UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**FILMES DE BENZOTRIAZOL SOBRE MATERIAIS FERROSOS:
FORMAÇÃO, EFICIÊNCIA, RESISTÊNCIA, EFEITO DE ADITIVOS E
DO TRANSPORTE DE MASSA**

Isis Valença de Sousa Santos

Dissertação de Mestrado

Prof^a Dra. Silvia Maria Leite Agostinho
Orientadora

2003

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

Santos, Isis Valença de Sousa
S237f Filmes de benzotriazol sobre materiais ferrosos : formação,
eficiência, resistência, efeito de aditivos e do transporte de
massa / Isis Valença de Sousa Santos. -- São Paulo, 2003.
94p.

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

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

541.37 CDD

*“Filmes de benzotriazol sobre materiais
ferrosos: formação, eficiência, resistência,
efeito de aditivos e do transporte de massa”*

ISIS VALENÇA DE SOUSA SANTOS

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

Aprovada por:

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

Prof. Dr. STEPHAN WOLYNEC
EP – USP

Profa. Dra. IDALINA VIEIRA AOKI
EP – USP

**Este trabalho foi realizado sob orientação da
Prof^a Dr^a. Silvia Maria Leite Agostinho**

***Ao meu marido André
Aos meus pais Idalice e Edir
Aos meus tios Ize e Cleverson
Com muito amor...***

" Confie no Senhor de todo o seu coração e não se apoie em seu próprio entendimento; reconheça o Senhor em todos os seus caminhos e ele endireitará as suas veredas.

Como é feliz o homem que acha a sabedoria, o homem que obtém entendimento, pois a sabedoria é mais proveitosa do que a prata e rende mais do que o ouro. É mais preciosa do que rubis; nada do que você possa desejar se compara a ela. Na mão direita, a sabedoria lhe garante vida longa; na mão esquerda, riquezas e honra. Os caminhos da sabedoria são caminhos agradáveis, e todas as suas veredas são de paz. A sabedoria é a árvore que dá a vida a quem a abraça; quem a ela se apegar será abençoado. Por sua sabedoria o Senhor lançou os alicerces da terra, por seu entendimento fixou no lugar os céus; por seu conhecimento as fontes profundas se rompem, e as nuvens gotejam o orvalho. Meu filho, guarde consigo a sensatez e o equilíbrio, nunca os perca de vista; trarão vida a você e serão um enfeite para o seu pescoço. Então você seguirá o seu caminho em segurança, e não tropeçará; quando se deitar não terá medo, e o seu sono será tranquilo. Não terá medo da calamidade repentina nem da ruína que atinge os ímpios, pois o Senhor será a sua segurança e o impedirá de cair em armadilha." (Provérbios 3.5-6,13-26)

AGRADECIMENTOS

A professora Silvia Maria Leite Agostinho pela orientação, amizade e por ter dado, ainda quando eu cursava o técnico em química, a oportunidade de trabalhar em seu laboratório, onde pude aprender muito e chegar até aqui.

Aos grandes amigos do laboratório de quem tive grande auxílio, carinho e compreensão: Célia (sempre gostei muito das nossas longas conversas...), Débora, Douglas, Gisele, Inada, Jocicler, Juliana, Karen, Lúcia, Maico, Mônica, Wilder.

Aos que já não estão no laboratório mas continuam sendo grandes amigos: Fernanda, Hernani, José Maria, Maurício, Oswaldo e Paulo Rogério.

Ao Lorenzo e a Ruth pelo auxílio nas medidas de impedância e principalmente pela grande amizade.

A Érica e a Susana pela amizade e ajuda nos estudos de determinação da concentração micelar crítica.

A Profa. Isolda Costa pelas discussões e sugestões.

Aos colegas do IPEN: Fernando, Marina e Olandir.

Ao Gilberto pela ajuda nas medidas de microscopia óptica.

A READE Ltda. Pela oportunidade de estágio e pela bolsa.

Aos funcionários do IQUSP em especial a Nivalda, Paulinho, Nivaldo e Wanda.

Ao André e a meus pais pelo amor e apoio sem os quais não conseguiria chegar até aqui.

A Deus por seu amor e misericórdia para comigo.

RESUMO

Filmes de benzotriazol (BTAH) formados sobre aços carbono e inoxidável 316L foram estudados em meios de ácido sulfúrico, ácido clorídrico e cloreto de sódio a 25°C. Os seguintes aspectos foram considerados: as condições de formação do filme, sua eficiência, sua resistência em meios não contendo o inibidor, a presença de aditivos e o efeito do transporte de massa sobre o mecanismo da reação.

Foram empregadas como técnicas: transitórios de potencial de circuito aberto, ensaios gravimétricos, curvas de polarização potencioestáticas e potenciodinâmicas com eletrodo parado e de disco rotativo, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e análise da superfície por dispersão de energia.

O BTAH se mostrou inibidor na grande maioria dos meios para os dois materiais estudados. A resistência dos filmes formados não existe ou é parcial quando as superfícies metálicas revestidas com o filme são imersas nos meios estudados sem inibidor. A adição de Cu(II) aumenta a resistência dos filmes, para determinadas relações $[BTAH]/[Cu(II)]$ que estabilizem o intermediário Cu(I). A presença de íons provenientes da dissolução do aço inoxidável 304 em H_2SO_4 0,50 mol.L⁻¹ contendo BTAH, eleva significativamente a resistência dos filmes formados, quando estes são expostos aos meios sem inibidor. O cloreto de trimetildodecil amônio exerce sinergismo sobre a ação do BTAH como inibidor de corrosão do aço carbono 1010 em meios ácidos. Superfícies de aço carbono previamente reduzidas são mais eficientes na formação de filmes resistentes aos meios sem inibidor. O transporte de massa do BTAH é uma etapa cinética importante no mecanismo de formação do filme sobre aço inoxidável 316L em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹. O BTAH se mostrou inibidor para a corrosão do aço quando revestido pelo "primer" da tinta epóxi, quando adicionado à tinta ou quando o filme é formado antes da aplicação do "primer".

ABSTRACT

Benzotriazole (BTAH) films formed on carbon steel and 316L stainless steel have been studied in sulfuric and chloridric acids and in sodium chloride solutions at 25 °C. Different aspects were considered: the film formation conditions, its efficiency, its resistance, the presence of additives and the effect of mass transport on the reaction mechanism.

Open circuit potential measurements, weight loss experiments, potentiostatic and potentiodynamic polarization curves using stationary and rotating disc electrode, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy, optical and scanning electron microscopies and energy dispersive surface analysis have been used as techniques.

BTAH have shown inhibitive effect over the majority of the systems studied. The film resistance depends on the presence of the inhibitor in the solution but the result is different if the film is formed in solution containing additives as copper (II) ions or cations obtained from 304 SS dissolution in H_2SO_4 media; in this case the films resist to chloridric acid media without BTAH. Dodecyltrimetilammonium chloride presents synergism on the inhibitive BTAH action for carbon steel in acid solution. The BTAH mass transport represents an important step on the film formation mechanism. BTAH is also an effective inhibitor for carbon steel covered by epoxy primer when it is added to the primer or when the film is formed on the carbon steel surface from a H_2SO_4 solution containing BTAH.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	i
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Aços	1
1.2 Classificação dos aços	2
1.3 Aços carbono	3
1.4 Aços inoxidáveis	4
1.4.1 Aços inoxidáveis martensíticos	5
1.4.2 Aços inoxidáveis ferríticos	5
1.4.3 Aços inoxidáveis austeníticos	5
1.4.4 Aços inoxidáveis duplex	7
1.5 Inibidores de corrosão	7
1.6 O Benzotriazol	8
1.7 O BTAH como inibidor de corrosão para cobre	9
1.7.1 Em meio de cloreto	9
1.7.2 Em meio de sulfato	13
1.8 O BTAH como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas	15
1.9 Uso de surfatantes como inibidores de corrosão	16
1.10 Estudos da presença de aditivos no efeito inibidor do BTAH	19
1.10.1 Efeito dos íons Cu(II)	19
1.10.2 Sinergismo entre BTAH e surfatantes	20
1.11 Resistência de filmes inibidores em meios que não contêm o inibidor	21
CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL	23

2.1 Eletrodos	23
2.1.1 Eletrodos de trabalho	23
2.1.2 Eletrodo de referência	25
2.1.3 Eletrodo auxiliar	25
2.2 Tratamento superficial dos eletrodos	25
2.3 Células eletroquímicas	26
2.4 Temperatura	28
2.5 Equipamentos	28
2.6 Reagentes e soluções	29
2.7 Procedimentos experimentais	30
2.7.1 Medidas de perda de massa	30
2.7.2 Medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica	30
2.7.3 Medidas de espectrocolorimetria para determinação de cmc do DTACl em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹	32
CAPÍTULO 3: ESTUDOS COM AÇO CARBONO	33
3.1 O BTAH como inibidor para aços carbono	33
3.1.1 Em meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4)	33
3.1.2 Em meio de NaCl	45
3.1.3 Resistência dos filmes formados	45
3.1.4 Resistência dos filmes formados em solução de NaCl em um meio de NaCl sem o inibidor	49
3.2 Estudos na presença de BTAH e de íons Cu(II)	50
3.2.1 Formação e eficiência dos filmes	51
3.2.2 Resistência dos filmes	52

3.2.3 Efeito da redução prévia dos óxidos formados ao ar	54
3.3 Estudos com BTAH na presença de íons provenientes da dissolução do aço 304	57
3.3.1 Formação e eficiência dos filmes	58
3.3.2 Resistência dos filmes	58
3.4 Estudos na presença de BTAH e cloreto de dodeciltrimetil amônio (DTACl)	61
3.4.1 Determinação da concentração micelar crítica (CMC) em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹	62
3.4.2 Formação dos filmes	63
3.4.3 Resistência dos filmes	65
CAPÍTULO 4: ESTUDOS COM O AÇO INOXIDÁVEL 316L	67
4.1 O BTAH como inibidor de corrosão para o aço inoxidável 316L	67
4.1.1 Em meio de ácido clorídrico (HCl)	67
4.1.2 Em meio de cloreto de sódio (NaCl)	72
4.2 Efeito da presença de íons Cu(II) como aditivo	72
4.3 Efeito do transporte de massa	74
CAPÍTULO 5: ESTUDO DA VIABILIDADE DO EMPREGO DE BTAH COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO 1010 REVESTIDO DE TINTA EPOX	78
5.1 Determinação da resistência de polarização	78
5.2 Estudos com filme prévio de BTAH	82
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	84
CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
CURRÍCULUM VITAE	95

INTRODUÇÃO

Aços carbono e aços inoxidáveis apresentam larga aplicação tecnológica. Os aços carbono, de baixo custo, possuem baixa resistência à corrosão o que causa grandes perdas econômicas. Os aços inoxidáveis são muito mais resistentes à corrosão, mas em alguns meios, o filme passivo formado sobre esses aços são destruídos, deixando-os suscetíveis a processos de oxidação.

Os inibidores constituem um método de proteção à corrosão para materiais metálicos. Estas substâncias podem atuar diminuindo a velocidade da reação catódica e/ou anódica através de diferentes mecanismos, destacando-se entre eles, adsorção e modificação da estrutura da dupla camada elétrica e formação de complexos com intermediários ou produtos da corrosão.

O benzotriazol (BTAH) é conhecido há mais de quarenta anos como inibidor de corrosão para cobre e suas ligas. Mais recentemente têm sido desenvolvidos estudos no sentido de mostrar a atuação deste inibidor sobre ferro e ligas ferrosas em diferentes meios. Vários trabalhos foram desenvolvidos com o BTAH no Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP, envolvendo diferentes materiais como cobre, ligas de cobre, ferro e ligas de ferro. Os estudos apresentados nesta dissertação dão continuidade aos trabalhos anteriores com ligas ferrosas em meios aquosos e abrem caminho para o emprego do BTAH como inibidor adicionado à tintas ou na forma de filme prévio à aplicação da pintura, em particular sobre aço carbono.

A presença de aditivos, como surfatantes ou íons metálicos tem sido estudada em meios contendo inibidores orgânicos heterocíclicos, com o objetivo de verificar efeitos sinérgicos no combate à corrosão metálica.

Estudos com inibidores têm mostrado que as condições hidrodinâmicas, sob as quais os processos de eletrodo ocorrem, exercem efeito na velocidade dos mesmos, em igualdade das demais condições, sugerindo que etapas de transporte de massa podem ser limitantes nos mecanismos de ação inibidora.

Em alguns sistemas práticos não se pode adicionar o inibidor ao meio corrosivo, o que faz necessário que haja um filme prévio de inibidor que resista ao meio corrosivo sem inibidor. Estas técnicas também visam uma redução de custos.

Dentro desta perspectiva o presente trabalho tem por objetivos, estudar:

- a ação inibidora do BTAH para os aços carbono 1010 e 1008 e para o aço inoxidável austenítico 316L em diferentes meios aquosos;
- o efeito de aditivos na atuação do BTAH sobre os referidos aços;
- o efeito da convecção forçada sobre a atuação do BTAH;
- a resistência dos filmes de BTAH formados sobre os aços em meios aquosos que não contêm o inibidor;
- a atuação do BTAH quando adicionado à tinta aplicada sobre aço carbono ou quando na forma de um filme prévio antes da aplicação da tinta;

No capítulo 1 é feita uma revisão bibliográfica sobre as características dos aços carbono e aços inoxidáveis bem como sobre as propriedades do benzotriazol. Também se descrevem alguns trabalhos onde o BTAH é estudado como inibidor para cobre, ligas de cobre e materiais ferrosos, incluindo aqueles realizados pelo grupo de pesquisa. É feito, também, um levantamento sobre trabalhos que utilizam surfatantes como inibidor de corrosão, bem como o sinergismo destes surfatantes com outros inibidores orgânicos.

No capítulo 2 estão descritos os materiais e métodos utilizados no trabalho.

No capítulo 3 estão descritos os trabalhos com aço carbono. São feitos estudos em meios de ácido sulfúrico, ácido clorídrico e cloreto de sódio, na ausência e presença de BTAH. São testados, nestes meios sem BTAH, a resistência de filmes previamente formados. É estudada a participação de íons de Cu(II), e de íons provenientes da dissolução do aço inoxidável 304, e do

surfatante catiônico cloreto de dodeciltrimetil amônio (DTACl) na elevação da eficiência inibidora do BTAH.

No capítulo 4 o BTAH é estudado como inibidor de corrosão para o aço 316L em meio de HCl. São feitos estudos em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH. É verificado o efeito dos íons de Cu(II) quando presentes em solução contendo BTAH. São feitos estudos sobre a influência do transporte de massa nos processos de inibição, empregando eletrodo de disco rotativo (EDR).

No capítulo 5 estão descritos os estudos do efeito do BTAH sobre revestimentos à base de tinta epóxi, quando adicionado à tinta ou formando um filme prévio sobre aço carbono.

As seguintes técnicas foram empregadas neste trabalho:

- medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo;
- ensaios gravimétricos;
- curvas de polarização potencioestáticas e potenciodinâmicas com eletrodo parado e com eletrodo de disco rotativo;
- cronoamperometria;
- espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- microscopia ótica (MO);
- microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 – Aços

Dá-se o nome genérico de aços às ligas de ferro carbono contendo elementos secundários provenientes do processo de fabricação ou elementos de liga, adicionados para mudar algumas propriedades do aço.

Chiaverini [1] separa os aços em duas categorias:

- aços carbono ou “liga ferro-carbono contendo geralmente 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação.”
- Aços-liga ou “aço-carbono que contém outros elementos de liga ou apresenta os elementos residuais em teores acima dos que são considerados normais”.

No diagrama de fase [1] para a mistura binária Fe-C nota-se a existência de quatro fases básicas. Abaixo encontram-se essas fases e sua influência sobre as propriedades dos aços.

- Austenita – A sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada. Trata-se de uma solução sólida de carbono no ferro gama, estável a temperaturas acima de 727°C. A austenita não é magnética, possui boa resistência mecânica e significativa tenacidade. Para que esta estrutura exista à temperatura ambiente é necessário um resfriamento rápido do aço ou a adição de elementos de liga que estabilizem esta estrutura.
- Ferrita – É o ferro na forma alfa, isto é, na estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, estável à temperatura ambiente. Contendo em solução traços de carbono, o material policristalino possui baixa dureza e baixa resistência à tração, contudo tem elevada resistência ao choque e elevado alongamento [1].

- Perlita – Estrutura composta por ferrita e cementita (Fe_3C) dispostas aparentemente em lâminas extremamente delgadas, distribuídas alternadamente, muito próximas umas das outras e perceptíveis ao microscópio somente mediante grandes ampliações. A perlita se forma quando a austenita se transforma de maneira brusca em ferrita e cementita e estas não têm tempo suficiente para assumirem posições distintas [1].
- Cementita é o carbetto de ferro (Fe_3C) com um conteúdo fixo de carbono de 6,67% e 93,33% de ferro. Este é o constituinte mais duro do aço, chegando a alcançar uma dureza de 68 HCR e também o mais frágil dos aços ao carbono. A cementita que forma parte da perlita, se chama cementita perlítica. Nesta condição ela apresenta a forma de lâminas paralelas separadas. Também aparece como cementita globular, apresentando forma de pequenos glóbulos ou grãos dispersos em uma matriz de ferrita. A cementita cristaliza em uma estrutura ortorrômbica.[2,3].

