UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

JULIANA VIEIRA CUSTÓDIO

Estudos de interfases eletroquímicas envolvendo aço-carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol

São Paulo

18/11/2010

JULIANA VIEIRA CUSTÓDIO

Estudos de interfases eletroquímicas envolvendo aço-carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Físico-Química)

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Silvia Maria Leite Agostinho.

São Paulo

2010

Ficha Catalográfica

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

Custódio, Juliana Vieira

C987e Estudos de interfases eletroquímicas envolvendo aço-carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol / Juliana Vieira Custódio. -- São Paulo, 2010.

193 p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Agostinho, Silvia Maria Leite

1. Eletroquímica 2. Corrosão : Metais 3. Eletroquímica: técnicas I. T. II. Agostinho, Silvia Maria Leite, orientador.

541.37 CDD





"Estudos de interfases eletroquímicas envolvendo açocarbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol"

JULIANA VIEIRA CUSTÓDIO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Profa. Dra. Silvia María Leite Agostinho Orientadora e Presidente

Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz IQ - USP

mile for fudo

Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando IQ - USP

erva an

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo EP - USP

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller

UFRGS

SÃO PAULO 18 de novembro de 2010

Dedico este trabalho à minha mãe

Maria das Neves de Barros Vieira.

Sem o seu apoio eu não teria chegado até aqui. Obrigada!

AGRADECIMENTOS

À professora Silvia por todo o tempo de convivência e imensurável aprendizado acadêmico e de vida. Sinto imensa gratidão pelas oportunidades e principalmente pela paciência. Sem dúvida, para toda a vida.

À Profa. Dra. Alda Simões do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa pela oportunidade, aprendizagem, companhia e acima de tudo pela amizade.

Ao Prof. Dr. João Salvador pelo auxílio nas medidas eletroquímicas.

A Profa. Dra. Fátima Montemor pelas medidas de XPS gentilmente realizadas.

A João Torres por toda a orientação na manipulação da SVET.

A Ricardo Pinto por toda a assistência no laboratório e com a SVET.

A Dra. Mónica Luisa (e família) pela amizade, apoio e companheirismo.

A Profa. Dra. Paola Corio e a Jean Claudio pelas medidas de Espectroscopia Raman.

A Michele e Marcio pela grande amizade.

Ao grupo do Laboratório de Caracterização de Interfases Eletroquímicas - LACIE do IQUSP: Anderson, Daniela, Gustavo, Hellen, Klester, Nivalda, Pedro, Ruth, Ticiane e Tiago.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Química - DEQ do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa - IST: João Salvador, Nádia, João, Ricardo, Catarina, Dacha, Marina, Danilo e Zé Ricardo.

Aos técnicos Nivaldo e Paulinho.

À equipe da Secretaria de Pós-Graduação Cibele, Milton, Marcelo e Emiliano.

Ao Programa de Bolsas de Mobilidade Internacional do Santander-USP pela bolsa sanduiche.

Ao CNPq pelo auxílio concedido.

A todos que ajudaram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

"Viva como se fosse morrer amanhã e aprenda como se fosse viver eternamente"

(Gandhi)

RESUMO

O comportamento eletroquímico do aço-carbono 1005, do aço galvanizado e do zinco foi estudado em meios aerados de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ (aco-carbono) e cloreto de sódio 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença do inibidor de corrosão benzotriazol (BTAH), a 25 °C. Foram empregadas como técnicas ensaios gravimétricos, medidas de transitórios de potencial de circuito aberto, voltametria linear, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), varredura com eletrodo vibratório (SVET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), espectroscopia eletrônica de raio X (XPS), espectroscopia Raman. O BTAH se mostrou inibidor para os três materiais metálicos nos meios estudados, comportando-se como inibidor misto. A sua ação inibidora decresce na ordem Zn>aço carbono>aço galvanizado em meio de cloreto de sódio. Para o aço-carbono em meio de ácido sulfúrico a adição de íons Cu(II) eleva a eficiência do BTAH, mas em tempos mais elevados de imersão há formação de cobre metálico que promove corrosão galvânica. Em meio de cloreto de sódio os filmes formados sobre aço e sobre zinco correspondem aos respectivos complexos Fe(III) e Fe(II) e de Zn(II) com BTAH. A ação sobre o zinco do BTAH, no caso do aço galvanizado reduz a eficiência na proteção catódica conferida pelo zinco ao aço. A eficiência inibidora sobre aço-carbono depende da composição da liga e da natureza das inclusões presentes no material. Estudos sobre a secção transversal do aço galvanizado em meio de cloreto de sódio mostraram que o BTAH inibe a oxidação do zinco, com formação do complexo, e a redução do oxigênio sobre o aço, com adsorção da molécula de BTAH. O filme formado sobre zinco, ensaiado separadamente, obedece à isoterma de Langmuir, com valores de energia livre padrão de adsorção que evidenciam a natureza química da adsorção, apontando para um complexo com BTAH.

Palavras chave: Corrosão, Aço-carbono, Zinco, Aço galvanizado, Benzotriazol, SVET.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of carbon steel, galvanized steel and zinc has been studied in aerated 0.5 mol.L⁻¹ sulfuric acid and 0.01 mol.L⁻¹ sodium chloride solutions in the absence and presence of benzotriazole (BTAH) at 25°C. Weight loss experiments, open circuit potential, transient measurements, linear voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electronic microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), canning vibrating electrode technique (SVET), X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy used as techniques. BTAH has shown inhibition for the three materials in the media studied and acted as a mixed inhibitor. Its inhibitive effect decreases in the sequence Zn>carbon steel>galvanized steel in chloride medium. In sulfuric medium the BTAH efficiency is improved with the presence of Cu(II) ions but this effect is suppressed at long times immersion when metallic copper is formed promoting galvanic corrosion. The films formed on zinc and carbon steel in chloride medium correspond, respectively to a Fe(II), Fe(III) mixed complex and to Zn(II) complex with BTAH. Studies on the cross section of galvanized steel (cut edge) have shown that the high effect of BTAH as inhibitor for zinc tends to decrease the efficiency of cathodic protection of this metal on carbon steel. For carbon steel in sulfuric medium the composition and the nature of inclusions have an important role on the inhibitor efficiency. On the cut edge the inhibitor promotes the formation of a zinc complex on this metal and it is adsorbed on carbon steel as a molecule inhibiting the oxygen reduction. The film formed on zinc when separately studied obeys to a Langmuir isotherm with standard adsorption free energy values denoting the presence of chemical adsorption as an indicative of the presence of a complex.

Keywords: Corrosion, Carbon steel, Zinc, Galvanized steel, Benzotriazole, SVET.

<u>Sumário</u>

CAPÍTULO 1 1
1) Benzotriazol (BTAH, BTA, BT) 1
1.1) Propriedades1
1.2) Aspectos toxicológicos do benzotriazol
1.3) Emprego do benzotriazol como inibidor de corrosão
a) Sobre materiais não ferrosos
b) Sobre materiais ferrosos16
c) Efeito do oxidante Cu(II) na ação inibidora do benzotriazol sobre aço carbono 27
CAPÍTULO 2
2) Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET
2.1) Instrumentação
2.2) Fundamentos
CAPÍTULO 3 40
3) Procedimento Experimental
3.1) Materiais e soluções40
3.2) Ensaio de perda de massa41
3.3) Preparação das amostras para medidas eletroquímicas e análise de superfície 42
3.4) Medidas de potencial de circuito aberto
3.5) Medidas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas
3.6) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica
3.7) Técnica de Varrimento do Eletrodo Vibratório - SVET

3.8) Análise da morfologia da superfície através de microscopia eletrônica de varredur	a
(MEV)	46
3.9) Espectroscopia fotoeletrônica de Raio X	46
3.10) Espectroscopia Raman	47
3.10.1) Em meio de $H_2SO_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	47
3.10.2) Em meio de NaCl 0,01 mol. L^{-1}	48
a) "Ex situ"	48
b) "In situ"	48

CAPÍTULO 4
4) Caracterização do aço-carbono 1005
4.1) Análise de superfície por MEV e EDS
4.2) Estudos eletroquímicos da interfase aço-carbono $1005 / H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}$ 51
4.2.1) Estudos do aço-carbono 1005 na presença de íons Cu(II) em meio de H_2SO_4
0,5 mol.L ⁻¹
a) Medidas de perda de massa e potencial de circuito aberto
b) Medidas de polarização potenciodinâmica54
c) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica55
4.2.2) Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de BTAH em meio de
$H_2SO_4 0,5 \text{ mol.}L^{-1}$
a) Medidas de perda de massa e de potencial de circuito aberto
b) Medidas de polarização potenciodinâmica58
c) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica59
4.3) Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de BTAH 10^{-1} mol.L ⁻¹ em
função do tempo em meio de $H_2SO_4 0,5 \text{ mol.}L^{-1}$

a) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica
4.4) Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de benzotriazol e íons cobre (II)
em meio de $H_2SO_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
a) Estudo comparativo para os aços-carbono 1005, 1008 e 1010 por perda de massa 64
4.5) Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de BTAH 10^{-1} mol.L ⁻¹ e íons
Cu(II) 10^{-3} mol.L ⁻¹ em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ 67
a) Medidas de perda de massa e potencial de circuito aberto
b) Medidas de polarização potenciodinâmica68
c) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica71
4.6) Medidas de espectroscopia Raman
a) Caracterização do cristal de benzotriazol73
b) Espectro Raman "In situ" sobre o aço-carbono na presença de BTAH 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹
e da mistura BTAH 10^{-1} mol.L ⁻¹ + Cu(II) 10^{-3} mol.L ⁻¹ em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ 74
4.7) Conclusões

CAPÍTULO 5	81
5) Estudo da corrosão do aço-carbono 1005 na ausência e presença de benzotriazo	l em
várias concentrações em meio de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹	81
a) Medidas de potencial de circuito aberto	81
b) Medidas de Polarização potenciodinâmica	82
c) Medidas de impedância eletroquímica	85
5.1) Estudo da corrosão do aço-carbono 1005 na presença de benzotriazol 10^{-2} mo	$ol.L^{-1}$
em função do tempo em meio de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹	87
a) Medidas de potencial de circuito aberto	87
b) Medidas de impedância eletroquímica	

5.2) Análises de superfície
5.2.1) Medidas de espectroscopia Raman90
a) Caracterização do cristal de benzotriazol91
b) Análise "ex situ" e "in situ" da superfície do aço-carbono na ausência de
benzotriazol
c) Análise dos espectros Raman "ex situ"94
d) Análise dos espectros Raman "in situ" obtidos sob uma sobretensão catódica
(-70 mV)
e) Análise dos espectros Raman "in situ" obtidos sob uma sobretensão anódica
(+70 mV)
5.2.2) Medidas de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio - X (XPS)
5.3) Conclusões

CAPÍTULO 6
6) Estudo da corrosão da secção transversal de um aço galvanizado (cut edge) em meio de
NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ 101
a) Medidas de potencial de circuito aberto101
b) Medidas de polarização potenciodinâmica para a secção transversal do aço
galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹
c) Medidas de polarização potenciodinâmica sobre os eletrodos de zinco e de aço
separadamente em meio de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ 104
d) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica105
e) Ajuste dos resultados de impedância107
f) Técnica de Varrimneto do Eletrodo Vibratório - SVET112

6.1) Efeito da variação na concentração de cloreto de sódio e do benzotriazol sobre o	
comportamento da interfase secção transversal do aço galvanizado/solução 11	6
a) Estudo em meio de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ 11	6
b) Estudos em meio de NaCl 0,01 mol.L-1 variando a concentração de BTAH e o	
tempo de imersão 11	7
6.2) Análise de Superfície12	3
a) Microscopia Eletrônica de Varredura12	3
b) Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X12	7
c) Espectroscopia Raman13	2
6.3) Conclusões	6

CAPÍTULO 7 137
7) Estudo da corrosão do zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ na ausência e presença de
benzotriazol em várias concentrações 137
a) Medidas de potencial de circuito aberto138
b) Medidas de impedância eletroquímica139
7.1) Estudo da corrosão do zinco na presença de benzotriazol 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ em função do
tempo em meio de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹
a) Medidas de potencial de circuito aberto141
b) Medidas de polarização potenciodinâmica142
c) Medidas de impedância eletroquímica para diferentes tempos de imersão143
d) Ajuste dos dados de impedância145
7.2) Isoterma de adsorção
7.3) Análise de superfície
a) Espectroscopia fotoeletrônica de Raio X152

7.4) Conclusões

CAPÍTULO 8	. 155
8) Principais conclusões	. 155

CAPÍTULO 9	157
) Sugestão para trabalhos futuros	157

Referências Bibliográficas	. 158
Súmula Curricular	178

CAPÍTULO 1

1) Benzotriazol (BTAH, BTA, BT)

1.1) Propriedades

O benzontriazol é o mais simples da classe dos compostos triazólicos, com uma massa molecular igual a 119,124 g.mol⁻¹. Este composto é produzido pela reação entre a ortofenilenodiamina, o nitrito de sódio e o ácido acético¹, como apresentado na **Figura 1**.



Figura 1 - Reação para obtenção do benzotriazol¹.

É um composto inodoro, branco, não-inflamável e em geral encontrado na forma de pó cristalino. Dados sobre hidrólise demonstram que se trata de um ácido fraco, é suficientemente solúvel em água e solúvel em vários solventes orgânicos. Apresenta uma baixa pressão de vapor. Benzotriazol é menos solúvel em pH <7 (como a água da chuva) e mais solúvel em soluções com pH>7 (como a água do mar) do que em água destilada. Benzotriazol reage com soluções de hidróxidos de metais alcalinos produzindo sais solúveis. Benzotriazol industrial é usado principalmente como inibidor de corrosão, como estabilizador de plástico, e como intermediário químico. Atua como um agente complexante e é largamente empregado como ingrediente para fluidos descongelantes e anti-congelantes para aeronaves, em polidores para limpeza de prata, em aplicações fotográficas. Este composto também é

empregado em produtos farmacêuticos como antifungicidas, antibactericidas e antihelmínticos.

A presença de elétrons delocalizados e do elemento eletronegativo nitrogênio em sua estrutura podem ser responsáveis pela sua capacidade de formar complexos, em particular com íons de metais de transição e pela formação de ligações químicas na interfase metaleletrólito. Além disso, os equilíbrios envolvendo seus íons podem contribuir para adsorção física através de interações eletrostáticas e de modificações da estrutura da dupla camada elétrica. Encontra-se, em solução aquosa, em três diferentes formas, preponderando na forma neutra, entre pH 2 e 8, na forma deprotonada em pH>8 e na forma protonada em pH<2. As propriedades físico-químicas do BTAH são apresentadas na **Tabela 1**².



1.2) Aspectos toxicológicos do benzotriazol

Encontram-se inúmeros estudos sobre toxicidade de compostos triazólicos^{3,4,5}. Em geral, são muito resistentes à biodegradação e são tóxicos para microorganismos, plantas e organismos aquáticos⁶. No caso de compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio são classificados, para águas subterrâneas, como contaminantes. Com isso, existem vários estudos de análise de adsorção destes compostos em solo^{7,8}.

No caso do benzotriazol, onde suas principais aplicações estão como agente anticorrosivo e na composição de fluidos anticongelantes para aeronaves, sua toxicidade se dá em ambientes aquáticos e, para mamíferos, os estudos não são conclusivos em relação à carcinogenicidade^{9,10}.

Um documento importante referente ao efeito nocivo do benzotriazol foi apresentado pelo Conselho de Saúde da Holanda (*Health Council of the Netherlands*). De acordo com os seus estudos, o benzotriazol provoca irritação nos olhos, mas as evidências são inconclusivas sobre a sua ação carcinogênica sobre ratos e camundongos. De acordo com este documento datado de 2000, o benzotriazol é classificado como carcinogênico suspeito¹¹.

Há pouca informação encontrada com relação à toxicocinética do benzotriazol. Com base em dados obtidos em animais experimentais com benzotriazol de pureza desconhecida e em limitados dados humanos, conclui-se que o benzotriazol é ligeiramente irritante para os olhos e, no máximo, ligeiramente irritante para a pele, não sendo considerado um agente sensibilizador da pele¹². A indústria de triazólicos tem um longo histórico de segurança na manipulação desses produtos químicos, tanto pelos fabricantes quanto pelos usuários. A exposição dos trabalhadores que manipulam esta classe de compostos é provável que seja mais elevada na área de embalagens. Estes materiais são pós ou líquidos de pressão de vapor muito baixa, portanto, durante o processo de embalagem, há um baixo potencial de exposição por inalação.

Em estudos com espécies aquáticas, o benzotriazol se mostra tóxico. David et al¹³ estudaram compostos triazólicos para espécies aquáticas e mostraram que concentrações de benzotriazol superiores a 100 mg/L são suficientes para causar toxicidade aguda em organismos procarióticos e eucarióticos. Neste mesmo trabalho foi mostrado que cadeias laterais em compostos triazólicos exercem diferentes efeitos sobre a toxicidade: estudos com benzotriazol, metil-benzotriazol e butil-benzotriazol mostraram que o ultimo exerce maior efeito tóxico. Os autores também observaram que a presença de benzotriazol acima de 60 mg/L inibe a biodegradação do propileno glicol, componente presente em descongelantes para aeronaves. Exames laboratoriais foram realizados por Hem et al¹⁴ para estudar se a radiação UV pode degradar o composto e reduzir a toxicidade aquática. Benzotriazóis podem ser degradados pela radiação UV em valores de pH abaixo de 7. Cerca de 65% de redução na concentração do benzotriazol foi conseguida com uma dose de 320 mWs/cm² e redução de quase 90% foi alcançada com 1070 mWs/cm². Benzotriazol não é significativamente mineralizado por radiação UV, mas transformado em outros compostos, dos quais anilina e fenazina foram identificadas. Os metabólitos apresentam efeitos tóxicos, mas eles não são tão tóxicos como benzotriazol, resultando em uma diminuição geral da toxicidade em resultado da radiação UV, ou seja, o autor conclui que o composto é tóxico e não biodegradável para espécies marinhas.

Como este composto é persistente no ambiente e se trata de um aditivo comumente usado em fluidos descongelantes para aviões, é freqüentemente encontrado em águas circundantes de grandes aeroportos internacionais, contaminando o solo¹⁵. Bi et al¹⁶, realizaram um estudo sobre a adsorção de alguns compostos heterocíclicos, entre eles o benzotriazol, em solos siltosos (solo muito erosível com partículas muito pequenas e leves), empregando cromatografia em coluna de solo. Verificaram o efeito da temperatura, força iônica e o efeito de íons catiônicos ($Ca^{2+} e K^+$) no processo de adsorção destes compostos no solo. Para o benzotriazol a mudança do cátion Ca^{2+} para K^+ não apresentou aumento na adsorção. No entanto, no caso do Ca^{2+} , uma característica peculiar foi observada em que a complexação na superfície do solo com Ca^{2+} parece ser o mecanismo dominante de adsorção. Os autores sugerem o seguinte mecanismo:

 $Ca^{2+} + BTA \iff [Ca - BTA]^{2+}$ (em solução) [-SO- ---Ca²⁺] + BTA ↔ [-SO---Ca - BTA]⁺ (na superfície do sólido)

BTA representa a molécula de benzotriazol.

-SO- se refere ao local carregado negativamente na interface mineral/água.

Os autores concluem que outras investigações são necessárias para uma melhor compreensão do processo de adsorção dos compostos N-heterocíclicos estudados. Yu Jia et al¹⁷ estudaram a adsorção do benzotriazol e do metil-benzotriazol em solos minerais da Noruega com baixo conteúdo de matéria orgânica. A adsorção foi descrita pela isoterma de Freundlich. Os resultados indicam um alto risco de contaminação para águas subterrâneas como resultado da mobilidade destes compostos. Estudos com ferro metálico e com minerais de ferro indicaram alta adsorção do benzotriazol ao ferro metálico. Esta forte adsorção pode ser usada como uma alternativa para remediar águas contaminadas em regiões de aeroportos. Estudos feitos por Breedveld et al¹⁸, em regiões de um aeroporto abandonado na Noruega mostraram a presença de benzotriazol no solo e em águas subterrâneas, depois de 1 a 2 anos de terem sido cessadas as atividades descongelantes. A presença persistente do benzotriazol foi atribuída à ausência de degradação microbiana do mesmo. Os autores concluem que embora a toxicidade do benzotriazol não tenha sido detectada, a sua presença no solo é maior

em solos contendo alto teor de matéria orgânica como a turfa (material de origem vegetal, parcialmente decomposto, encontrado em camadas, geralmente em regiões pantanosas e também sobre montanhas).

A União Benzotriazóis¹⁹ e seus membros publicaram em dezembro de 2001 uma análise, revisão e plano de teste para a categoria benzotriazóis de produtos químicos sob a *Environmental Protection Agency's (EPA) Hight Production Volume (HPV) Chemical Challenge Program*. Neste caso o objetivo do estudo foi minimizar a utilização de animais em testes de produtos químicos. Os benzotriazóis estudados foram: o benzotriazol, o 5-metilbenzotriazol e o 5-metil-benzotriazolato de sódio. As evidências para os compostos da categoria indicam que essas substâncias não são mutagênicas ou clastogênicas (quebra de cromossomos). Os dados indicam que o benzotriazol apresenta baixa toxicidade para peixes e algas. Para mamíferos, testes de toxicidade aguda, aspectos mutagênicos foram realizados em períodos de 28 dias, 18 meses e 24 meses e para o benzotriazol não foi encontrado o desenvolvimento de toxicidade.

O benzotriazol foi encontrado recentemente na Suíça, na estação de tratamento de efluentes de águas residuais e suas águas receptoras, no entanto, muito pouco dados de toxicidade crônica estão disponíveis para servir de base a uma avaliação de risco ecológico com este produto químico. Ensaios *"in vitro"* realizados utilizando uma levedura recombinante (anti-ensaio estrogênico) indicou que o benzotriazol possuía propriedades antiestrogénicas. Este produto químico era aproximadamente 100 vezes menos potente do que o tamoxifeno (droga antiestrogênica para as mamas), que foi utilizado como controle positivo. Um posterior estudo *"in vivo"*, no entanto, envolvendo a análise da indução de vitelogenina (proteínas envolvidas nos processos reprodutivos) e índices somáticos em promelas adultas expostas ao benzotriazol, em concentrações de 10, 100 e 1000 mg.L⁻¹, durante duas semanas, não mostraram nenhuma evidência de atividade antiestrogênica por estes compostos. Existe a

possibilidade de maiores concentrações de TG (temperatura de transição vítrea: definida como a temperatura que separa o comportamento sólido do comportamento líquido em um sólido amorfo como o vidro) poderem ainda induzir o tipo de atividade observada *"in vitro"*, embora as concentrações utilizadas aqui já são superiores às relatadas na superfície de amostras de água. Além disso, os efeitos adversos podem ser observados em peixes ou outros organismos expostos ao benzotriazol para um período mais longo que o empregado, embora esses estudos sejam caros e pouco susceptíveis de serem incluídos nos procedimentos de avaliação de risco padrão. Uma investigação rigorosa da toxicidade crônica do benzotriazol é um imperativo²⁰.

