processo de adsorção de átomos de hidrogênio junto a superfície metálica e, com o aumento do potencial estes átomos podem ser reoxidados, resultando no segundo pico anódico. A percentagem de fósforo presente nas amostras de aço inoxidável 304 empregadas neste estudo é ligeiramente superior à presente nos aços empregados no estudo de *Hermas*, permitindo deste modo atribuir o segundo pico nas curvas potenciostática a presença do elemento fósforo na liga estudada.

Nas curvas de polarização apresentadas na figura 5.4 verifica-se outra particularidade na região da corrente de passivação. Em ambos casos, com e sem inibidor, surge nas curvas uma região onde a corrente passa por valores negativos (b). Levando-se em conta que as curvas experimentais são a resultante algébrica das curvas dos processos catódico e anódico, nesta região certamente tem-se a predominância do processo catódico no eletrodo. A Figura 5.5 ilustra as componentes teóricas de uma curva de polarização.

Figura 5.5 - Componentes teóricas de uma curva de polarização.

5.5 – ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA POR IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA NO E_{CORR}

Na figura 5.6 são apresentados os diagramas de impedância obtidos para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores.

Figura 5.6 – Aço 304 imerso em solução de H_2SO_4 4,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores.

Ao contrário do observado para o aço carbono, para o aço inoxidável 304 o inibidor BTAAH mostrou um melhor desempenho, principalmente quando os inibidores se encontram em baixa concentração.

Na figura 5.7 são apresentados os valores de eficiência dos inibidores obtidos a partir dos valores de R_p dos resultados de impedância e ensaios gravimétricos.

Figura 5.7 – Valores de eficiência dos inibidores obtidos a partir de resultados de impedância e de medidas de perda de massa para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol.L⁻¹.

Os resultados acima mostram que na concentração de 1.10^{-2} mol.L⁻¹ aproximadamente 85% da superfície do eletrodo encontra-se recoberta, tanto no caso do BTAH quanto no do TTAH. Os resultados de eficiência obtidos na concentração igual a 1.10^{-3} mol.L⁻¹ são inferiores aos verificados por Rodrigues⁸ para o aço 304. Entretanto deve-se levar em conta que o estudo de Rodrigues foi realizado em meio de H_2SO_4 2 mol.L⁻¹. Aranha¹⁰ mostrou em seu trabalho que o aumento da concentração do ácido diminui a eficiência inibidora. Os resultados de eficiência obtidos pela técnica de EIS mostram que na concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ o inibidor TTAH apresenta uma menor eficiência quando comparado ao BTAH em mesma concentração. Por outro lado, os resultados obtidos por ensaios gravimétricos mostram eficiências comparáveis para os inibidores na concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹.

A divergência entre os valores de eficiência obtidos pelas diferentes técnicas pode ser consequência de dois fatores: primeiramente deve-se lembrar que o tempo de medida no ensaio gravimétrico foi de até 3 horas, enquanto que as medidas de impedância foram levantadas em apenas 40 minutos. Em segundo lugar, a camada de óxidos protetores da superfície apresenta uma estrutura diferente, dependendo da técnica utilizada. As curvas de potencial de circuito aberto mostram que após 2 horas o potencial de corrosão ainda apresenta uma pequena taxa de variação, indicando que a

camada de óxidos hidratados e hidróxidos da superfície ainda sofre modificações. Nas medidas de impedância o valor estacionário de potencial de circuito aberto foi aguardado antes de cada medida, enquanto que nos ensaios gravimétricos a variação de massa leva em conta tanto a dissolução da camada de óxidos, que não se encontra estabilizada, quanto a dissolução do substrato metálico. Deste modo é de se esperar um valor elevado de perda massa, conduzindo a baixos valores de eficiência dos inibidores.

5.6 - MODELAGEM DOS RESULTADOS DE EIS POR CIRCUITOS EQUIVALENTES

A modelagem dos dados obtidos para o aço inoxidável 304 foi realizada empregando-se os circuitos equivalentes da figura 5.8.

Figura 5.8 – Circuitos equivalentes empregados nos ajustes aos dados de EIS do aço inoxidável 304.

O circuito equivalente “B”, o mesmo empregado nos ajustes do aço carbono 1008, mostrou um ajuste satisfatório nos diagramas de impedância na presença dos inibidores. Entretanto, na ausência dos inibidores, uma componente indutiva se destaca no diagrama de impedância como se pode observar na figura 5.6. Deste modo foram testados alguns circuitos com a presença de um elemento indutivo, sendo que o circuito mais simples que apresentou um bom ajuste dos pontos experimentais é o circuito “A” mostrado na figura 5.8.

Nas figuras 5.9 a 5.13 são apresentados os gráficos de Bode com os resultados experimentais e valores simulados através dos circuitos equivalentes da figura 5.8 para os sistemas na ausência e presença dos inibidores. Os ajustes mostrados na figura 5.9 referentes ao sistema na ausência de inibidor, mostram que o circuito equivalente “B” da figura 5.8 corresponde satisfatoriamente aos resultados experimentais.

Figura 5.9a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na ausência de inibidor.

Figura 5.9b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na ausência de inibidor.

Figura 5.10a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na presença de BTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 5.10b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na presença de BTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 5.11a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na presença de TTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 5.11b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na presença de TTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 5.12a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na presença de BTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 5.12b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na presença de BTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 5.13a – Diagrama do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência na presença de TTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 5.13b – Diagrama do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência na presença de TTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Na tabela 5.4 são apresentados os valores dos componentes usados no circuito equivalente da figura 4.7.

Tabela 5.4 – Valores dos elementos do circuito equivalente proposto para as interfases na ausência e presença dos inibidores.

Elemento	s/ inibidor	c/ BTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	c/ TTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	c/ BTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	c/ TTAH $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
$R_o / \text{ohms.cm}^2$	0,3	0,28	0,59	0,26	0,28
$C_{pe1} / Y_o (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^n)$	0,0023	319.10^{-6}	165.10^{-6}	323.10^{-6}	267.10^{-6}
n_1	0,88	0,94	0,84	0,94	0,94
R_1	38	0,40	0,34	1,2	1,4
$C_{pe2} / Y_o (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^n)$	0,119	76.10^{-6}	49.10^{-6}	76.10^{-6}	53.10^{-6}
n_2	0,76	0,94	0,93	0,92	0,93
$R_2 / \text{ohms.cm}^2$	4,3	253	102	638	500
L_1 / Henry	73	--	--	--	--
$R_3 / \text{ohms.cm}^2$	52	--	--	--	--

Os valores obtidos para os elementos de fase constante na presença dos inibidores são da mesma ordem de grandeza daqueles verificados no estudo do aço carbono 1008. Entretanto, os valores dos componentes capacitivos obtidos na ausência dos inibidores são muito elevados para um sistema eletroquímico. Como já citado anteriormente, diferentes circuitos equivalentes foram testados na ausência dos inibidores, porém nenhum mostrou simultaneamente, um bom ajuste e valores coerentes para os elementos capacitivos envolvidos. Sendo assim, os valores dos componentes obtidos na ausência dos inibidores, são mostrados apenas em caráter informativo, uma vez que o circuito equivalente proposto mostrou um bom ajuste dos dados experimentais.