1.2 - Classificação dos aços

Existem várias classificações usadas para os aços. Uma delas é a AISI. No Brasil a ABNT classifica os aços usando os critérios adotados pela AISI. Essa classificação é bastante generalizada e agrupa os aços de acordo com sua composição química. Pelas normas da AISI os dois primeiros algarismos diferenciam os principais aços entre si pela presença somente de carbono ou de outro elemento de liga. Assim, quando os dois primeiros algarismos são 10, os aços são simplesmente ao carbono e assim sucessivamente mudam-se os algarismos dependendo dos outros elementos de liga presentes. Os dois últimos algarismos correspondem à quantidade de carbono presente na liga. Por exemplo: o aço designado como 1010 é um aço carbono (sem outro elemento de liga) com uma porcentagem de 0,10% de carbono.

1.3 Aços carbono

Os aços-carbono constituem o mais importante grupo de materiais ferrosos usados na engenharia e na indústria. As propriedades mecânicas destes aços, sem qualquer elemento de liga, e na maioria dos casos também sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações práticas. Os aços carbono resfriados lentamente são tanto mais duros e frágeis quanto maior o teor de carbono [4]. Os termos “aço doce” e “aço de baixo carbono” referem-se a aços de baixo teor ($< 0,25$) de carbono resfriados lentamente; aços de alto ($\cong 1\%$) teor de carbono são conhecidos como aços duros ou aços de alto carbono. Aços hipoeutetóides e hipereutetóides são aqueles contendo respectivamente menos e mais carbono do que aquele correspondente à composição eutetóide [1]. Os aços hipoeutetóides (que serão estudados neste trabalho) são constituídos, à temperatura ambiente, de ferrita e perlita. Quanto menor o teor de carbono maior será a quantidade de ferrita e quanto mais o teor de carbono se aproximar ao do aço eutetóide maior será a quantidade de perlita. Neste trabalho os aços carbono utilizados foram o 1008 e o 1010 que contém aproximadamente 0,08% e 0,10% de carbono, respectivamente. São aços resfriados lentamente e que possuem predominantemente a estrutura ferrítica devido ao seu baixo teor de carbono [5].

Os aços carbono apresentam, normalmente, além do carbono como principal elemento de liga, uma série de impurezas de natureza metálica ou não, as quais se originam de reações entre as matérias primas empregadas ou de outros tipos de reações. Essas impurezas normais são: fósforo, enxofre, manganês, silício e alumínio. A maior parte delas reagem entre si ou com outros elementos não metálicos como o oxigênio e, eventualmente o nitrogênio, formando as chamadas "inclusões não metálicas". A formação dessas inclusões se dá, em grande parte, na fase final de desoxidação dos aços [1].

O aço carbono devido às suas propriedades mecânicas e a seu baixo custo é um dos aços mais empregados nas indústrias de construção civil, de equipamentos, máquinas, estruturas, peças mecânicas e veículos. O seu maior inconveniente é a baixa resistência à corrosão, daí a importância do estudo de métodos para a proteção deste aço.

1.4 – Aços Inoxidáveis

A adição de elementos de liga ao sistema ferro – carbono pode estabilizar, à temperatura ambiente, outras estruturas além da ferrita e da perlita [4].

Os aços inoxidáveis são aços liga que contêm uma quantidade relativamente alta dos elementos níquel e cromo com o objetivo de aumentar a resistência destes aços à corrosão. A importância destes aços está ligada aos seguintes benefícios que os mesmos apresentam:

- resistência à corrosão
- resistência ao calor e à oxidação superficial
- higiene (facilidade de limpeza) fator importante em utilizações como cozinhas, hospitais e fábricas de processamento de alimentos.
- aparência estética – superfície brilhante que pode ser facilmente mantida devido à sua resistência a corrosão.
- resistência mecânica
- resistência ao choque
- facilidade de fabricação.

Os aços inoxidáveis podem ser classificados conforme a sua estrutura em:

- aços inoxidáveis martensíticos
- aços inoxidáveis ferríticos
- aços inoxidáveis austeníticos

1.4.1 – Aços inoxidáveis martensíticos

São aços ligados ao cromo e endurecíveis via tratamento térmico. Segundo Chiaverini [1] estes aços possuem as seguintes características:

- são magnéticos
- podem ser facilmente trabalhados, sobretudo quando o teor de carbono for baixo.
- Apresentam boa resistência à corrosão quando expostos à atmosfera, à ação da água e de certas substâncias químicas. À medida que aumenta o teor de carbono diminui a resistência à corrosão.
- O níquel melhora sua resistência à corrosão.

1.4.2 – Aços inoxidáveis ferríticos

O cromo é o principal elemento de liga, podendo atingir valores muito elevados, superiores a 25%. Nestes aços o teor de carbono é inferior a 0,20%, o que faz com que a faixa da estabilidade da austenita fique totalmente eliminada. Como consequência, estes aços não podem ser endurecíveis significativamente via tratamento térmico. Com a adição de carbono, a partir de um certo valor, esse aço torna-se temperável e adquire estrutura martensítica [1,4].

1.4.3 – Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos foram desenvolvidos em Essen, Alemanha, no começo do século 20, como resultado da adição ao aço comum de vários elementos de liga que melhoram a resistência mecânica e a resistência à corrosão. Os aços austeníticos representam 2/3 dos aços inoxidáveis produzidos no mundo. Os tipos mais usados deste aço são o 304 e o 316 assim como os seus derivados com menos carbono o 304L e o 316L [6].

Segundo Chiaverini [1] esses aços podem ser divididos em dois grupos: aços ao cromo-níquel e aços ao cromo-manganês-níquel.

Os aços mais usados são os do grupo cromo-níquel. A presença de níquel, além de manter a estrutura austenítica a baixas temperaturas, melhora consideravelmente a resistência à corrosão. A restauração da película inerte protetora que tenha sido retirada de um aço inoxidável ao Cr-Ni é muito mais rápida do que a de um aço somente ao cromo.

O grupo dos aços inoxidáveis Cr-Mn-Ni foi desenvolvido durante a segunda guerra mundial, em razão da menor disponibilidade de níquel. Nele parte do níquel é substituída por outro elemento que estabiliza a austenita como o manganês e o nitrogênio.

As principais características dos aços inoxidáveis austeníticos são [1]:

- não são magnéticos;
- endurecíveis somente por ação de trabalho a frio (encruamento);
- boa resistência mecânica adquirida pelo encruamento;
- boa resistência ao choque em função da microestrutura austenítica;

Neste trabalho será estudado o aço inoxidável austenítico 316L. Este aço é do tipo cromo-níquel-molibdênio. Quando deformado a frio torna-se levemente magnético. Possui boa resistência à corrosão e boa soldabilidade. Recomenda-se seu uso para peças que não podem ser tratadas termicamente, após a solda. É empregado quando há necessidade de um teor de carbono menor do que o do aço 316 para restringir a precipitação de carbonetos resultantes da solda, particularmente quando as peças não podem ser tratadas termicamente após a solda. Sua principal aplicação é em peças que exigem alta resistência à corrosão localizada tais como: equipamentos de indústrias químicas, farmacêutica, têxtil, petróleo, papel, celulose, borracha, nylon, tintas, criogênicos e para processamento de filmes fotográficos [1,4].

1.4.4– Aços inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex ferríticos-austeníticos fazem parte de uma classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas aproximadamente iguais destas fases. Essa classe de materiais é caracterizada por apresentar interessante combinação de elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, tornando os aços inoxidáveis duplex materiais bastante versáteis [7]. Os aços inoxidáveis duplex ocupam posição de destaque ao lado dos inox austeníticos, ferríticos, martensíticos e endurecíveis por precipitação. Seu campo de aplicação é onde existe elevadas solicitações de resistência à corrosão química e/ou por desgaste e solicitações mecânicas. São usados em uma variada gama de indústrias, particularmente de óleo e gás, petroquímicas, papel e celulose, e indústrias de controle de poluição. São comumente utilizados em ambientes aquosos contendo cloretos, ou como substituto de aços que estejam sendo atacados por corrosão sob tensão ou pite durante serviço. São empregados em tubulações de trocadores de calor, tanques para produtos químicos, vasos de reatores químicos, sistemas de manuseio de ácidos acético e fosfórico, aquecedores de água domésticos, sistemas de combate a incêndio, separadores de água e gás, equipamentos para evaporação de sal, plantas de desalinização, peças fundidas, implantes cirúrgicos, etc. [8].

1.5 – Inibidores de corrosão

Inibidor de corrosão é uma substância, ou mistura de substâncias, que quando presente, em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão [9]. Substâncias com estas características têm sido muito usadas como um dos melhores métodos de proteção contra corrosão.

Os mecanismos pelos quais os inibidores atuam, bem como a classificação dos inibidores podem ser encontrados em trabalhos da literatura [9,10,11] e desenvolvidos neste laboratório [12 - 17].

Segundo Damborenea [10], a maioria dos inibidores orgânicos enquadra-se no grupo de inibidores de adsorção. Neste grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas de adsorção. Entre elas estão os colóides, sabões e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre[9].

1.6 – O Benzotriazol (BTAH)

O benzotriazol é um composto orgânico que apresenta a fórmula $C_6H_5N_3$ e a estrutura mostrada na figura 1.

Figura 1 – Estrutura do benzotriazol (BTAH)

A tabela 1 mostra as principais propriedades físicas e químicas do BTAH [18,19]

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do BTAH

Propriedade	Valor
Peso molecular	119,12 g.mol ⁻¹
Ponto de fusão	96 °C
Solubilidade em água	1,9% massa/massa a 20 °C
Solubilidade em isopropanol	40% massa/massa a 25 °C
Decomposição térmica	160 °C
Pressão de vapor	8.10 ⁻⁶ torr à temperatura ambiente
Toxicidade	560 mg/Kg em ratos brancos e não apresenta perigo para o meio ambiente

Walker [18] assinala a existência de três formas para a estrutura do BTAH. A forma neutra ([BTAH]) existe em meios neutros e ligeiramente ácidos enquanto que o cátion ([BTAH₂]⁺) está presente em meios ácidos e o ânion ([BTA]⁻) em soluções alcalinas. Abaixo estão os equilíbrios destas três formas do BTAH [14].

1.7 – O BTAH como inibidor de corrosão para Cobre .

1.7.1 – Em meio de cloreto

O BTAH é conhecido há muitos anos como um inibidor eficiente para cobre e suas ligas [11, 14, 15, 18, 20]. Ao longo desses anos têm sido feitos vários estudos com o objetivo de propor mecanismos que expliquem a alta

eficiência inibidora (definida como a porcentagem de superfície recoberta pelo inibidor) do BTAH para o cobre e suas ligas em diferentes meios.

Thierry et al. [21] estudaram o mecanismo de inibição do BTAH e de outros compostos n-heterocíclicos por medidas eletroquímicas e espectroscopia Raman. Os autores mostraram que entre os compostos n-heterocíclicos estudados, os que possuem maior eficiência inibidora sobre o cobre em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ e 0,1 mol.L⁻¹ são o BTAH e o mercapto-benzimidazol (MBI). Para o BTAH eles encontraram eficiência de 90% em solução 0,01 mol/L de NaCl e 69% para solução 0,1 mol/L de NaCl. Através dos estudos Raman convencional e SERS, os autores observaram um aumento na intensidade da linha Raman da parte imidazol do (MBI) e da parte triazol no BTAH quando comparada com a parte benzênica. Estas observações aliadas ao aparecimento do mesmo pico em SERS e espectro Raman normal levaram-nos a concluir que o BTAH e o benzimidazol não estão dissociados na quimiossorção sobre o cobre e que a parte triazólica e imidazólica, respectivamente, são mais afetadas pela superfície do cobre do que a parte benzênica das moléculas o que indica uma ligação direta entre o cobre e a primeira camada adsorvida.

Tromans et al. [22] também estudaram a ação inibidora do BTAH para o cobre em meio de NaCl. Através de diagramas de Pourbaix e curvas de polarização eles confirmaram a formação do complexo CuCl_2^- em solução 1,0 mol/L e 0,1 mol/L de NaCl. Este complexo é formado num intervalo de potencial em que a dissolução anódica do cobre ocorre sem a formação de óxidos. A interação do benzotriazol (1g/L) com a superfície livre de óxidos na solução de cloreto foi estudada por polarização potenciodinâmica e técnicas potencioestáticas. Eles observaram que ocorre inibição da dissolução anódica do cobre em soluções de pH próximo a 7,0 e para pH 3,0. Para pH 1,0 não ocorre inibição. A interação do BTAH com a superfície livre de óxidos, que promove a inibição, depende do potencial e do tempo. Os resultados de Tromans [22] mostram que o BTAH pode interagir com uma superfície livre de óxidos promovendo a inibição do cobre. As características do comportamento inibidor,

bloqueio da superfície e efeito do pH são consistentes com o mecanismo de formação de um filme por adsorção de moléculas de BTAH neutras na superfície do cobre seguido pela adsorção de uma fina camada de benzotriazolato cuproso na forma polimérica.

Da Costa et al [23] estudaram o efeito inibidor do BTAH para o Cu em meio de HCl contendo íons Fe(III) usando técnicas eletroquímicas, fluorescência e espectroscopia Raman. Os autores observaram que o processo de corrosão é controlado por transporte dos íons Fe(III) tanto na ausência quanto na presença de BTAH. Os resultados também mostraram que o filme de BTAH está adsorvido conforme a isoterma de Langmuir para concentrações de BTAH entre 10 mmol.L⁻¹ e 45 mmol.L⁻¹. Para concentrações maiores do que 45 mmol.L⁻¹ a isoterma não é mais seguida, o que provavelmente indica a formação de uma multicamada na superfície do eletrodo. A figura 2 mostra o espectro de excitação e emissão do cobre obtido pela técnica de fluorescência. A figura 2B mostra a presença de dois valores de λ_{ex} e λ_{em} . O espectro de excitação apresenta um λ_{ex} a 390 nm com um “ombro” a 330 nm e o espectro de emissão um λ_{em} a 590 nm com um “ombro” a 560 nm. O λ_{ex} perto de 330 nm e λ_{em} a 590 nm podem ser atribuídos à presença de um complexo polimérico de [Cu(I)BTA] e a banda com $\lambda_{ex} = 390-410$ nm e $\lambda = 560$ nm podem ser atribuídas ao complexo [Cu(I)CIBTAH] na superfície do filme.

Figura 2 - Espectro de excitação e emissão “in situ” (A) e “ex situ” (B) do eletrodo de cobre em HCl 1M, Fe^{3+} 4 mM e BTAH 100 mM depois de trinta minutos sob fluxo de nitrogênio [23]

Para uma melhor caracterização do filme, Costa et al. [23] também usaram espectroscopia Raman. Estes ensaios permitiram confirmar a existência de dois complexos já observados por fluorescência. Os espectros Raman também foram obtidos depois de parte do filme ser retirado da superfície com um papel. Deste modo, foi possível observar a composição da parte externa e da parte interna do filme. Os resultados permitiram concluir que o complexo $[\text{Cu(I)BTA}]$, responsável pela inibição, está presente na parte interna do filme, enquanto que o complexo $[\text{Cu(I)ClBTAH}]$ está presente na parte mais externa.

Vogt et al. [24] também estudaram o mecanismo de formação do filme inibidor sobre a superfície do cobre em meio de HCl. Eles usaram um eletrodo monocristalino de Cu com face exposta (100) em meio de HCl 0,1 mol/L. As técnicas utilizadas foram STM “in situ” e espectroscopia FTIR, além de medidas

eletroquímicas. Através dos resultados obtidos, eles propõem o seguinte mecanismo para a inibição do cobre no meio estudado: a formação do filme começa com a produção de CuCl_2 via a mesma reação observada quando não há o BTAH em solução. Este CuCl_2 reage com BTAH na solução para formar Cu(I)BTAH , que na sequência, precipita na superfície do cobre formando a camada inibidora. A superfície do Cu(100) é coberta por uma camada de c(2x2)Cl^- no estágio inicial do processo, mas ainda não está claro se esta camada é substituída pelo filme de Cu(I)BTAH ou incorporada a ele.

Matos et al [25] estudaram a dissolução do cobre na presença de ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} e BTAH $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ por espectroscopia de impedância eletroquímica com eletrodo de disco rotativo. Os autores concluíram que a presença de Cu(I) na superfície do eletrodo é necessária para que exista o filme inibidor pois a formação do complexo CuBTA não ocorre diretamente na superfície Cu(0) .

1.7.2– Em meio de sulfato.

O BTAH tem sido estudado como inibidor de corrosão para o cobre em meio de sulfato por vários autores [24, 26 - 29].