Robert Loos et al²¹, estudaram a ocorrência de compostos orgânicos polares poluentes em rios da Europa. Mais de cem amostras foram coletadas em cerca de cem rios de vinte e sete países europeus onde foram analisados 35 compostos compreendidos entre farmacêuticos, pesticidas, perfluorooctanossulfonatos (PFOs), ácido perfluorooctanóico (PFOA), benzotriazólicos, hormônios e desreguladores endócrinos. Cerca de quarenta laboratórios participaram da amostragem. Os compostos mais encontrados e em níveis elevados de concentrações foram: cafeína (40 µgL⁻¹), ibuprofeno (31 µgL⁻¹), tolitriazol (20 µgL⁻¹), carbamazepina (12 µgL⁻¹) e o benzotriazol (8 µgL⁻¹). Pesticidas foram encontrados em baixas concentrações e os perfluorooctanossulfonatos (PFOs) foram classificados como os maiores contaminantes industriais nos rios da Europa. Esta lista é acompanhada pela *Environmental Quality Standards (EQS)*, criada pela comissão européia em 2006 e adotada pelo parlamento europeu em julho de 2008. A proposta inicial deste estudo, datado de 2009, é advertir sobre a situação ambiental atual, que segundo os autores, "não é normal" e criar uma classificação de níveis de advertência.

Diante do exposto, embora haja a tentativa de se encontrar algum efeito carcinogênico do benzotriazol, os estudos não apresentam evidências conclusivas. Nota-se somente que o benzotriazol é irritante para os olhos, mucosas, e pode ser irritante para a pele quando em exposição por um período de tempo excessivo e contínuo.

1.3) Emprego do benzotriazol como inibidor de corrosão

a) Sobre materiais não ferrosos

O emprego do benzotriazol, como inibidor de corrosão, para o cobre e suas ligas é conhecido desde 1947²². Este inibidor continuou a ser empregado sobre estes materiais^{23,24} e sobre suas ligas⁴¹, tornando-se um consagrado inibidor. Sua eficiência é devido à formação de um filme polimérico aderente e estável^{25,26}. Sua atuação ocorre tanto em meio ácido²⁷ quanto em meio salino²⁸ e o mecanismo de atuação¹ ocorre através da formação de um complexo com o intermediário Cu(I), o benzotriazolato cuproso, [Cu(I)BTA]_n, apresentado na **Figura 2**.



Figura 2 - Complexo Cu-BTA postulado por Cotton²³ e Rubim, et al²⁴.

Poling²⁹ empregando espectroscopia de infravermelho mostrou que os filmes protetores formados sobre Cu por benzotriazol são compostos pelo benzotriazolato cuproso polimérico e altamente inerte. Os espectros indicaram que os filmes formados continuam a crescer além do estágio de monocamada para formar filmes de ângstrons de espessura. Curvas de polarização mostraram que os filmes Cu(I)BTA atuam como uma barreira física tanto na região anódica quanto na região catódica em meio neutro, aerado ou desaerado. Em soluções ácidas (pH = 3), o filme de Cu(I)BTA age preponderadamente como inibidor catódico.

Estudos teóricos realizados por Yong Jiang et al³⁰, da molécula de benzotriazol sobre cobre (111) mostraram que o BTAH pode se adsorver fisicamente (<0,1 eV) ou quimicamente, (\approx 0,43 eV) sobre o cobre (111) e as ligações são formadas através dos pares de elétrons livres sp² presentes no nitrogênio. A adsorção química do BTAH pode ser estabilizada por radicais aniônicos, como OH⁻, formando uma ligação intermolecular com o hidrogênio e duas ligações por quimiossorção sobre a superfície. A geometria e as energias associadas à ligação intermolecular e adsorção do nitrogênio sobre o Cu(111) foram calculadas. O modelo da primeira camada de BTAH/BTA⁻ sobre a superfície Cu(111) é desenvolvida baseada na estrutura de rede da ligação de hidrogênio. Os autores concluem que a real estrutura é provavelmente uma rede de ligações de hidrogênio híbrida incorporada com alguns segmentos do complexo polimérico Cu(I)BTA com estequiometria de 1:1 e estrutura bidentada. É importante lembrar que estes estudos teóricos admitiram a adsorção do BTAH sobre o metal, no vácuo, na ausência, portanto, de solvente.

Há muitos estudos sobre a inibição do cobre empregando inibidores triazólicos em vários meios^{31,32}. Costa³³ realizou um estudo sobre cobre empregando o oxidante Fe(III) em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. Foi observado que a ação inibidora do BTAH na oxidação do cobre é observada a baixas concentrações (10⁻⁷ mol.L⁻¹). O mecanismo de dissolução anódica do cobre para BTAH $\leq 7.10^{-6}$ mol.L⁻¹ é o mesmo observado na ausência do inibidor. Os valores de b_a, obtidos na região de Tafel onde o cobre sofre oxidação pelos íons Fe(III), sugerem que o mecanismo da reação Cu⁰ \rightarrow Cu²⁺, é dado por:

 $Cu^0 \rightarrow Cu^{1+} + 1e$ rápida $Cu^{1+} \rightarrow Cu^{2+} + 1e$ lenta onde o acúmulo do intermediário Cu¹⁺ facilita a formação do complexo Cu(I)BTA na superfície do eletrodo.

Estudos realizados por Costa, et al^{34,35,36} sobre latão, em meio de HCl e H₂SO₄ empregando várias concentrações de BTAH mostraram, empregando técnicas eletroquímicas, que a eficiência inibidora aumenta com o aumento da concentração. Empregando espectroscopia de fluorescência e espectroscopia Raman verificaram que o filme formado sobre Cu-Zn(30) em meio de H₂SO₄ consiste de um filme polimérico Cu(I)BTA e em meio de HCl mostrou que há dois estágios na dissolução do filme na presença de BTAH, no potencial acima da região de Tafel. Este comportamento foi atribuído à formação de uma camada duplex consistindo de CuCl poroso externa e uma camada interna de Cu(I)BTA não porosa.

Villamil³⁷ estudou cobre em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ e ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹ na presença de BTAH e dodecil sulfato de sódio (SDS). Foi observado que o SDS não modifica significativamente o potencial de corrosão, mas favorece a dissolução dos óxidos de cobre formados ao ar. O SDS, o benzotriazol e a mistura SDS-benzotriazol inibem a reação de desprendimento de hidrogênio através da formação de um filme. Na presença do SDS o filme obedece à isoterma de Lagmuir modificada, onde cada molécula ocupa mais de um sitio ativo. Análise da superfície após ensaios foi feita por ressonância ciclotrônica de íons empregando transformada de Fourier. O efeito sinérgico foi melhor em meio de ácido sulfúrico, onde se constatou uma co-adsorção SDS-benzotriazol e a modificação dos espectros de um pela presença do outro, em toda a faixa de potencial estudada acima e abaixo do potencial de corrosão. O SDS não modifica o mecanismo de dissolução do cobre em ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ no potencial de corrosão tanto em altas quanto em baixas sobretensões. Análises por espectroscopia Raman "in situ", em meio de ácido sulfúrico 1 mol.L⁻¹ indicam a formação do complexo Cu-OSO₃-C₁₂H₂₅. Silva³⁸ verificou que o surfatante catiônico cloreto de dodecilamônio (DAC), é um catalisador para a oxidação do cobre, no entanto, eleva a ação inibidora do BTAH, ampliando a faixa de potencial em que o referido metal se mantém passivado na presença deste inibidor.

Os estudos do benzotriazol e seus derivados sobre cobre continuam em vários meios. Arancibia et al³⁹, mostraram em meio de HCl 0,1 mol.L⁻¹ que a eficiência inibidora aumenta com o aumento da concentração. Os inibidores adsorvem sobre a superfície do metal seguindo a isoterma de Langmuir. Estudos recentes, utilizando benzotriazol, foram realizados por Milić et al⁴⁰, em meio alcalino de tetraborato de sódio na ausência e presença de íons cloreto. Empregando medidas de polarização, o benzotriazol se mostrou inibidor em concentrações na faixa entre $8,4.10^{-6}$ mol.L⁻¹ e $8,4.10^{-3}$ mol.L⁻¹ e sua atuação ocorre pela formação de Cu(I)BTA]. A baixas concentrações ($8,4.10^{-7}$ mol.L⁻¹) ocorre um favorecimento da dissolução do cobre. Foi determinada a constante de equilíbrio de adsorção e, a partir desta, a energia livre de adsorção, ($\Delta G^0_{ads} = -35,4$ kJ/mol) mostrando uma adsorção química na interação do benzotriazol com a superfície de cobre. Sobre latão, Ravichandran et al⁴¹, pesquisaram o emprego do benzotriazol e alguns de seus derivados na sua dezincificação em NaCl 3%. Curvas de polarização mostraram que os inibidores atuam sobre o latão, diminuindo fortemente a taxa da reação anódica. O BTAH adsorve facilmente na superfície do latão no potencial de corrosão e forma um complexo com o íon Cu(I) reduzindo a corrosão.

Allam et al⁴² estudaram o cobre em uma solução de Na₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ + H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ na presença de BTAH em várias concentrações. Através de polarização catódica, e adicionando o BTAH após um intervalo de tempo, foram analisadas as variações de corrente. Os resultados permitiram determinar se a adsorção do inibidor sobre a superfície é reversível ou irreversível e serviram para estimar as constantes de velocidade dos processos de adsorção-dessorção, empregando isotermas de Langmuir. Os autores verificaram que polarizando catodicamente a adsorção de BTAH aumenta com o aumento da concentração de íons cobre

na solução. Em baixas concentrações, cerca de 10⁻⁴ mol.L⁻¹, o processo envolve uma fisiossorção reversível. Ocorre uma dessorção do BTAH da superfície de cobre quando o inibidor não se encontra presente na solução. O contrário foi observado em mais altas concentrações 10⁻³ mol.L⁻¹, o processo envolve a formação irreversível de uma camada protetora, que permanece quando o inibidor não se encontra presente na solução.

Antonijević et al⁴³, estudaram a corrosão do latão Cu37Zn em meio de tetraborato de sódio com pH 10, com a adição de íons cloreto e do inibidor benzotriazol, empregando medidas de potencial de circuito aberto e voltametria cíclica. Os resultados mostraram que nas soluções contendo íons cloreto (10⁻³, 5.10⁻³, 10⁻², 5.10⁻² e 10⁻¹ mol.L⁻¹), as densidades de corrente são elevadas e que sem agitação a passivação deste material é maior. Na presença do BTAH as densidades de corrente diminuem e a eficiência inibidora aumenta com o aumento da concentração, exceto para 10⁻⁴ mol.L⁻¹. O efeito inibidor do benzotriazol foi atribuído à formação de uma camada polimérica e protetora de Cu-BTA.

Em estudos com outras ligas como Cu-Ni (90:10) Allam et al⁴⁴, mostraram um considerável efeito do benzotriazol no combate à corrosão em água do mar contaminada com sulfeto. Empregando microscopia, mostraram que o filme formado era composto por moléculas do complexo polimérico Cu(I)BTA e de moléculas de BTAH adsorvidas na superfície do eletrodo. Maciel⁴⁵ verificou o comportamento de uma liga Cu-Ni (90:10) na presença de benzotriazol e íons Fe(III) em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. O benzotriazol se apresentou como um inibidor eficiente para a corrosão da liga. Atuando como um inibidor anódico o efeito se deve à formação do benzotriazolato cuproso que se adsorve na superfície da liga. A adsorção ocorre em multicamadas seguindo o modelo da isoterma de adsorção BET (Brunamer, Emett e Teller). A entalpia de adsorção calculada empregando o modelo está de acordo com o valor obtido para o cobre puro no mesmo meio. O BTAH se apresenta como

melhor inibidor para cobre do que para o níquel e a presença de um filme de sulfato na superfície de níquel dá apoio ao modelo de isoterma proposto⁴⁶.

Husnu et al^{47,48} estudaram as ligas de cobre-zinco MM55 e cobre-zinco 118 em meio de água do mar artificial empregando espectroscopia de impedância eletroquímica dinâmica -DEIS. Este método permite a detecção da dinâmica dos processos de corrosão e de inibição porque, além de variar a frequência, levanta os diagramas de impedância após vários intervalos de exposição da liga ao meio corrosivo, sob condição galvanostática⁴⁹. Para as ligas estudadas o BTAH apresenta excelente ação inibidora e foi obtida maior ação inibidora, no caso da liga MM55, após 4 horas e para a liga 118 após 5 horas. O principal objetivo destes estudos foi mostrar a utilidade da técnica DEIS no campo de investigação com inibidor e a importância do tempo de exposição na atuação do mesmo. Os autores concluem que a exposição de algumas horas não é suficiente para a determinação da eficiência de inibição.

Em alumínio puro, Bereket et al⁵⁰, estudaram o comportamento inibidor de benzotriazol, 5-metil-benzotriazol, 5-cloro-benzotriazol e 5-nitro-benzotriazol na corrosão do alumínio em HCl 1M. A eficiência inibidora segue na seguinte ordem: NO₂-BTA>CH₃-BTA>Cl-BTA>BTA. As correntes de corrosão diminuem e o potencial de corrosão muda para potenciais mais catódicos com o aumento da concentração dos inibidores, exceto para o NO₂-BTA nas concentrações 10^{-3} mol.L⁻¹ e 4.10^{-4} mol.L⁻¹. Este resultado foi atribuído à adsorção destes inibidores nos sítios catódicos da superfície do alumínio e esta adsorção seguiu a isoterma de Langmuir. Valores de energia livre de adsorção ΔG_{ads} e de constante de equilíbro K_{ads} foram calculados. Os valores de ΔG_{ads} foram negativos e K_{ads} aumenta com o aumento da eficiência inibidora. Isto indica a espontaneidade do processo de adsorção e a estabilidade do filme formado na superfície do alumínio. O autor explica que o pH de carga zero (pH_{zc}) do alumínio é 9,1. Então, a superfície do alumínio é carregada positivamente em pH=1, valor de pH do meio estudado. Assim os íons CI⁻ ou BTA⁻ e seus derivados podem ser adsorvidos na superfície do alumínio pelos seus centros negativos. Por outro lado, BTAH e seus derivados podem ser protonados e permanecer como cátions.

Kosec et al⁵¹ estudaram o zinco em meio de NaCl contendo BTAH, empregando medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raio-X. Foi observado que o BTAH forma camadas. As análises mostraram que o BTAH interage tanto com o zinco quanto com os óxidos de zinco levando à formação do polímero [Zn(BTA)₂]_n. No entanto, em meio de cloreto foi necessário considerar que a dissolução do Zn promove a formação de ZnCl₄²⁻. Através de medidas de polarização se observou que o BTAH não forma um filme passivo sobre o zinco, embora promova um aumento nos valores de potencial. Assumiu-se que uma estrutura de multi-camadas de BTAH sobre zinco é formada, descritas como Zn/Zn(BTA)₂.

Cachet C. et al⁵² estudaram a cinética de dissolução anódica do zinco por espectroscopia de impedância eletroquímica em meio de sulfato sob diferentes condições de superfície. Uma nova versão do modelo de reação foi sugerida e foram apresentados vários caminhos paralelos de dissolução e três intermediários adsorvidos: Zn_{ad}^+ , Zn_{ad}^{2+} e $ZnOH_{ad}$. É mostrado que as condições da superfície afetam o equilíbrio entre os caminhos de dissolução. Quando o zinco é imerso no eletrólito, uma camada de proteção é formada, que inibe a dissolução direta do metal, mas que tende a ser eliminado por um potencial de ativação. Estes fenômenos são dependentes do tempo e podem ser afetados pela formação lenta de um produto de corrosão.

Em geral nos estudos sobre zinco, em meio neutro, os processos difusionais são uma determinante^{53,54,55} Bauch, L. M.⁵⁶, estudou o zinco em meio de NaClO₄, NaCl e Na₂SO₄ para verificar o papel de ânions, do pH (entre 3,8 e 5,8) e do efeito de formação da camada de óxido sobre o controle de processos anódico e catódico. Em pH 5,8 em meio de NaCl pouca inibição é observada, em comparação aos outros meios. Este comportamento foi atribuído à

15

natureza agressiva do íon cloreto. O filme de óxido não apresenta características passivantes e provavelmente, é poroso. O autor complementa que a dissolução torna-se controlada por difusão, como resultado da difusão lenta de cloro complexos de zinco, como $[ZnC1_4]^{2-}$, da superfície metálica para a solução.

Xinghua Guo et al⁵⁷, estudaram o efeito do benzotriazol na formação de um filme por anodização sobre uma liga de magnésio AZ31B. O banho consistia de uma solução de silicato e borato e o inibidor foi empregado em várias concentrações (3 g.L⁻¹, 5 g.L⁻¹ e 10 g.L⁻¹). A caracterização eletroquímica foi realizada em meio de NaCl 0,005 mol.L⁻¹. Foram analisados o crescimento da camada, sua morfologia, espessura, estrutura e resistência à corrosão. A adição de BTAH promove uma melhora nas características do filme. As análises de superfície mostraram que a camada se apresentou mais espessa, compacta e com baixa porosidade e as análises eletroquímicas mostraram que a melhor proteção à corrosão ocorre na concentração 5 g.L⁻¹. Segundo os autores o Mg²⁺ pode se coordenar a 4 nitrogênios ligantes e formar uma geometria quadrilateral coplanar, ou seja, cada cátion de magnésio é coordenado por dois BTA⁻. As unidades constroem uma estrutura 2-D através da ligação de hidrogênio intramolecular e esta camada 2-D se estende para uma estrutura 3-D pela ligação de hidrogênio intramolecular entre as camadas. Esta estrutura 3-D provavelmente atua na superfície do filme anodizado sobre o magnésio por adsorção química.

T. N. Ostanina et al⁵⁸ estudaram o efeito do benzotriazol (BTA) e do sal de sódio do acido etilenodiaminotetracético (EDTA) na dissolução de ligas de magnésio, empregando polarização anódica e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades de inibição do BTA na corrosão eletroquímica de magnésio foram encontrados na faixa de concentração de 0,005 a 0,0125 M em solução de sulfato de sódio e de 0,0025-0,03 M em solução de cloreto de sódio. Na presença do BTA ocorre uma diminuição da produção de H₂ e consequentemente de hidreto de magnésio (MgH₂) e a dissolução da liga torna-se uniforme. O magnésio quando

exposto a meios alcalinos e ou neutro forma o hidróxido de magnésio. No entanto no mecanismo eletroquímico do processo de formação de H_2 pode ocorrer a formação de hidreto de magnésio.

$$H_2O + 1e \rightarrow H + OH^-$$

 $H + H \rightarrow H_2$
 $H_{ads} \rightarrow H$ (dissolvido na liga)
 $2H + Mg \rightarrow MgH_2$

Gallant et al⁵⁹ estudaram o benzotriazol como inibidor de corrosão para o cobalto variando o pH entre 8,3 e 10,2 em meio de bicarbonato de sódio. Espectroscopia Raman, microscopia de força atômica e elipsometria mostraram que o benzotriazol atua na superfície do cobalto através de um filme complexo polimérico, o [Co(II)BTA)₂H₂O]_n insolúvel em água. Dois mecanismos foram propostos. Em potenciais anódicos baixos, a ação inibidora foi atribuída ao comportamento de adsorção na superfície por moléculas neutras, descrita pela isoterma de adsorção de Frumkin, seguido pela deprotonação do BTAH, levando à formação de uma camada fina do complexo. Na faixa de elevado potencial anódico, ocorre a presença de uma espessa camada de [Co(II) BTA)₂H₂O]_n na superfície do eletrodo. Neste caso, a complexação ocorre com os íons de cobalto gerados e espécies de benzotriazol deprotonado presentes na solução.

b) Sobre materiais ferrosos

Mecanismos de inibição de materiais ferrosos requerem algum conhecimento sobre a dissolução do ferro⁶⁰ e da interação entre o composto de proteção e a superfície do metal estudado. De acordo com o mecanismo de dissolução do ferro em solução de sulfato ácido

inicialmente proposta por Bockris et al⁶¹, em 1961, a dissolução do ferro em solução de sulfato ácido depende principalmente dos intermediários adsorvidos da seguinte forma:

$$Fe + H_2O \iff (FeOH)_{ads} + H^+ + e$$
$$(FeOH)_{ads} \Rightarrow (FeOH)^+ + e$$
$$(FeOH)^+ + H^+ \Rightarrow Fe^{2+} + H_2O$$

O desprendimento de hidrogênio ocorre da seguinte forma:

$$Fe + H^{+} \Leftrightarrow (FeH^{+})_{ads}$$
$$(FeH^{+})_{ads} + e \Leftrightarrow (FeH)_{ads}$$
$$(FeH)_{ads} + H^{+} + e \Longrightarrow Fe + H_{2}$$

Na presença de íons haletos a dissolução do ferro segue da seguinte forma:

Keddan et al^{62,63,64,65} e Barcia et al^{66,67} realizaram um estudo sobre a dissolução do ferro em H₂SO₄ no intervalo de pH de 0 a 5 a vários potenciais, empregando impedância eletroquímica e polarização potenciostática como principais técnicas. Na **Figura 3** são apresentadas as curvas de polarização e os diagramas de impedância obtidos. A presença de um arco capacitivo ocorre e este arco é associado ao processo de relaxação da dupla camada e aos processos faradaicos rápidos que podem estar acoplados ao primeiro arco resultando em uma ligeira deformação do mesmo. Os autores verificaram que a um potencial anódico nas proximidades do E_{corr} surge um arco indutivo. Este arco foi atribuído ao processo de adsorção/dessorção do hidrogênio sobre a superfície metálica. À medida que se afasta do E_{corr} , no sentido de potenciais mais positivos, os autores consideram que o eletrodo está livre do processo de adsorção do hidrogênio e os processos resultantes são unicamente da dissolução do ferro.