No caso do aço inoxidável, devido a seus diferentes elementos de liga, a complexidade dos processos envolvidos é maior do que a dos demais materiais estudados.

Na ausência do inibidor, o processo de oxidação pode se estender além da reação Fe/Fe^{2+} para os demais elementos presentes na liga. Como isto é esperado, uma vez que a corrosão é generalizada, circuitos equivalentes de maior complexidade são necessários para modelar todos os processos da interfase metal/eletrólito.

Além disto, não se pode descartar a possibilidade dos inibidores formarem complexos com outros elementos além do ferro. O níquel, por exemplo, também forma complexo com o BTAH¹¹. Por outro lado, a aplicação de circuitos de alta complexidade, envolveria um número maior de constantes de tempo e, em consequência, um número maior de circuitos equivalentes poderiam igualmente descrever os resultados experimentais. Nestas condições se torna difícil à escolha de um modelo que melhor descreva os processos na interfase.

5.7 - ANÁLISE MORFOLÓGICA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas em corpos de prova atacados por solução ácida na ausência e presença dos inibidores. O tempo de imersão empregado no ataque de cada corpo de prova foi de 180 minutos. Similarmente ao procedimento do aço carbono, este tempo foi escolhido em função dos resultados de perda de massa, de modo que as velocidades de corrosão se apresentam praticamente constantes no referido intervalo de tempo.

Nas figuras 5.14a e 5.14b são mostradas as micrografias para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol.L⁻¹. Verifica-se um ataque bastante acentuado com alguns pontos preferenciais de dissolução. Devido ao formato alveolar destes pontos, pode-se presumir que possivelmente se trata da região em torno dos pontos de inclusão.

Figura 5.14a - Aço 304 atacado por H_2SO_4 4,5 M na ausência de inibidores – 500 X

Figura 5.14b - Aço 304 atacado por H_2SO_4 4,5 M na ausência de inibidores – 1000 X

Nas figuras 5.15 e 5.16 são mostradas as micrografias para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol.L⁻¹ na presença dos inibidores.

Figura 5.15a - Aço 304 atacado por H_2SO_4 4,5 M na presença de BTAH 10^{-3} M – 1000X

Figura 5.15b - Aço 304 atacado por H_2SO_4 4,5 M na presença de BTAH 10^{-2} M – 1000X

Figura 5.16a - Aço 304 atacado por H_2SO_4 4,5M na presença de TTAH 10^{-3} mol.L $^{-1}$ – 1000 X

Figura 5.16b - Aço 304 atacado por H_2SO_4 4,5M na presença de TTAH 10^{-2} M – 1000 X

Observa-se nas figuras acima que os inibidores atuam acentuadamente na inibição do processo de corrosão para o aço 304. Na presença dos inibidores apenas o entorno das inclusões sofre dissolução, não sendo verificada uma dissolução significativa da matriz. Devida a natureza austenítica desta liga, é provável que a matriz apresente uma dissolução insignificante, quando comparada à dissolução dos pontos de inclusão, sendo provavelmente a dissolução destes últimos, responsável pelo surgimento dos pontos de inclusões.

É difícil comparar a diferença de eficiência entre os inibidores com apenas a análise visual das figuras 5.15 e 5.16. Entretanto, para ambos os inibidores, é visível que quando estes se encontram em maior concentração ($1 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$) o diâmetro dos pontos de inclusão no aço são menores que aqueles observados para concentração de inibidor igual a $1 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$. Deste modo pode-se concluir que um aumento na concentração dos inibidores favorece uma maior proteção em torno das inclusões.

CAPÍTULO 6

FERRO

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – FERRO ARMCO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais dos estudos envolvendo o ferro. Os eletrodos empregados foram confeccionados com ferro de alta pureza (99,9 %), de procedência da empresa americana *ARMCO* (*American Rolling Mill Company*).

6.1 - CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

Na figura 6.1 são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto para o ferro imerso em solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores. As curvas na presença dos inibidores apresentam um comportamento semelhante para uma mesma concentração de inibidor.

Figura 6.1 – Curvas de potencial de circuito aberto para o ferro ARMCO em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores.

Observa-se na figura 6.1 que o potencial evolui para valores negativos, o que sugere que a interfase formada em solução é mais reativa do que a anterior, contendo camada de óxido formada ao ar. Este comportamento é o inverso do verificado para os aços 1008 e 304, onde a interfase metal/solução apresenta um aumento no potencial de circuito aberto, sugerindo maior estabilidade do material metálico. A presença dos inibidores desloca o potencial para valores mais positivos, entretanto este

deslocamento é pequeno, sugerindo que a ação dos inibidores é baixa, ou que estes estejam atuando como inibidores mistos.

6.2 – ESTUDO DO E_{corr} EM FUNÇÃO DA ROTAÇÃO DO DISCO.

Empregando-se o eletrodo de disco rotativo é possível obter informações mecânicas no potencial de corrosão, através de medidas de potencial de circuito aberto. De acordo com a teoria de Power¹² et al. é possível estudar uma série de mecanismos de corrosão através da dependência entre o potencial de corrosão, e parâmetros como frequência de rotação e concentração da espécie oxidante. Um coeficiente angular positivo no gráfico E_{corr} vs. $\text{Log}(2\pi.f)$ indica que o processo catódico é controlado pelo transporte de massa, enquanto que um coeficiente negativo indica que o transporte de massa está atuando sobre o processo anódico.

Na figura 6.2 são apresentados os valores do potencial de corrosão do ferro em função do logaritmo da frequência de rotação do eletrodo.

Figura 6.2 – Variação do potencial de corrosão em função logarítmica da velocidade de rotação do eletrodo na ausência e presença dos inibidores.

Os resultados da figura 6.2 sugerem que, na ausência dos inibidores, pelo menos um dos processos catódicos é controlado por transporte de massa e o processo anódico ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) é limitado pela transferência de carga.

O processo catódico controlado por transporte seria:

onde o O_2 , em baixa concentração, estaria sob controle difusivo convectivo. A outra reação:

em virtude da alta concentração de íons H^+ , não é controlada por transporte de massa.