Trabalhos anteriores aos citados foram detalhados por da Costa nas referências 12 e 13

O efeito do BTAH sobre a corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 desaerado contendo íons Fe^{3+} foi verificado por Costa [27]. Este estudo foi realizado usando eletrodo de disco rotativo (EDR) e técnicas de espectroscopia Raman e fluorescência. Verificou-se que o BTAH na concentração de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ recobre completamente a superfície. O filme formado obedece à isoterma de Langmuir e possui constante de equilíbrio de adsorção igual a $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}$. Os ensaios de fluorescência e espectroscopia Raman permitiram detectar um filme polimérico na superfície do cobre constituído de benzotriazolato cuproso ($[\text{Cu(I)BTA}]$). Em meio de ácido sulfúrico o produto da

corrosão do cobre é o íon Cu(II), no entanto, o íon Cu(I) é um intermediário da reação do cobre passando a Cu(II). Desta forma o BTA⁻ forma um complexo com o intermediário da reação.

Youda et al. [29] propõem que a proteção do cobre pelo BTAH em meio de sulfato está associada a um equilíbrio estabelecido entre o cobre adsorvido e a formação do complexo de benzotriazolato cuproso, como mostra a equação (3)

De acordo com a equação a formação do complexo é favorecida pelo aumento do pH, potenciais mais positivos e concentrações mais altas de BTAH. Os resultados de Youda mostram, no entanto, uma eficiência alta do BTAH para soluções a baixos valores de pH (até 3). Neste caso, apesar do baixo, pH Youda observou a formação do complexo de benzotriazolato cuproso para potenciais mais positivos do que $-0,34$ V. Outro fator que favorece a formação do complexo é a existência de íons Cu(I) provenientes da reação anódica que, reagem com o BTA⁻. A formação do complexo desloca o equilíbrio (equação 4) no sentido da direita, como mostrado por Costa [27].

D'Elia [30] estudou por espectroscopia de impedância eletroquímica o mecanismo de inibição do cobre por BTAH em várias concentrações em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. O autor verificou que apesar do produto principal de corrosão no meio de H_2SO_4 ser o íon Cu(II), a presença de BTAH na solução estabiliza o intermediário Cu(I) ads, formando com o íon benzotriazolato (BTA⁻), presente na solução, complexos sobre a superfície. A presença do BTAH, faz com que se torne irreversível, desde o E_{corr} , a etapa de formação do primeiro intermediário do mecanismo da eletrodissolução do cobre. Os dados cinéticos de impedância obtidos por D'Elia mostraram a necessidade de existirem

complexos de cobre-BTAH na superfície do metal. Esses complexos em baixas polarizações seriam diferentes daqueles em altas polarizações. Foi detectado cineticamente que em $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de BTAH os complexos teriam características diferentes daqueles encontrados em $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Os estudos feitos por Polewska et al. [31] em meio de ácido sulfúrico para o Cu(100) e o Cu(111) mostraram que o BTAH atua de maneira semelhante para os dois casos, com formação do benzotriazolato cuproso, responsável pela inibição.

1.8 – O BTAH como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas

O efeito do BTAH na inibição de ferro e ligas ferrosas vem sendo estudado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP [12, 13, 16, 17, 32, 33, 34] e também por outros grupos [35, 36, 37]. Estes trabalhos mostram o BTAH como um bom inibidor para os materiais ferrosos em meios ácidos.

Estudos feitos com o aço inoxidável 304 em meio de ácido sulfúrico 2 mol.L^{-1} por Rodrigues [12, 32] mostraram que o BTAH na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ recobre completamente a superfície (100% de eficiência) do metal e não provoca a dissolução seletiva deste. Em ensaios com agitação a máxima eficiência encontrada foi de 97%. A diferença entre as duas eficiências é atribuída à não dissolução das inclusões no sistema parado e a dissolução parcial das inclusões no meio com agitação. Para este sistema o BTAH segue a isoterma de Langmuir assim como observado para cobre e suas ligas [20, 27]. A constante de equilíbrio de adsorção calculada é de $10^5 \text{ mol}^{-1}\text{L}$ o que sugere uma adsorção química.

Para aços carbono a eficiência do BTAH é menor do que para o aço inoxidável 304. Gomma [37] estudou o BTAH como inibidor para o aço carbono 1005 e verificou que para se obter uma eficiência de 98,5% em meio de H_2SO_4 1 mol.L^{-1} é necessária uma concentração de $9.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do inibidor, ou seja,

nove vezes maior do que a utilizada para o aço inoxidável 304. Gomma mostra que no caso do aço carbono o BTAH também segue a isoterma de adsorção de Langmuir com ΔG de adsorção igual a $32,026 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Rodrigues também estudou a eficiência do BTAH para o aço carbono em meio de ácido sulfúrico [12]. Os estudos foram realizados com aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ usando BTAH p.a. A eficiência máxima obtida foi de 94 % para concentração $1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de BTAH. Os dois estudos com aço carbono citados aqui [12, 37] mostram que o máximo de eficiência obtida para o BTAH em aço carbono em meio de ácido sulfúrico é 98%, ou seja, não se consegue chegar a 100% de eficiência como observado para o aço inoxidável 304.

Estudos mostraram que o responsável pela inibição da corrosão em materiais ferrosos é um complexo entre o ferro e o BTAH, Fe-BTA [12, 37]. Os estudos de Cunha [13] para o ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na presença de BTAH, mostraram que o complexo de BTAH é formado com o intermediário Fe(II) adsorvido. Este mecanismo foi proposto por Cunha através de resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e espectroscopia Raman. Nos estudos feitos por Cunha foi observado que o BTAH inibe a reação H^+/H_2 sobre ferro em meio de ácido sulfúrico. O filme formado segue a isoterma de Langmuir e possui um ΔG de adsorção que sugere adsorção química.

Na literatura não foram encontrados trabalhos mostrando a atuação do inibidor BTAH para a corrosão do aço inoxidável 316L que também é estudado neste trabalho.

1.9 – Uso de surfatantes como inibidores de corrosão

Segundo Rosen [38], surfatante é uma substância que quando presente em baixas concentrações num sistema homogêneo, tem a propriedade de adsorver nas superfícies ou interfaces do sistema e alterar a energia livre interfacial destas superfícies ou interfaces. Os surfatantes têm uma estrutura molecular contendo um grupo que possui forte atração pelo solvente (grupo

liofilico ou anfifilico) e um grupo que tem pouca atração pelo solvente (liofóbico). Quando um surfatante é dissolvido num solvente, a presença de grupos liofóbicos no interior do solvente podem causar distorções na estrutura do solvente líquido, aumentando a energia livre do sistema. Quando o solvente é a água os grupos liofóbicos são chamados de hidrofóbicos e os liofílicos de hidrofílicos. A estrutura hidrofílica do surfatante é a responsável pela redução da tensão superficial da água.

O grupo hidrofóbico é normalmente uma longa cadeia de hidrocarboneto e o grupo hidrofílico pode ser um grupo iônico ou altamente polar. Dependendo da natureza do grupo hidrofílico os surfatantes podem ser classificados em [38]:

- Aniônicos: possuem um grupo hidrofílico com carga negativa.
- Catiônicos: possuem um grupo hidrofílico com carga positiva.
- Zwitterionicos: Possuem uma carga negativa em uma das extremidades da molécula e um carga positiva na outra.
- Não iônico: a parte hidrofílica não tem carga aparente.

Os surfatantes têm várias aplicações como: tecnologias microeletrônicas, biotecnologia, produção de energia não convencional, técnicas de separação, cosmetologia, industria têxtil e de alimentos entre outras.

Vários autores têm estudado a aplicação dos surfatantes como inibidores de corrosão [39 - 45], devido à facilidade que estas moléculas possuem de adsorver e mudar as características de uma interfase.

Free [39] estudou a inibição do aço carbono 1018 por brometo de cetil trimetil amônio e cloreto de cetil piridina em meio de solução contendo HCl, NaCl e Na₂SO₄. Ele observou que a eficiência inibidora está relacionada com a concentração do surfatante e com o seu valor de concentração micelar crítica (cmc) no meio estudado. Free propõe que, normalmente em concentrações muito abaixo da cmc, ocorre um aumento grande da inibição com o aumento da concentração, isto porque, com o aumento da concentração, mais sítios estão sendo ocupados até se formar uma monocamada. Para estas concentrações (abaixo da cmc) o sistema segue a isoterma de Langmuir que propõe adsorção

em monocamada. Acima da cmc a adsorção passa a ser em multicamadas. Nos estudos de Free a eficiência máxima obtida para concentrações abaixo da cmc foi de 60%, onde, a adsorção em monocamada foi observada. Para concentrações quatro vezes acima da CMC foi observado um aumento de 6% na eficiência inibidora e a formação de multicamadas. Free chama a atenção da importância de se saber com precisão o valor da cmc do surfatante no meio estudado pois disto depende uma melhor compreensão da eficiência inibidora.

Achouri [40] estudou a inibição do ferro em HCl 1 mol/L por alguns surfatantes da serie alcanedeil $-\alpha$, ω – bis – (brometo de dimetil amônio). Ele verificou que estes são bons inibidores catódicos para o ferro em meio de HCl. A eficiência inibidora aumenta com a concentração chegando a um valor máximo perto da cmc. No caso estudado os surfatantes se adsorvem segundo a isoterma de Frumkin.

Guedes [41] et al. estudaram o efeito do hexadeciltrimetil amônio como inibidor de corrosão para o aço carbono 1008 em meio de ácido sulfúrico. Para os estudos utilizaram ensaios de perda de massa, medidas de potencial de circuito aberto e curvas de polarização. Os ensaios foram realizados com base em um planejamento estatístico, que permitiu aos autores determinar as condições ótimas de atuação desse inibidor. O ponto ótimo encontrado via planejamento estatístico, foi concordante com os dados encontrados através da equação que representa a isoterma de adsorção de Langmuir, para concentração de inibidor de $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ onde a eficiência obtida foi de 98%. A constante de equilíbrio de adsorção calculada foi de $1,8 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1}$.

Ma et al. [42] estudaram, por espectroscopia de impedância eletroquímica, a atuação de vários surfatantes (brometo de cetiltrimetilamônio, dodecil sulfato de sódio, oleato de sódio e monooleato de polioxietileno sorbitan) como inibidores de corrosão para o cobre em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Os autores concluíram que estes surfatantes agem de maneira diferente mas todos diminuem a velocidade de corrosão do aço no meio estudado, devido a adsorção eletrostática ou quimiosorção.

Villamil et al. [44] estudaram o efeito do dodecil sulfato de sódio (SDS) na corrosão do cobre em ácido sulfúrico. Eles verificaram, por técnicas eletroquímicas e SERS, que o SDS é um inibidor de corrosão para o cobre neste meio e para a reação H^+/H_2 sobre cobre. A adsorção das moléculas de SDS na região correspondente à reação H^+/H_2 segue a isoterma de Langmuir sugerindo que cada molécula de SDS ocupa 1,2 sítios de adsorção na superfície do cobre. A constante de adsorção obtida foi de $1,7 \cdot 10^3 \text{ mol.dm}^{-3}$ o que sugere uma adsorção química. Para concentrações acima da cmc os valores de eficiência inibidora do SDS ficam constantes indicando uma atividade constante do SDS na solução. Contudo, mesmo acima da cmc, o SDS apresenta características inibidoras. Villamil et al. também observaram que a adsorção das moléculas de SDS na superfície do cobre ocorre via estruturas hidrofílica e hidrofóbica do surfatante.

1.10 - Estudos da presença de aditivos no efeito inibidor do BTAH

Comercialmente costuma-se usar não apenas uma substância como inibidor de corrosão mas sim um conjunto de substâncias que atuam eficazmente como inibidor do processo corrosivo. Na literatura encontram-se vários trabalhos onde se estuda o efeito em conjunto de substâncias na inibição de corrosão. Alguns destes trabalhos serão detalhados a seguir.

1.10.1 – Efeito dos íons Cu(II)

Gomma [46] estudou a influência da presença do cátion Cu(II) na corrosão do aço 1005 em meio de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados mostraram que a presença de cobre aumenta a eficiência inibidora. Para o aço estudado por ele a eficiência inibidora do BTAH atinge 99% para uma concentração de $9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de BTAH na temperatura de 30°C . Na presença de íons Cu(II) na concentração de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a eficiência de 99% é

conseguida com uma concentração de apenas 10^{-2} mol.L⁻¹ de BTAH, ou seja, pode-se usar uma concentração de BTAH praticamente 10 vezes menor para recobrir a superfície, quando na presença de íons Cu(II). Para concentrações acima de 10^{-3} mol.L⁻¹ de Cu(II) Gomma observou um decréscimo nas eficiências o que ele atribui à formação de cobre metálico gerando um par galvânico e portanto corrosão localizada. Ele atribui o sinergismo dos íons Cu(II) com o BTAH a uma coadsorção dos íons metálicos com o BTAH.

Sayed at al. [47] estudaram o efeito dos cátions Cu(II) na eficiência do BTAH como inibidor de corrosão para o ferro em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol/L. Eles também observaram um acréscimo na eficiência inibidora na presença de cátions Cu(II). Também foi observado, à vista desarmada, que concentrações elevadas de Cu(II) formam depósitos de cobre metálico na superfície do metal. Diferente de Gomma [46], estes autores atribuem o sinergismo BTAH cobre(II) à formação do complexo de benzotriazolato cuproso polimérico como descrito por Rubim at al. [11] e Da Costa at al. [27].

A elevação da eficiência de um inibidor orgânico quando se adiciona o cátion Cu(II) também foi observada em estudos feitos por Abdallah at al. [48], com aço carbono em meio de ácido sulfúrico contendo 3,5 dimetil – pirazol.

1.10.2 – Sinergismo entre o BTAH e surfatantes.

Surfatantes aniônicos têm sido empregados com compostos orgânicos heterocíclicos e aminas em misturas de inibidores conhecidos como “pacotes inibidores” para prevenir a corrosão do cobre e ligas ferrosas [43, 45, 49].

Villamil at al. [43] estudaram o sinergismo BTAH/SDS para a corrosão do cobre em meio de ácido sulfúrico. Foi observado que a eficiência da mistura BTAH/SDS é maior que a eficiência observada para cada inibidor sozinho. Os resultados obtidos por SERS sugeriram que na presença da mistura BTAH/SDS ocorre uma adsorção na superfície do cobre formando pares envolvendo cátions BTAH_2^+ e ânions dodecilsulfato.

O sinergismo entre o SDS e o BTAH para a corrosão do aço inoxidável 304 em meio de ácido sulfúrico também foi estudado por Villamil et al. [49]. Os resultados mostraram que existem várias relações de concentração de SDS e BTAH em que o sinergismo acontece. Entre elas pode-se citar a relação $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de SDS e $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L de BTAH onde as eficiências são, respectivamente, 8% e 51% e a eficiência da mistura BTAH/SDS é de 72%. As curvas de polarização catódicas e anódicas levantadas, mostraram que o sinergismo acontece tanto na polarização anódica como na catódica, sugerindo que a mistura atua como inibidor misto. As curvas cronoamperométricas, bem como os transitórios de circuito aberto mostram que a interfase aço 304/H₂SO₄ 2,0 mol.L⁻¹ + SDS + BTAH atinge mais rapidamente a condição de estado estacionário comparada com a interfase aço 304/H₂SO₄ sem inibidor.

1.11 – Resistência de filmes inibidores em meios que não contêm o inibidor.

É de interesse prático o estudo de tratamentos anticorrosivos que possam ser aplicados antes da pintura. Já são bastante conhecidos filmes de compostos inorgânicos, principalmente à base de cromato [50], usados como tratamento prévio para a pintura. No caso de compostos orgânicos são conhecidos os polioxanos, silanos e polisiloxanas que podem formar filmes resistentes a um meio sem o inibidor.

To et al. [50] estudaram a resistência de filmes à base de organofosforados formados sobre aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Os filmes de organofosforados se mostram bons inibidores. Contudo, quando a amostra era exposta à solução de NaCl sem inibidor, a resistência de polarização dos filmes, medida em função do tempo de imersão, era decrescente. Isto indica um rompimento do filme inibidor. O filme foi caracterizado como fino e poroso e formado por um complexo entre os íons Fe(II) e o organofosforado.

Rodrigues et al. [52] estudaram a resistência de filmes de BTAH formados sobre aço inoxidável 304 em meio de ácido sulfúrico 2 mol.L⁻¹ em um meio de ácido sulfúrico sem o inibidor. Rodrigues acompanhou a resistência destes filmes durante 28 dias por espectroscopia de impedância eletroquímica. Neste intervalo de tempo não houve rompimento do filme na solução sem o inibidor.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Eletrodos

2.1.1 – Eletrodos de trabalho

As amostras estudadas foram confeccionadas em duas formas de eletrodos: forma de chapas grossas (aços carbono 1008 e 1010) com área total em torno de 20 cm² ou 120 cm² (aço 1010 para os ensaios com tinta) e forma de disco (aços carbono 1010 e 1008 e aço inoxidável 316L).

Os aços na forma de barras (20 cm²) foram utilizados em ensaios de perda de massa e providos com um orifício, utilizado para nele se colocar um fio plástico (preso a um suporte universal), responsável pela sustentação do aço na solução; enquanto que o aço na forma de disco foi embutido em teflon ou resina epóxi, tendo como contato elétrico uma haste de latão (o contato entre a haste e o eletrodo foi executado sob pressão), utilizado em ensaios de potencial de circuito aberto, em curvas de polarização e em medidas de impedância.