Figura 3 - Curva de polarização e diagrama de impedância para o ferro em meio de H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ no potencial de corrosão e variando o potencial, conforme Keddan et al^{62,63,64,65} e Barcia et al^{66,67}.

A partir destes resultados os autores propuseram um mecanismo para a dissolução do ferro em meio de sulfato, **Figura 4**.

 θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 , correspondem às frações da superfície recoberta pelos respectivos intermediários Fe(I)_{ads}, Fe*(I)_{ads}, Fe*(II)_{ads} e Fe(II)_{ads}.

Em pH = 0, na presença de dois arcos indutivos, o arco indutivo observado na maior frequência foi atribuído ao intermediário $Fe(I)_{ads}$, enquanto que o arco indutivo em menores frequências foi associado ao intermediário $Fe(II)_{ads}$. Por curvas de polarização, os autores

verificaram que em baixas densidades de corrente a reação de dissolução ocorre preferencialmente através do intermediário $Fe(I)_{ads}$ e com o aumento da densidade de corrente o caminho preferencial de reação ocorre via intermediário $Fe(II)_{ads}$.



Figura 4 - Mecanismo de dissolução do ferro em meio de H_2SO_4 propostos por (A) Keddam et al^{62,63,64,65} e (B) Barcia et al^{66,67}.

Cunha et al⁶⁸ estudaram o efeito do benzotriazol e do tolitriazol no mecanismo de dissolução do ferro em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ por impedância eletroquímica. O estudo foi baseado nos resultados obtidos por Keddam e Barcia, expostos acima. A partir dos resultados de impedância juntamente com modelo de dissolução do ferro em meio de ácido sulfúrico os autores sugeriram dois mecanismos de atuação do benzotriazol sobre o processo de dissolução do ferro apresentados na **Figura 5**.



Figura 5 - Mecanismos de dissolução do ferro em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ proposto por Cunha⁶⁸, onde X se refere ao benzotriazol (BTA) e/ou tolitriazol (TTA).

Segundo os autores, em baixas concentrações, $[BTAH] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, o BTAH não modifica o processo de dissolução do ferro. Com o aumento da concentração do inibidor o comportamento dos diagramas caracteriza uma interação do inibidor com a espécie Fe(II)_{ads}. Nos mecanismos mostrados, a espécie Fe*(I)_{ads} pode ser desprezada, uma vez que no pH onde se realizou o estudo do efeito do inibidor esta espécie não é considerada. Os dois mecanismos propostos exploram a possibilidade de o inibidor estar atuando sobre a espécie Fe*(II) que, de acordo com o modelo de Keddam, é responsável pela passivação do ferro em elevados potenciais. O mecanismo B, quando comparado ao mecanismo A, leva em conta a possibilidade da espécie Fe(II)BTA_{ads} passar a Fe(II) diretamente, sem a etapa com o intermediário Fe(II)_{ads}. Esta etapa deve ser considerada no caso do filme formado apresentar solubilidade significativa.

Estudos comparativos entre ferro e níquel em solução salina foram realizados por Cao et al⁶⁹ e mostraram que o filme formado na superfície do ferro era caracterizado por [Fe(II)BTA₂]_n. A formação de ligações coordenadas Fe-N e a deprotonação do anel triazólico provavelmente ocorrem quando a molécula neutra BTAH interage com a superfície do aço. No caso do níquel, também se observa a adsorção do BTAH e a formação do complexo
$Ni(BTA)_2$, porém o filme é menos compacto e a eficiência é menor. Sobre ferro, Cao et al⁷⁰ em um estudo mais detalhado, empregando polarização potenciodinâmica e espectroscopia Raman mostraram que a eficiência de inibição de BTAH é maior em meio salino do que em solução ácida. Em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ foi observada uma baixa inibição do BTAH, o que foi atribuído a processos de adsorção da molécula neutra (BTAH) ou protonada (BTAH₂⁺). Através dos resultados obtidos em meio de NaCl 3,4%, foi proposta uma quimiossorção do BTAH e a formação do complexo Fe(II)-BTA, contribuindo para as excelentes características protetoras. Acredita-se que a quebra da ligação N-H ocorre durante a adsorção do BTAH sobre a superfície do ferro. O autor conclui que em meio ácido o BTAH atua como um inibidor misto e em meio salino atua principalmente como inibidor anódico.

Sobre o ferro puro em meio de KCl Yao et al ⁷¹, mostraram que o BTAH interage com os átomos de ferro através do anel triazólico, formando um complexo polimérico $[Fe_n(BTA)_p]_m$ inibindo a dissolução do ferro. Entretanto, não se sabe, até o momento, se o filme inibidor envolve as espécies Fe(II) ou Fe(III), em meio ácido.

Santos^{72,73} realizou um estudo abrangente de filmes de benzotriazol formados sobre aços-carbono 1008 e 1010 e aço inoxidável 316L em meios de acido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹, ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹; 0,5 mol.L⁻¹ e 2,0 mol.L⁻¹ e cloreto de sódio 0,1 mol.L⁻¹. O benzotriazol se apresentou inibidor para os materiais estudados e na maioria dos meios. A resistência dos filmes formados desaparece quando as superfícies metálicas são imersas nos mesmos meios sem inibidor. A adição de Cu(II) aumenta a resistência dos filmes para determinadas relações Cu(II) / BTAH que estabilizam o intermediário Cu(I) que pode formar um complexo polimérico com o benzotriazol. A presença de íons provenientes da dissolução do aço inoxidável eleva significativamente a resistência dos filmes. Empregando cloreto de trimetildodecilamônio se verificou um sinergismo com o benzotriazol para o aço-carbono 1010 nos meios ácidos. O transporte de massa do benzotriazol é uma etapa importante na formação do filme sobre o aço inoxidável 316L em meio de HCl 2,0 mol. L^{-1} .

Cunha⁷⁴ estudou a ação inibidora do benzotriazol sobre materiais ferrosos e sobre a reação de desprendimento de hidrogênio em meio de acido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹. Foram estudados o ferro puro (99%), aço-carbono 1008 e o aço inoxidável 304, este último em meio de acido sulfúrico 4,5 mol.L⁻¹. Empregando técnicas eletroquímicas e análise de superfície foi verificado que o benzotriazol atuou como inibidor para todos os materiais estudados e para uma concentração de 10⁻² mol.L⁻¹ chega a uma eficiência de 60% para o ferro e 98% para os outros dois materiais ferrosos. Análises de superfície mostraram que o benzotriazol não impede a dissolução das inclusões presentes nestes aços, permitindo um ataque localizado no entorno das mesmas, no caso do aço inoxidável 304. Numa análise mais profunda sobre o ferro, empregando espectroscopia Raman, o autor revelou que há a formação do complexo Fe(II)BTA. Nos estudos de polarização catódica sobre o ferro, em meio desaerado, o benzotriazol inibe a reação de desprendimento de hidrogênio através da formação de um filme que obedece à isoterma de Langmuir.

Silva et al⁷⁵, estudaram as características de corrosão e inibição do aço carbono 1008 em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. Nos estudos foram empregados os inibidores triazólicos, benzotriazol e tolitriazol. Os resultados de polarização anódica mostraram que o aumento da concentração dos inibidores diminui a densidade de corrente por toda a extensão de potencial estudado. A cinética de adsorção dos inibidores é rápida e o valor estacionário de corrente é obtido num intervalo menor de tempo com o aumento da concentração. A máxima eficiência observada igual a (96±2)% corresponde à concentração igual a 0,01 mol.L⁻¹ para ambos os inibidores estudados.

Ribas⁷⁶ realizou um estudo do efeito sinérgico álcool-benzotriazol para o aço carbono 1008 em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹. Os resultados contendo somente

benzotriazol mostraram que este inibidor se comporta como inibidor misto. Estudos de polarização mostraram que o filme inibidor obedece à isoterma de Langmuir e através de medidas de impedância a eficiência máxima foi de 93% para $1,0x10^{-2}$ mol.L⁻¹ de BTAH. As análises de superfície mostraram que após o ataque as inclusões são totalmente dissolvidas justificando a eficiência inibidora máxima menor que 100%. Nesta mesma concentração, diagramas de impedância apresentaram duas constantes de tempo, segundo a autora, uma correspondente à relaxação da dupla camada elétrica e a outra à presença de um intermediário adsorvido.

Custódio⁷⁷ estudou a viabilidade do emprego do benzotriazol e da mistura benzotriazol-cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para um açocarbono 1005. Os inibidores foram testados em três situações: em processos de hidrojateamento e jateamento, quando adicionados a um "primer" acrílico de base água e a um filme prévio sobre a superfície do aço antes da aplicação do "primer". O aço foi estudado em meios de água com diversos graus de pureza na ausência e presença de benzotriazol e benzotriazol-DAC. Empregando ensaios de perda de massa e medidas eletroquímicas se verificaram que o melhor desempenho do benzotriazol ocorre em água bidestilada com eficiência de 100%. A adição de DAC às soluções contendo benzotriazol diminui a ação inibidora para 50%. A adição de benzotriazol ao "primer" impede o efeito deste e a ação inibidora se torna comparável à observada quando o aço está imerso na solução com inibidor e sem revestimento. A formação de um filme prévio de BTAH, antes da aplicação do "primer", não modificou a ação inibidora do último.

Sobre aço-carbono, Goma et al⁷⁸, verificaram o comportamento do BTAH em meio de H_2SO_4 e NaCl em várias concentrações. As resistências de polarização aumentam com o aumento da concentração e a maior eficiência obtida foi de 98,5% para 9,0x10⁻³ mol.L⁻¹ de BTAH. A presença de íons cloreto promove aumento na densidade de corrente tanto na região passiva quanto na ativa. Este comportamento foi atribuído à adsorção de íons cloreto sobre a superfície do eletrodo, aumentando a dissolução anódica e na região passiva devido à entrada destes íons pelo filme. Babic et al⁷⁹, estudaram vários compostos triazólicos para o ferro em meio de HCl e HClO₄ e verificaram que todos os inibidores triazólicos, benzotriazol e seus derivados contendo oxigênio apresentaram boas propriedades inibidoras em ambos os meios. A eficiência inibidora aumentou com o aumento da concentração do inibidor e a eficiência foi maior em meio de HCl (88%) do que em HClO₄ (80%).

Popova et al⁸⁰ estudaram o efeito da estrutura molecular nas propriedades inibidoras de cinco compostos triazólicos para um aço doce em meio de HCl 1M. Verificaram que a propriedade inibidora está relacionada com o anel triazólico e depende do número de pares de elétrons livres. Segundo o autor somente os compostos com o anel triazólico estável apresenta boas características inibidoras. No caso do benzotriazol seu comportamento segue a isoterma de Langmuir.

Muitos estudos vêm sendo realizados, sobre a corrosão e inibição de aços em meio ácido. Aço de baixo carbono, denominado como aço doce, tem sido amplamente empregado em diferentes condições na indústria química em meios alcalino, ácido e soluções salinas, sendo que o cloreto, sulfato e nitrato são particularmente os que promovem a maior parte da corrosão⁸¹.

Popova⁸² avaliou, empregando espectroscopia de impedância eletroquímica, um aço doce na presença de inibidores triazolicos (indol, benzimidazol, benzotriazol e benzothiazol) em meios de H₂SO₄ e HCl. O comportamento do BTAH foi descrito pelo circuito equivalente mais simples, onde a capacitância da dupla camada elétrica foi descrita por um elemento de fase constante (CPE). Na continuação de seus estudos⁸³, verificou o efeito da temperatura sobre estes compostos triazólicos. No caso do BTAH a eficiência inibidora aumentou com o aumento da temperatura. Através de análises de energia de ativação, o autor sugere que sua atuação na superfície do metal ocorre através de uma forte ligação química concluindo que isto é possível devido à presença de elétrons livres no composto orgânico e à presença de orbitais d incompletos do ferro.

Rodrigues⁸⁴ verificou o emprego do benzotriazol no comportamento eletroquímico do aço inoxidável austenítico 304 em meio de ácido sulfúrico 2,0 mol.L⁻¹. Os solventes empregados foram água e misturas água-etanol (80:20 v/v). O benzotriazol se mostrou um inibidor efetivo para o aço 304 nos meios estudados. Em meio aquoso sem desaeração, a eficiência máxima foi de 97% e atribuíram-se os 3% restantes á dissolução parcial das inclusões observadas por análises de miscroscopia eletrônica de varredura (MEV). Experimentos gravimétricos em soluções não-agitadas mostraram que o BTAH chega a atingir uma eficiência de 100% para o aço. Medidas de potencial de circuito aberto e de velocidade de corrosão revelaram que nos primeiros 30 minutos ocorre uma maior corrosão do aço neste meio. Empregando espectrometria de absorção atômica o autor mostra que isto ocorre em virtude de um acúmulo de manganês e de uma falta de níquel na superfície devido à dissolução de Cr, Mn e Ni detectados em solução. Na mistura água-etanol, o benzotriazol acelera o processo de corrosão quando em baixas concentrações $\leq 3,1.10^{-6}$ mol.L⁻¹ mas inibe completamente o processo quando $\geq 1,5.10^{-4}$ mol.L⁻¹. Ensaios de superfície por MEV mostraram que o etanol exerce efeito sinérgico na ação do BTAH, levando a um grau de cobertura de 100%, em virtude da não dissolução das inclusões.

Rodrigues et al⁸⁵ em estudos sobre o aço inoxidável 304, empregando elipsometria e voltametria, mostraram que o BTAH, quando se aumenta o tempo de imersão, aumenta a resistência à corrosão. A presença de um filme foi observada na superfície do aço, e este filme resiste ao maior tempo estudado igual a 28 dias de imersão na solução de acido sulfúrico, sem a presença do BTAH⁸⁶. Satpat et al⁸⁷, também mostraram que o BTAH em meio de H₂SO₄ para um aço SS304 inibiu a dissolução anódica.

Villamil⁸⁸ mostrou, empregando técnicas eletroquímicas, que o benzotriazol juntamente com o dodecilsulfato de sódio (SDS) inibe a oxidação do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 2,0 mol.L⁻¹.

Aranha⁸⁹ verificou o comportamento do aço inoxidável 304 em meio de ácido sulfúrico 4,15 mol.L⁻¹ a várias temperaturas na ausência e presença de benzotriazol. O objetivo foi verificar o desempenho do benzotriazol como inibidor em banhos de decapagem industriais. O BTAH mostrou-se inibidor efetivo para o aço inoxidável 304 em toda a faixa de concentração de ácido e de temperaturas estudadas. Estudos potenciostáticos mostraram que se trata de um inibidor anódico. A eficiência do inibidor diminui com o aumento da temperatura e da concentração de ácido sulfúrico. Isotermas de adsorção foram construídas e o filme inibidor obedece à isoterma de Langmuir, tanto para 28°C ($K_{ads} = 4,74.10^3 e \Delta G^oads = -21,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) quanto para 70°C ($K_{ads} = 1,95.10^3 e \Delta G^oads = -21,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sugerindo adsorção química. As impurezas presentes nos reagentes exercem pouca influência no efeito inibidor do benzotriazol.

Aranha⁹⁰ estudou a viabilidade do emprego do benzotriazol na corrosão do aço inoxidável 304 em banhos de decapagem ácidos (HCl e H₂SO₄). Os resultados mostraram que o BTAH se mostrou inibidor em ambos os meios, porém sua ação é mais efetiva em meio de HCl, o que foi atribuído ao processo de dissolução do aço neste meio, com enriquecimento superficial de cromo e empobrecimento de níquel. A isoterma de adsorção obtida através das curvas de polarização catódica sugere que, à temperatura ambiente, o BTAH se adsorve quimicamente na superfície do aço 304 em meio de HCl ocupando também mais de um sitio ativo, obedecendo ao modelo de Langmuir modificado com $\Delta G^0_{ads} = -23$ kJ.mol.L⁻¹.

Matheswaram et al⁹¹ estudaram o benzotriazol em meio de acido cítrico 1 mol.L⁻¹ na inibição da corrosão de um aço de baixo carbono, empregando ensaios de perda de massa e temperaturas de 303K, 353K e 403K. O benzotriazol se mostrou bom inibidor e sua atuação é

atribuída a um eficaz processo de adsorção. A eficiência na inibição aumenta com o aumento da concentração do inibidor, entre 0,1% e 0,5%, em massa, e diminuiu com o aumento da temperatura verificado entre 303K e 404K. A eficiência máxima na inibição do benzotriazol foi de 79,21% para 0,5% em massa de BTAH a 303K após 2 horas de imersão.

c) Efeito do oxidante Cu(II) na ação inibidora do benzotriazol sobre aço carbono

Conforme reportado anteriormente, é bem conhecida a eficiência inibidora do BTAH para cobre e suas ligas^{92,93,94} e em função disto, este inibidor tem sido estudado para outros materiais metálicos como os materiais ferrosos. Em alguns casos, a eficiência inibidora chega a ser maior para outros materiais, como por exemplo, para aço inoxidável^{95,96,97}, do que para o cobre e suas ligas^{98,99}, porém em outros casos isto não ocorre. Em função deste aspecto, estudos com materiais ferrosos na presença de inibidor de corrosão e de íons Cu(II) são realizados para verificar aumento na eficiência inibidora.

A formação de íons Cu(I) na superfície do aço, os quais contêm o BTAH adsorvido favorece a formação do complexo Cu(I)BTA. Os íons cobre oxidam o Fe(0) a Fe(II) e na ausência de inibidor são reduzidos a Cu(0). A redução de Cu(II) ocorre em duas etapas como apresentado a seguir^{100,101}:

1^a etapa:
$$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$$

2^a etapa : $Cu^{+} + e \rightarrow Cu^{0}$

Na presença de BTAH o intermediário Cu(I) pode formar o complexo Cu(I)BTA se adsorvendo na superfície do aço, no entanto, há relações [Cu(II)/BTAH] que favorecem a formação deste complexo polimérico. É importante comentar que não há um sinergismo, uma vez que o Cu(II) não é um inibidor e sim um oxidante. Na **Tabela 2** são apresentadas as principais reações que ocorrem no aço-carbono em meio de $H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}$.

Tabela 2 - Principais reações que ocorrem no aço-carbono 1005 em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ , na			
presença do BTAH e do oxidante cobre (II).			
Ausência de íons Cu (II)	Presença de íons Cu (II)		
Reação anódica	Reação anódica		
$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e$	$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}{}_{(aq)} + 2e$		
Reação catódica	Reação catódica		
$2H^{+}_{(aq)} + 2e \rightarrow H_{2(g)}$	$\begin{array}{c} 2H^{+}_{(aq)}+2e \rightarrow H_{2(g)}+2H_{2}O_{(l)}\\ Cu^{2+}_{(aq)}+e \rightarrow Cu^{1+}_{(aq)}\\ Cu^{1+}_{(aq)}+e \rightarrow Cu^{0}_{(aq)} \end{array}$		
Formação do complexo	Formação do complexo		
$Fe^{2+}_{(aq)} + In_{(aq)} \rightarrow Fe(In)_{2(aq)}$ In: inibidor	$Cu^{+}_{(ads)} + BTAH_{(ads)} \rightarrow Cu(I)BTA_{(ads)} + H^{+}_{(aq)}$		

Estudos do grupo⁷² mostraram para o aço-carbono 1010, que na presença de íons Cu(II) em solução de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ o BTAH apresenta uma eficiência inibidora de 99%, protegendo as áreas de inclusões.

Foi estudado também o BTAH como inibidor para a corrosão do aço inox 316L em meio de HCl, por potencial de circuito aberto e curvas de polarização⁷³. Verificou-se que o BTAH em concentração igual a 2.10⁻² mol.L⁻¹ apresentou uma eficiência inibidora de 74% neste meio, no potencial de -0,280 V/ECS. A adição de íons Cu(II) na concentração de 10⁻⁴ mol.L⁻¹ à solução de HCl 2,0 mol.L⁻¹, contendo BTAH 2 10⁻² mol.L⁻¹ eleva a eficiência inibidora para 99% no mesmo potencial.

 al^{102} , estudaram а eficiência inibidora Cheng et da mistura carboximetilquitosana+Cu(II) para um aço de baixo carbono em meio de HCl 1 mol.L⁻¹ gravimétricos. A empregando ensaios maior eficiência obtida foi para carboximetilquitosana 20 mg.L⁻¹ + Cu(II) 10^{-4} mol.L⁻¹ obtendo uma eficiência de 92%. Os autores atribuem o aumento da eficiência à formação de um complexo do carboximetilquitosana com o Cu(II).

Sayed et al¹⁰³, estudaram o ferro em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ empregando o BTAH e íons cobre, em várias concentrações. Observou-se um efeito sinérgico entre o BTAH 5.10⁻² mol.L⁻¹ + Cu(II) 5.10⁻⁶ mol.L⁻¹ e a proteção na superfície do ferro foi atribuída à formação de uma camada do complexo polimérico [Cu(I)BTA]_n promovendo uma eficiência inibidora de 99,6%. Os autores comentam que a concentração de íons Cu(II) acima de 5.10⁻⁶ mol.L⁻¹ promove uma diminuição do efeito sinérgico. Isto é atribuído à deposição de cobre metálico sobre a superfície do ferro em altas concentrações de íons Cu(II). Os resultados são apoiados por curvas de polarização e perda de massa em condições diversas.

CAPÍTULO 2

2) Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET

SVET é a abreviatura para *Scanning Vibrating Electrode Technique*, que em português pode ser traduzida por Técnica de Varrimento do Eletrodo Vibratório. É uma técnica eletroquímica não invasiva e não destrutiva que permite estimar densidades de corrente contínua local em um eletrólito, geradas por processos de oxidação e redução em superfícies metálicas ativas¹⁰⁴.

A utilidade da técnica foi descoberta primeiro pelos biólogos, que no século passado, entre os anos de 1950 e 1960 a usaram no estudo de fluxos iônicos em sistemas biológicos. A técnica só despertou um maior interesse quando se fez o eletrodo vibrar e se juntou um amplificador que permitiu aumentar a sua sensibilidade.

As primeiras aplicações à corrosão dos metais tiveram lugar no inicio da década de 70 com Isaacs^{104,105,106}. Esta década pode ser considerada como a do início da utilização da técnica de uma forma mais abrangente. Os anos 80 corresponderam a um período fecundo na investigação de sistemas biológicos e na década de 90 apareceram vários laboratórios de estudo da corrosão a se interessarem por ela.