Na presença dos inibidores os resultados mostram que pelo menos um dos processos anódicos é controlado por transporte de massa.

Neste caso os processos anódicos podem ser descritos por:

Onde “X” é referente ao inibidor na forma aniônica (BTA^- ou TTA^-).

A equação (1), representa, na ausência de inibidor, o processo de dissolução ferro, não controlado por transporte de massa.

A equação (2) representa a formação do filme, que é controlada pelo transporte do inibidor, em baixa concentração, à superfície do eletrodo. O emprego da equação (2) será melhor justificada no parágrafo 6.4, tabela 6.4, onde se verifica que o emprego do EDR eleva a eficiência do inibidor.

Uma outra interpretação para a inversão do controle da reação anódica é a possibilidade de que, na presença dos inibidores, o produto formado (complexo metal/inibidor) seja muito menos solúvel que aquele formado na ausência dos inibidores. Neste caso, a convecção forçada estaria ajudando a remover o produto de corrosão da superfície do eletrodo.

6.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Na figura 6.3 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores estudados.

Figura 6.3 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o ferro armco em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores.

As curvas apresentadas na figura 6.3 mostram que os inibidores apresentam um comportamento muito próximo para uma mesma concentração, embora o TTAH apresente sempre um maior deslocamento no sentido positivo. Interessante notar que a baixas sobretensões, onde a ação inibidora é significativa, o valor do deslocamento de potencial entre os inibidores BTAH e TTAH, tanto na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ quanto na de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, se mantêm constante. Isto pode ser um indicativo de que os inibidores estejam atuando pelo mesmo tipo de mecanismo nesta região de potencial ao longo da curva.

Na figura 6.4 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica catódica na ausência e presença dos inibidores na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. As curvas foram levantadas a partir de uma sobretensão catódica de 100 mV em relação ao E_{corr} do sistema.

Figura 6.4 – Curvas de polarização potenciodinâmica catódica para o ferro em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos inibidores.

Na tabela 6.1 são apresentados alguns valores do grau de eficiência (θ) em função da sobretensão aplicada ao eletrodo para concentração dos inibidores igual a $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 6.1 – Eficiência dos inibidores para o ferro em ácido sulfúrico $0,5 \text{ M mol.L}^{-1}$ em função da sobretensão aplicada. $[\text{inibidor}] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

η / mV	$i / \text{mA.cm}^{-2}$			Eficiência (θ)	
	s/ inibidor	c/ BTAH	c/ TTAH	c/ BTAH	c/ TTAH
+ 200	82,69	77,74	75,620	6,0 %	8,6 %
+ 175	60,32	55,37	53,990	8,2 %	10,5 %
+ 150	41,06	36,78	36,220	10,4 %	11,8 %
+ 125	25,41	22,58	22,440	11,1 %	11,7 %
+ 100	14,06	12,30	12,330	12,5 %	12,3 %
+ 75	6,58	5,59	5,629	15,0 %	14,5 %
+ 50	2,20	1,82	1,873	17,1 %	15,1 %
- 50	-5,37	-2,24	-1,410	58,3 %	73,8 %
- 75	-7,03	-2,79	-1,799	60,2 %	74,4 %
-100	-9,36	-3,59	-2,378	61,6 %	74,6 %
-125	-12,40	-4,84	-3,300	61,0 %	73,4 %
-150	-17,77	-6,89	-4,802	61,2 %	73,0 %
-175	-24,88	-10,28	-7,173	58,7 %	71,2 %
-200	-32,72	-15,65	-11,13	52,2 %	66,0 %

Os valores da tabela 6.1, bem como as curvas de polarização da figura 6.3, mostram que o TTAH possui um comportamento comparável ao do BTAH ao longo

de toda a polarização anódica. Entretanto, os dados da tabela 6.1 e a figura 6.4, mostram que o TTAH apresenta uma maior eficiência do que o BTAH, principalmente a elevados valores de sobretensão catódica. Os elevados valores do grau de eficiência, quando comparados aos obtidos por polarização anódica, sugerem que no processo catódico possa existir uma parcela de contribuição eletrostática na formação do filme protetor, uma vez que os inibidores se encontram protonados no meio estudado, enquanto que para o processo anódico existe apenas a formação do complexo com os íons do metal.

Empregando-se o método da polarização linear determinou-se a resistência de polarização (R_p) do ferro em meio de ácido sulfúrico, na presença e ausência dos inibidores. A velocidade de varredura empregada foi de 0,1 mV/s e as sobretensões (η) de -10 mV no sentido catódico e +10 mV no sentido anódico. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Resistências de polarização do Fe em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores.

Solução	R_p / Kohms.cm ⁻²
H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹	11,5 ± 0,4
H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ + BTAH 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	13,3 ± 0,8
H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ + TTAH 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	14,2 ± 0,2

Os valores de R_p obtidos são da mesma ordem de grandeza dos observados por Onal¹³. A partir dos valores da resistência de polarização foram calculados os valores de densidade de corrente de corrosão segundo a relação:

$$I_{\text{corr}} = \frac{RT}{zFR_p}$$

Empregando-se os dados de polarização anódica e catódica foram obtidos os valores da densidade de corrente de corrosão através do método da extrapolação do gráfico de Tafel ($\eta = a + b \log |i|$) para o valor de sobretensão nula.

Os valores de I_{corr} , obtidos pelos dois métodos, são apresentados na tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Densidades da corrente de corrosão obtidos a partir da extrapolação de Tafel e do método da polarização linear.

Solução	Polarização linear ($i / A.cm^{-2}$)	Extrapolação Tafel Anódica ($i / A.cm^{-2}$)	Extrapolação Tafel catódica ($i / A.cm^{-2}$)
s/ inibidor	$11,16.10^{-6}$	$1,69.10^{-3}$	$3,31.10^{-3}$
c/ BTAH $1.10^{-3} mol.L^{-1}$	$9,65.10^{-6}$	$1,44.10^{-3}$	$1,54.10^{-3}$
c/ TTAH $1.10^{-3} mol.L^{-1}$	$9,04.10^{-6}$	$1,49.10^{-3}$	$0,93.10^{-3}$

Como se pode verificar na tabela 6.3, os valores da corrente de corrosão obtidos pelo método da polarização linear são muito inferiores, quando comparados com aqueles obtidos pela extrapolação de Tafel. Isto mostra que o mecanismo da reação a uma elevada sobretensão, correspondente à região de Tafel, não é o mesmo verificado no potencial de corrosão. Deve-se ainda levar em conta que estas medidas foram conduzidas em meio aerado, onde a presença do oxigênio influencia os processos eletroquímicos, principalmente os valores de I_{corr} obtidos pela extrapolação de Tafel realizada na curva catódica.