Figura 3 – Eletrodo de trabalho na forma de disco (corte lateral)

Os aços carbono estudados foram produzidos pela Cosipa e o aço 316L pela Villares Metals. A composição destes materiais pode ser observada nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Composição em porcentagem em massa dos aços carbono 1008 e 1010 (Análise dada pelo fabricante para o lote de material)

Elemento	Porcentagem em massa (%)	
	1008	1010
Ferro (Fe)	99,5	98,5
Carbono (C)	0,060	0,12
Enxofre (S)	0,021	0,006
Alumínio (Al)	—	0,077
Fósforo (P)	0,048	0,020
Manganês (Mn)	0,330	0,99
Silício (Si)	—	0,31

Tabela 3 – Composição em porcentagem em massa do aço inoxidável 316L

Elemento	Porcentagem em massa (%)
Ferro (Fe)	67,05
Carbono (C)	0,022
Silício (Si)	0,500
Manganês (Mn)	1,710
Cromo (Cr)	16,700
Níquel (Ni)	11,040
Molibdênio (Mo)	2,180
Cobre (Cu)	0,350
Fósforo (P)	0,360
Enxofre (S)	0,023
Nitrogênio (N)	0,070

Para ensaios com tinta (primer) foram utilizadas as barras de 120 cm² de área. Nestes ensaios, apenas, aproximadamente, 3,14 cm² do centro da amostra ficavam expostos à solução. A exposição de apenas a área central se fez necessária para evitar possíveis irregularidades de pintura que normalmente ocorrem próximo às bordas da chapa.

2.1.2 – Eletrodo de referência

O eletrodo de referência utilizado nas medidas eletroquímicas foi o de calomelano saturado (ECS) comercial da marca ANALION. O potencial deste eletrodo sempre foi controlado em relação a um outro eletrodo do mesmo tipo e marca, usado como padrão.

2.1.3 – Eletrodo Auxiliar

Folha de platina de aproximadamente 12 cm² de área. Esta área era cerca de 30 vezes maior do que a área do eletrodo de trabalho.

2.2 – Tratamento superficial dos eletrodos.

Os ensaios com tinta foram realizados apenas com o aço 1010.

Em todos os ensaios sem tinta (primer) o tratamento superficial dado aos eletrodos de trabalho foi polimento com o auxílio de uma politriz com lixas de carbeto de silício (SiC) de granulometrias 320, 400 e 600.

Nos ensaios de microscopia óptica, as amostras foram polidas até pasta diamante de 3µm.

Para os ensaios com tinta, a chapa (aço 1010) foi lixada até grana 400 e pintada com o auxílio de um extensor, o que permitiu o recobrimento da peça com espessuras homogêneas. O extensor foi confeccionado especialmente para as dimensões da peça metálica.

Para a folha de platina, utilizada como eletrodo auxiliar, foi feita somente a decapagem com HNO_3 1:1, por imersão durante aproximadamente 2 minutos à temperatura ambiente.

Todos os eletrodos, após o polimento, foram lavados com água bidestilada, enxaguados com etanol e secados com ar quente.

2.3 – Células eletroquímicas

Foram utilizados béqueres de vidro com capacidade de 150 mL para os ensaios de perda de massa e um recipiente de vidro com capacidade para 100 mL de solução para os ensaios de polarização. Este recipiente era mais baixo e mais largo do que um béquer comum, o que permitia a colocação do eletrodo de trabalho de maneira levemente inclinada para facilitar a saída das bolhas de hidrogênio formadas durante o ensaio. Neste recipiente foram colocados os três eletrodos em uma célula eletroquímica convencional. A célula convencional foi descrita em trabalhos anteriores do grupo [12, 17, 53]. Os ensaios foram feitos em ambiente naturalmente aerado.

Nos ensaios com tinta (primer) foi necessária a construção de uma célula diferenciada para utilização dos eletrodos na forma de barra, onde apenas a área central ficava exposta.

A célula foi confeccionada em vidro, teflon e aço e é apresentada na figura 3.

Figura 4 – Célula utilizada nos ensaios eletroquímicos com tinta – (a) foto, (b) corte lateral transversal mostrando o eletrodo de trabalho

Para os ensaios na célula da figura 4 usou-se como contra eletrodo uma rede de platina de grande área. Esta rede pode ser observada na figura 4(a). Para os experimentos realizados com esta célula primeiro montava-se a célula

com os três eletrodos e por último adicionava-se a solução, tendo-se o cuidado de que toda a parte exposta da amostra metálica estivesse imersa.

2.4 – Temperatura

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de $(25 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

2.5 – Equipamentos

Os ensaios de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica com eletrodo parado foram realizados no aparelho Potenciostato/Galvanostato PAR 273A acoplado a um frequencímetro solatron modelo 1255, a um microcomputador Pentium 133 MHz e a um osciloscópio Goldstar 9020 P.

Nas curvas potenciodinâmicas para o aço 316L com convecção forçada foram utilizados um potenciostato solatron 1260 acoplado a um micro computador e um eletrodo de disco rotativo (EDR) da PAR modelo 616 EG.

Nos ensaios de perda de massa utilizou-se uma balança analítica digital.

Os ensaios não eletroquímicos de caracterização das superfícies dos aços foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio eletrônico da marca Philips, modelo XL – 30 do Instituto de Geociências da USP.

A determinação da área ocupada pelas inclusões foi feita por microscopia ótica em um microscópio Buehler Olympus modelo PME-3 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Para tratamento das figuras obtidas foi utilizado o programa omnimet enterprise 4,0.

Para as medidas de absorbância foi utilizado um espectrofotometro Beckman DU 70 que opera na região de ultravioleta e visível.

2.6 – Reagentes e soluções

As soluções de ácido sulfúrico e ácido clorídrico foram preparadas utilizando soluto p.a. padrão Merck. Como solvente foi utilizada água bidestilada.

As concentrações de ácido sulfúrico foram $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,95 \text{ mol.L}^{-1}$ e as de ácido clorídrico $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

O BTAH utilizado para todos os ensaios foi de grau técnico fornecido pela empresa READE.

O surfatante estudado foi o cloreto de dodecil trimetil amônio (DTACI) fabricado pela empresa Fluka e com pureza $\geq 98\%$.

Usou-se a substância Sudan IV com 80% de pureza fabricado pela Aldrich como sonda para a determinação da cmc do DTACI.

Para a preparação das soluções contendo aço 304 dissolvido foi utilizado aço 304 produzido pela Villares Metals. Este aço passava por um tratamento superficial igual ao descrito na seção 2.2 e era imerso em 100 mL de uma solução de ácido sulfúrico 5 mol.L^{-1} à temperatura de 40°C por 1h. A solução obtida era diluída com água bidestilada à concentração de $0,95 \text{ mol.L}^{-1}$. Para se saber a massa de aço dissolvida a amostra era pesada antes e depois da dissolução no ácido.

A tinta (primer) utilizada tinha como componentes principais: bisfenol A, epícloridrina, cromato de zinco e óxido de ferro. Os demais componentes que possivelmente estivessem presentes e a concentração de cada uma das substâncias citadas não foi fornecida pelo fabricante. Esta tinta é um primer comercial utilizado na pintura de peças de aço carbono.

2.7 – Procedimentos experimentais

2.7.1 – Medidas de perda de massa

Os procedimentos adotados para os ensaios de perda de massa obedeceram aos seguintes itens:

- polimento da amostra como descrito em 2.2.
- lavagem da amostra com água bidestilada, seguida com álcool e seca com ar quente.
- pesagem da amostra em balança analítica
- imersão da amostra na solução de estudo por um tempo determinado (30 min, 1h, 2h, 4h, 10h ou 17h) através da suspensão da amostra por um fio de plástico.
- retirada da amostra da solução
- lavagem com água bidestilada, álcool e secagem com ar quente.
- pesagem da amostra em balança analítica.

Para os ensaios que testaram a resistência do filme, depois de todos os passos descritos acima, para a solução contendo o inibidor, a amostra era imersa na solução que não continha o inibidor. Nesta solução ficava por mais 30 minutos e depois era retirada e pesada.

2.7.2 – Medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Foram realizadas com o eletrodo em disco depois de tratamento descrito em 2.2. As curvas de polarização foram todas levantadas depois da amostra atingir um potencial de circuito aberto invariante com o tempo, considerado potencial de corrosão (E_{corr}).

Todas as curvas de polarização potenciodinâmica foram feitas com velocidade de varredura de 1mV/s.

Para os ensaios de resistência do filme o eletrodo era tratado como descrito em 2.2 e imerso na solução contendo inibidor (solução formadora do filme) por um tempo determinado. Após este tempo era retirado, lavado com água bidestilada, álcool e seco com ar quente. Depois de seco era imerso na solução que não continha mais o inibidor, nesta solução esperava-se atingir o potencial de corrosão e levantava-se a curva de polarização.

Os diagramas de impedância eletroquímica para o aço 1010 em ácido sulfúrico, com e sem a presença de BTAH, foram levantadas após o aço ter passado por tratamento descrito em 2.2. Não foi esperado atingir o potencial de corrosão. Após a imersão, o potencial de $-0,400\text{ V}$ foi aplicado durante cinco minutos e depois levantada a curva de impedância, neste mesmo potencial. A amplitude de potencial de perturbação usada foi de 5 mV para os ensaios com aço carbono 1010 e de 10 mV para os ensaios com aço inoxidável 316L. As frequências variaram de 1.10^3 Hz até 6 mHz.

Para os diagramas de impedância com o aço 316L o eletrodo foi tratado como descrito em 2.2 e depois imerso na solução de estudo onde se esperou atingir o potencial de corrosão. Após atingido este potencial foi levantada a curva de impedância eletroquímica. A amplitude de potencial usada foi de 10 mV e as frequências variadas de 10 kHz até no mínimo 1 mHz.

As chapas pintadas foram ensaiadas com o auxílio da célula já descrita. A chapa era fixada na célula, introduzidos os eletrodos auxiliar e de referência na solução para o ensaio.

A partir da introdução da solução iniciava-se a medida do potencial de circuito aberto contra o eletrodo de calomelano saturado (ECS). Quando este potencial ficava constante com o tempo (potencial de corrosão) eram realizados os ensaios de determinação da resistência de polarização (R_p) do sistema (aço pintado/solução), empregando a voltametria linear e a impedância eletroquímica.

2.7.3 – Medidas de espectrocolorimetria para determinação da cmc do DTACl em meio de H_2SO_4 0,50 mol.L⁻¹

Para estas medidas utilizou-se a substância Sudan IV como sonda. Preparou-se uma solução 0,50 g/L desta sonda em acetona e pipetou-se 0,100 mL ($5,0 \cdot 10^{-5}$ g de sonda) desta solução em balões de 2,0 mL. A acetona foi evaporada para que restasse nos balões apenas a sonda. Foram preparadas soluções com diferentes concentrações de DTACl em meio de ácido sulfúrico 0,50 mol.L⁻¹ e adicionadas aos balões contendo a sonda. Usou-se aquecimento e ultrasson para dissolver a sonda. Nas concentrações abaixo da cmc mesmo após ultrasson e aquecimento não ocorria a dissolução. As soluções foram filtradas e colocadas na cela para medir absorbância. Com a solução de maior concentração de DTACl tirou-se o espectro de absorção. O valor de maior absorbância foi de 523 nm. Deste modo, este foi o comprimento de onda escolhido para realização das demais medidas.

CAPÍTULO 3

ESTUDOS COM AÇO CARBONO

3.1 – O BTAH como inibidor para aços carbono.

3.1.1 – Em meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Foram estudados dois tipos de aço carbono, o 1008 e o 1010.

A tabela 4 mostra os ensaios de perda de massa realizados com os dois aços para diferentes concentrações de BTAH em solução.

Tabela 4 – Velocidades de corrosão (v_c) e eficiência inibidora do BTAH em função da sua concentração, para os aços carbono 1008 e 1010 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Tempo de imersão de 30 min.

[BTAH] (mol.L^{-1})	Aço carbono 1008		Aço carbono 1010	
	V_c ($\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	θ (%)	V_c ($\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	θ (%)
0	$(3,9 \pm 0,2).10^{-5}$	—	$(6,85 \pm 0,07).10^{-5}$	—
$1,3.10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,2).10^{-5}$	$(51 \pm 8)^*$	$(2,4 \pm 0,3).10^{-5}$	$(66 \pm 4)^*$
$1,0.10^{-2}$	$(6 \pm 1).10^{-6}$	$(85 \pm 7)^*$	$(4,7 \pm 0,2).10^{-6}$	$(93 \pm 1)^*$
$1,0.10^{-1}$	$(1,4 \pm 0,3).10^{-6}$	$(96 \pm 4)^*$	$(2,44 \pm 0,03).10^{-6}$	$(96 \pm 1)^*$

* Média de quatro experimentos realizados

Observa-se uma diferença significativa na velocidade de corrosão sem inibidor, no meio estudado, para os dois aços. O aço carbono 1008 apresenta uma velocidade de corrosão bem menor do que a do aço 1010, o que poderia ser explicado pela menor quantidade de carbono presente neste aço. Apesar da velocidade de corrosão maior para o aço 1010, no meio sem o inibidor, a tabela 4 mostra que, para as concentrações mais baixas de benzotriazol, a eficiência é sempre maior para este aço do que para o aço 1008. Estes resultados sugerem que a superfície do aço 1010 permite um melhor recobrimento pelo BTAH. Quando a concentração de BTAH é de

0,10 mol.L⁻¹ a eficiência é igual para os dois aços. As eficiências calculadas para o aço 1008 sempre possuem um maior desvio do que as calculadas para o aço 1010. Apesar da concentração alta (0,10 mol.L⁻¹) de inibidor não se conseguiu uma eficiência de 100% o que pode ser atribuído à presença de inclusões. O BTAH provavelmente não consegue agir sobre as inclusões, o que permite que exista corrosão no entorno delas e consequentemente não se consiga atingir a eficiência de 100%.

Com o objetivo de explicar as diferenças encontradas nos ensaios de perda de massa para os dois aços carbono, foram feitas análises superficiais dos aços por EDS e microscopia óptica como pode ser observado nas figuras 5 e 6.

Figura 5 – EDS para os aços carbono 1008 e 1010 nas regiões de inclusão

As análises por EDS (figura 5) mostraram que as inclusões presentes no aço 1010 são basicamente formadas por silício e manganês, enquanto que as presentes no aço 1008 são formadas por manganês. A adição de manganês ao aço tem o objetivo de impedir que o enxofre se ligue com o ferro presente, pois a ligação preferencial do enxofre é com o manganês. Embora o teor de manganês seja 3 vezes maior no aço 1010, o teor de enxofre, é 3,5 vezes maior no aço 1008, sendo o reagente limitante, pode-se admitir, portanto, que a presença de inclusões de sulfeto de manganês seja maior no aço carbono 1008.

Figura 6 – Quantificação das inclusões por microscopia ótica (a) foto com ampliação de 200x para o aço carbono 1008, (b) foto com ampliação de 200x para o aço 1010, (c) histograma da quantidade de inclusões e tamanho para o aço 1010 (d) histograma da quantidade de inclusões e tamanho para o aço 1008

Na figura 6 os histogramas mostram que o aço 1008 tem um número maior de inclusões de tamanho menor (até 20 μm). A quantificação da área ocupada pelas inclusões mostrou que para o aço 1008, 4% da área é ocupada pelas inclusões enquanto que para o aço 1010 esta área

corresponde a 8%. Observou-se nas medidas de perda de massa (tabela 3) que a maior eficiência encontrada é 96% para os dois aços. Para o aço 1008 este valor corresponde exatamente à porcentagem da área não ocupada por inclusões. Já para o aço 1010 a área não ocupada por inclusões é menor do que 96%. Estes resultados sugerem que no aço 1010 parte das inclusões, provavelmente as de silício, são recobertas pelo inibidor ou não se dissolvem, protegendo, ou melhor, não contribuindo para a velocidade do processo. Isto pode ser explicado pela diferente composição química das inclusões nos dois aços.

Na figura 7 estão apresentados os potenciais de circuito aberto em função do tempo para o aço 1010 em ácidos sulfúrico com e sem BTAH. Pode-se notar que a presença de BTAH eleva o potencial de corrosão de 30 mV (tabela 5) . Na curva com BTAH observa-se uma queda nos valores de potenciais nos primeiros 5 minutos indicando a dissolução de algum filme formado ao ar existente na superfície. Após este tempo os potenciais passam a se elevar indicando a formação de um novo filme que torna o metal mais nobre. Mesmo com a dissolução deste filme nos primeiros minutos, os potenciais na solução contendo BTAH são sempre maiores do que na solução sem o inibidor, sugerindo que a adsorção do BTAH se dá em intervalos de tempo bem menores do que os observados na escala de minutos.

Figura 7 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço 1010 em meio de ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ com e sem BTAH $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Tabela 5 – Potenciais de corrosão (potencial estacionário) para o aço 1010 em meio de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ com e sem BTAH $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

	E (V/ECS)
Sem BTAH	-0.450
Com BTAH	-0.480

A figura 8 mostra a curva de polarização feita para o aço 1010 com e sem BTAH, em solução de ácido sulfúrico. Observa-se também que o BTAH, nestas condições, atua como inibidor de corrosão em toda a faixa de potencial estudada.