2.1) Instrumentação

A SVET¹⁰⁸ consiste precisamente num conjunto de dois eletrodos, um funcionando como pseudo-eletrodo de referência estacionário, localizado longe da superfície, e o outro como indicador que é posicionado junto à superfície. Para aumentar a resolução espacial da técnica, o eletrodo indicador é um microeletrodo (de um modo geral com dimensões de 5-

20µm). Um dos problemas iniciais da técnica era a influência do ruído, uma vez que as diferenças de potenciais detectadas são tão pequenas que geralmente ficam dissimuladas no ruído. Para ultrapassar este problema, o microeletrodo é feito vibrar por intermédio de um dispositivo piezoeletrônico com uma frequência na ordem dos 10^2 Hz – 10^3 Hz. O sinal medido da corrente direta é convertido em corrente alternada, com uma frequência igual à da vibração do eletrodo, e é analisado num amplificador que rejeita todo o sinal exceto aquele com a frequência de vibração do microeletrodo. Desta forma o ruído é "eliminado" e a sensibilidade da técnica aumenta significativamente podendo detectar-se variações de intensidades de corrente da ordem de nanoampere. A SVET possui vários componentes eletrônicos acoplados, tal como se apresenta no esquema na **Figura 6**.



Figura 6 - a) Esquema dos componentes eletrônicos que compõem a SVET¹⁰⁹ e b) Esquema de montagem dos componentes eletrônicos da SVET¹⁰⁷.

A diferença de potencial medida num ensaio de SVET começa por ser alimentada por um pré-amplificador, situado nas proximidades da célula, sendo amplificado de um fator de 10 ou 100, de modo a sofrer menos interferências na comunicação em relação ao equipamento. O sinal amplificado alimenta o sistema PSDA-2, constituído basicamente por dois analisadores de fase (phase sensitive detector – PSD). Estes detectores recebem dois sinais de entrada, o sinal medido e o sinal de referência. Neste caso o sinal, corresponde à tensão aplicada ao sistema piezoeletrônico que controla a vibração da ponta, produzindo um sinal de saída que é proporcional à componente de entrada em fase com o sinal de referência, ou seja, que apresenta a mesma frequência e um ângulo igual a 0. Desta forma é possível relacionar o sinal medido com a perturbação que causa a vibração da ponta, filtrando o ruído. Os dois PSD's no sistema destinam-se a analisar os sinais sincronizados com as componentes horizontal e vertical da vibração. Desta forma, consegue-se obter informação sobre as componentes vertical e horizontal das linhas de corrente analisadas. Finalmente, os sinais provenientes dos PSD's alimentam uma placa do computador, sendo tratados através do software ASET¹⁰⁴.

2.2) Fundamentos

A técnica se baseia na medição das variações extremamente pequenas de potencial que existem devidas aos fluxos de correntes iônicas provocadas pelas reações eletroquímicas que ocorrem na superfície ativa^{108,104}.

Numa solução de eletrólito em equilíbrio e sem perturbação exterior, os íons estão homogeneamente distribuídos. Não existem gradientes iônicos, apenas a agitação térmica faz os íons se movimentarem aleatoriamente no seio da solução, com a eletroneutralidade se mantendo constante. Numa solução assim descrita, a diferença de potencial medida entre dois eletrodos nela mergulhados, um no seio da solução (referência) e o outro na vizinhança da superfície (indicador), é apenas a diferença de potencial entre os dois eletrodos, independentemente da posição onde o eletrodo indicador se encontre.

Se forem criadas condições para que a concentração de íons varie na solução (fontes de íons gerados por um substrato metálico, por exemplo), criam-se gradientes iônicos, associados aos quais se estabelecem gradientes de potencial, ou seja, campos elétricos que forçam o sistema para o equilíbrio. Se interromper a fonte de íons, o sistema evoluirá naturalmente para a eletroneutralidade. Assim, enquanto estas fontes estiverem ativas haverá locais com diferentes concentrações de íons e correspondentes gradientes de potencial. Neste caso, se repetir a medição anterior ao longo da solução, a diferença de potencial entre os dois eletrodos já não é nula (mais corretamente, muito pequena e quase constante) e depende do campo elétrico sentido nessa zona, o qual é reflexo da atmosfera iônica ai existente.

O eletrodo vibra com uma determinada frequência sobre o substrato, possibilitando a detecção do campo elétrico existente na solução como resultado da distribuição não homogênea das cargas. O eletrodo vibra simultaneamente na vertical e na horizontal relativamente à superfície do substrato. Essa vibração é promovida por um transdutor piezoelétrico de cerâmica acoplado a um braço, ao qual é aplicada a soma de dois sinais senoidais com respeito à componente vertical e outro à horizontal.

Os processos anódicos e catódicos que ocorrem na superfície do substrato geram linhas de corrente, através da solução, e como esta se comporta como um elemento resistivo, pode se registrar uma variação do potencial medido, ou seja, um campo elétrico, ao longo dessas linhas de corrente, **Figura 7**.



Figura 7 - Esquema da forma das linhas de corrente estabelecidas entre as áreas anódicas e catódicas^{108,104}.

À medida que o eletrodo vibra e se move na solução, uma diferença de potencial é sentida entre os dois extremos do movimento oscilatório da ponta, a qual é proporcional à corrente que flui nessa zona. Sendo I a corrente, a densidade de corrente i (i = I/A) é dada por:

$$i=E/\rho = -\Delta V/\rho \Delta r$$

Sendo E o campo elétrico local, ΔV a diferença de potencial medida entre os dois pontos extremos da vibração, ρ a resistividade da solução, Δr a distância entre as posições máxima e mínima da sonda e A, a área do eletrodo. O potencial medido em cada ponto é convertido pela Lei de Ohm em densidade de corrente local após uma calibração prévia do sistema. Esta consiste em colocar o microeletrodo a uma distância conhecida de outro microeletrodo que fornece uma quantidade de corrente conhecida, emergente de um único ponto. Os valores lidos pelo sistema são corrigidos para os novos valores. Estes são válidos enquanto se mantiverem constantes a solução usada, a amplitude, e a frequência de vibração e o microeletrodo usado.

Para o cálculo da densidade de corrente se considera a superfície da amostra como sendo constituída por uma rede de quadrados no centro dos quais se posiciona o microeletrodo em cada medida. Desta forma, a densidade de corrente i é dada por i=I/A_{quadrado}.

Torres¹⁰⁹ mostrou, nos seus estudos com cobre em meio de NaCl 0,3%, que um ensaio de 1225 pontos demora cerca de 5 minutos, no entanto um ensaio com uma rede de 500x500 pontos leva um tempo excessivo. Como a varredura do eletrodo sobre a superfície é efetuada dividindo-se a área total em pequenos quadrados e se obtendo a densidade de corrente no centro dessas áreas, é necessário levar em conta o tempo que cada ensaio leva para ser feito. Na **Figura 8** é possível verificar o resultado das medições variando as redes de quadrados de medição em dois tempos de imersão.



Figura 8 - Mapas de densidade de corrente para o cobre em meio de NaCl 0,3% variando as redes de quadrados de medição em dois tempos de imersão (área exposta de 3 mm²)¹⁰⁹.

Para cada sistema, além de levar em conta a rede de quadrados, a distância do eletrodo vibratório da superfície também deve ser levada em consideração. A distância do eletrodo vibratório do substrato também exerce uma influência na detecção das áreas anódicas e catódicas. A escolha desta distância ideal depende do substrato e do tipo de corrosão. Em geral, para metais que sofrem pouca corrosão e cujos produtos sejam bastante aderentes, a altura ideal é 100 µm, um exemplo é o cobre. Em sistemas com elevada taxa de corrosão com produtos de corrosão abundantes e pouco aderentes a distância da superfície sugerida é 200 µm, para que não haja a interferência durante o ensaio, evitando, por exemplo, a colisão do eletrodo com estes produtos. Na **Figura 9** são apresentadas as linhas de corrente iônica obtidas a diferentes distâncias sobre um par galvânico¹⁷ Fe-Zn em meio de NaCl 0.1 mol.L⁻¹.



Figura 9 - Linhas de corrente iônica¹⁰⁹ obtidas a diferentes distâncias sobre um par galvânico Fe-Zn em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Ao final de cada medida de SVET se obtêm mapas que podem ser representados de diversas formas como pode ser verificado na **Figura 10**.



Figura 10 - Formas de apresentação de mapas de SVET. a) Mapas de corrente determinadas sobre aço galvanizado¹¹⁶ em meio de Na₂SO₄ 0.1 mol.L⁻¹, b) Mapas de corrente determinadas sobre o par galvânico zinco-ferro em meio de NaCl¹⁰⁷, c) Mapas de corrente determinadas sobre a sessão transversal¹¹⁰ de um aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹.

<u>Em resumo</u>: A SVET mede o campo elétrico e pela Lei de Ohm, as densidades de corrente local à medida que o eletrodo vibratório faz o varrimento num plano paralelo à superfície da amostra. Os valores medidos são função da distribuição de correntes iônicas características dos processos que ocorrem na superfície da amostra como sendo constituída por uma rede de quadrados no centro dos quais existe um ponto por onde emerge ou imerge uma corrente elétrica.

Numa superfície em corrosão há zonas em que ocorre oxidação, outras onde ocorre a redução, cada uma delas com diferentes dimensões e nas quais as reações poderão ocorrer com velocidades diferentes. Em cada uma destas zonas há íons que se dispõem na solução de acordo com as áreas respectivas e com as reações que nelas ocorrem. A formação de filmes inibidores depende do ambiente químico e eletroquímico e de outros aspectos como composição do filme, geometrias de defeitos e as reações de eletrodo. A mudança de espessura dos filmes ao longo da superfície dos materiais metálicos tem importante consequência sobre a distribuição de corrente. A SVET vem sendo empregada com sucesso no mapeamento de superfícies metálicas^{111,112,113}. Em estudos envolvendo aço galvanizado e zinco, por exemplo, os mapas de correntes iônicas auxiliam na obtenção do mecanismo dos processos¹¹⁴. Há muitos estudos sobre a inibição de processos catódicos observados sobre aço galvanizado na região transversal, denominada como aresta de corte (cut edge) e sobre zinco e ferro separadamente^{115,116}. Esta técnica é principalmente aplicada sobre corrosão localizada onde os processos anódicos e catódicos se apresentam como pontos bem definidos¹¹⁷. A corrente gerada por estes pontos consiste de linhas equipotenciais que podem ser medidas e representadas graficamente por mapas de contorno¹¹⁸. Ogle, et al¹¹⁹, nos estudos de um aço galvanizado em meio de NaCl 0,03 mol.L⁻¹ verificou que os produtos de corrosão do zinco precipitam-se numa região intermediária onde ocorre um aumento de pH devido à reação catódica de redução do oxigênio. O pH na região onde se formam os produtos de corrosão apresenta valor constante entre 9 e 10, **Figura 11**. É importante comentar que os mapas de pH foram btidos utilizando eletrodos de pH^{119} .



Figura 11 - Distribuição de pH da secção transversal¹¹⁹ de um aço galvanizado imerso em meio de NaCl 0,5 mol.L⁻¹.

As principais reações que ocorrem no meio salino são basicamente a oxidação do zinco e a redução do oxigênio. No entanto, sobre estes materiais separadamente pode ocorrer a corrosão localizada sobre o zinco, com a formação de pites; e sobre o aço, uma corrosão generalizada¹²⁰.

CAPÍTULO 3

3) Procedimento Experimental

3.1) Materiais e soluções

Foram empregadas amostras de aço galvanizado com área exposta de 0,2 cm²; zinco $(0,1 \text{ cm}^2)$ e aço-carbono $(0,1 \text{ cm}^2 \text{ e } 0,15 \text{ cm}^2)$.

As soluções foram preparada com água ultra pura e os seguintes meios foram estudados: ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ (P.A. Synth), cloreto de sódio 0,01 mol.L⁻¹ (P.A Synth), sulfato de cobre (P.A. Synth) em várias concentrações e como inibidor empregou-se benzotriazol (P.A Fluka) em várias concentrações.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, exceto para o ensaio de perda de massa, foi realizado o tratamento superficial empregando lixas d'água de SiC. As granas utilizadas foram: 800, 1000, 1200, 2400 e 4000 sucessivamente; em seguida se realizaram a limpeza da superfície com álcool e secagem com jato de ar frio.

O aço-carbono COPANT^{*} 1005, apresentado nos capitulos 4 e 5, apresenta a seguinte composição química em % massa: 0.04 C, 0.3 Mn, 0.14 P, 0.014 S, 0.05 Al e Fe como balanço. * Comissão Panamericana de Normas Técnicas.

Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente $(25\pm2)^0$ C e em meio naturalmente aerado.

É importante comentar que, no caso dos capítulos 6 e 7 a composição química do aço galvanizado, do aço-carbono e do zinco empregados nos estudos da secção transversal não foram fornecidos.

3.2) Ensaio de perda de massa

Os procedimentos adotados para os ensaios de perda de massa obedeceram à seguinte ordem:

-tratamento superficial da amostra com lixa de carbeto de silício de granas 320, 400 e 600 respectivamente;

-lavagem da amostra com álcool e secagem com jato de ar;

-pesagem da amostra em balança analítica (com precisão de 0,0001g);

-imersão da amostra na solução de estudo por um tempo de 30 minutos através da suspensão da amostra por um fio de *Nylon*;

-retirada da amostra da solução;

-lavagem com água bidestilada, álcool e secagem com ar quente;

-pesagem da amostra em balança analítica.

A disposição dos corpos de prova após a imersão na solução de estudo esta representado

na Figura 12. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.



Figura 12: Disposição dos corpos de prova¹²¹ para a realização do ensaio de perda de massa do aço-carbono em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol e da mistura benzotriazol/íons Cu(II).

Todos os ensaios foram feitos em solução aerada, à temperatura de (25 ± 2) °C.

3.3) Preparação das amostras para medidas eletroquímicas e análise de superfície

Para as medidas eletroquímicas e espectroscopia Raman, as amostras de aço-carbono, zinco e aço galvanizado foram embutidas em resina epóxi (*EpoFix da Struers*), como apresentado na **Figura 13**. Depois de fixadas em resina se procedeu ao tratamento superficial, como mencionado no iterm 3.1. As amostras utilizadas nos ensaios de XPS foram preparadas com uma área de $2 \times 1 \text{ cm}^2$ lixadas do mesmo modo que o descrito anteriormente, porém sem o emprego da resina.



Figura 13 - Etapas de embutimento das amostras metálicas estudadas.

3.4) Medidas de potencial de circuito aberto

Após o tratamento superficial o eletrodo de trabalho foi imerso na solução de estudo e mediu-se o potencial de circuito aberto em função do tempo, obtendo-se o seu valor quase estacionário, o potencial de corrosão (E_{corr}). Admitiu-se como sendo o E_{corr} o valor obtido quando sua variação não era maior do que 1 mV a cada 5 minutos.

3.5) Medidas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas

As curvas foram obtidas a partir do E_{corr} , numa faixa de ±200 mV com uma velocidade de varredura (v.v.) de 1 mV.s⁻¹.

Foi utilizado um potenciostato µAUTOLAB TYPE III/FRA2 (controlado por computador através do software NOVA versão 1.5) e FAS1 Femtostat, da Gamry intruments (controlado por computador através do software EIS 300), acoplado a um computador, e ajustaram-se as condições experimentais através do software.

3.6) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas no potencial de circuito aberto (E_{corr}), impondo-se uma perturbação senoidal em intervalos de frequências entre 10 kHz e 0,01 Hz, onde foram adquiridos 10 pontos por decada com amplitude de ±10 mV. Os sistemas estudados foram acompanhados através da aquisição de sucessivos espectros por intervalos de tempo de 1 hora por um período total de 24 horas.

Os ensaios de impedância foram realizados com potenciostato µAUTOLAB TYPE III/FRA2 (controlado por computador através do software NOVA versão 1.5) e FAS1 Femtostat, da Gamry intruments (controlado por computador através do software EIS 300).

Foi calculada a eficiência inibidora (θ) através dos valores da componente real de impedância adquiridos no valor da mais baixa frequência estudada, (Z_{real} , Freq \rightarrow 0), quando a componente imaginária tende a ser nula, na ausência e presença do inibidor para um mesmo tempo t, empregando a relação:

$$\theta = \left[1 - \frac{(R^0)_t}{(R)_t}\right] - x \ 100$$

Equação 1 - Cálculo de eficiência inibidora.

Onde:

 $\theta = Eficiência inibidora;$

 $\mathbf{R}^0 = \mathbf{Resistência}$ de polarização na ausência do inibidor;

R = Resistência de polarização na presença do inibidor.

t = tempo

Os valores da capacitância (C) foram calculados a partir do valor da impedância imaginária (Z_{imag}) na mais alta frequência estudada 10⁴ Hz, empregando a seguinte equação:

$$C = \frac{1}{(2^*\pi^*10^{4}*Z_{imag})}$$

Equação 2 - Cálculo da capacitância

Onde:

C = capacitância;

 Z_{imag} = Impedância da componente imaginária na mais alta frequência estudada (10⁴ Hz).

3.7) Técnica de Varrimento do Eletrodo Vibratório - SVET

Para o uso da técnica de SVET a amostra de aço-carbono foi esquematizada como apresentado na **Figura 14.** Inicialmente se realizou o tratamento superficial com as lixas mencionadas no item 3.1, acrescentando-se pasta diamante de 6 µm, seguido de limpeza da

superfície com álcool e secagem com jato de ar. Após o tratamento superficial, foi realizado um isolamento da superfície, com uma fita, deixando uma área exposta de 3 mm x 3 mm.



Figura 14 - Esquema de delimitação da área da secção transversal embutida em resina epóxi para realização das medidas de SVET.

Mapas de corrente foram obtidos com o eletrodo vibratório varrendo a superfície do eletrodo, de área de 3 mm², com uma distribuição de 31 x 31 pontos com uma distância vertical de 200 μ m. O eletrodo vibratório consistiu de um fio 80Pt20Ir, isolado, com a ponta

exposta platinizada com aproximadamente 20 μ m de diâmetro. A varredura da superfície se deu uma extremidade para a outra.

3.8) Análise da morfologia da superfície através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nos estudos em meio de ácido sulfúrico, as análises da superfície do eletrodo após o ensaio foram realizadas com o objetivo de caracterizar as inclusões utilizando espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Para a realização das análises, amostras de aço-carbono foram submetidas ao tratamento superficial antes do ensaio, acrescentando-se a pasta diamante de 1µm para um melhor acabamento da superfície. Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Sterioscan 440, Leica, acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS), modelo ISIS da Oxford.

3.9) Espectroscopia fotoeletrônica de Raio X

As amostras (com área de 2 x 1 mm²), após tratamento superficial, foram imersas na solução de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 0,1 mol.L⁻¹ por um período de 1 hora. Em seguida foram retiradas e secas com jato de ar frio. A análise de XPS foi realizada empregando um 310F Microlab (*VG Scientific*).

Para a análise usou-se um sistema FISONS, MICROLAB 310 F. As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS) foram realizadas sobre os materiais, tendo sido utilizado um anodo não monocromático de Mg (risca Ka=1253,6 eV) como fonte de raios-X, trabalhando a uma energia de 15 Kev, tendo os espectros sido obtidos em modo CAE

(*Constant Analyser Energy*). A resolução energética nas condições utilizadas foi de aproximadamente 0,85 eV.

3.10) Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se o espectrômetro Micro-Raman Renishaw, mod.: InVia com rede de difração 1800 linhas/mm, detector do tipo CCD (*charge coupled device*), resolução de 2 cm⁻¹ acoplado a um microscópio Leica, mod.: DM 2500M com objetiva 50x e radiação excitante 632,8 nm de um laser He-Ne. Os espectros foram obtidos em condições ambiente sendo a potência do laser na amostra de c.a. 10 mW. Na análise do cristal de BTAH se empregou uma lâmina de vidro com cerca de 0,05 g de BTAH.

3.10.1) Em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹

A espectroscopia Raman "in situ" em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ foi realizada da seguinte forma:

-Análise aplicando potencial: após o tratamento superficial, a amostra de aço foi imersa na solução de estudo, se aplicou uma sobretensão de +40 mV a partir do E_{corr} e em seguida obteve-se o espectro.

- Na análise realizada no E_{corr} : após tratamento superficial a amostra foi imersa na solução de estudo e em seguida adquiriu-se o espectro.

3.10.2) Em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹

a) "Ex situ"

Os espectros Raman foram obtidos para o benzotriazol neutro sólido e para a superfície do aço-carbono, "ex situ". Após o tratamento superficial as amostras foram imersas na solução de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 0,01 mol.L⁻¹ por um período de 24 horas e em seguida se adquiriu o espectro.

b) "In situ"

A espectroscopia Raman "in situ" foi realizada da seguinte forma:

1°) Ao atingir o E_{corr} , após 1 hora de imersão, se aplicou uma sobretensão de -70 mV aguardou-se um intervalo de tempo de 5 minutos e se obteve o espectro, sem a presença de BTAH. O sistema foi retornado ao E_{corr} .

2°) A partir do E_{corr} se aplicou uma sobretensão de +70 mV aguardou-se um intervalo de tempo de 5 minutos e se obteve o espectro, sem a presença de BTAH.

3°) Retornou-se a uma sobretensão de -70 mV, a partir do E_{corr} , foram aguardados 5 minutos e se adicionou uma solução contendo BTAH. Nesta etapa se tomou o cuidado de ao dobrar o volume da solução chegar a concentração de 10^{-2} mol.L⁻¹ de BTAH. Após adicionar o BTAH se aguardaram 2 minutos e se obteve o espectro. Desligou-se a tensão externa.

4°) E por fim, na presença de BTAH 10^{-2} mol.L⁻¹, a partir do E_{corr}, se aplicou uma tensão de +70 mV e após 2 minutos se obteve o espectro.

É importante comentar que este procedimento foi sobre uma mesma amostra.

CAPÍTULO 4

4) Caracterização do aço-carbono 1005

4.1) Análise de superfície por MEV e EDS

Ensaios por microscopia eletrônica de varredura foram realizados com o objetivo de detectar as inclusões presentes no aço-carbono COPANT* 1005, e por espectroscopia por dispersão de energia caracterizá-las. *Comissão Panamericana de Normas Técnicas.

Na **Figura 15** são apresentadas as micrografias da superfície do aço após tratamento superficial com polimento adicional de pasta de diamante de 1 μ m. O tamanho das inclusões observadas na amostra é significativamente pequeno chegando ao limite de detecção do aparelho e a quantidade de inclusões também é pequena. No entanto foi possível caracterizar as inclusões encontradas. De uma forma geral o tamanho das inclusões é milésimos de milímetros. Uma das referidas inclusões, com sua dimensão 1,1 μ m, encontra-se em destaque.