6.4 - EFEITO DA ROTAÇÃO DO DISCO SOBRE A AÇÃO DOS INIBIDORES

Empregando-se um eletrodo de disco rotativo (EDR) foram realizadas curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo, de modo a verificar a influência do efeito de transporte de massa na ação dos inibidores.

Nas figuras 6.5, 6.6 e 6.7 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmicas para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 mol.L^{-1}$, na ausência e presença dos inibidores, com velocidades de rotação do disco iguais a zero, 400 rpm e 800 rpm. Empregou-se em todas as medidas a velocidade de varredura de $1 mV/s$.

Figura 6.5 – Curvas de polarização para o ferro em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência dos inibidores, a diferentes valores de rotação do EDR.

Figura 6.6 – Curvas de polarização para o ferro em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de BTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a diferentes valores de rotação do EDR.

Figura 6.7 - Curvas de polarização para o ferro em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de TTAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a diferentes valores de rotação do EDR.

Observa-se um pequeno efeito da convecção forçada sobre todos os sistemas estudados, visível quando se comparam os valores de corrente em cada potencial com EDR parado e girando. A mudança de 400 rpm para 800 rpm não apresenta diferença significativa de comportamento, dentro da precisão experimental.

Nota-se que tanto na ausência quanto na presença do inibidor, o efeito da agitação se dá no sentido de diminuir a densidade de corrente a baixas sobretensões e de elevá-las à altas sobretensões. No primeiro caso, a diminuição de corrente pode ser atribuída ao aumento da velocidade da reação catódica O_2/H_2O , quando se emprega o EDR, tornando a corrente resultante menor. A elevadas sobretensões, por outro lado, se vê o efeito do transporte de massa sobre a reação anódica Fe/Fe^{2+} , na região de Tafel, elevando a velocidade deste processo.

Na tabela 6.4 são mostrados, para efeito de comparação, os valores de eficiência do BTAH e TTAH, de cada sistema, sobre diferentes condições hidrodinâmicas, na região de baixas sobretensões, para $E = -0,89 \text{ V} / \text{ESS}$.

Tabela 6.4 – Eficiência inibidora com eletrodo parado e girando na potencial de $-0,89 \text{ V} / \text{ESS}$ para os inibidores BTAH e TTAH.

Condição Hidrodinâmica	BTAH		TTAH	
	$1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
EDR - Parado	13,9	57,8	21,7	65,1
EDR - 400 RPM	22,2	79,1	44,5	86,3

Os resultados da tabela 6.4 levam a conclusão que o transporte de massa é uma etapa importante no processo de inibição. Observa-se que para todos os sistemas estudados a eficiência é maior quando se emprega convecção forçada.

6.5 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS INIBIDORES TRIAZÓLICOS SOBRE A SUPERFÍCIE DO FERRO EM MEIO DESAERADO DE H_2SO_4 $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$.

Foi realizado o estudo da interfase ferro/solução-inibidor através de curvas de polarização potenciostática catódica. Estes ensaios foram realizados em meio desaerado por meio de gás N_2 , de modo que a corrente de redução do oxigênio pode ser desprezada. A partir dos resultados obtidos calculou-se o valor do grau de

cobertura do inibidor e aplicaram-se os valores de θ ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir. O modelo de isoterma de adsorção escolhido foi o de Langmuir por ser um dos modelos mais simples e já haver constatação, na literatura, da obediência a este modelo do sistema ferro/BTAH¹⁴.

Nas figuras 6.8 e 6.9 são apresentadas as curvas de polarização potencioestática catódica na ausência e presença dos inibidores BTAH e TTAH, em diferentes concentrações.

Figura 6.8 – Curvas potencioestática catódica para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença do inibidor BTAH.

Figura 6.9 – Curvas potenciostática catódica para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença do inibidor TTAH.

Comparando-se as figuras 6.8 e 6.9 observa-se que o inibidor TTAH apresenta um melhor comportamento que o observado para o inibidor BTAH no que diz respeito à queda do valor de corrente em elevados valores de sobretensão. As curvas obtidas na presença do TTAH seguem um padrão em função da concentração, mas isto não é observado na presença do inibidor BTAH, onde ocorre um cruzamento entre as curvas de polarização a baixas concentrações do inibidor ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), evidenciando a baixa eficiência deste inibidor nestas condições.

Através dos valores do grau de cobertura obtidos das curvas de polarização aplicaram-se os valores de θ ao modelo de isoterma de Langmuir. Segue uma breve descrição do modelo e Langmuir^{15,16}.

O modelo de Langmuir leva em consideração as seguintes preposições:

- ocorre a formação de uma monocamada;
- não existe interação lateral entre espécies vizinhas adsorvidas;
- cada sítio pode acomodar uma única espécie adsorvida (molécula ou íon);
- as moléculas são adsorvidas em sítios definidos e localizados;
- a energia de adsorção é a mesma em todos os sítios.

f) no equilíbrio, as velocidades dos processos de adsorção e dessorção são iguais.

A partir da última proposição 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:

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

onde:

K_{ads} = constante de velocidade de adsorção,

P_A = pressão parcial da 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:

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

onde:

K_d = constante da velocidade de dessorção.

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

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

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

onde $K_a / K_d = K$ = constante de equilíbrio para a distribuição das espécies 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 pela equação:

$$\theta / (1-\theta) = K_{\text{ads}} \cdot C$$

ou ainda dividindo a expressão anterior por $K\theta$, obtendo-se:

$$C/\theta = 1/K_{\text{ads}} + C$$

Onde:

C – concentração da espécie a ser adsorvida,

θ - grau de cobertura,

K_{ads} – constante de equilíbrio de adsorção,

Os resultados das isotermas de adsorção aplicadas às interfases Fe/BTAH e Fe/TTAH são apresentados nas figuras 6.10 e 6.11. Os dados foram ajustados em três valores distintos de potencial, a saber: -1060 mV, -1130 mV e -1200 mV em relação ao eletrodo de sulfato de mercúrio saturado (ESS).

Figura 6.10 – Verificação da isoterma de Langmuir para o BTAH na interface Fe/H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em diferentes condições de potencial

Figura 6.11 – Verificação da isoterma de Langmuir para o TTAH na interface Fe/H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em diferentes condições de potencial

A figura 6.10 mostra que para uma baixa sobretensão (~100 mV), correspondente ao potencial de -1060 mV vs. ESS, o inibidor BTAH segue com boa correlação a isoterma de Langmuir, apresentando coeficientes angulares ligeiramente abaixo do valor unitário. Para valores maiores de sobretensão verifica-se que o inibidor BTAH não segue a isoterma proposta. Isto pode ser explicado pelo fato do inibidor BTAH apresentar uma baixa eficiência a elevadas sobretensões catódicas quando se encontra em baixas concentrações, conforme já visto na figura 6.4.