Figura 8 – Polarização potenciodinâmica do aço carbono 1010 em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ com e sem BTAH (vv = 1mV/s)

Foi estudado o efeito do BTAH na reação de desprendimento de hidrogênio sobre aço carbono 1010 em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ (figura 8). Observa-se que o BTAH inibe a reação de desprendimento de hidrogênio, ou seja, a reação catódica. Como ele atua tanto inibindo a reação anódica (figura 8) como a reação catódica (figura 9) do processo pode-se dizer que ele é um inibidor misto para o sistema estudado.

Figura 9 – Curvas de polarização potencioestática catódica para o aço carbono 1010 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ com e sem BTAH $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Foram levantadas curvas de impedância para o aço carbono 1010 em meio de ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ com e sem BTAH. Os ensaios foram feitos no potencial de $-0,400 \text{ V/ECS}$. Este potencial corresponde a um potencial anódico, 80 mV acima do potencial de corrosão do aço 1010 em meio contendo apenas H_2SO_4 $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ e 43 mV acima do potencial de corrosão para o aço em meio de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo BTAH $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. A obtenção das curvas em potencial anódico evita a formação de bolhas na superfície do eletrodo provenientes da reação de despreendimento de hidrogênio além de ser possível minimizar o efeito da reação catódica do referido processo. Nestes ensaios foram feitas curvas cronoamperométricas, no potencial escolhido, até corrente constante com o tempo (condição estacionária) e depois foram levantadas as curvas de impedância.

Na figura 10 são apresentados os diagramas de Nyquist para os sistemas estudados.

Na figura 10 (a) observa-se que existe apenas um arco capacitivo, que não corresponde a um semi - círculo perfeito, sugerindo a presença de

duas constantes de tempo acopladas, correspondentes à capacitância da dupla camada elétrica e à relaxação de um intermediário adsorvido [30]. As curvas de impedância para o meio sem BTAH foram levantadas até 10 Hz. Abaixo deste valor os pontos experimentais apresentaram grande dispersão que pode ser atribuída à alta velocidade de oxidação do aço carbono neste potencial. Na figuras 10(b), onde o sistema contém o inibidor, aparece além do arco capacitivo, um arco indutivo a baixas frequências, inferiores a 10 Hz. Na figura 10c no caso da concentração mais alta de BTAH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) são observados dois arcos indutivos a valores de frequências inferiores a 6,3 Hz.

Não é objetivo deste trabalho interpretar o mecanismo da reação de oxidação do aço por várias razões:

- trata-se de estudo da liga aço carbono (98% de ferro)
- não se empregou um eletrodo de disco rotativo, ou melhor, os estudos foram feitos com eletrodo parado.
- Não existe, para efeito de comparação, registro a baixas frequências para a mesma interface na ausência de BTAH.

No entanto, uma serie de observações podem ser feitas.

A presença de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de BTAH já aumenta os valores de Z_R , no fechamento do arco, sugerindo uma superfície mais protegida. Com $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ocorre um aumento ainda maior nos valores de impedância sugerindo uma superfície ainda mais protegida, concordando com o observado pelas curvas de polarização.

Figura 10 – Diagrama de impedância eletroquímica obtidos a $E = -0,400V/ECS$ para o aço 1010 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ (a) sem BTAH (b) com BTAH 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹ e (c) BTAH 0,10 mol.L⁻¹

Na tabela 6 são apresentados, para efeito de comparação, os valores da componente real, Z_R quando $f = 10\text{Hz}$, obtidos para as três interfaces estudadas, além do calculo do θ (eficiência inibidora).

O θ foi obtido a partir da relação:

$$\theta = (Z_{R,I} - Z_{R,0}) / Z_{R,I} \quad (5)$$

onde: $Z_{R,I}$ - é a componente real quando $f = 10\text{ Hz}$ na presença de BTAH

$Z_{R,0}$ - é a componente real quando $f = 10\text{ Hz}$ na ausência de BTAH

Tabela 6 - Valores da componente Z_R quando $f = 10\text{ Hz}$ e calculo da eficiência inibidora do BTAH

Solução	$Z_R (\Omega.\text{cm}^2)$	θ
$\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\ \text{mol.L}^{-1}\ (\text{A})$	3,7	-----
$\text{A} + \text{BTAH}\ 1,0.10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$	5,5	0,33
$\text{A} + \text{BTAH}\ 1,0.10^{-1}\ \text{mol.L}^{-1}$	48,3	0,92

Admitindo-se que nesta frequência de 10 Hz o processo principal seja a reação de transferência de carga, os resultados sugerem que o efeito inibidor do BTAH é significativo quando em concentração $0,10\ \text{mol.L}^{-1}$. Os resultados obtidos por EIS são compatíveis com os observados por ensaios gravimétricos ($\theta = 0,96$ para BTAH $0,1\ \text{mol.L}^{-1}$ no potencial de corrosão). Uma comparação quantitativa com os resultados obtidos por Cunha [13] para o ferro permitem sugerir que o BTAH forma complexo com íons de ferro adsorvidos na superfície, inibindo processos do tipo $\text{Fe(II)}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{Fe(II)}_{(\text{sol})}$

Admitindo-se que quando $f \rightarrow \infty$ os processos de carga da dupla camada elétrica são os mais importantes, foram feitos estudos da componente Z_i na faixa de $1\ \text{kHz} \leq f \leq 10\ \text{kHz}$.

A tabela 7 apresenta os valores médios de capacitância para a interface aço carbono 1010 em ácido sulfúrico na ausência e presença de BTAH, obtidos a partir da relação:

$$C = 1/2\pi fZ_i \quad (6)$$

onde: C = capacitância,

f = frequência e

Z_i = impedância imaginária

Tabela 7 – Valores médios de capacitância da dupla camada elétrica para o aço 1010 em meio de ácido sulfúrico com e sem BTAH, para $1 \text{ kHz} \leq f \leq 10 \text{ kHz}$

[BTAH] mol.L ⁻¹	C (μF.cm ⁻²)
0	(69 ± 29)
1,0.10 ⁻³	(89 ± 36)
1,0.10 ⁻¹	(39 ± 7)

Observa-se que o valor de C na ausência e presença de BTAH 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹ são comparáveis, sugerindo que, nesta concentração, o BTAH praticamente não modifica a dupla camada elétrica. A presença de BTAH 0,10 mol.L⁻¹ mostra, por outro lado, que dentro do desvio experimental o valor de C cai à metade do observado em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ sem BTAH. Estes resultados apontam para a presença de BTAH adsorvido na superfície do eletrodo e que a adsorção é muito rápida.

Os resultados obtidos e analisados a baixas e altas frequências permitem concluir que, no caso da interface estudada, o BTAH atua como inibidor de adsorção, bloqueando a superfície e diminuindo a velocidade do processo de transferência de carga.

3.1.2 – Em meio de NaCl.

A figura 11 mostra que o BTAH é inibidor da corrosão do aço carbono 1010 em meio de NaCl. A eficiência calculada para o potencial escolhido de $-0,400\text{ V}$ é de 99%. Observa-se também que o BTAH cria uma região de passivação do aço neste meio, dentro de um intervalo de 300 mV, onde a densidade de corrente é da ordem de décimos de $\mu\text{A por cm}^2$.

Figura 11 – Efeito do BTAH sobre a oxidação do aço carbono 1010 em meio de NaCl $0,5\text{ mol.L}^{-1}$, por voltametria linear ($vv = 1\text{ mV/s}$)

3.1.3 – Resistência dos filmes formados.

Como já foi mencionado, Rodrigues [12, 52] verificou que filmes de BTAH formados em meio de ácido sulfúrico, sobre aço inoxidável 304, resistem ao mesmo meio que não contém o inibidor. Para o aço carbono, onde o BTAH também atua como inibidor quando presente em solução, foram testadas as resistências dos filmes formados em meios que não continham o inibidor.

Para a formação do filme a concentração de BTAH escolhida foi a de $0,10\text{ mol.L}^{-1}$ por ter apresentado a melhor eficiência inibidora. Os filmes formados em ácido sulfúrico foram testados em meio de ácido sulfúrico e

ácido clorídrico que não continham o inibidor. Os resultados podem ser observados nas figuras 12 e 13.

Figura 12 – Curvas de polarização potencioestáticas para verificar a resistência em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ sem inibidor, do filme formado sobre aço carbono 1010 em ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ contendo 0,10 mol.L⁻¹ de BTAH

Na figura 12 pode-se observar que o filme não resiste em meio de ácido sulfúrico, ocorrendo um aumento na velocidade de corrosão da amostra que possui filme prévio. A amostra que passou por tratamento prévio para formação do filme possui um potencial de circuito aberto mais negativo indicando que o metal está menos nobre, ou seja, a sua superfície está mais sujeita a corrosão. O deslocamento do potencial de corrosão pode ser atribuído ao fato do filme não recobrir completamente a superfície; são gerados sítios catódicos e anódicos e, em consequência, uma menor área anódica elevando a densidade de corrente e, em outras palavras, a velocidade do processo de corrosão. A ausência de BTAH em solução, por outro lado, impede que o filme seja repostado.

Figura 13 – Resistência em ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sem BTAH, do filme formado sobre aço carbono 1010 em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de BTAH, por curva de polarização potencioestática.

Em meio de HCL $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (figura 13) o potencial de corrosão é coincidente, dentro da precisão experimental, para a amostra com e sem filme prévio. Isto mostra que o metal não ficou menos nobre como observado em ácido sulfúrico (figura 12), sugerindo que pode haver um filme protetor. Este filme mostra que o metal se torna mais resistente à oxidação quando possui filme prévio.

Estudos feitos por cronoamperometria (no potencial de $-0,795/\text{ESHgSO}_4$) mostram melhor o aumento desta resistência (figura 14). As curvas cronoamperométricas foram levantadas a partir do potencial de imersão dando-se o salto para $-0.795/\text{HgSO}_4 \text{ V}$ e não a partir do potencial de corrosão como é o caso das curvas de polarização. Nestes ensaios o filme foi formado em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo BTAH $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ por 30 minutos. Após este tempo a amostra de aço 1010 foi imersa em uma solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sem o inibidor. Nesta solução foram levantadas as curvas cronoamperométricas. A eficiência do inibidor em HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi calculada a partir das correntes de estabilização da curva cronoamperométrica com e sem inibidor. O valor desta eficiência é de

52%, ou seja, mostra que há filme na superfície. É importante ressaltar que o tempo de levantamento das curvas cronoamperométricas foi de apenas 7 min.

Figura 14 – Curvas cronoamperométricas para o aço 1010 em meio de HCl 0,1 mol.L⁻¹, sem e com filme prévio formado em solução de H₂SO₄ contendo BTAH 2,0.10⁻² mol.L⁻¹, E = -0,795 V/ECS

Após os sete minutos de ensaio cronoamperométrico, a amostra foi retirada da solução de HCl, lavada com água, álcool, secada com ar quente analisada por MEV através de elétrons secundários. Entre a limpeza da superfície e a análise por MEV a amostra ficou exposta ao ar por cerca de 1h. A figura 15 apresenta as micrografias obtidas. Nas micrografias as partes claras indicam material não condutor, ou seja, os produtos de corrosão formados ao ar. A amostra que possuía filme prévio (figura 15c) possui menos produtos de corrosão que a amostra sem filme prévio (figura 15 b). Estes resultados mostram que existe um filme que resistiu na solução sem o inibidor e também resistiu ao ar. No entanto este filme não recobre completamente a superfície. A micrografia 14a corresponde ao aço simplesmente polido até lixa 600.

Figura 15 – Análise da superfície por MEV para o aço 1010 com 5000 x de ampliação (a) sem ataque ácido, (b) com ataque em HCl $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e exposição ao ar e (c) com ataque em HCl $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e exposição ao ar depois de filme prévio em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de BTAH.

3.1.4 – Resistência dos filmes formados em solução de NaCl em um meio de NaCl sem o inibidor.

Os filmes formados em NaCl foram testados em solução de NaCl sem o inibidor (figura 16). Para estes ensaios o filme foi formado por 30 min na solução contendo o inibidor no potencial de $-0,400 \text{ V}$ que é anódico para este sistema. Este potencial foi escolhido a partir da curva obtida com inibidor em solução. O potencial escolhido foi tal que a eficiência obtida na polarização era de 99%, ou seja, a superfície estava quase totalmente recoberta pelo inibidor. (figura 11). A figura 16 mostra que não há resistência. A presença do filme prévio provoca um aumento na velocidade de oxidação do aço.

Figura 16 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço 1010 em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹ sem filme prévio e com filme prévio formado em solução de NaCl 0,5 mol.L⁻¹ contendo BTAH 0,10 mol.L⁻¹ no potencial anódico de -0,400 V/ECS.

3.2 – Estudos na presença de BTAH e de íons Cu(II).

Como discutido no capítulo 1 o BTAH é um consagrado inibidor para cobre e suas ligas. Esta inibição se deve principalmente à formação de complexos entre o BTAH e os íons de cobre [11, 23, 26, 27]. Neste trabalho estudou-se o efeito da adição de íons de cobre(II) na eficiência inibidora do BTAH para os aços carbono em meio de ácido sulfúrico e também o efeito desses íons na resistência do filme em um meio que não contém o inibidor.

3.2.1 – Formação e eficiência dos filmes.

A tabela 8 mostra os resultados de eficiência inibidora com e sem íons Cu(II) em solução obtidos através de ensaios de perda de massa para o aço 1010 em meio de ácido sulfúrico contendo BTAH.

Tabela 8 – Efeito da adição de 1.10^{-4} mol.L⁻¹ de íons Cu(II) na eficiência inibidora do BTAH para aços carbono em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ contendo BTAH 0,1 mol.L⁻¹

Aço	Sem íons Cu(II)	Com íons Cu(II)
1008	(96 ± 4)*	(97 ± 7)*
1010	(96 ± 1)*	(99 ± 1)*

*médias de quatro experimentos

Nota-se novamente uma grande incerteza nas medidas para o aço carbono 1008. Portanto, para este aço não se pode afirmar que a presença do íons Cu(II) afeta a eficiência inibidora do BTAH, tendo em vista, que, a aparente melhora está dentro do erro experimental. Para o aço 1010 as medidas são muito mais precisas e pode-se afirmar que a presença de íons Cu(II) melhora significativamente a eficiência do BTAH. Com a presença dos íons Cu(II) podemos dizer que o filme passa a recobrir completamente a superfície dentro da precisão experimental. Foram feitos ensaios mantendo-se a concentração de BTAH e aumentando-se a concentração de íons Cu(II) para 1.10^{-3} mol.L⁻¹. Para esta concentração observou-se, à vista desarmada, a formação de cobre metálico na superfície da amostra. Estas concentrações foram descartadas dos estudos pois a formação de cobre metálico leva à formação de pares galvânicos que geram corrosão localizada.

Gomma [46], que estudou o efeito dos íons Cu(II) na eficiência inibidora do BTAH sobre aço em meio de ácido sulfúrico, atribui o aumento da eficiência na presença de íons Cu(II) a uma coadsorção do BTAH e dos íons Cu(II). No entanto, outros autores [27, 47] mostram por técnicas espectroscópicas que em meio de ácido sulfúrico forma-se um complexo, de características poliméricas, entre os íons Cu(I) e o BTAH, o benzotriazolato cuproso. Devido às evidências obtidas por técnicas espectroscópicas da existência do benzotriazolato cuproso pode-se atribuir o aumento observado na eficiência do BTAH a este complexo. O benzotriazolato cuproso pode ser formado pois os íons Cu(II) atuam como oxidante para o ferro, presente no

aço. O intermediário desta reação é o Cu(I) que, com a presença do BTAH em solução, pode formar o benzotriazolato cuproso. Existem relações apropriadas entre a concentração de BTAH e de Cu(II) em que o produto da redução do último é Cu(I) e não Cu(0). Neste trabalho várias relações foram testadas e o melhor resultado foi alcançado para o aço 1010 quando $[BTAH] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[Cu(II)] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.2.2 – Resistência dos filmes.

Estes testes foram realizados com o aço 1010 que, como já foi discutido anteriormente, apresentou melhores resultados na formação do filme inibidor. As amostras de aço 1010 foram imersas em solução contendo BTAH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e Cu(II) $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Depois do filme formado nesta solução as amostras foram imersas em HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Para os ensaios de perda de massa o resultado obtido foi (38 ± 7) para a solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sem inibidor na solução. Isto mostra que o filme resiste um pouco na solução sem inibidor. No entanto, como esta resistência não é de 100%, pode ocorrer corrosão localizada nas regiões da superfície que não estão recobertas pelo filme.

Figura 17 – Polarização potenciodinâmica para o aço carbono 1010 em meio de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ depois do filme prévio formado em diferentes intervalos de tempo de imersão em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo BTAH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e Cu(II) $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Na figura 17 pode-se observar que o tempo de formação do filme modifica a sua resistência no meio sem o inibidor, quando se afasta do potencial de circuito aberto. Percebe-se que para 4 e 10 horas o grau de inibição é praticamente o mesmo, o que sugere que com 4 horas já se atingiu o grau máximo de inibição.