Figura 15 - Análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço-carbono 1005 após tratamento superficial. Tamanho da inclusão analisada 1,1 µm.

Na **Figura 16** é apresentada a análise feita por EDS da inclusão, em dois pontos distintos, como apresentado na **Figura 15**. No ponto 1 notam-se picos correspondentes ao alumínio, manganês, oxigênio e ao enxofre, indicando tratar-se de mais de uma inclusão, provavelmente de óxidos de alumínio e manganês e de sulfeto de manganês. É apresentada a composição da região analisada, em percentagem em massa e percentagem atômica. O teor elevado de ferro na borda corresponde à própria fase metálica, e indica que se trata de inclusão com uma profundidade inferior à penetração, da ordem de 3 µm, do feixe eletrônico. Os altos teores de oxigênio e alumínio sugerem a presença de óxido e hidróxido de alumínio. O elevado teor de alumínio foi atribuído ao tratamento superficial (alumínio, na forma de óxido presente nas lixas de carbeto de silício) e à adição proposital de alumínio no prcesso de fabricação do aço. A região 2, rica em Mn e S, indicam tratar-se de sulfeto de manganês. A

quantificação das inclusões para o aço-carbono 1005 não foi possível, na forma de histograma, em virtude de as mesmas se apresentarem em pequeno número e em pequenas dimensões.



Figura 16 - Análise por EDS para o aço-carbono 1005 realizada na região de inclusão, apresentada na Figura 15.

4.2) Estudos eletroquímicos da interfase aço-carbono 1005 / H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹

Os estudos eletroquímicos em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ se iniciaram com medidas de perda de massa, potencial de circuito aberto em função do tempo para a obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). O objetivo dos estudos em meio de H_2SO_4 foi o de verificar a ação inibidora do benzotriazol na presença do oxidante cobre (II), através da formação do complexo Cu(I)BTA sobre a superfície do aço.

Os estudos foram realizados na seguinte ordem:

1- Estudos da interfase aço-carbono 1005 na ausência e na presença de íons cobre (II) em diferentes concentrações, em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹.

2- Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de BTAH em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹.

3- Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de BTAH e íons Cu(II) em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹.

4.2.1) Estudos do aço-carbono 1005 na presença de íons Cu(II) em meio de H₂SO₄
0,5 mol.L⁻¹

a) Medidas de perda de massa e potencial de circuito aberto

Na **Figura 17** são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo para a obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço-carbono em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença de íons Cu(II). Durante a realização dos experimentos foi visível o desprendimento do gás hidrogênio e a deposição de cobre na superfície do aço, mostrando a presença simultânea de dois processos catódicos sobre aço-carbono.

Na ausência de Cu(II) o E_{corr} inicialmente cai, sugerindo a dissolução dos óxidos de ferro, formados ao ar. Na presença de íons Cu(II), na menor concentração estudada, 10^{-5} mol.L⁻¹, atuou no sentido de levar o potencial para valores um pouco mais negativos, quando comparados com os observados na sua ausência. Com o aumento da concentração para 10^{-4}

mol.L⁻¹, os valores de E_{corr} tornaram-se menos negativos e a queda de potencial, característica nos momentos iniciais da medida, é menor. Provavelmente a redução de Cu(II) a cobre metálico promove maior recobrimento da superfície, inibindo a reação de oxidação do ferro levando a um potencial mais elevado. Na maior concentração estudada, 10⁻³ mol.L⁻¹, se observa uma subida instantânea, seguido de uma queda brusca e novamente uma subida de potencial chegando a um valor de E_{corr} um pouco menos negativo do que o observado no pico. Para maiores intervalos de tempo o potencial de circuito aberto volta a subir indicando a presença de uma nova interfase metal/solução em condição estacionária. Provavelmente para $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ mol.L⁻¹, o cobre metálico se deposita tão rapidamente que não se observa, na escala de tempo estudada, a dissolução dos óxidos. A queda brusca de potencial observada no tempo de aproximadamente 40 minutos, pode ser atribuída a uma superfície metálica exposta à solução, provocada pela saída de gás hidrogênio. No entanto, a continuidade da deposição de cobre metálico elevou o potencial para valores menos negativos, mostrando um enobrecimento da superfície, previamente revestida por cobre metálico.



Figura 17 - Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço-carbono 1005 em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na presença do oxidante cobre (II) em várias concentrações.

Na **Tabela 3** são apresentados os valores de E_{corr} , variação da massa (Δm) e velocidade de corrosão (V_{corr}). A velocidade de corrosão diminui a partir de 10⁻⁴ mol.L⁻¹ e se mantêm constante dentro da precisão experimental. Observou-se que a adição de íons Cu²⁺, no intervalo de tempo estudado (30 min) enobrece parte da superfície levando a uma velocidade metade da observada em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹.

Tabela 3 - Valores médios de potencial de corrosão (E_{corr}) , variação de massa* (Δm) e velocidade de corrosão (V_{corr}) do aço-carbono 1005 em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. Na ausência e presença do oxidante cobre(II) em várias concentrações. *Para os ensaios de perda de massa o tempo de imersão foi de 30 minutos. Média de pelo menos três experimentos.

Meio / mol.L ⁻¹	E _{corr} / V	Δm / g	V _{corr} / (g.h ⁻¹ cm ⁻²).10 ⁻³
H_2SO_4	-0,480±0,002	0,0321±0,0006	3,98±0,08
$Cu^{2+} 10^{-5}$	-0,485±0,006	0,018±0,002	2,2±0,2
$Cu^{2+} 10^{-4}$	-0,463±0,011	0,013±0,001	1,9±0,1
$Cu^{2+} 10^{-3}$	-0,459±0,006	0,015±0,001	1,9±0,1

b) Medidas de polarização potenciodinâmica

Na **Figura 18a** são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica. Inicialmente se aguardou a interfase atingir o E_{corr} . Em seguida aplicou-se uma sobretensão de -200 mV, a partir da qual se iniciou a polarização seguindo no sentido de potenciais mais positivos até uma sobretensão de + 200 mV.

Observa-se que os valores de densidade de corrente na presença de íons Cu(II) são comparáveis, tanto no ramo catódico quanto no ramo anódico. No entanto nota-se que são menores no ramo anódico do que as observadas em meio de H_2SO_4 , o que pode ser melhor observado na **Figura 18b**, em função da sobretensão. Estes resultados sugerem que o cobre se deposita sobre o aço. O cobre metálico enobrece a superfície diminuindo a área exposta de ferro. A reação catódica (H⁺/H₂), por outro lado, neste caso, está sendo catalisada sobre o substrato de cobre.



Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica, v.v. = 1 mV.s⁻¹, em função **a**) do potencial e **b**) da sobretensão, para o aço-carbono 1005 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, na presença do oxidante cobre (II) em várias concentrações. Medidas realizadas após 2 horas e 30 minutos de imersão.

c) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no E_{corr} . Na **Figura 19**, no diagrama de Nyquist se nota a formação de um arco capacitivo. Estes resultados vão ao encontro dos obtidos pelas técnicas anteriores de que o cobre enobrece parte da superfície do aço-carbono. No diagrama de Bode se observam duas constantes de tempo bem definidas, uma em altas frequências e outra em baixas frequências. O ângulo de fase sofre um pequeno

deslocamento no sentido de mais baixas frequências para $[Cu(II)] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, porém ainda em uma região de alta frequência, isto provavelmente está relacionado com a deposição de cobre sobre a superfície. A segunda constante de tempo na região de mais baixa frequência pode ser relacionada a intermediários adsorvidos.



Figura 19 - Espectros de impedância eletroquímica adquiridos no E_{corr} para o aço-carbono 1005 em meio de $H_2SO_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença do oxidante cobre(II) em várias concentrações.

4.2.2) Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de BTAH em meio de ${
m H}_2{
m SO}_4$ 0,5 mol.L⁻¹

a) Medidas de perda de massa e de potencial de circuito aberto

As medidas de potencial de circuito aberto para a obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}) são apresentadas na **Figura 20**. A presença do BTAH na menor concentração estudada promoveu uma mudança no potencial para valores mais negativos. Em função da facilidade que este inibidor apresenta em formar complexos, a diminuição de potencial pode estar relacionada com a formação de complexos solúveis sobre a superfície com o ferro(II).
Com o aumento da concentração de BTAH para 10^{-2} mol.L⁻¹ e 10^{-1} mol.L⁻¹, o potencial se desloca para valores mais positivos. É importante notar que, na ausência e para BTAH 10^{-3} mol.L⁻¹, nos primeiros minutos, ocorre um aumento no potencial seguido de uma queda. Este comportamento foi associado à dissolução dos óxidos formados ao ar. Para concentrações mais altas de BTAH isso não ocorre, sugerindo que a adsorção deste inibidor ocorre rapidamente promovendo o E_{corr} para valores mais positivos. O pico de potencial observado entre 30 e 60 minutos, para BTAH 10^{-2} mol.L⁻¹ e BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹, pode ser interpretado como sendo uma exposição maior da superfície metálica devido ao desprendimento do gás hidrogênio, sugerindo imperfeições no filme, o que leva a potenciais mais negativos.



Figura 20 - Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço-carbono 1005 em meio de $H_2SO_4 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença do BTAH a várias concentrações.

Na **Tabela 4** são apresentados os valores de E_{corr} , variação de massa (Δm), velocidade de corrosão (V_{corr}) e eficiência inibidora (θ). A eficiência inibidora aumenta com a concentração de BTAH e na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ o E_{corr} é cerca de 50 mV mais positivo em comparação ao branco e a eficiência inibidora chega a 95%.

Tabela 4 - Valore	es medios de potencia	al de corrosao (E_{corr}),	variação de massa* (2	(m), velocidade de		
corrosão (V_{corr}) e eficiência inibidora (θ) para o aço-carbono 1005 em meio de H ₂ SO ₄ 0,5						
mol.L ⁻¹ , r	na ausência e presença	a de benzotriazol em v	várias concentrações. *	Para os ensaios de		
perda de l	massa o tempo de imer	rsão foi de 30 minutos.	Média de pelo menos	três experimentos.		
Meio /	E _{corr} /	Δm /	V _{corr} /	θ /		
Mol.L ⁻¹	V	g	(g.h ⁻¹ cm ⁻²)	%		
H.SO.	0.480 ± 0.002	0.0321 ± 0.0006	(3.08 ± 0.08) 10 ⁻³			

	0,100_0,002	0,00=1=0,0000	(0,) 0=0,00).10	
BTAH 10 ⁻³	-0,510±0,007	0,008±0,001	$(1,0\pm0,1).10^{-4}$	75±1
BTAH 10 ⁻²	-0,453±0,005	0,005±0,001	$(6,5\pm0,3).10^{-4}$	84±1
BTAH 10 ⁻¹	-0,442±0,008	0,0018±0,0004	$(2,0\pm0,1).10^{-4}$	95±1

b) Medidas de polarização potenciodinâmica

Na **Figura 21a**, nota-se que o E_{corr} se desloca para valores mais positivos à medida que aumenta a concentração de BTAH, como já observado nas medidas de E_{corr} . E pode ser verificado que ocorre a diminuição na densidade de corrente com o aumento da concentração de BTAH.

Na **Figura 21b**, são apresentadas as densidades de corrente em função da sobretensão. Nota-se que a atuação do BTAH é maior sobre a reação de desprendimento de hidrogênio. Por outro lado, sobre o ramo anódico ocorre uma diminuição na densidade de corrente a partir de BTAH 10⁻² mol.L⁻¹.

Na região de baixas sobretensões anódicas ocorre uma descontinuidade apresentando um salto de corrente, no sentido de aumentar os valores de densidade de corrente. Para BTAH 10^{-3} mol.L⁻¹ e BTAH 10^{-2} mol.L⁻¹ ocorre nos primeiros potencias anódicos e para BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ após cerca de +0,03 V do E_{corr}. Esta descontinuidade sugere que embora as características do filme tenham apresentado uma melhora com o aumento da concentração de BTAH, em elevadas sobretensões, este filme é retirado da superfície do aço.



Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmica, v.v. = 1 mV.s⁻¹, em função a) do potencial e b) da sobretensão para o aço-carbono 1005 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na presença do BTAH em várias concentrações após 2 horas de imersão.

c) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Na **Figura 22**, são apresentados os diagramas de impedância após 2 horas de imersão do aço-carbono em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na presença do benzotriazol em concentrações iguais a 10⁻³ mol.L⁻¹, 10⁻² mol.L⁻¹, 10⁻¹ mol.L⁻¹.

No diagrama de Nyquist, se nota a formação de um arco capacitivo que aumenta com o aumento da concentração de BTAH, tornando-se significativo na maior concentração estudada. O aumento significativo da resistência, com o aumento da concentração de BTAH, é também evidenciado analisando o diagrama de Bode, através dos valores de |Z|, na região de mais baixa frequência. No ângulo de fase se nota além do deslocamento do máximo do ângulo de fase para frequências mais baixas, um alargamento da onda na presença de BTAH sugerindo a existência de mais de uma constante de tempo. O ângulo de fase chega a cerca de 70°. Estudos do grupo, realizados por Cunha⁷⁴ e Rodrigues⁸⁵ com benzotriazol para ferro e aço inoxidável 304 respectivamente, em meio de H₂SO₄ empregando impedância eletroquímica, mostraram que a presença de mais de uma constante de tempo pode provavelmente estar relacionada com a formação de um complexo do BTAH com Fe(II). Por espectroscopia Raman este complexo foi confirmado por Cunha⁷⁴.



Figura 22 - Espectros de impedância eletroquímica adquiridos no E_{corr} após 2 horas de imersão do aço-carbono 1005 em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na presença do benzotriazol em várias concentrações.

Os valores de eficiência inibidora são apresentados na **Tabela 5**. Os valores de Z_{real} , quando a frequência tende a zero, apresentam um aumento significativo com o aumento da concentração de BTAH, mostrando que para a maior concentração estudada obtem-se uma eficiência de (99,4±0,3)%. Comparando os resultados de eficiência inibidora com os de perda

de massa, (98±1)%, pode-se dizer que, dentro da precisão experimental, a eficiência é a mesma, no entanto, por impedância os resultados são mais precisos.

Tabela 5 - Valores médios da resistência de polarização (Rp) e eficiência inibidora (θ), para o aço-carbono
1005 em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ , na ausência e presença do benzotriazol em várias concentrações. Média
de pelo menos três experimentos.

Meio / mol.L ⁻¹	Z_{real} , Freq $\rightarrow 0$ / Ohm.cm ²	θ / %
H_2SO_4	$4,0\pm0,1$	
BTAH 10 ⁻³	2,8±0,3	
BTAH 10 ⁻²	116±10	97±1
BTAH 10 ⁻¹	680±89	99,4±0,3

Na **Tabela 6** são apresentados os valores de capacitância da dupla camada elétrica, no limite da mais alta frequência estudada (10^4 Hz), para o aço-carbono 1005 em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na presença de benzotriazol nas concentrações estudadas e no tempo de 2 horas. Observa-se que os valores da capacitância diminuem à medida que a concentração de BTAH aumenta mostrando sua presença na superfície do metal e que a sua adsorção é rápida.

Tabela 6: Valores médios de capacitância da dupla camada elétrica, calculados para f=10 ⁴ Hz, para o aço-				
carbono 1005 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L	¹ na presença de benzotriazol a várias concentrações			
e após 2 horas de imersão. Média de pelo menos três experimentos.				
Meio / mol.L ⁻¹	Capacitância / F.cm ⁻²			
H_2SO_4	$(10,0\pm3,0).10^{-5}$			
BTAH 10 ⁻³	$(6,5\pm0,3).10^{-5}$			
BTAH 10 ⁻²	$(4,0\pm0,5).10^{-5}$			
BTAH 10 ⁻¹	(2,6±0,6).10 ⁻⁵			

4.3) Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ em função do tempo em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹

Para um melhor entendimento da atuação do BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ na interfase aço/H₂SO₄ medidas de impedância eletroquímica, no E_{corr}, foram realizadas em função do

tempo de imersão. Períodos de 1 hora, 2 horas, 6 horas e 12 horas foram estabelecidos para acompanhar o sistema.

a) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Na **Figura 23** são apresentados os diagramas de impedância na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ em função do tempo.

Na ausência do inibidor se observa o comportamento de sistema ativo, com a presença de arcos capacitivos. No diagrama de Nyquist observa-se um pequeno aumento nos valores de impedância. No diagrama de Bode ocorre um aumento e deslocamento do máximo da onda no sentido de menores frequências. Estes aumentos nos valores de impedância são atribuídos aos produtos de óxido e hidróxido formados sobre a superfície do aço¹²².

Na presença de BTAH, no diagrama de Nyquist se observa que os valores de impedância aumentam significativamente com o tempo de imersão. Nota-se que a partir de 2 horas, na região de mais baixa frequência, as dispersões se tornam maiores. Isso também foi atribuído à reação de desprendimento de hidrogênio, porém sobre uma superfície diferente.

No diagrama de Bode, o ângulo de fase apresenta um aumento, passando de cerca de 40°, no branco, para cerca de 70° na presença de BTAH. Um alargamento significativo da onda ocorre após 6 horas, permanecendo constante, sugerindo a formação de uma camada protetora com melhores características. Este comportamento sugere também uma interação mais forte, com uma dupla camada elétrica mais espessa em função das moléculas de BTAH. O aumento nos valores de impedância mostra que além do BTAH atuar na superfície do aço, no sentido de diminuir sua corrosão, as características do filme se modificam ao longo do tempo de imersão.

No diagrama de Nyquist, analisando o valor de Z_{real} na região de mais baixa frequência estudada de 10^{-2} Hz, na presença do BTAH, após 1 hora de imersão, o valor de Z_{real} é cerca de dezenas de Ohm cm² e ocorre o aparecimento de um arco indutivo. Após 2 horas de imersão o valor de Z_{real} é cerca de centenas de Ohm.cm², e ocorre a dispersão dos valores. Isto pode ser relacionado com o comportamento observado para o BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ na curva de E_{corr} , **Figura 20**, onde no tempo de 1 hora ocorre um transitório significativo de potencial o qual foi relacionado ao desprendimento de hidrogênio.

As dispersões podem ocorrer por conta de uma série de fatores como: imperfeições do filme, a rugosidade da superfície, a presença de intermediários adsorvidos e a redução de hidrogênio. No caso dos diagramas de Bode, alem de mostrar o efeito inibidor do BTAH sugere a presença de mais constantes de tempo, indicando a presença de mais intermediários adsorvidos.



Figura 23 - Espectros de impedância eletroquímica do aço-carbono 1005 em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na a) ausência e b) presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹. Medidas realizadas em vários tempos de imersão e no E_{corr}.

4.4) Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de benzotriazol e íons cobre (II) em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹

a) Estudo comparativo para os aços-carbono 1005, 1008 e 1010 por perda de massa

Para verificar o efeito inibidor do BTAH na presença de íons Cu(II) para o açocarbono 1005, os estudos se iniciaram com análises de perda de massa com este oxidante em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ e foram comparados com os estudos do grupo⁷² para os açoscarbono 1008 e 1010. Na **Tabela 7** são apresentadas as composições em porcentagem em massa dos aços-carbono 1005, 1008 e 1010 estudados. O aço-carbono 1005 estudado apresenta a mais elevada porcentagem de ferro, sendo que a presença dos outros elementos não chegou a 0,5%.

Tabela 7 - Composição química, em porcentagem em massa, para os aços-carbonos 1005, 1008 e 1010.						
Elemento	Aço 1005	Aço 1008	Aço 1010			
С	0,040	0,060	0,120			
Mn	0,300	0,330	0,990			
Р	0,014	0,048	0,020			
S	0,014	0,021	0,006			
Al	0,050		0,077			
Si			0,310			
Fe	Balanço	Balanço	Balanço			

Na **Tabela 8** são apresentados os valores de eficiência inibidora obtidos através de ensaios de perda de massa para os aços estudados em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na presença de BTAH e íons Cu(II) variando as concentrações dos mesmos. Parte deste trabalho correspondente aos aços 1008 e 1010 foi realizada por Santos⁷² e, juntamente com os resultados obtidos nesta tese para o aço-carbono 1005, foram objeto de uma publicação¹²³.

Na presença de BTAH se observa um aumento na eficiência inibidora com o aumento da concentração, chegando dentro do desvio experimental, a uma eficiência de 96% para todos os materiais. No entanto, para o aço 1008 notou-se uma incerteza maior nos valores. Esta incerteza foi relacionada com o tipo das inclusões presentes neste aço, devido à maior presença de MnS.

Para os aços 1008 e 1010 não são apresentados estudos com íons Cu(II) nas concentrações 10^{-5} mol.L⁻¹ e 10^{-3} mol.L⁻¹.

Analisando a mistura $[BTAH] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + [Cu(II)] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, para os aços apresentados, verifica-se que para os aços 1005 e 1010 as medidas são mais precisas, do que

para o aço 1008. No caso do aço 1010 se pode dizer que o filme passa a recobrir completamente a superfície e, dentro da precisão experimental chega a 100%. Para o aço 1005 a eficiência chega a 96%, comparável ao observado somente com BTAH, dentro da precisão experimental.

No caso do aço 1005, mantendo-se a concentração de BTAH em 10^{-1} mol.L⁻¹ e aumentando a concentração de íons Cu(II) se verifica um aumento na eficiência do BTAH. A maior eficiência obtida foi com [Cu(II)]= 10^{-3} mol.L⁻¹ que elevou a eficiência inibidora para 98%. O fato de a eficiência inibidora para o aço-carbono 1005 e 1008 não chegar a 100% foi atribuído à presença de inclusões de sulfeto de manganês, conforme **Tabela 7** (onde pode ser observada a percentagem destes elementos) e ensaios micrográficos apresentados no item 4.1. Em meio de H₂SO₄ estas inclusões se dissolvem ao menos parcialmente e o inibidor não promove o recobrimento destas regiões, ocorrendo corrosão no entorno das mesmas⁷². No caso do aço-carbono 1010, a maior eficiência inibidora pode ser atribuída à presença de óxido de silício e de menor quantidade de enxofre e, em consequência, de MnS. Lembrar que em meio ácido (de H₂SO₄) as inclusões de SiO₂ são insolúveis favorecendo a formação de um filme por toda a superfície do aço⁷².