Os resultados da figura 6.11 mostram que para o inibidor TTAH os pontos experimentais seguem com boa precisão o modelo de Langmuir, apresentando coeficientes de correlação da ordem de 0,99 em toda faixa de concentração e potencial estudado. Os coeficientes angulares obtidos foram ligeiramente maiores que a unidade, indicado a possibilidade de mais de uma molécula inibidora estar ocupando um único sítio de adsorção.

A partir do inverso do coeficiente linear dos gráficos das figuras 6.10 e 6.11 obteve-se o valor do K_{ads} para os inibidores estudados. De posse dos valores de K_{ads} calculou-se o valor do $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ a partir da relação:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{ads}}$$

Os valores calculados de K_{ads} e ΔG^0_{ads} para os inibidores nos diferentes potenciais em que as isotermas de adsorção foram estudadas são apresentados na tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Valores de K_{ads} e ΔG^0_{ads} para os inibidores BTAH e TTAH.

	BTAH		TTAH	
Potencial	$K_{ads} / 10^3 M^{-1}$	$\Delta G^0_{ads} / kJ mol^{-1}$	$K_{ads} / 10^3 M^{-1}$	$\Delta G^0_{ads} / kJ mol^{-1}$
-1060 mV	10	-22,8	14,3	-23,7
-1130 mV	--	--	14,3	-23,7
-1200 mV	--	--	12,5	-23,3

Os valores de ΔG^0_{ads} sugerem que o processo envolvido na interação metal/inibidor é de natureza química. O valor do ΔG^0_{ads} obtido para o BTAH no potencial de -1060 mV é comparável com o encontrado na literatura¹⁴. O TTAH se mostra mais efetivo como inibidor para a reação H^+/H_2 do que o BTAH, embora os valores de K_{ads} sejam apenas 40% mais elevado do que o observado para o B[[[TAH.

6.6 - DADOS DE IMPEDÂNCIA PARA O FERRO ARMCO NO E_{corr}

Neste item são apresentadas as medidas de EIS realizadas no potencial de corrosão do eletrodo. Na figura 6.12 são mostrados os diagramas de Nyquist para o ferro em meio de H_2SO_4 na presença e ausência dos inibidores BTAH e TTAH nas concentrações de $1 \cdot 10^{-3}$ e $1 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. O gráfico de Nyquist da figura 6.12 mostra que em alta concentração os inibidores aparentemente favorecem um processo de desorção da superfície metálica de modo que se tem início a um processo indutivo.

Figura 6.12 – Diagrama de Nyquist para o ferro armco em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores.

Na figura 6.13 é mostrada a eficiência (θ) dos inibidores calculada a partir dos valores da resistência de polarização (R_p) obtidos dos dados de impedância.

Figura 6.13 – Eficiências dos inibidores obtidas a partir dos valores de resistência de polarização para o ferro armco.

Verifica-se na figura 6.13 que o aumento da concentração dos inibidores acarreta um aumento na eficiência dos mesmos, embora os valores de eficiência sejam baixos mesmo a elevadas concentrações dos inibidores. Verifica-se ainda uma inversão na ordem da eficiência do BTAH e TTAH com a mudança da concentração. Entretanto os valores de R_p obtidos para concentração de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ são muito próximos e, levando-se em conta que para três medidas o desvio médio dos valores de R_p é de ± 4 ohms, pode-se considerar a eficiência dos inibidores TTAH e BTAH comparáveis na concentração de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

6.7 - ESTUDO DO EFEITO DOS INIBIDORES NO MECANISMO DE DISSOLUÇÃO DO FERRO EM MEIO DE ÁCIDO SULFÚRICO POR EIS.

O estudo mecanístico da ação dos inibidores foi realizada em igualdade de condições do trabalho de Mattos^{3,4} et al.. Deste modo foi possível analisar a influência dos inibidores sobre o mecanismo de dissolução do ferro em meio de ácido sulfúrico, já amplamente estudado.

Nas figuras 6.14 a 6.19 são mostrados os diagramas de impedância eletroquímica para o ferro na ausência e presença dos inibidores BTAH e TTAH. Os diagramas foram obtidos empregando-se o eletrodo de disco rotativo (EDR), com uma velocidade angular de 1600 rpm. Todas as medidas de impedância foram realizadas com o eletrodo polarizado anodicamente no potencial de $-0,813$ V vs. ESS. Este potencial foi escolhido de tal forma que, na ausência de inibidor tem-se $i = 50 \text{ mA.cm}^{-2}$, valor de “i” no qual Mattos^{3,4} et al. estudaram a interfase Ferro/sulfato na ausência de inibidores. Neste potencial assegura-se que a superfície do eletrodo encontra-se livre de hidrogênio adsorvido. Em potenciais menos anódicos do que o estudado, o processo catódico envolvendo a adsorção/dessorção do hidrogênio na superfície do eletrodo pode ser detectado nos diagramas de impedância, mascarando os processos característicos da dissolução do ferro.

Na figura 6.14 é mostrado o diagrama de impedância na ausência de inibidores. Verifica-se a presença de um arco capacitivo, em elevadas frequências, relativo à relaxação da dupla camada elétrica (DCE), seguido de dois arcos indutivos em menores frequências. Estes resultados são os mesmos verificado por Mattos^{3,4} et al.

Figura 6.14 - Diagrama de impedância para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência dos inibidores.

De acordo com o modelo proposto por Mattos^{3,4} et al., o arco indutivo em maior frequência está relacionado ao processo de relaxação da espécie Fe(I)ads , enquanto o arco indutivo em menor frequência corresponde à relaxação do intermediário Fe(II)ads .

Nas figuras 6.15 a 6.17 são mostrados os diagramas de impedância obtidos na presença de BTAH nas concentrações de 1.10^{-5} , 1.10^{-3} e $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 6.15 - Diagrama de impedância para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de BTAH $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 6.16 - Diagrama de impedância para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de BTAH $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 6.17 - Diagrama de impedância para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de BTAH $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Observa-se na Figura 6.15 que a presença de baixa concentração de BTAH ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) não altera os processos de eletrodo verificados na ausência do inibidor (Figura 6.14), isto é, os dois arcos faradaicos de natureza indutiva são encontrados, além do arco capacitivo, visto em mais altas frequências relativo à relaxação da DCE.