Foram calculados as resistências de polarização para as curvas da figura 17 através da linearização dos 5 primeiros milivolts da curva de polarização. O coeficiente angular da reta obtida fornece a resistência de polarização.

Os valores de eficiência inibidora (θ) obtidos através da equação 7 também podem ser observados na tabela 9. Os cálculos através da equação 7 fornecem a eficiência para potenciais próximos ao potencial de corrosão.

$$\theta = (R_{pc} - R_{ps})/R_{pc}$$

onde: R_{pc} = resistência de polarização com inibidor (7)

R_{ps} = resistência de polarização sem inibidor

Tabela 9 – Resistências de polarização em solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ sem inibidor (R_p) para as situações estudadas de formação do filme prévio

Condição	R_p (k Ω .cm ²)	θ
Sem formação de filme prévio	0,026	
Imersão por 30 min	0,073	0,64
Imersão por 2 h	0,051	0,49
Imersão por 4 h	0,057	0,54
Imersão por 10 h	0,067	0,61

Na tabela 9 observa-se que as eficiências são semelhantes em torno do potencial de corrosão, e a imersão por mais tempo não favorece o aumento da resistência do filme. Ou seja, para potenciais em torno do potencial de corrosão o tempo de formação do filme deve ser inferior aos empregados. No entanto, quando se afasta do potencial de corrosão o maior tempo de formação do filme torna-o mais resistente de acordo com a figura 17.

3.2.3 – Efeito da redução prévia dos óxidos formados ao ar.

Para os testes descritos anteriormente a amostra foi polida, lavada com água e álcool, secada e depois imersa na solução para formar o filme. O intervalo de tempo entre a secagem e a imersão da amostra na solução já é suficiente para que se formem óxidos na superfície do metal. Estes óxidos podem modificar a formação e a resistência do filme. Buscando verificar o efeito destes óxidos sobre a resistência dos filmes, foram feitos ensaios após a amostra ter passado por um tratamento de redução dos óxidos. Nesses ensaios os óxidos eram reduzidos a -0,650 V/ECS, até corrente constante, em meio de ácido sulfúrico, potencial cerca de 200 mV mais negativo do que o potencial de circuito aberto. Este potencial foi escolhido através da curva de polarização catódica, procurou-se um potencial onde pudesse

haver o menor desprendimento de hidrogênio possível. Mesmo assim sempre ocorreu o desprendimento de hidrogênio pois o aço 1010 está muito ativo no meio estudado. Após este tratamento foram adicionados à solução o BTAH e o Cu(II) e esperado um tempo de 30 minutos para a formação do filme.

Figura 18 – Polarização potenciodinâmica em HCl 0,10 mol.L⁻¹ para o aço 1010 sem filme prévio e com filmes prévios formados em meio de ácido sulfúrico contendo BTAH 0,10 mol.L⁻¹ e Cu(II) 10⁻⁴ mol.L⁻¹ depois da redução dos óxidos em diferentes intervalos de tempos (vv = 1mV/s)

Tabela 10 – Resistências de polarização para ao aço 1010 em solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ sem inibidor (Rp) para as situações estudadas de formação do filme prévio

Condição	Rp (mΩ.cm ²)	θ
Sem formação de filme prévio	0,026	
Imersão por 30 min sem tratamento catódico	0,073	0,64
Tratamento catódico por 600 s	0,13	0,80
Tratamento catódico por 1200 s	0,34	0,92
Tratamento catódico por 1800 s	0,40	0,94

Na figura 18 pode-se observar que o tratamento catódico prévio melhora a resistência dos filmes. A tabela 10 mostra que a redução dos óxidos aumenta mais de cinco vezes os valores de resistência de polarização em relação ao valor sem redução dos óxidos. Os resultados sugerem que a presença de óxidos na superfície torna o filme de BTAH menos aderente e portanto com maior facilidade de se desprender na solução que não contém o inibidor. O tratamento catódico de 1800s levou a uma eficiência inibidora de 94%.

Na figura 19 pode-se observar o gráfico correspondente ao teste de resistência em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do filme contendo íons Cu(II) e BTAH, previamente formado em ácido sulfúrico sobre o aço carbono 1008. Vemos que para este aço não existe resistência. A curva com filme prévio praticamente se sobrepõe à curva sem filme a baixas polarizações. Este resultado concorda com os demais que mostram que a superfície do aço 1008 não permite uma formação tão eficiente do filme inibidor quanto a do aço 1010.

Figura 19 – Polarização potenciodinâmica para o aço 1008 em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com filme prévio e sem filme prévio formado em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo BTAH $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e íons Cu(II) $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

A resistência do filme formado sobre aço carbono 1010 em meio de ácido sulfúrico contendo BTAH e íons cobre(II) também foi testada em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹. Nos resultados apresentados na figura 20 observa-se que o filme não resiste ocorrendo um aumento na velocidade de oxidação do aço quando existe o filme prévio. Foram testados três tempos de formação do filme prévio e suas respectivas resistências em HCl 0,1 mol.L⁻¹. Nota-se que não se pode estabelecer uma relação entre a resistência e o tempo de formação do filme prévio. Por exemplo para o tempo de 2h a intensificação da corrosão é menor que para 4h. Isto sugere que o filme não é aderente e se destaca da superfície de maneira irreprodutível em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹.

Figura 20 – Polarizações potenciodinâmicas para o aço 1010 em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ sem filme prévio e com filme prévio formado em solução de H₂SO₄ 0,50 mol.L⁻¹ contendo BTAH 0,1 mol.L⁻¹ e íons Cu(II) 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹.

3.3 – Estudos com BTAH na presença de íons provenientes da dissolução do aço 304.

O filme de BTAH formado sobre aço inoxidável 304 resiste a um meio sem inibidor [12, 52]. No entanto, como já foi mostrado, filmes de BTAH

sobre aço carbono não resistem ao meio sem o inibidor. Estes resultados sugerem que os elementos de liga presentes no aço inoxidável 304 devem ser os responsáveis pelas características do filme inibidor. Devido a este fato, nesta parte do trabalho estudou-se a influência dos íons presentes no aço 304 sobre a formação e resistência de filmes de BTAH formados sobre aço carbono. Para se aproximar o máximo possível da composição presente no aço inoxidável 304 usou-se uma solução deste aço dissolvido em ácido sulfúrico. A esta solução adicionou-se BTAH para a formação do filme.

3.3.1 – Formação e eficiência dos filmes .

Para o aço carbono 1010 foram feitos ensaios para várias concentrações de BTAH em solução de ácido sulfúrico $0,95 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo íons provenientes da dissolução do aço 304 (Tabela 11). Os resultados sugerem que a presença dos íons provenientes do aço 304 não alteram significativamente a eficiência inibidora quando o BTAH está em solução em concentração mais alta. Por outro lado, a presença de maior concentração de íons, e de baixa concentração de BTAH, reduz a eficiência deste, quando os resultados são comparados com igual concentrações de BTAH sem os íons em solução.

Tabela 11 - Eficiências inibidoras obtidas por perda de massa para o aço 1010 em meio de H_2SO_4 $0,95 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de BTAH e duas concentrações de íons provenientes da oxidação do aço 304

[BTAH] mol.L^{-1}	Sem íons provenientes da dissolução do aço 304	0,6 g/L	0,2 g/L
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(29 \pm 1)^*$	$(22 \pm 2)^*$	$(33 \pm 1)^*$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(91 \pm 1)^*$	$(85 \pm 2)^*$	$(91 \pm 2)^*$
$1,0 \cdot 10^{-1}$	$(96 \pm 1)^*$	$(95 \pm 1)^*$	$(95 \pm 1)^*$

* média de três experimentos

3.3.2 – Resistência dos filmes.

Ensaio preliminares de perda de massa foram realizados para observar a resistência dos filmes formados previamente em uma solução de ácido sulfúrico $0,95 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo BTAH e os íons provenientes da oxidação do aço inoxidável 304. Para estes ensaios o filme foi sempre formado em uma solução contendo BTAH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ visto que esta é a concentração onde se encontra a maior eficiência do inibidor quando este está presente em solução. O teste de resistência realizado em meio de ácido sulfúrico que não contém o inibidor mostrou que o filme não resiste. As figuras 21 e 22 apresentam os resultados obtidos para os testes de resistência em meio de HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 21 – Polarizações potenciodinâmicas para o aço 1010 em HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) na ausência de filme prévio (b) na presença de filme previamente formado em solução de H_2SO_4 $0,95 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo 1g de aço 304 dissolvido e BTAH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 22 – Polarizações potenciodinâmicas para o aço carbono 1010 em HCl 0,5 mol.L⁻¹ (a) na ausência de filme (b) na presença de filme previamente formado em solução de H₂SO₄ 0,95 mol.L⁻¹ contendo 1g de aço 304 dissolvido e BTAH 0,1 mol.L⁻¹

Nas figuras 21 e 22 observa-se que o filme resiste em toda a faixa de potencial estudada tanto anódica como catódica. No entanto observa-se claramente que esta resistência não atinge 100%. Na figura 21 pode-se observar que a presença do filme torna o potencial de corrosão mais positivo indicando um enobrecimento da superfície metálica.

Uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹ é um meio muito agressivo deste modo foram feitos testes com uma concentração menor de ácido (0,1 mol.L⁻¹) para verificar se haveria melhora na resistência. A figura 23 mostra a resistência obtida em meio de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e também como esta resistência varia em função do tempo de formação do filme. Para esta concentração de ácido a resistência melhorou como era esperado. Para todos os tempos testados houve um deslocamento no valor de potencial de circuito aberto para valores mais positivos. Isto pode sugerir a presença de um filme inibidor que torna o metal mais nobre. Quanto maiores os tempos de imersão maior foi o deslocamento do potencial de circuito aberto para potenciais mais positivos. O tempo de 10h foi o que mostrou uma melhor resistência do filme. Foi testado um tempo de 17h para formação do filme, mas neste caso se observou a vista desarmada a presença de corrosão

localizada. Neste caso não faria sentido testar a resistência por técnica eletroquímica.

Figura 23 – Polarizações potenciodinâmicas para o aço carbono 1010 em meio de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sem filme prévio e com filme prévio formado em meio de ácido sulfúrico $0,95 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de BTAH e $0,1 \text{ g/L}$ de íons provenientes da oxidação do aço inoxidável 304. Verificação da influência do tempo de formação do filme prévio na resistência no meio sem inibidor

3.4 – Estudo na presença de BTAH e cloreto de dodeciltrimetilamônio.

Estudos [45, 49] anteriores mostraram que o surfatante aniônico dodecil sulfato de sódio age em sinergismo com o BTAH na corrosão do cobre e do aço inoxidável 304. Nesta etapa foi estudada a atuação de um surfatante catiônico, o DTACl, sobre os filmes contendo BTAH formados sobre aço carbono 1010. Neste trabalho a escolha recaiu sobre um surfatante catiônico em virtude de ser o aço carbono muito menos nobre do que o cobre e o aço inoxidável, apresentando, em consequência, um potencial de corrosão mais negativo. Nestas condições, a escolha do surfatante foi feita a partir de considerações sobre interações eletrostáticas metal – surfatante.

3.4.1 – Determinação da concentração micelar crítica (CMC) em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹.

A CMC foi determinada por espectrocolorimetria usando a substância Sudan IV como sonda. Esta substância, de coloração avermelhada, só se dissolve no meio estudado quando existem micelas. Deste modo, em concentrações de DTACI abaixo da cmc o Sudan IV não se dissolve e a solução fica incolor. Quando ocorre a formação de micelas o sudan IV se dissolve e a solução adquire uma coloração avermelhada.

A figura 24 mostra os valores de absorbância obtidos para várias concentrações de DATCI em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹.

Figura 24 - Absorbância em função da concentração para diferentes concentrações de DATCI em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹

Na figura 24 pode se observar que o salto de absorbância ocorre entre concentrações $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \leq [\text{DATCI}] \leq 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Existe um erro inerente ao método utilizado que desloca os valores de cmc para valores mais baixos. Isto acontece porque a sonda acaba induzindo a formação de micelas ao seu redor o que torna os valores de cmc um pouco menores do que o normal. Os resultados entretanto, atingem o objetivo deste trabalho,

pois permitem concluir que as concentrações utilizadas neste estudo estão abaixo da cmc encontrada.

3.4.2 – Formação dos filmes.

A tabela 12 mostra as eficiências obtidas para várias relações de concentração BTAH/DTACI na solução formadora do filme, através de ensaios de perda de massa.

Tabela 12 – Eficiência inibidora para várias relações de concentração BTAH/DTACI em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para filmes formados sobre aço carbono 1010

[DTACI] mol.L^{-1}	[BTAH] mol.L^{-1}	θ DTACI (%)	θ BTAH (%)	θ DTACI/BTAH (%)
$8,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(29 \pm 1)^*$	$(93 \pm 1)^*$	$(95 \pm 2)^*$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$(29 \pm 1)^*$	$(66 \pm 4)^*$	$(88 \pm 2)^*$
$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$(53 \pm 2)^*$	$(66 \pm 4)^*$	$(94 \pm 1)^*$
$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$(74 \pm 4)^*$	$(66 \pm 4)^*$	$(96 \pm 1)^*$

* média de quatro experimentos

Na tabela pode-se observar que existe um sinergismo entre o DTACI e o BTAH. Para se conseguir uma eficiência de 96% só com BTAH precisa-se de uma concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ deste. Com a presença do DTACI pode-se baixar a concentração de BTAH de duas ordens de grandeza ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) e já se consegue uma eficiência semelhante. Este sinergismo pode ser atribuído ao fato da presença do DTACI mudar a adsorção do BTAH. A superfície do aço carbono possui um potencial bastante negativo devido ao fato deste metal estar muito ativo no meio estudado. Este fato pode favorecer a adsorção do DTACI que possui cargas positivas, já que é um surfatante catiônico.

Figura 25 – Polarizações potencioestáticas catódicas para o aço 1010 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$: sem inibidor, contendo BTAH $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, contendo DTACl $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e contendo BTAH $1,3 \cdot 10^{-3} + \text{DTACl } 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Na figura 25 pode-se perceber que o DTACl atua como catalizador da reação de desprendimento de hidrogênio, mas na presença de BTAH os dois compostos orgânicos atuam inibindo esta reação, de maneira mais efetiva do que quando apenas se adiciona BTAH. A ação catalítica de surfatantes catiônicos sobre a reação H^+/H_2 também foi verificada por Segala [54] e Silva [55] no mesmo laboratório, em estudos de eletrodeposição de gálio em meio alcalino e de níquel em meio ácido de cloreto, respectivamente. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que esta inversão de comportamento do DTACl quando se adiciona BTAH se deve à interação entre suas moléculas na interface e provavelmente na própria solução. Estudos do par BTAH-SDS realizados por Villamill et al [45] mostraram que o BTAH não modifica a tensão superficial (γ) da água em meio de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, no entanto, a adição de BTAH à solução contendo SDS modifica o valor de γ da água neste meio em relação ao observado quando apenas na presença de SDS. Os autores atribuem estes resultados à

interfases BTAH-SDS em solução. Estudos envolvendo medidas de γ com misturas BTAH – surfatante catiônico poderão colaborar com a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

3.4.3 - Resistencia dos filmes.

Foram testadas as resistencias em ácido sulfúrico e ácido clorídrico, que não continham o inibidor dos filmes formados em solução de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo BTAH e DTACI (figuras 26 e 27)

Figura 26 – Polarização potencioestática para o aço 1010 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ com e sem filmes prévios contendo BTAH $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ou BTAH e DTACI $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Na figura 26 observa-se que o filme formado na solução com DTACI não permite que ocorra um aumento da velocidade de oxidação como acontece no caso do filme que foi formado em uma solução contendo apenas BTAH. No entanto, mesmo com a presença do DTACI, o filme não resiste na solução que não contém o inibidor.

Figura 27 – Polarização potencioestática em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sem filme prévio e com filmes prévios formados em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo $\text{BTAH } 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{BTAH } 0,10 \text{ mol.L}^{-1} / \text{DTACI } 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Em ácido clorídrico (figura 27) observa-se que o filme também não resiste. Dentro da precisão experimental as curvas são coincidentes, mostrando que a presença do filme prévio contendo DTACI não interfere no processo corrosivo que acontece em meio de ácido clorídrico.

O fato dos filmes prévios não apresentarem resistência nos meios sem inibidor, sugere que o filme inibidor deve ser constantemente refeito a partir da solução contendo o inibidor. Numa solução que não contém o inibidor não existe possibilidade desta contínua reposição do filme e a superfície fica desprotegida.

CÁPITULO 4

ESTUDOS COM AÇO INOXIDÁVEL 316L

4.1 – O BTAH como inibidor de corrosão para o aço inoxidável 316L

Como já foi mencionado o BTAH é um eficiente inibidor de corrosão para o aço inoxidável 304 em meio de ácido sulfúrico. Para o aço inoxidável 316L não foi encontrado nenhum trabalho na literatura mostrando o efeito do composto BTAH sobre a corrosão deste aço.