		θ / %	
Meio/mol.L ⁻¹	Aço 1005	Aço 1008	Aço 1010
BTAH 10 ⁻³	75±1	51±8	66±4
BTAH 10 ⁻²	84±1	85±7	93±1
BTAH 10^{-1}	95±1	96±4	96±1
BTAH 10^{-1} + Cu(II) 10^{-5}	94±1		
BTAH 10^{-1} + Cu(II) 10^{-4}	96±1	97±7	99±1
BTAH 10^{-1} + Cu(II) 10^{-3}	98±1		

Tabela 8 - Ensaios de perda de massa para obtenção da eficiência inibidora (θ) do BTAH sobre os aços carbono 1005, 1008 e 1010, em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, na ausência e presença de íons Cu(II). Tempo de imersão de 30 min. Média de pelo menos três experimentos.

4.5) Estudos da interfase aço-carbono 1005 na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ e íons Cu(II) 10⁻³ mol.L⁻¹ em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹

Foram realizados ensaios eletroquímicos em função do tempo para a mistura BTAH $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{Cu(II)} \ 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. O objetivo foi verificar se a variável tempo exerce uma influência nas características do filme.

a) Medidas de perda de massa e potencial de circuito aberto

Na **Figura 24** são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto para a mistura BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ + Cu(II) 10^{-3} mol.L⁻¹. A medidas para BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ realizada separadamente, foi acrescentada para facilitar a comparação.

Na presença da mistura o E_{corr} é atingido nos primeiros instantes de imersão apresentando um valor mais positivo de potencial e sem apresentar um salto de potencial. Este resultado permite a sugestão de duas hipóteses:

I- A presença de íons Cu(II), nesta concentração, pode estar favorecendo a formação do complexo Cu(I)BTA;

II- A presença do oxidante promove o aumento da concentração de íons Fe(II) favorecendo a formação do complexo Fe(II)BTA recobrindo mais efetivamente a superfície do aço.



Figura 24 - Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço-carbono 1005 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na presença do BTAH, íons cobre(II) e da mistura BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ + Cu(II) 10⁻³ mol.L⁻¹.

Na **Tabela 9** são apresentados os valores de E_{corr} e Δm para [BTAH] = 10⁻¹ mol.L⁻¹ na ausência e presença de [Cu²⁺] = 10⁻³ mol.L⁻¹. A velocidade de corrosão diminui cerca de duas ordens de grandeza aumentando a eficiência para 98% e o E_{corr} se desloca cerca de 70 mV para valores mais positivos.

Tabela 9 - Valores médios de potencial corrosão	o (E _{corr}), perda de massa	ŧ* (Δm), v	velocidade de corro	são (V _{corr}) e
eficiência inibidora (θ) do aço-carbono	1005 em meio de H ₂ SC	4 0,5 mol	.L⁻¹, na presença de	BTAH 10 ⁻¹
mol.L ⁻¹ e da mistura BTAH 10 ⁻¹ mol.L	$L^{-1} + Cu(II) \ 10^{-3} \ mol.L^{-1}$. *Para o	s ensaios de perda	de massa o
tempo de imersão foi de 30 minutos. Mé	édia de pelo menos três	experime	ntos.	
Maia / mal I ⁻¹ E / V	Am / a	V	$l(a h^{-1} am^{-2})$	0/0/

Meio / mol.L ⁻¹	$\mathbf{E}_{\mathbf{corr}}$ / \mathbf{V}	Δm / g	$V_{corr}/(g.h^{-1}cm^{-2})$	θ / %
H_2SO_4	-0,480±0,002	0,032±0,0006	$3,98\pm0,08.10^{-3}$	
BTAH 10 ⁻¹	$-0,444\pm0,008$	$0,002\pm0,0004$	$(2,0\pm0,1).10^{-4}$	95±1
BTAH 10 ⁻¹ + Cu ²⁺ 10 ⁻³	-0,425±0,001	0,0005±0,0001	(6,2±0,1).10 ⁻⁵	98±1

b) Medidas de polarização potenciodinâmica

Na **Figura 25**, são apresentadas as curvas de polarização para a interfase Açocarbono/H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ e da mistura BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ + Cu(II) 10^{-3} mol.L⁻¹ em função do potencial e da sobretensão. Na **Figura 25a** se nota que, em comparação ao meio sem inibidor, esta mistura, BTAH+Cu(II), apresenta uma significativa ação inibidora, principalmente na região catódica. No entanto em comparação ao BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ o efeito inibidor é menor na região anódica. Verifica-se também que a descontinuidade no ramo anódico não ocorre.

Na **Figura 25b** analisando a densidade de corrente em função da sobretensão, observa-se que a mistura BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ + Cu(II) 10^{-3} mol.L⁻¹, na região catódica, quando comparada com o BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹, apresenta diminuição na densidade de corrente para sobretensões iguais ou mais negativas que -0,1 V. Na região anódica a partir de +0,03 mV os valores de densidade de corrente são comparáveis nos dois casos.



Figura 25 - Curvas de polarização potenciodinâmica, v.v. = 1 mV.s⁻¹, em função a) do potencial e b) da sobretensão para o aço-carbono 1005 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na presença do oxidante cobre (II) 10^{-3} mol.L⁻¹, de BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ e da mistura BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ + Cu(II) 10^{-3} mol.L⁻¹. Medidas realizadas após 2 horas de imersão.

As curvas de polarização serviram para mostrar que a presença de íons Cu(II), nas soluções contendo BTAH em meio ácido, também inibe a reação catódica de desprendimento de hidrogênio. Estes resultados sugerem que o Cu(II) não foi reduzido a cobre metálico pois não se observa ação catalítica sobre a reação H⁺/H₂. No entanto a camada protetora formada somente na presença de BTAH segere ser mais estável.

c) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em função do tempo. Realizaram-se em tempos de 1 hora, 6 horas e 12 horas de imersão no $E_{corr.}$

Na **Figura 26** são apresentados os diagramas de impedância para a mistura BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ + Cu(II) 10^{-3} mol.L⁻¹ em meio de H₂SO₄. No diagrama de Nyquist se nota a formação de arcos capacitivos e nos tempos de 1 hora a 6 horas ocorrem dispersões na região de mais baixa frequência de maneira semelhante ao observado em soluções contendo apenas BTAH, **Figura 23**. Na presença de íons Cu(II), o valor de Z_{real} cresce com o tempo, no intervalo de 1 a 6 horas. No tempo de 12 horas ocorre a diminuição dos valores de impedância e o diagrama se apresenta de forma semelhante ao observado na literatura referente á corrosão do ferro em meio de acido sulfúrico⁶⁶ com a presença de uma componente indutiva. Os valores de impedância caem significativamente chegando a valores menores do que o observado, no mesmo tempo, para BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹

Estes resultados vão ao encontro dos observados nas curvas de polarização, se forem encarados como um ensaio acelerado de corrosão. Embora a mistura BTAH+Cu(II) em um tempo inicial tenha se mostrado melhor inibidor do que apenas o BTAH, o filme formado perde suas características protetoras com o tempo. Foi observado, conforme **Figura 25a** e **Figura 25b**, que o filme não resiste à polarização anódica. No diagrama de Bode, do módulo de Z em função da frequência, se observa melhor os valores do Z_{real} no limite da frequência mais baixa, como uma função do tempo onde $|Z| \sim Z_{real}$. O valor do ângulo de fase máximo praticamente não mudou em comparação ao observado em meio contendo apenas BTAH, **Figura 23**. No entanto, o achatamento dos arcos sugere a presença de várias constantes de tempo, mostrando a complexidade do sistema. Este resultado sugere que as características do filme formado sobre a superfície do aço é diferente na presença de íons Cu(II).



Figura 26 - Espectros de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1005 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na presença da mistura BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ + Cu(II) 10⁻³ mol.L⁻¹. Medidas realizadas em vários tempos de imersão e no E_{corr} .

Os valores da capacitância foram analisados na região de mais alta frequência (10⁻⁴ Hz) e são apresentados na **Tabela 10**.

A presença de mistura promove uma diminuição significativa nos valores de capacitância indicando que velocidade de formação da camada protetora é alta e a presença de íons Cu(II) não só afeta a estrutura da dupla camada elétrica como contribui para uma redução da carga armazenada na interfase por unidade de potencial. Após 2 horas os valores apresentam uma pequena queda que permanece constante, dentro do desvio, por todo o período de tempo estudado.

Tabela 10 - Valores1005 em mBTAH 10 ⁻¹ experimento	medios de capacitán eio de H_2SO_4 0,5 m mol.L ⁻¹ + Cu(II) 10 ⁻² s.	cia da dupla camada ol.L ⁻¹ na presença de ³ mol.L ⁻¹ em função	e benzotriazol 10 ⁻¹ r do tempo. Medidas	para o aço-carbono nol. L^{-1} e da mistura de pelo menos três	
Meio / mol.L ⁻¹	Capacitância / F.cm ⁻²				
	1h	2h	6h	12h	
H_2SO_4	$(10,0\pm3,0).10^{-5}$	$(10,0\pm3,0).10^{-5}$	$(1,4\pm0,6).10^{-4}$	$(1,2\pm0,4).10^{-4}$	
BTAH 10 ⁻¹	$(5,2\pm1,0).10^{-5}$	$(6,7\pm2,0).10^{-5}$	$(3,5\pm1,0).10^{-5}$	$(3,3\pm0,3).10^{-5}$	
BTAH 10 ⁻¹ + Cu(II) 10 ⁻³	(8,3±0,4).10 ⁻⁶	(7,1±0,6).10 ⁻⁶	(6,4±0,7).10 ⁻⁶	(7,3±1,8).10 ⁻⁶	

4.6) Medidas de espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman pode ser considerada uma importantíssima ferramenta em estudos de corrosão. Através dela é possível a caracterização de filmes de espécies orgânicas adsorvidas sobre o eletrodo. A partir dos dados Raman é possível obter informações a respeito da organização molecular e fenômenos de adsorção seletiva^{124,125}.

a) Caracterização do cristal de benzotriazol

Na **Figura 27** está apresentado o espectro Raman do cristal de benzotriazol. Os principais números de onda que caracterizam o benzotriazol são: a torção do anel triazólico (Tz) em 538 cm⁻¹ e 632 cm⁻¹, a respiração do anel benzênico (Bz) em 782 cm⁻¹, a respiração do anel Bz no plano 1022 cm⁻¹, a deformação N-H no plano 1096 cm⁻¹, a respiração do anel Tz 1210 cm⁻¹, o estiramento do anel Tz em 1388 cm⁻¹ e o estiramento do anel Bz em 1594 cm⁻¹. Em geral para verificar a presença das diferentes espécies de BTAH na superfície do metal, se analisam as mudanças ocorridas no modo de vibração do anel Tz, principalmente no modo de vibração observado em 1096 cm⁻¹, para certificar se há adsorção da molécula ou a formação de complexo com o íon metálico. Trabalhos anteriores com cobre³⁷ e ferro⁷⁴ mostram que quando ocorre a ausência desta banda é um indicativo da ausência da ligação N-H, comprovando a ligação entre o N e o íon metálico e, portanto, a existência de um complexo.



Figura 27 - Espectro Raman do cristal de benzotriazol.

b) Espectro Raman "In situ" sobre o aço-carbono na presença de BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ e da mistura BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ + Cu(II) 10^{-3} mol.L⁻¹ em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹

Na **Tabela 11** são apresentadas as principais atribuições analisadas e a comparação com a literatura referente ao complexo Fe(II)BTA e ao complexo Cu(I)BTA e na **Figura 28** os espectros Raman "in situ" adquiridos na superfície do aço-carbono na presença de BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ e BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ + Cu(II) 10^{-3} mol.L⁻¹. A superfície foi submetida a uma sobretensão de ±40 mV em relação ao E_{corr}, após imersão em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. O espectro do BTAH sólido foi acrescentado para facilitar a comparação.

A modificação, desaparecimento e aparecimento de novas bandas foram observados ao se analisar a superfície do aço na presença de BTAH. Na presença da mistura BTAH/Cu(II) aplicando +40 mV de sobretensão, não ocorre o aparecimento de bandas. Este resultado sugere que o filme formado sobre a superfície do aço foi retirado. Este resultado vai ao encontro do observado nas medidas de polarização, onde se observa neste potencial a elevação da corrente. No entanto ao se obter o espectro, da mistura, no E_{corr} foi possível observar o aparecimento de bandas. A semelhança do espectro de BTAH com a mistura BTAH/Cu(II) no E_{corr} , sugere que o comportamento do sistema é o mesmo tanto na ausência quanto na presença de íons Cu(II).

O BTAH em meio ácido é protonado formando a espécie $BTAH_2^+$. Segundo Cunha⁷⁴ esta banda é caracterizada pelo número de onda 1128 cm⁻¹ e Cao¹²⁶ a caracteriza com número de onda de 1124 cm⁻¹. Segundo estes autores o aumento da intensidade desta banda mostra um possível efeito eletrostático desta espécie adsorvida sobre a superfície do aço. A presença do íon SO_4^{2-} também deve ser considerada e sua atribuição pode ser verificada pela banda observada em 980 cm⁻¹, para ambos os espectros, BTAH e BTAH/Cu(II) no E_{corr} . Cunha⁷⁴ comenta que a presença desta banda sempre ocorre para os espectros obtidos "In situ" e sua presença se deve à possibilidade de atuar como contra íon no complexo Fe(II)BTA.

Pode ser verificado que o número de onda da deformação da ligação N-H no plano 1096 cm⁻¹ e a respiração do anel triazólico 1210 cm⁻¹ desaparecem para todos os espectros. Isto é um forte indicativo de que ocorre a formação de um complexo com ferro ou com cobre.

Outro aspecto importante é que foi possível verificar visualmente a presença de bolhas, devido à liberação de hidrogênio. Na presença de BTAH e da mistura BTAH/Cu(II) a intensidade é significativamente menor, mas ainda ocorre e a saída das bolhas é mais lenta. Esta pode ser uma das razões pela qual o espectro se apresenta ruidos.

Tabela 11 - Valores de número de onda e as principais atribuições adquiridos por espectroscopia Raman "in
situ" para o cristal de BTAH e sobre a superfície do aço-carbono na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹
submetido a +40 mV e na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ + Cu(II) 10⁻³ mol.L⁻¹ no E_{corr} , após imersão
em meio de $H_2SO_4 0,5$ mol.L⁻¹ e a comparação com a literatura.

	Cristal de	втан	BTAH+Cu ²⁺ "In situ" No E _{corr}	Literatura			
Atribuição	втан	"In situ" +40 mV		Complexo Fe(II)-BTA		Complexo Cu(I)BTA Villomil ³⁷	
Torção do anel Tz	538 ^m	538 ^f	530 ^f	533	557	<u>561</u>	v manm 560
Torção do anel Tz	632 ^m	<u> </u>	<u> </u>	627	632	640	654
Respiração do anel Bz	782 ^{MF}	778 ^{MF}	778 ^{MF}	779	779	792	790
Respiração do anel Bz no plano	1022 ^f	1011 ^{MF}	1013 ^{MF}	1048			
Deformação N-H no plano	1096						
Torção N-H no plano	1148 ^{mf}					1149	
Respiração do anel Tz	1210 ^m			1215	1165*	1199	1182
Deformação C-H no plano	1280 ^m	1278 ^f	1278 ^f	1280	1285	1287	
Estiramento do anel Tz	1388 ^F	1386 ^{MF}	1386 ^{MF}	1387	1386	1384	1391
Estiramento do anel Bz	1594 ^m	1593 ^F	1593 ^F	1591		1574	1576
*DE : D							

***RF:** Ressonância de Fermi.

Abreviações: Bz: benzênico, Tz: triazólico, f:fraca, mf:muito fraca, m:media, F:forte, MF:muito forte.



Número de onda / cm⁻¹

Figura 28 - Análise por espectroscopia Raman "In situ" da superfície do aço em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ e da mistura BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹+Cu(II) 10⁻³ mol.L⁻¹: a) Cristal de BTAH, b) "In situ"_Na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ a uma sobretensão de +40 mV, c) "In situ"_Na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹+Cu(II) 10⁻³ mol.L⁻¹ uma sobretensão de +40 mV, d) "In situ"_Na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹+Cu(II) 10⁻³ mol.L⁻¹ no E_{corr} .

Os resultados de espectroscopia Raman não foram decisivos no sentido de verificar se ocorre a formação do complexo Cu(I)BTA sobre a superfície do aço. As bandas que caracterizam o complexo com o ferro são, dentro da precisão experimental, as mesmas observadas ou não observadas para o complexo com o cobre. A ausência nos dois casos, da banda em 1096 cm⁻¹ apenas indica a ausência da ligação N-H.

As semelhanças em muitas bandas dos espectros da superfície do eletrodo com a literatura referente à formação do complexo Fe(II)-BTA, juntamente com os resultados de impedância eletroquímica e polarização, sugerem que o BTAH se ligue às espécies Fe(II) na superfície do metal. Outro indicativo de sua existência é que não foram observados mudanças significativas na presença de íons Cu(II) no sentido de se observar a formação do complexo Cu(I)BTAH. No entanto, as medidas de impedância mostram as mudanças de comportamento da interfase aço/solução quando há Cu(II) e as curvas de polarização mostram que quando há apenas Cu(II) a reação de desprendimento de hidrogênio é catalisada e quando há mistura BTAH+Cu(II) ela é inibidora. Pode-se pensar que no primeiro caso há cobre metálico e no segundo não há.

Os resultados sugerem que a presença do oxidante Cu(II) inicialmente aumenta a concentração de ions Fe(II) favorecendo mais ainda a formação do complexo Fe(II)-BTA. Isto pode ser verificado pelas medidas de perda de massa realizadas com 30 minutos de imersão, mostrando o aumento da eficiência inibidora com o aumento da concentração de íons Cu(II). No entanto ao longo do tempo de exposição à medida que o cobre metálico se deposita sobre a superfície do aço ocorre a formação de um par galvânico. Na **Figura 29**, é apresentado o aço-carbono após 30 minutos e após 3 dias de imersão em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na presença da mistura BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ + Cu(II) 10⁻³ mol.L⁻¹, onde se verifica a formação de cobre metálico após 3 dias de imersão. Embora haja grandes suspeitas, levantadas neste

trabalho e na literatura¹²⁷, de que o complexo Cu(I)BTA está na superfície, restam dúvidas. Novos experimentos, empregando outras técnicas, devem ser realizados.

a) Após 30 minutos b) Após 3 dias

Figura 29 - Análise visual da amostra de aço-carbono após imersão em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na presença da mistura BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ + Cu(II) 10⁻³ mol.L⁻¹ a) após 30 minutos e b) após 3 dias.

As medidas de impedância apresentam comportamento semelhante tanto para BTAH quanto para BTAH/Cu(II) e sugerem o não recobrimento total da superfície com presença de arcos indutivos, oscilações na região de mais baixa frequência e o alargamento do máximo observado no ângulo de fase nos diagramas de Bode. Provavelmente o arco indutivo está associado aos processos de oxidação do ferro. As dispersões observadas estão relacionadas à redução de hidrogênio na superfície do aço e, por fim, a mudança nos aspectos dos diagramas de impedância na presença da mistura BTAH/Cu(II) ocorre devido à presença de mais um processo, a redução do Cu(II) a cobre metálico.

4.7) Conclusões

Os resultados obtidos permitem tirar as seguintes conclusões:

-O benzotriazol em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ sobre o aço carbono 1005 apresenta comportamento de inibidor misto, isto é atua sobre as reações H^+/H_2 e Fe/Fe²⁺, por longos períodos de tempo;

 - A ação inibidora do BTAH depende da composição do aço-carbono e da natureza das inclusões presentes. As inclusões de SiO₂ não impedem a ação do inibidor, ao contrário das inclusões de MnS que leva a eficiência inibidora para 98%.

-A adição de íons Cu(II) aumenta a eficiência inibidora, em comparação ao branco em curtos períodos de tempo.

-A longos períodos ocorre a redução do Cu(II) a Cu(0) gerando corrosão galvânica diminuindo a atuação do BTAH;

CAPÍTULO 5

5) Estudo da corrosão do aço-carbono 1005 na ausência e presença de benzotriazol em várias concentrações em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹

a) Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, para obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}), são apresentadas na **Figura 30**.

Observa-se que, na menor concentração do inibidor, o potencial se desloca para valores mais negativos em relação ao meio sem inibidor (branco), e nas outras concentrações os potenciais evoluem para valores mais positivos. Na maior concentração estudada ocorre a presença de oscilações no E_{corr} por todo o intervalo de tempo estudado, ao contrário do observado na concentração 10^{-2} mol.L⁻¹ de BTAH que atingiu um valor estacionário rapidamente e se manteve constante.



Figura 30 - Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo para obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}) do aço-carbono em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na presença e ausência de benzotriazol em várias concentrações após 1 hora de imersão.

A variação do potencial de corrosão pode ser melhor observada na **Tabela 12**. O deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos observado em 10^{-3} mol.L⁻¹ de BTAH sugere que nesta concentração, tão baixa, predomina a complexação do Fe(II) pelo BTAH, favorecendo sua dissolução. Por outro lado o deslocamento do potencial para valores mais positivos quando BTAH $\ge 10^{-2}$ mol.L⁻¹ mostra sua atuação preponderantemente como inibidor anódico. As oscilações no E_{corr} observado para 10^{-1} mol.L⁻¹ foram atribuídas à presença de imperfeições do filme inibidor, com processos de reformação do filme e dissolução do metal. Observa-se que a presença de BTAH 10^{-2} mol.L⁻¹ leva à condição estacionária em cerca de 10 minutos de imersão, enquanto que para os sistemas sem e com BTAH 10^{-3} mol.L⁻¹ esta condição só foi atingida após 40 minutos.

Tabela 12 - Valores médios de potencial de corrosão (E_{corr}), do aço-carbono em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol em várias concentrações após 1 hora de imersão. Média de pelo menos três experimentos.

1	
Meio / mol.L ⁻¹	E _{corr} / V
Branco	-0,477±0,001
BTAH 10 ⁻³	-0,550±0,030
BTAH 10 ⁻²	-0,450±0,008
BTAH 10 ⁻¹	-0,300±0,060

b) Medidas de Polarização potenciodinâmica

Na **Figura 31** são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica após 1 hora de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹. Escolheu-se este intervalo de tempo para se garantir a condição quase estacionária do potencial de circuito aberto, levando em conta os resultados apresentados na **Figura 30**. É importante comentar que estas curvas foram realizadas da seguinte forma: após se atingir o potencial de corrosão se iniciou a aplicação do potencial em -200 mV de sobretensão em relação ao E_{corr} .