As frequências características destes dois arcos indutivos são praticamente as mesmas encontradas para o sistema sem inibidor, sugerindo que a cinética de relaxação dos intermediários $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$ e $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$ não sofre alteração pela presença de BTAH, nesta faixa de concentração. O valor obtido de resistência de polarização (R_p) nesta condição é ligeiramente superior ao valor encontrado para o sistema sem inibidor. Este resultado pode estar relacionado a um pequeno grau de recobrimento da molécula BTAH na superfície do eletrodo.

Com o aumento da concentração de BTAH, se observam modificações no comportamento dos diagramas de impedância (Figuras 6.16 e 6.17). Verifica-se um aumento do tamanho do arco indutivo encontrado em maior frequência, sem haver alteração da sua frequência característica, o que pode ser um indicativo de que o inibidor não atua sobre o intermediário $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$. Já o segundo arco indutivo diminui bastante de tamanho e sua frequência característica aumenta com o aumento da concentração do inibidor. Além disso, um novo arco capacitivo é visto na faixa de mais baixas frequências, possivelmente envolvendo apenas a espécie intermediária $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$, tendo em vista que o arco indutivo em maior frequência não sofre modificação.

Observa-se ainda que, com a diminuição da concentração do inibidor (figuras 6.16 e 6.17), ocorre um deslocamento da frequência característica do segundo arco indutivo (em mais baixa frequência) para valores menores, aproximando-se do valor de frequência característica, observada no segundo arco indutivo na ausência do inibidor.

Nas figuras 6.18 e 6.19 são apresentados os diagramas de impedância na presença do inibidor TTAH.

Figura 6.18 - Diagrama de impedância para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de TTAH $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 6.19 - Diagrama de impedância para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de TTAH $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

De um modo geral o comportamento do inibidor TTAH é similar ao verificado para o BTAH em mesmas condições de concentração. Na maior concentração estudada verifica-se uma perfeita correspondência entre as frequências características dos arcos para os dois inibidores.

Em termos mecanísticos, de acordo com o mecanismo proposto por Mattos^{3,4} et al., os resultados de impedância sugerem que os dois inibidores estejam atuando sobre o intermediário $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$, estabilizando-o na superfície. Isto faz com que o arco

indutivo, encontrado em mais baixas frequências, diminua muito de tamanho (*inibidor BTAH – figuras 6.14 a 6.17*) com o aumento da concentração do inibidor, e surja um arco capacitivo na faixa de mais baixas frequências. Este arco capacitivo sugere a presença de uma nova espécie adsorvida envolvendo o inibidor. O aumento do tamanho do primeiro arco indutivo, observado na presença de 10^{-3} e 10^{-2} mol.L⁻¹ dos inibidores, pode estar relacionado a uma diminuição da concentração de Fe(I)_{ads}, já que os inibidores estabilizam o intermediário Fe(II)_{ads}. Nesta faixa de concentração dos inibidores apesar da eficiência de inibição não ser elevada, é notória a sua influência no mecanismo de dissolução do ferro.

Em baixas concentrações (10^{-5} mol.L⁻¹) foi visto que o TTAH, similarmente ao BTAH não modifica o processo de dissolução do ferro já que nenhuma alteração foi vista no diagrama de EIS em relação ao sistema sem inibidor.

Embora os resultados de impedância tenham sido realizados em um pequeno número de condições, o comportamento dos diagramas na presença do inibidor caracteriza uma interação dos inibidores com a espécie Fe(II)_{ads}. Com base nestes diagramas, na figura 6.20 é apresentado o modelo de dissolução do ferro em meio de sulfato proposto por Mattos^{3,4} et al., juntamente com uma proposta de mecanismo de atuação dos inibidores. Nos mecanismos mostrados, a espécie Fe*(I)_{ads} pode ser desprezada, uma vez que no pH onde se realizou o estudo do efeito dos inibidores esta espécie não é considerada. Os dois mecanismos propostos exploram a possibilidade dos inibidores estarem atuando sobre a espécie Fe*(II) que, de acordo com o modelo de Mattos^{3,4} et al., é responsável pela passivação do ferro em elevados potenciais. O mecanismo 2, quando comparado ao mecanismo 1, leva em conta a possibilidade da espécie Fe(II)XTA_{ads} passar a Fe(II) diretamente, sem a etapa com o intermediário Fe(II)_{ads}. Esta etapa deve ser presumida no caso do filme formado apresentar alguma parcela de solubilidade.

Mecanismo Keddard e Mattos: **Mecanismo proposto 1:** **Mecanismo proposto 2:**

onde : $\text{Fe(II)XTA}_{\text{ads}} = \text{Fe(II)BTA}_{\text{ads}}$ ou $\text{Fe(II)TTA}_{\text{ads}}$

Figura 6.20 – Mecanismos propostos para dissolução do ferro na presença dos inibidores

6.8 - RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Neste item são apresentados os resultados obtidos através de espectroscopia Raman, para o ferro na presença dos inibidores BTAH e TTAH. Somente foi possível obter bons resultados após a otimização do processo de ativação do eletrodo de ferro, através de ciclos de oxidação e redução do eletrodo, sendo o procedimento detalhado abaixo.

Após tratamento superficial usual com lixas de grana 600 e 1200 o eletrodo foi imerso em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e submetido a 3 ciclos segundo a programação abaixo. Todos os potenciais estão em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl:

A varredura no sentido anódico $\rightarrow$ catódico se mostra interessante, uma vez que a taxa de oxidação da superfície metálica vai se tornando cada vez menor propiciando uma maior rugosidade da superfície, através da formação de pontos de oxidação cada vez mais localizados.

Na figura 6.21 são apresentados os espectros Raman obtidos *in situ* na superfície do eletrodo em diferentes valores de sobretensão. As bandas de maior interesse foram marcadas na figura. As bandas marcadas com um asterisco (829 cm^{-1} e 1646 cm^{-1}) são bandas de plasma induzidas pelo laser. Em 1366 cm^{-1} existe outro sinal de plasma de média intensidade, porém esta banda do plasma deve se encontrar mascarada pelo sinal muito mais intenso em 1372 cm^{-1} , atribuído ao estiramento do anel benzênico.

Figura 6.21 – Espectro Raman da superfície do eletrodo na presença de BTAH 0,10 mol.L⁻¹ em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em diferentes valores de sobretensão.