Em meio de ácido sulfúrico até concentrações iguais a $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ o aço 316L ainda se encontra passivado. Por esta razão não se escolheu este meio para estudar o efeito do BTAH como inibidor de corrosão.

Estudos feitos por Terra [53] mostraram que para baixas concentrações de ácido clorídrico o aço 316 L também se encontra passivado. Quando a concentração de ácido clorídrico é $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, Terra verificou que este aço está ativo em toda faixa de potencial estudada. Deste modo, a concentração $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi a escolhida para os estudos com BTAH. Também se estudou a atuação do BTAH na corrosão por pite do aço 316L em meio de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.1.1 – Em meio de ácido clorídrico (HCl)

Na figura 28 observa-se que a presença de BTAH na solução torna o potencial de circuito aberto mais positivo, sugerindo um enobrecimento da superfície metálica. O tempo para atingir o valor de potencial estacionário é menor para o meio com BTAH. No meio contendo BTAH o valor estacionário de potencial é cerca de 20 mV mais positivo do que no meio sem inibidor.

Figura 28 – Potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 316L em meio de HCl 2 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 2.10⁻² mol.L⁻¹.

A figura 29 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹ com e sem a presença de BTAH.

Figura 29 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço 316L em meio HCl 2,0 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH (vv = 1mV/s)

As curvas de polarização apresentadas na figura 30 e tabela 13 mostram que o BTAH atua como inibidor da corrosão do aço inoxidável 316 L em meio de ácido clorídrico 2 mol.L⁻¹. Até o potencial de -0,276 V a corrente encontrada é de décimos de miliampere. Depois deste valor a corrente começa a aumentar numa taxa maior, até que em -0,234 V ocorre uma inversão. A partir deste potencial as correntes correspondentes à solução que contém o BTAH tornam-se maiores do que as observadas na solução sem o inibidor. Isto mostra que a partir de -0,234V o BTAH não atua mais como inibidor do processo corrosivo sugerindo que neste potencial ocorra um rompimento do filme inibidor chegando ao ponto de gerar uma ação catalítica. Esta ação catalítica pode ser atribuída à presença de complexos de ferro com BTAH e cloreto solúveis.

Na tabela 13 se vê a eficiência inibidora (θ) do BTAH para o aço 316L em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹ a vários potenciais mais positivos do que os valores de E_{cor} na ausência e presença de BTAH. Observa-se que entre -0,312V/ECS e -0,234V/ECS há uma queda sistemática do valor de θ à medida que o potencial se afasta do E_{cor} .

Tabela 13 - Eficiência inibidora (θ) para o aço 316L em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹ contendo BTAH 2.10⁻² mol.L⁻¹ em diferentes potenciais

Potencial (V/ECS)	θ (%)
-0,312	98
-0,297	93
-0,282	78
-0,240	6
-0,234	0

Foram levantadas curvas de impedância para o aço 316L em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹, no potencial de circuito aberto estacionário (E_{corr}) na ausência e presença de BTAH 0,02 mol.L⁻¹.

A figura 30 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos num intervalo de frequência compreendido entre 1 mHz e 10 kHz, empregando-se uma

amplitude de potencial de 10 mV. Observa-se uma grande dispersão dos pontos experimentais para baixas frequências, inferiores a 25 Hz, que pode ser atribuído ao desprendimento de hidrogênio e modificações da área do eletrodo (maior rugosidade).

Figura 30 – Diagramas de impedância para o aço inoxidável 316L em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH no Ecorr.

Neste trabalho, para o aço 316L, por razões já expostas nos estudos com aço carbono, apenas alguns parâmetros serão analisados, a partir dos diagramas de impedância, com o objetivo de descrever, por esta técnica, o comportamento qualitativo da interfase. Observa-se para os dois sistemas estudados a presença de um arco capacitivo correspondente a mais de uma constante de tempo, sugerindo a presença, além da carga da dupla camada elétrica, de espécie (ou espécies) adsorvida. Embora haja dispersão observa-se a presença de arcos indutivos tanto na ausência quanto na presença de BTAH. Os diagramas da figura 30 confirmam o caráter inibidor do BTAH para o aço 316L neste meio, com o fechamento do arco capacitivo em valor de impedância (parte real) inferiores no meio sem inibidor aos observados com BTAH.

Tomando como referência a baixa frequência de 13 Hz, os valores de Z_{real} foram comparados, para o sistema na ausência e presença de BTAH. Os resultados são apresentados na tabela 11, após correção da queda ôhmica, como se vê na figura 30. Obteve-se como resultado uma eficiência inibidora de 66%.

Tabela 14 – Comparação entre os valores de Z_{real} para $f = 13$ Hz e cálculo do θ para a interface aço 316L/HCl 2,0 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH

[BTAH] (mol.L ⁻¹)	Z_{Real}	θ
0	1,70	-----
0,020	4,93	0,66

Se for admitido que para altas frequências o processo preponderante seja a carga da dupla camada elétrica pode-se calcular a capacitância a partir da componente Z_i , na faixa de $1\text{kHz} \leq f \leq 10\text{ kHz}$, empregando a equação 6, discutida anteriormente.

A tabela 12 apresenta os valores de capacitância obtidos na ausência e presença de BTAH 0,01 mol.L⁻¹.

Tabela 15 – Valores de capacitância médias para $1\text{kHz} \leq f \leq 10\text{ kHz}$ para a interface aço 316L/HCl 2,0 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH.

[BTAH] (mol.L ⁻¹)	C ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)
0	(388 $\pm$ 32)
0,01	(269 $\pm$ 18)

Na tabela 15 pode-se observar que a presença de inibidor em uma concentração baixa (0,01 mol.L⁻¹) altera significativamente o valor da capacitância. Isto indica que o inibidor apresenta adsorção muito rápida e por isso interfere na formação da dupla camada elétrica.

4.1.2 – Em meio de cloreto de sódio (NaCl)

A figura 31 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço 316L em meio de NaCl com e sem a presença de BTAH. Observa-se que a presença de BTAH não provoca nenhum efeito sobre a corrosão do aço 316L. Não ocorre nem catálise nem inibição da oxidação do aço.

Figura 31 – Efeito do BTAH na corrosão do aço 316L em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença BTAH 0,10 mol.L⁻¹.

4.2 - Efeito da presença de íons Cu(II) como aditivo

Devido aos bons resultados obtidos para o aço carbono na presença de íons de cobre, nesta parte do trabalho se estudou a atuação destes íons no efeito inibidor do BTAH sobre aço inoxidável 316L em meio de ácido clorídrico 2,0 mol.L⁻¹.

A figura 32 mostra as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, obtidas para o aço 316 L em meio de ácido clorídrico sem inibidor, com BTAH e com a adição de íons Cu(II). Observa-se que a presença de íons cobre faz com que o potencial demore mais para ficar constante em função do tempo, do que quando existe apenas BTAH. No entanto o potencial de estabilização é quase 50 mV mais positivo do que para o meio

sem inibidor e cerca de 20 mV mais positivos do que para o meio contendo apenas BTAH. Isto mostra que a presença de íons Cu(II) torna a superfície ainda mais nobre do que quando existe apenas BTAH em solução.

Figura 32 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço inoxidável 316L em meio de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência de BTAH, na presença de BTAH e na presença de BTAH + íons Cu(II)

A figura 33 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço 316L em meio de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ sem BTAH, com BTAH e com BTAH e Cu(II) .

Figura 33 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço 316L em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹ na ausência de BTAH, na presença de BTAH e na presença de BTAH + íons Cu(II) (vv = 1mV/s)

Observa-se na figura 33 que as correntes obtidas na presença de íons de Cu(II) são bem menores do que as correntes obtidas quando existe apenas BTAH em solução. Quando existe Cu(II) a inibição ocorre em toda a faixa de potencial estudada ao contrário do que acontece quando se tem apenas BTAH que inibe somente até o potencial de -0,234 V.

Este aumento da eficiência inibidora na presença de íons Cu(II) pode ser atribuída à formação de um complexo entre os íons Cu(I), que são estabilizados em meio de cloreto, e o BTAH. Estudos mostram [23] que em meio de cloreto os dois complexos que podem ser formados são o: tetramérico ([Cu(I)ClBTAH]₄) e polimérico ([Cu(I)BTA]_n).

4.3 – Efeito do transporte de massa

Foram realizados ensaios para o aço 316L em solução de HCl 2,0 mol.L⁻¹ contendo BTAH com e sem agitação. Os resultados podem ser observados na figura 34.

Figura 34 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço 316L em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAA. Efeito da convecção forçada ($v_v = 1$ mv/s)

Na figura 34 pode-se observar que quando não existe o inibidor a convecção forçada eleva a velocidade do processo anódico a partir de $-0,270$ V/ ECS. Isto indica que sem a presença do BTAA o transporte de massa não é uma etapa cineticamente importante a baixas sobretensões. No entanto na presença de BTAA esta situação muda, ou seja, observa-se que o transporte de massa passa a ser uma etapa importante do processo em toda a faixa de potencial. Quando se usa o EDR o BTAA passa a inibir o processo corrosivo em toda faixa de potencial estudada e esta inibição é muito mais efetiva do que quando se emprega eletrodo parado.

Foram levantadas curvas de potencial de circuito aberto e polarização anódica para outros valores de frequência de rotação do EDR (400 e 600 rpm) como pode ser observado nas figuras 35 e 36. Na figura 35 observa-se uma grande mudança nos potenciais com e sem agitação. Quando a frequência de rotação varia de 400 rpm para 1000 rpm a mudança do potencial de corrosão ocorre de forma sistemática no sentido positivo de potenciais de $-0,280$ V/ ECS para $-0,275$ V/ ECS sugerindo que a convecção forçada torna a superfície mais protegida. Na figura 36 pode-se

observar que a variação da frequência de rotação também altera o comportamento do sistema, pois as curvas a 400 rpm e 1000 rpm apresentam valores de densidade de corrente bem diferentes em toda a região de potencial estudada. A tabela 16 mostra os valores de densidade de corrente observadas para os dois valores de frequência de rotação e a diferentes potenciais.

Tabela 16 – Densidades de corrente de oxidação (j) do aço 316L em meio de HCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ + BTAH $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a diferentes valores de frequência (f) de rotação do EDR e a vários potenciais.

E (V/ECS)	$j \text{ (mA.cm}^{-2}\text{) em } f = 400\text{rpm}$	$j \text{ (mA.cm}^{-2}\text{) em } f = 1000\text{rpm}$
-0,25	2,05	1,69
-0,24	3,72	3,14
-0,23	5,80	4,90
-0,22	8,30	7,16
-0,21	11,2	9,41

Ao contrário do que se observa na ausência de BTAH, quando o inibidor está presente o aumento da frequência de rotação reduz sistematicamente a velocidade do processo. A relação entre as densidades de corrente é constante e da ordem de $0,84 \pm 0,02$, para cada potencial. Estes resultados mostram que o transporte de massa do inibidor é uma das etapas importantes no mecanismo de formação do filme, em toda a faixa de potencial investigada.

Figura 35 – Potenciais de circuito aberto para o aço 316L em solução de HCl 2,0 mol.L⁻¹ contendo BTAH 2.10⁻² mol.L⁻¹ sem convecção forçada e para velocidades do eletrodo de disco rotativo de 400, 600 e 1000 rpm.

Figura 36 – Polarizações anódicas para o aço 316L em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹ contendo BTAH 2,0.10⁻² mol.L⁻¹ para duas freqüências de rotação de EDR ($\nu = 1$ mV/s)

CAPÍTULO 5

ESTUDO DA VIABILIDADE DO EMPREGO DE BTAH COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO 1010 REVESTIDO DE TINTA EPÓXI.

Nos capítulos 4 e 5 foram estudados filmes de benzotriazol sobre aços carbono e aço 316L respectivamente em meios aquosos. Esses estudos mostraram que a presença de certos aditivos como íons Cu(II) e íons provenientes da dissolução do aço 304, podem melhorar as características do filme e fazer com que este resista a um meio que não contém o inibidor. Nesta etapa do trabalho foram feitos estudos da viabilidade do emprego de filmes prévios contendo BTAH para aumentar a resistência à corrosão do aço revestido de “primers” à base de resina epóxi. Também foi estudado o emprego do BTAH misturado ao próprio “primer”. Estes estudos visam melhorar as características protetoras da tinta e que posteriormente os inibidores inorgânicos (tóxicos) possam ser substituídos por inibidores orgânicos (não tóxicos) como é o caso do BTAH. Esta parte do trabalho foi desenvolvida dentro do projeto PIPE-FAPESP envolvendo a empresa READE e tendo como coordenador o Prof. Dr. Lorenzo De Micheli.

5.1 Determinação da resistência de polarização (R_p)

Para o “primer” comercial, à base de resina epóxi, foram feitos ensaios através de duas técnicas para determinação da resistência de polarização (polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica). Esses ensaios preliminares visaram comparar as duas técnicas e observar o comportamento dos sistema para posterior comparação com os resultados usando o inibidor BTAH.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica, com velocidade de varredura de 1mV/s, foram realizados desde potenciais cerca de 200 mV mais negativos do que o potencial de corrosão até 200 mV mais positivos do que este potencial. A análise desta curva permite a obtenção da resistência

de polarização do “primer”, na vizinhança do potencial de corrosão, dada por $R_p = (dE/di)_{E \rightarrow E_{corr}}$.

Os ensaios de impedância foram realizados no potencial de corrosão. A amplitude da variação do potencial foi de 5 mV. Foi feita uma varredura desde 100 KHz até cerca de 5 mHz. A análise desta curva também permite a obtenção da resistência de polarização do “primer”.

A resistência do “primer” foi testada, pelo acompanhamento da resistência de polarização (R_p) em função do tempo de exposição da peça pintada à solução de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹. Foi observado, através de vários experimentos, que a resistência de polarização, obtida através de curvas de polarização potenciodinâmica, equivalem à resistência de polarização obtida a partir do fechamento do arco capacitivo das curvas de impedância eletroquímica, conforme pode ser observado na figura 37B.

Na figura 37A são mostrados três ensaios de polarização potenciodinâmicos. Como pode ser observado na vizinhança do potencial de corrosão (potencial onde a corrente é zero), as curvas podem ser consideradas como retas. A inclinação de cada reta nos fornece a resistência de polarização (R_p):

Cada uma das curvas nos fornece um valor de R_p que foi utilizado na construção do gráfico da figura 37C.

Na figura 37B é apresentado um dos diagramas de impedância eletroquímica. Através desse ensaio também é possível determinar o valor de R_p . O valor de R_p da curva apresentada é de 26 Mohm, ou seja, o valor da resistência real quando o arco fecha.

Portanto, a determinação de R_p por qualquer das duas técnicas é equivalente. Na figura 37C é mostrado que a resistência de polarização do “primer” diminui em função do tempo de exposição, devido à penetração da solução no “primer”. O valor de R_p tende a uma estabilização após cerca de 300 minutos e é este valor, o da estabilização, que será comparado. Portanto observando os valores de R_p estacionário, pode-se dizer que quanto maior este valor mais resistente à corrosão é o “primer”. Estes parâmetros e esta metodologia foram usados na análise comparativa dos

“primers”. A técnica escolhida foi a espectroscopia de impedância eletroquímica.

Figura 37 – Comparação entre os valores de R_p obtidos por voltametria linear e impedância eletroquímica. A – Curvas de polarização para diferente tempos de exposição da peça pintada à solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹. B- Diagrama de impedância para $\Delta T = 150$ minutos. C – Comparação entre as duas técnicas.

5.2 – Estudos com filme prévio de BTAH

Os primeiros ensaios foram realizados tomando como base o “primer” comercial. Todos os experimentos foram realizados pela exposição do aço pintado à solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹. Na figura 38 é mostrado que a resistência apresentada pelo sistema aço carbono/“primer” comercial (tinta padrão) cai em função do tempo, apresentando uma resistência de polarização (Rp) estacionária em 3,2 Mohm após 500 minutos (tabela 17).

Pode-se observar que todas as curvas (figura 38) possuem um comportamento semelhante, ou seja, a resistência inicial é mais elevada, decrescendo com o tempo de exposição e atingindo um valor estacionário após cerca de 500 minutos. Isto ocorre porque a solução com o passar do tempo tende a difundir pelo “primer”.

Foi testado o primer aplicado depois da formação do filme prévio (figura 38). Este filme prévio foi formado em uma solução de H₂SO₄ 0,50 mol.L⁻¹ contendo BTAH 0,10 mol.L⁻¹ e íons Cu(II) 1,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹. Depois de formado o filme foi aplicado o primer. É importante ressaltar que a presença do filme prévio não interfere na aderência do primer. Nota-se que a curva obtida é semelhante à obtida para o primer sem filme prévio. O valor de Rp de estabilização (Rp = 5,7 Mohm) entretanto, aumenta cerca de 2 vezes, quando comparado com o “primer” comercial (tinta padrão). Isto demonstra a real eficácia do filme previamente formado, no aumento da resistência à corrosão do sistema pintado.