A densidade de corrente pode ser melhor analisada quando colocada em função da sobretensão (η). Na menor concentração de BTAH se verifica um aumento da densidade de corrente tanto no ramo anódico quanto no ramo catódico. À medida que a concentração aumenta para 10^{-2} mol.L⁻¹ e 10^{-1} mol.L⁻¹ de BTAH ocorre diminuição na densidade de corrente em ambos os ramos.



Figura 31 - Medidas de polarização potenciodinâmica do aço-carbono em função **a**) do potencial e **b**) da sobretensão em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹, v.v. = 1 mV.s⁻¹, na presença e ausência de BTAH em várias concentrações após 1 hora de imersão.

Embora para 10^{-1} mol.L⁻¹ a densidade de corrente diminua significativamente, a presença de oscilações mostra a instabilidade do filme indicando que este não apresenta boas características inibidoras, conforme observado e comentado nas medidas de E_{corr} .

Os valores de E_{corr} e densidade de corrente são apresentadas na **Tabela 13.** Os valores de E_{corr} são de 10 mV a 70 mV diferentes dos observados na **Tabela 12** porque foram obtidos após varredura catódica entre sobretensão de -200 mV e o E_{corr} da curva de polarização. Os valores de E_{corr} , neste caso, se deslocam para valores mais negativos, em virtude da redução parcial dos óxidos superficiais. Trata-se de uma condição superficial diferente da observada após levantamento da curva E vs. t. Os resultados, entretanto, são qualitativamente comparáveis; o E_{corr} se torna mais positivo quando a concentração de BTAH aumenta. As densidades de corrente foram analisadas a uma sobretensão de aproximadamente +50 mV. No tempo de imersão de 1 hora se verifica que a eficiência inibidora é maior sobre a região anódica e para 10⁻¹ mol.L⁻¹ de BTAH.

Tabela 13 - Valores médios de potencial de corrosão (E_{corr}) , densidade de corrente a uma sobretensão (η) de ± 0.05 V e eficiência inibidora (θ) do aço-carbono 1005 em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol em várias concentrações após 1 hora de imersão. Média de pelo menos três repetições.

		$\mathbf{E_{corr}}$ / \mathbf{V}				
	Branco	BTAH 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	BTAH10 ⁻² mol.L ⁻¹	BTAH 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹		
	-0,527±0,011	0,537±0,016	-0,446±0,009	-0,291±0,007		
		Densidade de corrente j / A cm ⁻²				
	Branco	BTAH 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	BTAH 10 ⁻² mol.L ⁻¹	BTAH 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹		
η / V -0,05	(2,5±0,2).10 ⁻⁵	(2,5±0,4).10 ⁻⁵	(1,4±0,2).10 ⁻⁵	(8,9±0,3).10 ⁻⁶		
θ/%			40±1	64±1		
η / V 0,05	(3,0±0,2).10 ⁻⁵	(5,8±1,0).10 ⁻⁵	(5,2±0,6).10 ⁻⁵	(8,4±7,0).10 ⁻⁶		
θ / %				72±1		

c) Medidas de impedância eletroquímica

As propriedades do filme formado foram melhor analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica^{128,129,130,131,132}. Antes de proceder à aplicação da técnica, se aguardou o tempo necessário para o sistema atingir a condição estacionária, que neste caso foi de 60 minutos. Os valores de resistência de polarização (R_p) foram adquiridos da componente real no valor de mais baixa frequência empregada, 10^{-2} Hz.

Os diagramas de impedância representados na forma de Nyquist e Bode, após um período de 1 hora de imersão, são apresentados na **Figura 32**.



Figura 32 - Diagramas de impedâncias correspondentes ao aço-carbono em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na presença e ausência de BTAH em várias concentrações após 1 hora de imersão. Medidas realizadas no E_{corr}.

Na ausência do inibidor, no diagrama de Nyquist, foi observado um trecho linear na região de mais baixa frequência. Em geral a presença de trecho linear caracteriza processos difusionais. Os processos de transporte de massa são determinantes em meios neutros e aerados. A presença de uma componente de difusão pode ser atribuída ao controle de transporte de massa da reação catódica de redução do oxigênio. Estes processos difusionais são representados pela impedância de Warburg que apresenta uma reta com ângulo de 45°, ou seja, um coeficiente angular igual 1. Assim, os últimos 7 pontos foram analisados e se verificou a impedância de Warburg através da aplicação da equação de uma reta. O coeficiente angular obtido foi 0,38 e este resultado sugere que não se trata de um processo difusional puro, ou seja, há uma mistura entre os processos difusionais com os de transferência de carga, o controle cinético é misto.

Na presença do inibidor ocorre um aumento nos valores de impedância em ambas as componentes, imaginária e real, e se observa a tendência em formar arcos capacitivos bem achatados. A forma dos diagramas muda na presença do BTAH sugerindo a mudança no mecanismo dos processos de transferência de carga¹³³. Analisando o diagrama de Bode, se observa que o |Z| aumenta com o aumento da concentração de BTAH indicando a maior lentidão no processo de corrosão. A partir de 10⁻² mol.L⁻¹ ocorre o aparecimento de mais uma constante de tempo na região de baixa frequência indicando a mudança de mecanismo. Na maior concentração de benzotriazol, 10⁻¹ mol.L⁻¹, no entanto, as oscilações nos diagramas de Nyquist e de Bode a baixas frequências, indicam a instabilidade do filme para esta concentração. Em função desta instabilidade não é possível calcular a eficiência inibidora.

Na **Tabela 14** são apresentados os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p) e eficiência inibidora (θ) após 1 hora de imersão. Pode-se notar que para BTAH em 10⁻¹ mol.L⁻¹ se obtem a maior eficiência inibidora. Estes resultados estão de acordo com os obtidos empregando as técnicas descritas anteriormente.

concentrações após 1 hora de imersão. Média de pelo menos três experiemtnos.					
Meio / mol.L ⁻¹	$Z_{real}, f = \rightarrow 0 / \Omega cm^2$	θ/%			
Branco	786±89				
BTAH 10 ⁻³	1476±75	47±2			
BTAH 10 ⁻²	1660±12	53±1			
BTAH 10 ⁻¹					

Tabela 14 - Valores médios de resistência de polarização (R_p) e eficiência inibidora (θ) do aço-carbono 1005 em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol em várias concentrações após 1 hora de imersão. Média de pelo menos três experiemtnos.

5.1) Estudo da corrosão do aço-carbono 1005 na presença de benzotriazol 10⁻² mol.L⁻¹ em função do tempo em meio de NaCl 0.01 mol.L⁻¹

Na continuidade dos estudos se decidiu verificar a influência do tempo de imersão para verificar a ação do benzotriazol 10^{-2} mol.L⁻¹, aumentando o tempo para 7, 14, e 24 horas

a) Medidas de potencial de circuito aberto

Os valores de E_{corr} podem ser melhor observados na **Tabela 15**. Na ausência do inibidor o E_{corr} se desloca para potenciais mais negativos cerca de 120 mV à medida que o tempo se eleva de 1 hora a 24 horas. Ao adicionar o benzotriazol 10⁻² mol.L⁻¹ o E_{corr} se desloca apenas 20 mV para o mesmo intervalo de tempo e no mesmo sentido. Os resultados indicam que a composição de interfase aço-carbono/solução se modifica com o tempo, na ausência do inibidor, revelando uma superfície cada vez mais ativa.

Танина	E _{corr}	/ V
тетро	Sem inibidor	Com inibidor
1 h	$-0,477\pm0,001$	$-0,474\pm0,018$
7 h	-0,534±0,019	-0,484±0,004
14 h	$-0,568\pm0,008$	$-0,483\pm0,002$
24 h	-0,600±0,004	$-0,495\pm0,004$

Tabela 15 - Valores médios de potencial de corrosão do aço-carbono 1005 em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10⁻² mol.L⁻¹ em diferentes tempos de imersão. Média de pelo menos três experimentos. Média de pelo menos três experimentos.

b) Medidas de impedância eletroquímica

Na **Figura 33** são apresentados os diagramas de impedância para o branco e para o BTAH 10^{-2} mol.L⁻¹ nos tempos de 1, 7, 14 e 24 horas.

Na ausência do BTAH os valores de impedância são praticamente constantes com o tempo e apenas a partir de 24 horas aparece uma tendência de formação de um arco. Estes resultados confirmam o estado mais ativo da superfície em tempos mais elevados, o que foi sugerido pelos valores de potencial de corrosão da **Tabela 15**.

Na presença de BTAH, no diagrama de Nyquist, se observa o aparecimento de um arco capacitivo deformado evidenciando a mudança no mecanismo dos processos quando comparado, aos mesmos intervalos de tempo, com o meio sem BTAH (branco). O processo evolui com o tempo no sentido de aumentar as componentes real e imaginária de impedância. A presença de uma componente indutiva também pode ser observada, no entanto, esta componente indutiva começa a aparecer a frequências mais baixas, à medida que aumenta o tempo de imersão, ao ponto de não mais ser observada na mais baixa frequência estudada (10 mHz) para os intervalos de tempo de 14 horas e 24 horas. É importante comentar que foram realizados testes iniciais até 1 mHz, porém não se observou diferença na conclusão dos resultados em comparação com 10 mHz, somente o tempo de realização do experimento que é significativamente maior.





Figura 33 - Diagramas de impedâncias Nyquist e Bode correspondentes ao aço-carbono em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10⁻² mol.L⁻¹ em diferentes tempos de imersão.

No diagrama de Bode, é claramente observada a presença de três constantes de tempo, em alta, média e baixa frequência. O desaparecimento da componente indutiva, melhor observada no diagrama de Nyquist, vai ao encontro da evolução da constante de tempo observada na região de baixa frequência. Em geral a componente indutiva está relacionada a processos de adorção/desorção. O íon Fe(II), presente na superfície do aço, na presença de oxigênio, passa a Fe(III) e forma óxidos e hidróxidos não aderentes. Este processo provavelmente é inibido na presença do BTAH que forma um complexo com o Fe(II) formando um filme na superfície.

Os valores médios de resistência de polarização (R_p) e eficiência inibidora (EI) são apresentados na **Tabela 16**. Embora a adição de BTAH tenha aumentado a eficiência

inibidora, a presença de defeitos no filme, a presença de íons cloreto e de inclusões, somados ao oxigênio¹³⁴ dissolvido, podem contribuir no sentido de a eficiência inibidora não ultrapassar 89% em 24 horas.

Tabela 16 - Valores medios de potencial de corrosao (E_{corr}), resistencia de polarização (R_p) e eficiencia					
inibidora (θ) do aço-carbono 1005 em meio de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ na ausência e presença de					
benzotriazol 10 ⁻² mol.L ⁻¹ em função do tempo. Média de pelo menos três experimentos.					
Meio / mol.L ⁻¹	Tempo / h	$Z_{real}, f = \rightarrow 0 / \Omega cm^2$	θ / %		
Decement	1	786±89			
	7	700±13			
Branco	14	643±4			
	24	799±51			
	1	1660±12	53±1		
DTAIL 10-2	7	4132±318	83±1		
BIAH IU	14	6331±669	90±5		
	24	7182±620	89±3		

É importante comentar que a principal reação de redução, neste meio, é a redução do oxigênio. Esta reação é controlada por transporte de massa^{135.} Estudos com eletrodo de disco rotativo seriam necessários para compreender melhor o mecanismo dos processos, no entanto, não é o foco deste trabalho.

5.2) Análises de superfície

5.2.1) Medidas de espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas com o objetivo de verificar a natureza dos filmes formados. Foram realizadas as seguintes análises:

- Análise do cristal de benzotriazol, para melhor caracterizar as bandas do composto;

Análise "ex situ" sobre a superfície do aço-carbono na presença de BTAH 10⁻²
mol.L⁻¹, após um período de tempo de 24 horas de imersão do eletrodo na solução de NaCl
0,01mol.L⁻¹ em condições de circuito aberto.

- Análise "in situ" sobre a superfície do aço-carbono na presença de BTAH 10^{-2} mol.L⁻¹, aplicando uma sobretensão de ±70 mV. O aço foi exposto à solução de NaCl 0,01 mol.L⁻¹, por 1 hora, até atingir o E_{corr} e em seguida foi feita a análise "in situ" sob condições de sobretensão catódica e anódica. A descrição deste procedimento se encontra na parte experimental no **capítulo 3**.

a) Caracterização do cristal de benzotriazol

O cristal de benzotriazol analisado é apresentado na **Figura 34**. O espectro do cristal de BTAH foi discutido anteriormente, no capitulo 4. Por questão de clareza será novamente incluído. Os principais números de onda que caracterizam o benzotriazol são: a torção do anel triazólico (Tz) em 538 cm⁻¹ e 632 cm⁻¹, a respiração do anel benzênico (Bz) em 782 cm⁻¹, respiração do anel Bz no plano 1022 cm⁻¹, a deformação N-H no plano 1096 cm⁻¹, respiração do anel Tz 1210 cm⁻¹, o estiramento do anel Tz em 1388 cm⁻¹ e o estiramento do anel Bz em 1594 cm⁻¹. Em geral para verificar a presença das diferentes espécies de BTAH na superfície do metal se analisa as mudanças ocorridas no modo de vibração do anel Tz, principalmente no modo de vibração observado em 1096 cm⁻¹ para certificar se há adsorção da molécula ou a formação de complexo com o íon metálico.



Figura 34 - Espectro Raman do cristal de benzotriazol.

b) Análise "ex situ" e "in situ" da superfície do aço-carbono na ausência de benzotriazol

As análises "in situ", aplicando uma sobretensão de ± 70 mV, primeiramente foram realizadas sobre a superfície do aço, em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹, na ausência do BTAH e comparadas com o cristal de BTAH.

Na **Figura 35** são apresentados os espectros obtidos na ausência do BTAH sob a sobretensão catódica e anódica. Neste ensaio em branco se observou apenas uma banda representativa de óxido de ferro, o que já era esperado. Na literatura, nos estudos de espectroscopia Raman sobre ferro, as atribuições de número de onda dos óxidos e hidróxidos de ferro em geral, se encontram entre 200 cm⁻¹ e 700 cm⁻¹. Os principais compostos encontrados são: α -Fe₂O₃, α -FeOOH, γ -FeOOH, e Fe₃O₄. Baek et al¹³⁶ mostraram estes compostos em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹, Oblonsky et al¹³⁷ mostraram em meio de KCl 0,1 mol.L⁻¹ e Thanos¹³⁸ em meio de HNO₃ 0,02 mol.L⁻¹. Neste trabalho a banda observada na polarização catódica se situa a 440 cm⁻¹.


Figura 35 - Análise por espectroscopia Raman "In situ"sobre a) Cristal de BTAH b) Polarização catódica (-70 mV) na ausência de BTAH e c) a Polarização anódica (+70 mV) na ausência de BTAH.

As comparações dos resultados com o cristal de benzotriazol, as análises "Ex situ" e "In situ" e a literatura são apresentados na **Tabela 17**.

Na **Figura 36** são apresentados os espectros Raman na presença de BTAH 10^{-2} mol.L⁻¹. São apresentados os valores dos números de onda obtidos para o cristal de benzotriazol, para as análises "Ex situ" sobre o aço-carbono e para as análises "In situ" sobre a superfície do aço-carbono, analisado a ± 70 mV do E_{corr}.

Foram observadas variações em todas as frequências estudadas, no entanto, as principais frequências analisadas foram para as atribuições referentes à torção do anel triazólico, a deformação N-H no plano e a respiração do anel triazólico.

Foi possível comparar os resultados obtidos com a literatura¹³⁹ referentes à formação de um complexo sobre ferro. Por outro lado, os resultados também sugerem a presença de regiões onde BTAH não recobre a superfície, denominada como região 2. Este resultado

concorda com o que é verificado por medidas eletroquímicas onde a máxima eficiência obtida de 90% - **Figura 36 espectros (c), (e) e (g).**

c) Análise dos espectros Raman "ex situ"

A torção do anel Tz muda de 538 cm⁻¹ para 558 cm⁻¹ e de 632 cm⁻¹ para 639 cm⁻¹, a deformação N-H no plano desaparece, a respiração do anel Tz de 1210 cm⁻¹ para 1203 cm⁻¹ e o estiramento do anel Tz de 1388 cm⁻¹ para 1390 cm⁻¹. Analisando a tabela 17 se verifica uma semelhança muito grande entre os deslocamentos observados neste trabalho e os observados por Yao et al⁷²

d) Análise dos espectros Raman "in situ" obtidos sob uma sobretensão catódica (-70 mV)

Os espectros mostraram que a torção do anel triazólico apresentou apenas uma banda em 632 cm⁻¹, a deformação N-H no plano e a respiração do anel Tz desaparecem. O desaparecimento destas bandas confirma a presença do complexo do ferro com BTAH.

e) Análise dos espectros Raman "in situ" obtidos sob uma sobretensão anódica (+70 mV)

A torção do anel triazólico passou de 538 cm⁻¹ para 561 cm⁻¹ e de 632 cm⁻¹ para 638 cm⁻¹, a deformação N-H no plano desaparece, a respiração do anel Tz de 1210 cm⁻¹ muda para 1203 cm⁻¹ e o estiramento do anel Tz de 1388 cm⁻¹ para 1390 cm⁻¹. Nota-se uma semelhança muito grande entre este espectro "in situ", na polarização anódica, e o "ex situ", após

permanência no E_{corr} por 1 hora. Todos estes resultados sugerem que ocorre a formação do complexo polimérico misto com Fe(II) e Fe(III), o $[Fe_n(BTA)_p]_m$, indo ao encontro dos resultados obtidos por Yao et al⁷¹.

Tabela 17 - Valores de número de onda adquiridos por espectroscopia Raman "Ex situ" e "In situ" para o
benzotriazol sólido, da solução de benzotriazol 10^{-2} mol.L⁻¹ e sobre a superfície do aço-carbono submetido
a sobretensão (η) de ± 70 mV após 1 hora de imersão em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ e comparação com a
literatura.

Atribuição	Cristal de BTAH	"Ex situ" no E _{corr}	"In situ" η= -70 mV	"In situ"	Literatura			
				η = +70mV	Yao et al ⁷¹ [Fe _n (BTA) _p] _m	Cao et al ¹⁴⁰ [Fe(II)BTA ₂] _n	Cunha ⁷⁴ Fe(BTA) ₂	
Torção do anel Tz	538 ^m	558 ^{mf}		561^f	561	557 ^m	537	
Torção do anel Tz	632 ^m	639 ^{mf}	632 ^f	638 ^f	640	632 ^f	628	
Respiração do anel Bz	782^{MF}	788^{f}	786 ^m	788 ^f	789	790 ^F	779	
Respiração do anel Bz no plano	1022 ^f	1046 ^{mf}		1041 ^{mf}	1049	1032 ^F		
Deformação N-H no plano	1096							
Torção N-H no plano	1148 ^{mf}	1146	1148 ^{mf}	1148 ^{mf}	1150			
Respiração do anel Tz	1210^m	1203 ^{mf}		1203 ^f	1201	1192 ^F	1165 ^{RF}	
Deformação C- H no plano	1280 ^m	1287 ^f	1285 ^f	1285 ^f	1286	1289 ^m		
Estiramento do anel Tz	1388 ^F	1390 ^{MF}	1389 ^{MF}	1390 ^{MF}	1387	1390 ^{MF}	1386	
Estiramento do anel Bz	1594 ^m	1574 ^F	1571 ^F	1574 ^f	1579	1574 ^m		

*RF: Ressonância de Fermi. Abreviações: Bz: benzênico, Tz: triazólico, f:fraca, mf:muito fraca, m:media, F:forte, MF:muito forte.



Figura 36 - Análise por espectroscopia Raman sobre: a) Cristal de BTAH, b) "ex situ"_região 1 da superfície com BTAH, c) "ex situ"_região 2 da superfície com BTAH, d) "in situ"_Polarização anódica_região 1 da superfície com BTAH, e) "in situ"_Polarização anódica_região 2 da superfície com BTAH, f) "in situ"_Polarização catódica_região 1 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 1 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ"_Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "in situ "Polarização catódica_região 2 da superfície com BTAH, g) "i

Como todos os ensaios "ex situ" e "in situ" foram realizados na presença de oxigênio do ar, é provável que haja complexo com Fe(II) e Fe(III).

Outros autores também mostraram a formação de um complexo Fe-BTAH. Cao et al^{140} , sugere a formação do complexo [Fe(II)BTA₂]_n e conclui que o BTAH é quimiosorvido sobre a superfície do eletrodo através de uma ligação coordenada Fe-N e Cunha⁶⁸ mostrou que para ferro em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, o complexo formado na interfase metal/solução envolve a espécie Fe(II) ou seja, trata-se do Fe(BTA)₂.

5.2.2) Medidas de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio - X (XPS)

Para a identificação e quantificação das espécies no aço foram realizadas análises por XPS. Na **Figura 37** são apresentados os diagramas de XPS com as respectivas deconvoluções. Observa-se a presença de cloreto¹⁴¹, óxidos e hidróxidos de ferro. No caso dos produtos com ferro^{142,143,144,145} e oxigênio^{146,147}, eles se originam do contato da amostra com o ar durante sua preparação. A energia do BTAH molecular pode ser observada, com um valor de 400,26 eV¹⁴⁸. As energias obtidas para estes compostos foram comparadas com a literatura e apresentam boa concordância.



Figura 37 - Espectros de XPS adquiridos para o Fe 2p_{3/2}, O1s e N1s na superfície do aço-carbono após 1 hora de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência (em cima) e presença (em baixo) de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Na **Tabela 18** se pode verificar que a presença do inibidor promove uma diminuição na porcentagem em massa dos produtos com ferro e oxigênio indicando a presença do inibidor na superfície.

Tabela 18 - Porcentagem atômica dos principais elementos analisados sobre a superfície do aço-carbono após 1 hora de imersão em NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol 10^{-1} mol.L ⁻¹ .				
Flomente	Porcentagem atômica / %			
Elemento	Sem inibidor	Com inibidor		
Fe	19,68	11,51		
Ο	80,32	55,47		
Ν		33,02		

Os valores de energia de ligação e a variação da porcentagem em massa podem ser analisados com mais detalhes na **Tabela 19**. É importante observar que na presença do inibidor as espécies de Fe(III) diminuem consideravelmente. Este resultado reforça a discussão das medidas de impedância sobre a inibição da reação de oxidação de Fe(II) para Fe(III), favorecendo a formação do complexo com Fe(II).