Na figura 6.21 pode-se verificar a ausência do modo em 1096 cm⁻¹, atribuído à deformação no plano da ligação N-H, para todos os espectros. Isto é um forte indicativo de que o BTAH se encontra na forma BTA⁻ na superfície do eletrodo, sugerindo a formação de um complexo com o ferro. A modificação de algumas intensidades relativas com a mudança do potencial evidencia que os espectros são provenientes da superfície do eletrodo e não da solução. Os espectros acima mostram que em valores de potenciais anódicos (+200mV) a banda em 975 cm⁻¹, atribuída à vibração da espécie SO₄²⁻, sofre um ligeiro aumento. Para potenciais catódicos (-100 mV) a banda em 1128 cm⁻¹ atribuída a espécie BTAH₂⁺, aumenta sua intensidade relativa. Isto mostra um possível efeito eletrostático sobre as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. Em elevados potenciais catódicos (- 200 mV) verifica-se a perda do sinal. Segundo Tian¹⁵, isto pode ocorrer devido a atração de íons H⁺ até a superfície do eletrodo. Esta atração resulta na recombinação deste íon com a espécie BTA⁻, destruindo o filme do inibidor. Uma análise através do microscópio óptico antes da medida Raman mostrou que neste valor de sobretensão o desprendimento de gás hidrogênio é relativamente grande, onde as bolhas formadas na superfície do eletrodo também podem reduzir significativamente a intensidade do sinal Raman detectado.

Na figura 6.22 são mostrados os espectros Raman para o BTAH sólido e para o cristal do complexo Fe(II)BTA preparado em laboratório.

Figura 6.22 – Espectro Raman do BTAH sólido e complexo Fe(II)BTA.

Verifica-se no espectro acima que a banda em 1096 cm^{-1} , atribuída à deformação no plano da ligação N-H, não aparece no espectro do complexo Fe(II)BTA. No espectro do complexo Fe(II)BTA aparece uma forte banda em 972 cm^{-1} , que é atribuída ao ânion sulfato. Esta banda está presente em todos espectros obtidos *in situ*, bem como no espectro do sal FeSO_4 . Uma possibilidade é que o ânion sulfato esteja presente como contra íon no complexo Fe(II)BTA. Na figura 6.23 são apresentados os espectros dos sais FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. As bandas de menor intensidade marcadas com um asterisco são plasmas provenientes do laser.

As bandas em 1030 cm^{-1} e 1148 cm^{-1} , verificadas para o sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentam uma intensidade menor que a banda observada em 975 cm^{-1} para o sal FeSO_4 . É de se esperar que o espectro do íon sulfato livre em solução se assemelhe muito mais ao espectro da solução do composto FeSO_4 do que ao espectro do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ que se encontra em um arranjo cristalino mais complexo. Talvez por este motivo as bandas em 1030 cm^{-1} e 1148 cm^{-1} não se destaquem nos espectros *in situ* e do complexo Fe-BTA.

Figura 6.23 – Espectro Raman dos sais FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Na tabela 6.6 encontram-se as atribuições às principais bandas verificadas nos espectros estudados de acordo com os trabalhos de Rubim¹⁸, Tian^{17,19} e Weaver²⁰.

Tabela 6.6 – Atribuições Raman (em cm^{-1}) para o BTAH sólido, complexo Fe(II)BTA e BTAH adsorvido sobre o eletrodo.

Atribuição	Sólido	Superfície eletrodo	Complexo Fe(II)BTA
Torção anel tz	533		537
Torção anel tz	627	626	628
Resiração anel bz	779	780	779
$\delta \text{ bz} + \delta \text{ tz}$ ^{ref. 19}	1006	1008	1008
Resp. trigonal no plano	1020	1048	n.o.
Deformação NH no plano	1096	n.o.	n.o.
Deformação CH no plano	1126	1128	1138
Deformação CH no plano	1146		
Respiração anel tz ^{ref. 19}	1207	1215	1165 R.F.*
Deformação CH no plano	1283	1280	1285
Estiramento anel tz	1386	1387	1386
Estiramento anel bz	1591	1591	

* ressonância de Fermi

A semelhança em muitas bandas dos espectros da superfície do eletrodo e do complexo Fe(II)BTA , juntamente com os resultados de impedância eletroquímica sugerem que o BTAH se ligue com a espécie Fe(II) na superfície do metal. Outro indício da existência deste composto é que não se obteve êxito na preparação de um complexo com o Fe(III) em meio de sulfato, o que pode ser um indicativo que este último não se forme.

Na figura 6.24 encontram-se os espectros do TTAH sólido e *in situ* obtidos na superfície do eletrodo de ferro.

Figura 6.24 – Espectro Raman do TTAH sólido e da superfície do eletrodo na presença de TTAH 0,10 mol.L⁻¹ em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ no potencial de corrosão.

Observa-se na figura 6.24 que a banda em 1087 cm⁻¹ atribuída a deformação N-H, está ausente no espectro obtido na superfície do eletrodo, indicando que o inibidor TTAH se adsorve de maneira similar a do BTAH, isto é, formando complexo com o ferro.

CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES E
CONSIDERAÇÕES FINAIS.

7 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

De um modo geral, os compostos BTAH e TTAH atuam como inibidores de corrosão para o ferro, aço carbono 1008 e aço inoxidável 304 em meio de ácido sulfúrico. Entretanto, a ordem de eficiência entre os inibidores depende da natureza do metal e da concentração do inibidor.

Estudos cronoamperométricos e medidas de potencial de circuito aberto mostraram que a cinética de adsorção dos inibidores é rápida quando comparada aos demais processos, levando as interfaces estudadas, na presença dos inibidores, a um estado estacionário em menor intervalo de tempo.

7.1 - AÇO CARBONO 1008 EM MEIO DE ÁCIDO SULFÚRICO 0,5 MOL.L⁻¹:

- a) Para o aço carbono 1008 verificou-se que na concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ o inibidor TTAH apresentou uma eficiência inibidora maior do que a observada para o BTAH. O aumento da concentração para 1.10^{-2} mol.L⁻¹ faz com que os inibidores apresentem eficiências comparáveis da ordem de 98%.
- b) Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica para a concentração de 1.10^{-2} mol.L⁻¹ mostraram que o filme inibidor mantém uma eficiência da ordem de 98% em um intervalo de potencial de 50 mV a contar do E_{corr}.
- c) Os valores de resistência de polarização (R_p), obtidos por impedância eletroquímica no E_{corr}, levaram aos mesmos resultados de eficiência obtidos por ensaios gravimétricos e curvas de polarização na concentração de 1.10^{-2} mol.L⁻¹.
- d) Análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura mostrou que os inibidores atuam sobre o substrato metálico, porém não atuam sobre os pontos de inclusão do aço, permitindo a dissolução da matriz em volta das inclusões.