Também foi estudado o efeito do benzotriazol quando adicionado ao “primer” comercial (tinta padrão). A adição de 0,5% de BTAH ao “primer” provocou um grande aumento de todos os valores da resistência, em toda a faixa de tempo estudada. Analisando o Rp de estabilização (estacionário), nota-se que ele é cerca de 3 vezes (Rp = 10 Mohm) maior que o Rp apresentado pelo “primer” comercial (Rp = 3,2 Mohm). A adição de mais benzotriazol, entretanto, fez Rp cair, como demonstrado pelos teores de 5% e 10%.

Figura 38 – Aço carbono 1010 em meio de HCl 0,5 mol.L⁻¹ coberto com: o “primer” comercial, o primer aplicado sobre o filme prévio e o primer contendo BTAH em diferentes concentrações.

Tabela 17 – Valores de Rp de estabilização

Cobertura do aço carbono 1010	Rp (Mohm) na estabilização
“primer” comercial	3,2
“primer” comercial + BTAH 0,5%	10
“primer” comercial + BTAH 5%	2,4
“primer” comercial + BTAH 10%	1,5
Filme prévio de CuSO ₄ /BTAH + “primer” comercial	5,8

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Levando em consideração os objetivos propostos na Introdução deste trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- Benzotriazol se mostrou inibidor de corrosão dos aços carbono 1008 e 1010 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A eficiência inibidora máxima entretanto, para o BTAH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ é inferior a 100%, o que é atribuível à presença de inclusões, em particular de sulfeto de manganês. O BTAH inibe também, no mesmo meio, e sobre aço carbono 1010, a reação de desprendimento de hidrogênio. O BTAH inibe a oxidação do aço carbono 1010 em meio de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ampliando de 300 mV a região passiva. O BTAH inibe a oxidação do aço 316L em meio de HCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Estudos por impedância eletroquímica mostraram que o BTAH atua sobre as interfaces aço carbono 1010/ H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e aço inoxidável 316L/ HCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ através de adsorção muito rápida, modificando a estrutura da dupla camada elétrica e reduzindo a velocidade das reações de transferência de carga.
- A presença de íon de Cu (II) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo BTAH aumenta a eficiência inibidora para o aço carbono 1010, protegendo as áreas de inclusões, com eficiência de 99%. Os íons de Cu (II) também elevam a eficiência inibidora do BTAH para o aço inoxidável 316L em meio de HCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. A adição de íons provenientes da dissolução do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ não elevam a eficiência inibidora em solução contendo BTAH. O sulfatante cloreto de trimetil amônio (DTACl) inibe a oxidação do aço carbono 1010 em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e atua sinergicamente na presença de BTAH. O DTACl catalisa a reação H^+/H_2 sobre aço carbono 1010 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ mas

atua sinergicamente como inibidor para a mesma reação neste meio contendo BTAH.

- Estudos com eletrodos de disco rotativo mostraram que o BTAH atua como inibidor para o aço inoxidável 316L através de mecanismos que dependem, ao menos parcialmente do transporte de massa, em toda a faixa de potencial investigada.
- Filmes de BTAH formados sobre aço carbono em meio de H_2SO_4 não resistem quando a superfície é imersa em soluções ácidas de H_2SO_4 ou HCl sem inibidor. Os filmes de BTAH gerados sobre aço carbono em meio de NaCl não resistem ao meio sem inibidor. Filmes formados em solução contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, BTAH e íons de cobre (II), resistem a meio de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ mas a eficiência é de 66%; a redução prévia dos óxidos superficiais, formados ao ar, elevam a resistência do referido filme para 94%. A adição de íons provenientes da oxidação do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo BTAH resulta em filmes que resistem a meio de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sem inibidor. Os filmes formados sobre aço carbono 1010 pela mistura DTACI – BTAH não resistem aos meios de HCl e H_2SO_4 sem inibidor.
- BTAH eleva a resistência à corrosão do aço carbono 1010 quando revestido com o “primer” da tinta epoxi. A ação inibidora do BTAH se manifesta quando adicionado ao “primer” ou quando aplicado como filme prévio sobre o aço carbono 1010 a partir de uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo BTAH. O melhor desempenho foi observado para a concentração mais baixa de BTAH empregada (0,5%), quando adicionado ao “primer”.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo inicial deste trabalho era descobrir condições experimentais sob as quais filmes de benzotriazol formados sobre aço carbono resistissem a meios corrosivos não contendo o inibidor. A idéia surgiu dos resultados obtidos em trabalhos anteriores do grupo com o aço inoxidável 304, conforme relatado na dissertação. Os insucessos com relação ao aço carbono levaram às tentativas com aditivos e tratamentos prévios de redução dos óxidos superficiais. O sucesso ainda foi parcial. Os filmes resistem mas com eficiência inferior às observadas em meios contendo o BTAH.

Os resultados com aço 316L mostraram também insucessos no que se refere à resistência de filmes em meios sem inibidor. Estes resultados reforçam as conclusões de trabalhos anteriores sobre a alta especificidade dos filmes de BTAH sobre materiais ferrosos.

A presente dissertação, no caso do aço carbono, além de mostrar a necessidade, dentro dos sistemas estudados, de manter o inibidor ou a mistura de inibidores, no meio corrosivo, também aponta para uma aplicação tecnológica: o emprego do BTAH adicionado ao “primer” ou formando um filme prévio, antes da aplicação do “primer” de tinta epoxi. Estudos estão sendo iniciados, a partir destes resultados, no sentido de verificar a viabilidade do emprego do BTAH em tintas à base de água, tema da dissertação de mestrado, em andamento, de Juliana Vieira Custódio.

Em relação à investigação científica, os estudos de caracterização, dos filmes sobre aço carbono e sobre aço inoxidável 316L podem ser ampliados. Acredita-se que a técnica de impedância não traga informações mecanísticas, em virtude da complexidade das ligas e, em consequência, das interfaces. Por outro lado, estudos espectroscópicos “in situ” poderão auxiliar na caracterização dos filmes e interpretar as interações responsáveis pelos sinergismos verificados neste trabalho.

A utilização de técnicas como MEV, EDS e XPS podem ser úteis na determinação das estruturas dos filmes (XPS) e no entendimento do papel das inclusões na ação inibidora do BTAH (MEV e EDS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. Associação brasileira de metais. São Paulo, 1988. 576 p.
2. Disponível em: <http://Hfases.4l.com/#cementita>.
3. Disponível em: <http://www.esi2.us.es/IMM2/Pract-html/cementit.html>.
4. **Aços inoxidáveis e resistentes ao calor**. Catálogo. Piratini Grupo Siderbrás. 1988.
5. COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 3. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1974. p. 165.
6. PADILHA, A. F. Decomposition of Austenit in Austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 42, n. 4, p. 325-337, 2002.
7. FINZETTO, L. P.; LEBRÃO, S. M.; MACHADO, I. F. Estudo sobre a fragilização a 475 °C do aço inoxidável duplex UNS 531803. Centro Universitário: Escola de Engenharia Mauá. Trabalhos de graduação. Disponível em: <http://www.maua.br/imt/publicacoes/6.TG-Metal%FArgica.pdf>. Acesso em: 07/2004.
8. NASCIMENTO, I. A.; BAPTISTA, A. L. B. A metalografia do aço inoxidável duplex. In: CONGRESSO ANUAL INTERNACIONAL DA ABM, 57º, 2002, São Paulo/SP.
9. GENTIL, V. **Corrosão**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987. 452 p.
10. DAMBORENEA, J. Inibidores orgânicos de corrosión. **Rev. Metal**, v.23, n. 5, 1987.
11. RUBIM, J.; GUTZ, I. G. R.; SALA, O. Cyclic-Fluorovoltammetry as a technical tools in the study of passivating films generated on electrode surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 190, p. 55-63, 1985.
12. RODRIGUES, P. R. P. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico**. Tese de

- Doutorado. 1997. 250 p. Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo.
13. CUNHA, M. T. **Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico.** Dissertação de Mestrado. 2003. 104 p. Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo.
 14. DA COSTA, S. L. F. A. **Ação do inibidor benzotriazol (BTAH) na corrosão do cobre por íons Fe(III) em meios de H₂SO₄ 0,5 e 1,0 M.** Dissertação de Mestrado. 1987. 188 p. Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo.
 15. DA COSTA, S. L. F. A. **Eletrodissolução do cobre e de ligas Cu-Zn em meios de HCl 1,0 M e H₂SO₄ 0,5M: efeito do inibidor BTAH.** 1991. 151 p. Tese de Doutorado. Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo.
 16. ARANHA, H. **O benzotriazol como inibidor de corrosão do aço inoxidável tipo 304 imerso em banhos de decapagem ácidos.** Dissertação de Mestrado. 1994. 94 p. Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo.
 17. ARANHA, H. **Viabilidade do emprego do inibidor de corrosão benzotriazol para o aço inoxidável 304 em banhos de decapagem realizados em indústrias siderúrgicas.** Tese de Doutorado. 1998. 146 p. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
 18. WALKER, R. Benzotriazole a corrosion inhibitor for antiques. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 11, p. 789-791, 1980.
 19. Certificado de análise da Ciba – Geigy / divisão de aditivos, publicação n. 28298/e.
 20. DA COSTA, S. F. L. A.; AGOSTINHO, S. M. L.; RUBIM, J. C. Spectroelectrochemical study of passive films formed on brass electrodes in 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution containing benzotriazole (BTAH). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 295, p. 203-214, 1990.

21. THIERRY, D.; LEYGRAF, C. Simultaneous Raman Spectroscopy and electrochemical studies of corrosion inhibitor molecules on copper. **Journal of Electrochemical Society**, v. 132, n. 05, p. 1009-1014, 1985.
22. TROMANS, D.; SUN, R. Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 11, p. 3235-3244, 1991.
23. DA COSTA, S. L. F. A.; RUBIM, J. C.; and AGOSTINHO, S. M. L.; Spectroelectrochemical study of the corrosion of a copper electrode in deaerated 1,0 M HCl solutions containing Fe(III): effect of the corrosion inhibitor benzotriazole. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 220, p. 259-268, 1987.
24. VOGT, M.R.; NICHOLS, R. J.; MAGNUSSEN, M.; BEHM, R. J. Benzotriazole adsorption and inhibition of Cu(100) corrosion in HCl: a combined in situ STM and in situ FTIR Spectroscopy Study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 5859-5865, 1998.
25. MATOS, J. B.; D'ELIA, E.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R.; PÉBÉRE, N.; TRIBOLLET, B. Rotating disc and hemispherical electrodes for copper dissolution study in hydrochloric solution in the presence of benzotriazole. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 1377-1383, 2001.
26. DA COSTA, S. L. F. A.; AGOSTINHO, S. M. L., Electrochemical behavior of copper in 0.5 M H₂SO₄ solution in the absence and presence of Fe(III) and benzotriazole. **Corrosion**, v. 45, n. 06, p. 472-477, 1989.
27. DA COSTA, S. L. F. A.; AGOSTINHO, S. M. L.; CHAGAS, H. C.; RUBIM, J. C. Inhibiting action of benzotriazole on copper corrosion in deaerated sulfuric acid containing ferric ions by the rotating disc electrode, fluorescence, and Raman spectroscopies. **Corrosion**, v. 43, n. 03, p. 149-153, 1987.
28. GOMMA, G. K. Effect of azole compounds on corrosion of copper in acid medium. **Materials Chemistry and Physics**, v., n. 56, p. 27-34, 1998.

29. YODA, R.; NISHIMURA, H.; ARAMAKI, K. SERS and impedance study of the equilibrium between complex formation and adsorption of benzotriazole and 4-hydroxybenzotriazole on a copper electrode in sulphate solutions. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 6, p. 1011-1017, 1990.
30. D'ELIA, E. **Estudo eletroquímica da inibição da corrosão do cobre em H₂SO₄ 1M pelo benzotriazol (BTAH)**. 1992. 69 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
31. POLEWSKA, W.; VOGT, M. R.; MAGNUSSEN, O. M.; BEHM, R. J. In situ STM study of Cu(111) surface structure and corrosion in pure and benzotriazole – containing sulfuric acid solution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 47, p. 10440-10451, 1999.
32. RODRIGUES, P. R. P.; AOKI, I. V.; DE ANDRADE, A. H. P.; DE OLIVEIRA, E.; AGOSTINHO, S. M. L. Effect of benzotriazole on electrochemical and corrosion behavior of type 304 stainless steel in 2M sulphuric acid solution. **British Corrosion Journal**, v. 31, n. 4, p. 305-309, 1996.
33. RODRIGUES, P. R. P.; ZERBINO, J. O.; AGOSTINHO, S. M. L. Voltammetric and Ellipsometric studies of films formed on 304 stainless steel in sulphuric acid solution without and with benzotriazole. **Materials Science Forum**, vs. 289-292, p. 1299-1310, 1998.
34. RODRIGUES, P. R. P.; ANDRADE, A. H. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water – ethanol media containing 2M H₂SO₄. **British Corrosion Journal**, v. 33, p. 211-213, 1998.
35. YAO, J. L.; REN, Z. F.; CAO, P. G.; GU, R. A.; TIAN, Z. Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibitor of benzotriazole on bare Fe electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1263-1271, 2003.

36. CHIN, R. J.; DAN, A.; NOBE, K. Corrosion inhibitor of iron and copper in chloride solutions by benzotriazole. **Corrosion**, v. 29, n. 5, 1973.
37. GOMMA, G. K. Corrosion inhibitor of steel benzotriazole in sulphuric acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 55, p. 235-240, 1998.
38. ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 2 ed. 431 p. 1989.
39. FREE, M. L. Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium. **Corrosion Science**, v.44, n. 12, p. 2865-2870, 2002.
40. ACHOURI, M.; EL, KERTIT, S.; GOUTTAYA, H. M.; NEIRI, B.; BENSOUDA, Y.; PEREZ, L.; INGANTE, M. R.; ELKACEMI, K. Corrosion Inhibition of iron in 1 M HCL by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- α - ω -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide). **Progress in Organic Coatings**, v. 43, n. 4, p. 267-273, 2001.
41. GUEDES, I. C.; TAKEDA, M. E. S.; AOKI, I. V. Comportamento de um sal de amônio quaternário como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio ácido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 17^o, 1993, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro: ABRACO, 1993. p. 588-599.
42. MA, H.; CHEN, S.; YIN, B; ZHAO, S.; LIU, X. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibitor of copper by surfactants in the acidic solution. **Corrosion Science**, v. 45, p. 867-882, 2003.
43. VILLAMIL, R. F. V.; CORIO, P.; AGOSTINHO, S. M. L.; RUBIM, J. C. Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 472, n. 2, p. 112-119, 1999.
44. VILLAMIL, R. F. V. **Efeito do dodecilsulfato de sodio em diferentes interfaces eletroquímicas metal-solução eletrolítica**. 1996. 111 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo.

45. VILLAMIL, R. F. V. **Estudo espectroeletroquímico do dodecilsulfato de sódio na ausência e presença do benzotriazol nas interfaces Cu/H₂SO₄ e Cu/HCl**. 2000. 134 p. Tese de Doutorado. Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo.
46. GOMMA, G. K. Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 55, n. 2, p. 131-138, 1998.
47. SAYED, S. Y.; EL-DEAB, M. S.; EL-ANADOULI, B. E.; ATEYA, B.G. Synergistic Effects of Benzotriazole and Copper ions on the electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behavior of iron in sulfuric acid. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 5575-5585, 2003.
48. ABDALLAH, M.; EL-NAGGAR, M. M. Cu⁺² cation + 3,5-dimethyl pyrazole mixture as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution. **Materials Chemistry and Physics** v. 71, n. 3, p. 291-298, Janeiro, 2001.
49. VILLAMIL, R. F. V.; SOUSA, I. V.; RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Efeito sinérgico do benzotriazol e do dodecil sulfato de sódio na inibição da corrosão do aço 304 em ácido sulfúrico 2M. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 20^o, 1995, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro, 1995. p. 186-190.
50. STOYCHEV, D.; STEFANOV, P.; NICOLOVA, D.; VALOV, I.; MARINOVA, T. S. Chemical composition and corrosion resistance of passive chromate films formed on stainless steels 316 L and 1.4301. **Materials Chemistry and Physics**, v. 73, n. 2-3, p. 252-258, 2002.
51. TO, X. H.; PEBERE, N.; PELAPRAT, N.; BOUTEVIN, B.; HERVAUD, Y. A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate. **Corrosion Science**, v. 39, n. 10 – 11, p. 1925 – 1934, 1997.

52. RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. Análise da resistência do filme inibidor de benzotriazol formado sobre a superfície do aço inoxidável tipo 304 em meio de H_2SO_4 2 mol.L⁻¹. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 11, 1999, Maragogi. **Anais ...** Maragogi. 1999. p. 547-550.
53. TERRA, L. H. **Caracterização eletroquímica de aços inoxidáveis austeníticos visando a otimização de banhos de decapagem.** 1998. 111 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo.
54. SEGALA, K. **Efeito de surfatantes na Eletrodeposição de Gálio em Meios de KOH 5,0 mol.L⁻¹ e NaOH 5,0 mol.L⁻¹.** Dissertação de Mestrado. 2003. p. 92. Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
55. SILVA, M. M. P. **Efeito de surfatantes na Eletrodeposição do Níquel em Meios de Cloretos.** Tese de Doutorado. 2002. p. 100. Instituto de Química – Universidade de São Paulo.