7.2 – AÇO INOXIDÁVEL 304 EM MEIO DE ÁCIDO SULFÚRICO 4,5 MOL.L⁻¹

a) Para o aço inoxidável 304 os inibidores apresentaram eficiências comparáveis em cada concentração estudada. Na concentração igual a 1.10^{-2} mol.L⁻¹ verificou-se uma eficiência de aproximadamente 80%, e para concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ o valor obtido foi de aproximadamente 50%. Estes valores são baixos, quando comparado aos valores obtidos para o aço carbono 1008, mesmo na concentração de inibidor igual a 1.10^{-2} mol.L⁻¹.

b) Os valores de resistência de polarização (Rp) obtidos por impedância eletroquímica no Ecorr, levaram aos mesmos resultados de eficiência obtidos por ensaios gravimétricos e curvas de polarização na concentração de 1.10^{-2} mol.L⁻¹, dentro do erro experimental.

c) Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram para o aço inoxidável 304, os inibidores não atuam sobre os pontos de inclusões presentes na matriz, permitindo a dissolução das inclusões.

7.3 – FERRO EM MEIO DE ÁCIDO SULFÚRICO 0,5 MOL.L⁻¹

a) A eficiência dos inibidores é relativamente baixa quando comparada à obtida para os outros materiais estudados. Nas concentrações de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ e 1.10^{-2} mol.L⁻¹ foram verificadas eficiências de aproximadamente 40% e 60%, respectivamente, para os dois inibidores estudados.

b) Curvas de polarização catódica mostraram que os inibidores BTAH e TTAH apresentam uma inibição significativa na reação de desprendimento de hidrogênio, mesmo a baixas concentrações. Para uma sobretensão catódica de -100mV, na concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹, verificaram-se as eficiências de 61% e 75% para o BTAH e TTAH respectivamente.

- c) Ambos os inibidores seguem a isoterma de Langmuir a sobretensões catódicas. Os valores obtidos para o $\Delta G^0_{\text{adsorção}}$ indicam que os inibidores atuam via processo de adsorção química.
- d) Estudos por impedância mostraram que os inibidores atuam não apenas por meio de bloqueio da superfície, mas sobretudo modificando o mecanismo através da complexação com um intermediário do processo de dissolução do ferro.
- e) Resultados de espectroscopia Raman mostraram que os inibidores formam complexos através da ligação entre um dos átomos de nitrogênio do anel triazólico e íons de ferro.
- f) Os resultados de impedância juntamente com os resultados de espectroscopia Raman, indicam que o complexo formado na interfase metal/solução envolve a espécie Fe(II).
- g) A partir dos resultados de impedância e do modelo de dissolução do ferro em meio de ácido sulfúrico já consagrado na literatura, foi possível sugerir dois mecanismos de atuação dos inibidores sobre o processo de dissolução do ferro.
- h) Estudos empregando EDR mostraram que o uso da convecção forçada favorece a ação inibidora dos compostos estudados.

7.4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, os estudos com o aço carbono se limitaram, por impedância eletroquímica, ao potencial de corrosão. Os resultados com o ferro sugerem que os estudos com o aço carbono tenham continuidade, a sobretensões anódicas elevadas, onde a reação H^+/H_2 pode ser desprezada (região de Tafel). Não se tem conhecimento de estudos com o aço carbono 1008, nestas condições, mesmo na ausência de inibidor. Qual é o efeito das impurezas e das inclusões quando comparados com os estudos com ferro?

Os estudos com o aço inoxidável 304 devem ser completados no sentido de caracterizar melhor o tamanho das inclusões, a partir de ensaios ópticos com o aço apenas polido. Na concentração mais alta de inibidor empregada, as dimensões observadas correspondem às das próprias inclusões ou ainda se observa um ataque localizado?

A modelagem de circuitos equivalentes desenvolvidos neste trabalho mostrou que este tipo de abordagem pouco pode contribuir para o entendimento do mecanismo, quando se trata de processos ativos de oxidação de metais no potencial de corrosão. Quanto maior a complexidade da interfase, mais difícil se torna a sua descrição, sob o ponto de vista mecanístico, por impedância eletroquímica, por qualquer tipo de abordagem. Entretanto deve-se ressaltar que a abordagem de circuitos equivalentes é grande ajuda nos estudos de sistemas passivos, onde elevados valores de resistência de transferência de carga estão presentes.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – M.T. Cunha, P.R.P. Rodrigues, S.M.L. Agostinho, “Construção de um potenciostato com interface de baixo custo para medidas eletroquímicas”. Anais do XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Araraquara (2002);
- 2 – D. R. Armstrong, R.A. Burnahm, *J. Electroanalytical Chemistry*, 176, 275 (1984);
- 3 – M. Keddan, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (2), 257 (1981);
- 4 – M. Keddan, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (2), 266 (1981);
- 5 – M. Legranée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentis, *Corrosion Science* 4 (2002);
- 6 – H. Colpaert, “Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns” Edgard Blucher Ltda, São Paulo (1974) pág. 251 - 285;
- 7 – V. CHIAVERINI, “Aços e ferros Fundidos”. São Paulo, ABM, (1984) pág 25 - 38;
- 8 – P.R.P. Rodrigues, “O benzotriazol como inibidor de corrosão para o ferro e ligas ferrosas em meio de ácido sulfúrico”, tese de doutorado, IQUSP, São Paulo, SP (1997);
- 9 – A.A. Hermas, M.S. Morad, K. Ogura, *Corrosion Science*, 41 (1999);
- 10 – H. Aranha, “O benzotriazol como inibidor de corrosão do aço inoxidável 304 imerso em banhos de decapagem ácidos”, dissertação de mestrado, IQUSP, 1994;
- 11 – Z.Q.Tian, J.L. Yao, J.W. Zheng, R.A. Gu, *Langmuir*, 18, (2002);
- 12 – G. P. Power, I. M. Ritchie, *Electrochim. Acta*, 26, 1973 (1981);
- 13 – A.N. Onal, A.A. Aksut, *Corrosion Science*, 39, 4 (1997);
- 14 – K. Nobe, R.J. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, 118:4 (1971);
- 15 – K.J. Vetter, *Electrochem. Kinetics*, New York, Academic Press (1967);
- 16 – P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3 ed. Chichester, Richard Clay (1983);
- 17 – Z.Q. Tian, J.L. Yao, B. Ren, Z.F. Huang, P.G. Cao, R.A. Gu, *Electrochim Acta*, (article in press – disponibilizado no site da revista) 00 (2003).
- 18 – J.C. Rubim, I.G.R. Gutz, W.J. Orville-Thomas, *Journal of Molecular Structure*, 100 (1983);
- 19 – Z.Q.Tian, J.L. Yao, J.W. Zheng, R.A. Gu, *Langmuir*, 18, (2002);
- 20 – M. J. Weaver, H. Y.H. Chan, *Langmuir*.