I		
	Aço sem BTAH	
Fe2p _{3/2}	E _L /eV	% massa
FeCl ₃	711,31	8,74
Fe	707,00	3,57
FeO	710,01	5,84
Fe(OH)O	713,69	1,53
O1s	E _L /eV	% massa
Fe ₂ O ₃	530,20	34,85
Fe(OH)O	531,80	33,58
H_2O	533,42	11,89
	Aço com BTAH	
Fe2p _{3/2}	E _L /eV	% massa
Fe(OH)O	712,12	5,92
FeO	709,95	5,59
O1s	E _L /eV	% massa
Fe(OH)O	532,01	32,24
FeO	530,73	11,19
H_2O	533,22	12,04
N1s	E _L /eV	% massa
C ₆ H ₅ N ₃	400,26	33,02

Tabela 19 - Energia de ligação e porcentagem em massa obtida da deconvolução dos espectros de XPS obtidos da análise de superficie do aço-carbono após 1 hora de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol 10⁻¹ mol.L⁻¹.

5.3) Conclusões

-O benzotriazol na concentração igual a 10^{-2} mol.L⁻¹ se comporta como inibidor de corrosão para o aço-carbono 1005 em meio de NaCl 0,01 mol .L⁻¹.

-Comporta-se como inibidor misto atuando tanto na reação catódica de redução do oxigênio quanto na reação anódica de oxidação do ferro.

-Em cerca de 1 hora de imersão a eficiência inibidora chega a 50% permanecendo, neste valor, até 70 mV mais positivos do potencial de corrosão. As medidas de impedância mostram que a eficiência inibidora chega a 90% para um tempo total de exposição de 24 horas.

-As análises por XPS revelam a presença de benzotriazol molecular na superfície do aço e a espectroscopia Raman "ex-situ" e "in situ" sugerem a presença de um complexo polimérico com ferro(II) e ferro(III). -Para benzotriazol 10⁻¹ mol.L⁻¹ o filme é instável apresentando processos de dissolução e precipitação.

CAPÍTULO 6

<u>6) Estudo da corrosão da secção transversal de um aço galvanizado (*cut edge*) em meio <u>de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol 10⁻¹ mol.L⁻¹</u></u>

a) Medidas de potencial de circuito aberto

Os estudos se iniciaram realizando medidas de potencial de circuito aberto para o zinco e a secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹. A secção transversal apresenta uma espessura de aço de aproximadamente 2000 μ m e cada lado de camada de zinco com aproximadamente 200 μ m cada. A área exposta da secção transversal foi de 0,2 cm².

Na **Figura 38** são apresentadas as curvas de E_{ca} . O potencial de corrosão da secção transversal se encontra praticamente, dentro da precisão experimental, no valor do potencial do zinco em cerca de -1,0 V vs. ECS. A adição de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ promove uma polarização anódica de cerca de 400 mV, já nos momentos iniciais de imersão. Esta polarização anódica foi acompanhada por uma intensa flutuação, sugerindo a presença de um filme instável. A flutuação se apresenta de forma assimétrica consistindo de picos no sentido mais ativo revelando a quebra e formação de um filme sobre o ânodo.

Analisando o efeito do inibidor sobre o zinco puro se observa também uma polarização anódica, porém com um valor menos positivo em comparação à secção transversal. Além disso, o potencial não apresentou flutuações e tendeu para um valor estacionário. Isto sugere que sobre o zinco a interfase mesmo na presença de BTAH é mais estável do que aquela envolvendo a secção transversal do aço galvanizado, mostrando ausência de quebra e formação do filme. No entanto, na presença de BTAH sobre o zinco, o E_{ca} se apresenta constante, ou quase constante, a partir de 2700 segundos. Em meio de NaCl há a passivação do zinco com a formação de óxidos e hidróxidos, estabilizando a interfase em um intervalo de tempo pequeno. Na presença do BTAH o mecanismo dos processos mudam levando a um tempo maior para a estabilização da intefase.



Figura 38 - Potencial de circuito aberto da secção transversal do aço galvanizado e do zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Para entender melhor a atuação do BTAH, sobre a secção transversal e sobre o zinco foram realizadas medidas de E_{ca} adicionando o inibidor após um intervalo de tempo de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹.

Inicialmente a amostra foi imersa na solução sem inibidor (**Branco**) e após 30 minutos de imersão se adicionou BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ Figura 39.

Para a secção transversal se observa que a adição do BTAH após 30 minutos, também ocorre uma ação inibidora. As oscilações ocorrem, porém, em menor quantidade quando comparadas com o observado na **Figura 38**.

No zinco a curva de E_{ca} apresentou valores de potenciais mais positivos do que o observado na **Figura 38**. No entanto, ocorre a presença de alguns pontos de queda de

potencial sugerindo que ao adicionar o BTAH após um intervalo de tempo pode formar um filme com maiores imperfeições e a presença de produtos de corrosão sobre o zinco pode prejudicar a ação do benzotriazol.



Figura 39 - Potencial de circuito aberto da secção transversal do aço galvanizado e do zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência (Branco) e a adição de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ após 1800 segundos.

b) Medidas de polarização potenciodinâmica para a secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹

A polarização potenciodinâmica realizada sobre a secção transversal, **Figura 40**, confirma a pronunciada mudança do potencial de corrosão no sentido anódico observada nas medidas de E_{ca} . Na presença do benzotriazol também se observam transientes de corrente. Embora estes transientes de corrente sejam aparentemente em diferentes direções em ambos os ramos todos eles são no sentido anódico, correspondendo à quebra do filme anódico.



Figura 40 - Polarização potenciodinâmica com v. v. = 1 mV/s^{-1} da secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

c) Medidas de polarização potenciodinâmica sobre os eletrodos de zinco e de aço separadamente em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹

A polarização potenciodinâmica realizada sobre os eletrodos separadamente, **Figura 41**, mostra que o potencial do zinco na presença do BTAH se aproxima do potencial de corrosão do aço. <u>Este resultado sugere uma importante consideração: a perda da proteção catódica</u>. No entanto, o BTAH também promove uma polarização anódica no aço, de ~50 mV, e uma diminuição na corrente limite de difusão da reação de redução do oxigênio, diminuindo a taxa de reação. Esta diminuição pode ser atribuída à redução da área do eletrodo pela presença do filme. Lembrar que neste caso o filme se forma em virtude da oxidação do aço. Isto concorda com as observações de Aramaki¹⁴⁹ que relatou inibição tanto anódica quanto catódica. Os

catódica do aço vão ao encontro das medidas de E_{corr} , **Figura 38**. Na ausência de BTAH, a reação é controlada pela redução do oxigênio sobre o aço. Na presença do BTAH, os potenciais de corrosão para os dois eletrodos estão muito mais próximos e a taxa de corrosão estimada a partir da intersecção das curvas, diminui em cerca de uma ordem de grandeza. Além disso, o patamar de difusão da curva catódica para o aço não foi atingido, indicando o controle por ativação de ambas as reações quando na presença de BTAH.



Figura 41 - Polarização potenciodinâmica com v.v. = 1 mV.s⁻¹ para o zinco e o aço isolados após 1 hora de imersão em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹.

d) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados de impedância são apresentados na **Figura 42**. As análises foram realizadas em função do tempo de 2 horas, 4 horas e 18 horas.

Na ausência do inibidor, o comportamento foi estável, com valores de Rp em cerca de 1 $k\Omega$.cm², o que corresponde a um comportamento característico de controle por transferência

de carga. No diagrama de Bode no maior tempo estudado, de 18 horas, se observa um deslocamento do ângulo de fase para frequências mais baixas e o aparecimento de mais uma constante de tempo. Este resultado ocorre devido à deposição dos produtos de corrosão de zinco sobre a secção transvesal passivando-a, comportamento que ja é bem conhecido na litratura^{150,151}.

Na presença de BTAH uma elevada dispersão ocorre, o que pode ser melhor observado nos diagramas de Bode, para frequências menores que ~10 Hz. Estas dispersões, que também foram observadas nas outras técnicas eletroquímicas empregadas, confirmam a instabilidade do filme na superficie da secção transversal do aço galvanizado na presença do inibidor. No diagramas de Nyquist, os valores de impedância são apresentados até a frequencia de 10Hz devido as oscilações em frequencias mais baixas. No entanto é possível observar que na presença do BTAH ocorre um aumento nos valores de impedância tanto na componente real quanto na componente imaginária de cerca de uma ordem de grandeza.



Figura 42 - Espectro de impedâncica da secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença deBTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ em vários tempos de imersão. Medidas realizadas no E_{corr}.

e) Ajuste dos resultados de impedância

Os dados de impedância foram simulados empregando software Zview 2.70 (*Scribner Associates Inc.*) e o ajuste, com os parâmetros, são apresentados na **Tabela 20** e na **Figura 43** e na **Figura 44**. O modelo de circuito equivalente sugerido apresenta a resistência do eletrólito (R_0), acompanhada da resistência da camada formada sobre a secção transversal (R_1) e a capacitância expressa pelo elemento de fase constante ($Q_{0,1}$).

Embora o aumento da resistência tenha sido cerca de duas ordens de grandeza na presença do inibidor, apenas o circuito mais simples foi empregado. O ajuste, neste caso, foi

feita levando-se em conta uma faixa menor de frequências, conforme descrito anteriormente, em virtude da irreprodutibilidade para frequências menores que 10 Hz.

Na ausência do inibidor a presença de duas constantes de tempo foi observada somente para 18 horas e o circuito sugerido se refere aos processos de oxidação e formação dos produtos de corrosão do zinco. Conforme se vê na **Tabela 20** a resistência adicional R_2 é menor do que R_1 , e pode corresponder à formação de uma segunda camada de produtos de corrosão do zinco.

A componente R_1 muda muito pouco para os tempos de 2 horas e 4 horas, sem BTAH, mas é significativamente reduzida após 18 horas de imersão. Tais resultados mostram que a superfície ficou mais exposta à solução. Neste intervalo de tempo se observa a presença da componente R_1 com valor de centenas de Ohm cm², indicando maior dissolução, ou seja, um filme com piores características protetoras.

A comparação entre os valores de <u>n</u> mostra que não há mudança significativa de <u>n</u> com o tempo do experimento. No entanto, a presença do BTAH eleva os valores deste parâmetro de cerca de 0,70 para 0,90 indicando o aumento do caráter capacitivo do elemento de fase constante.

Na presença de BTAH a resistência R_1 cresce de três ordens de grandeza e fica praticamente constante independente do tempo. Os resultados indicam a presença de um filme com BTAH muito mais protetor do que os óxidos e hidróxidos de zinco e adquirem uma condição quase estacionária onde se observam processos de dissolução e reformação, as baixas frequências.

aço galvanizado na ausencia e presença de BTAH 10° mol.L° em meio de NaCI 0,01 mol.L°.										
Meio	tempo h	R_0 $\Omega.cm^2$	$\begin{array}{c} Q_{0,1} \\ Fcm^{-2}s^{n-1} \end{array}$	n ₁	$\begin{array}{c} \mathbf{R}_1\\ \mathbf{\Omega}.\mathbf{cm}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} Q_{0,2} \\ Fcm^{-2}s^{n-1} \end{array}$	\mathbf{n}_2	$R_2 \\ \Omega.cm^2$	χ ²	θ %
	2	112,2	$1,4.10^{-4}$	0,70	$8, 8.10^2$	-	-	-	$1,7.10^{-3}$	-
NaCl	4	112,0	$2,2.10^{-4}$	0,66	$8, 6.10^2$	-	-	-	$8,6.10^{-4}$	-
	18	102,3	3,4.10 ⁻⁴	0,67	$1,3.10^2$	5.10^{-4}	0,8	773	$2,0.10^{-4}$	-
NaCl	2	131,3	$1,4.10^{-6}$	0,87	$10, 6.10^4$	-	-	-	9,0.10 ⁻⁴	91
+	4	130,5	$1,4.10^{-6}$	0,86	$17,3.10^4$	-	-	-	$1,2.10^{-3}$	95
BTAH	18	125,7	1,3.10-6	0,84	$16, 3.10^4$	-	-	-	1,2.10-3	95

Tabela 20 - Parâmetros de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos para a secção transversal do aço galvanizado na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹.



Figura 43 - Resultados experimentais e resultado do ajuste da secção transversal do aço galvanizado em função de tempo de imersão em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência de inibidor.



Figura 44 - Resultados experimentais e resultado do ajuste da secção transversal do aço galvanizado em função do tempo de imersão em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Com o objetivo de verificar a ação inibidora do filme formado, em uma solução corrosiva não contendo BTAH, foi realizado o seguinte experimento: um pré-tratamento foi realizado através de testes de imersão em uma solução NaCl 0,01 mol.L⁻¹ + BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ por 30 minutos, seguida por limpeza e secagem com ar frio. A superfície foi exposta em seguida a uma solução de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ sem inibidor.

Conforme se observa na **Figura 45**, uma relativa perda de proteção ocorre quando se comparam os diagramas de Nyquist sem inibidor (Branco), com inibidor na solução e apenas com este pré-tratamento. No entanto, a instabilidade do filme não é critica para a proteção desde que o inibidor esteja presente na solução, uma vez que a taxa de reconstrução do filme é rápida e é possivel uma inibição por longos períodos de tempo.



Figura 45 - Espectro de impedância, em NaCl 0,01 mol.L⁻¹, para a secção transversal do aço galvanizado submetido a um pré-tratamento de 30 minutos de imersão em uma solução NaCl 0,01 mol.L⁻¹ + BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

f) Técnica de Varrimneto do Eletrodo Vibratório - SVET

O mapa de corrente obtidos pela SVET apresentada em 3D, Figura 46, mostra claramente na ausência do inibidor as regiões anódica e catódica das reações sobre o zinco e sobre o aço, respectivamente, características da secção transversal do aço galvanizado. Na

presença do inibidor a corrente cai significativamente. O efeito do inibidor em um estágio inicial foi observado pelo perfil normal de corrente da interface zinco-aço.



Figura 46 - Mapas de densidade de corrente em 3D da secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ após 1 hora de imersão na (a) ausência e (b) presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹. Área analisada: 3 mm x 3 mm.

O efeito do inibidor nos estágios iniciais pode ser melhor observado pelos perfis de corrente na direção normal à interface zinco-aço. Os mapas de corrente representados na forma de linhas e em função do tempo mostram mais claramente que na ausência do BTAH, **Figura 47a**, as correntes catódica e anódica, foram relativamente estáveis, embora com pequenas flutuações, que pode ser consequência da heterogeneidade da superfície. Na presença do inibidor, **Figura 47b**, no entanto, não foi possível distinguir a localização de cada metal, desde que as medições são dominadas pelas flutuações do sinal, tanto anódica quanto catódica por toda a superfície. Isto confirma a instabilidade do filme inibidor observado nas flutuações em potencial e nas medidas de impedância.



Figura 47 - Mapas de corrente representados na forma de linhas e em função do tempo da secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na (a) ausência e (b) presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹. Área analisada: 3 mm x 3 mm.

Como já mencionado anteriormente, na presença do BTAH a proteção catódica é comprometida. Isto pode ser mais bem observado nos mapas de SVET representados em 2D, **Figura 48**, onde se verifica a presença de pontos de densidade de corrente anódica sobre a superfície do aço. Embora a densidade de corrente caia significativamente e se mantenha constante, a proteção catódica é reduzida, em função de ser possível observar regiões de densidade de corrente anódica sobre a região do aço.



Figura 48 - Mapas de densidade de corrente em 2D e a imagem óptica da secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ em função do tempo na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

a) Estudo em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Foram realizadas medidas com a secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Na **Figura 49** são apresentados os diagramas de impedância. No diagrama de Nyquist, na ausência do inibidor, se observam a presença de arcos capacitivos com um arco indutivo entre eles, pouco visível. No diagrama de Bode a presença das constantes de tempo pode ser melhor observadas, uma na região de alta frequência e outras na região de baixa frequência. Este resultado auxilia no entendimento da **Figura 42**, na ausência de BTAH, onde estas constantes de tempo estão sobrepostas, o que justifica o aspecto achatado do diagrama e o baixo valor de n obtido na tabela 20. Comparando os valores de impedância com NaCl 0,01 mol.L⁻¹, no mesmo tempo estudado, observa-se que o aumento da concentração de NaCl promove um aumento nos processos corrosivos, verificado pela variação da componente real, quando a componente imaginária é zero, que passa de 10³ Ohm.cm² para 120 Ohm.cm². Notase uma maior complexidade na resposta do sistema com o aumento da concentração de cloreto, provavelmente por promover a formação de cloro complexos com o zinco. Por esta razão os estudos foram realizados em meio de 0,01 mol.L⁻¹ de NaCl.

Na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹ ocorre um aumento nos valores de impedância e o comportamento observado é semelhante ao obtido em meio de 0,01 mol.L⁻¹ de cloreto de sódio com a presença de oscilações a partir de 10 Hz, sugerindo que as oscilações estão relacionadas às características do filme formado.



Figura 49 - Impedância eletroquímica para a secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ após um período de 2 horas de imersão na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

b) Estudos em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ variando a concentração de BTAH e o tempo de imersão

Na **Tabela 21**, são apresentados os valores de potencial de corrosão, E_{corr} , para a secção do aço galvanizado imersa em solução 0,01 mol.L⁻¹ de NaCl a diferentes intervalos de tempo, na ausência e presença de BTAH 10⁻³ e 10⁻² mol.L⁻¹.

[BTAH] / mol I -1		E _{corr} / V	
[BIAII]/ monL	2h	4h	18h
Branco	-0,954±0,004	-0,956±0,002	-0,956±0,001
BTAH 10 ⁻³	-0,910±0,010	-0,920±0,010	-0,910±0,020
BTAH 10 ⁻²	-0,750±0,070	-0,700±0,070	$-0,600\pm0,100$

Tabela 21 - Valores de E_{corr} para a interfase secção transversal do aço galvanizado/NaCl 0,01 mol.L⁻¹ a diferentes tempo de imersão e diferentes concentrações de BTAH. Médias obtidas de pelo menos três experimentos.

Observa-se que, na ausência de BTAH, o potencial se mantém praticamente constante, sugerindo poucas modificações na interfase estudada no decorrer do tempo. A adição de BTAH eleva o potencial de cerca de 40 mV para concentração de BTAH 10^{-3} mol.L⁻¹, mas a mudança é significativa, da ordem de 200 mV, quando concentração de BTAH 10^{-2} mol.L⁻¹ é utilizada. Estes resultados mostram o efeito de inibidor anódico de BTAH. Por outro lado, a imprecisão no valor de E_{corr} se torna bem maior na presença de BTAH, e cresce com a concentração deste e com o tempo de imersão, chegando a ser cem vezes maior quando se comparam os valores de E_{corr} um tempo de imersão de 18 horas, na ausência e presença de BTAH 10^{-2} mol.L⁻¹. Estes resultados mostram a instabilidade do filme inibidor na superfície estudada.

Análises de EIE e SVET foram também realizadas sobre a secção transversal, variando as concentrações de benzotriazol em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ e o tempo de imersão. Na **Figura 50** são apresentados os diagramas de impedância na presença de benzotriazol nas concentrações 10^{-3} mol.L⁻¹ e 10^{-2} mol.L⁻¹.

Analisando o diagrama de Nyquist para 10^{-3} mol.L⁻¹ de benzotriazol e comparando-o com o branco observa-se que os valores da componente real da impedância, no mais baixo valor de frequência empregado (10^{-2} Hz) são mais elevados na solução com inibidor. Com o tempo de imersão o aumento nos valores de impedância é de 50% após 2 horas e o valor da R_p dobra após 4 horas, permanecendo constante até 18 horas, quando comparado com o branco.

No diagrama de Bode o ângulo de fase aumenta de 35° para cerca de 45°. Observa-se um alargamento da onda, no sentido de altas frequências e este alargamento aumenta com o tempo de imersão. Este comportamento sugere que há uma mudança nas características do filme que se modificam no sentido de aumentar a inibição dos processos corrosivos, tanto no que se refere à resistência de polarização quanto sobre propriedades capacitivas.

Com o aumento da concentração de benzotriazol para 10^{-2} mol.L⁻¹, analisando |Z| verifica-se que ocorre um pequeno aumento nos valores de impedância quando comparado com o branco e com BTAH 10^{-3} mol.L⁻¹. O ângulo de fase também aumenta para cerca de 50° no maior tempo estudado, de 18 horas.

A presença de oscilações a partir de 1 Hz foi observada, por esta razão alguns pontos foram omitidos no diagrama de Nyquist. Devido a estas dispersões não é possível fazer uma comparação na região de mais baixa frequência. Estas dispersões estão de acordo com o que se esperaria a partir das medidas de E_{corr} .



Figura 50 - Impedância eletroquímica da secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ variando o tempo de imersão na presença de BTAH 10^{-3} mol.L⁻¹ e 10^{-2} mol.L⁻¹. Medidas realizadas no E_{corr} .

Na **Figura 51** são apresentados os mapas de densidade de corrente em 2D da secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ em função do tempo de imersão para a interfase considerada, na ausência e presença de BTAH 10⁻² mol.L⁻¹. Neste caso, a superfície acompanhada foi a mesma, no decorrer do tempo, para cada sistema, isto é,

na ausência e presença de BTAH. Observa-se, na ausência de BTAH, que a superfície apresentou mapas praticamente idênticos, independentes do tempo, confirmando o obtido pelas técnicas anteriores, de que a superfície muda muito pouco com o tempo. Na presença de BTAH há vários aspectos a considerar:

1^a- Nesta concentração, 10^{-2} mol.L⁻¹, a área do zinco protegida pelo filme é muito menor, quando comparada com a observada para concentração de BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ (vide Figura 48).

2^a- Para esta concentração, a ação do BTAH está ligada às áreas contendo zinco.

3^a- As áreas protegidas e não protegidas mudam com o tempo, confirmando a instabilidade do filme.

4ª- Para o intervalo de tempo de 45 minutos são notadas, de forma discreta, regiões menos catódicas sobre o aço, caracterizadas pelo aparecimento de "pontos esverdeados", em lugar do "azul intenso".



Figura 51 - Mapas de densidade de corrente em 2D e a imagem óptica da secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ em função do tempo na ausência e presença de BTAH10⁻² mol.L-1.

6.2) Análise de Superfície

a) Microscopia Eletrônica de Varredura

Os produtos de corrosão do zinco se depositam sobre a superfície do aço-carbono, através de processos de difusão e migração. No caso da secção transversal, o aço-carbono se encontra entre dois eletrodos de zinco, em função disso ocorre à presença das seguintes regiões: a região do zinco, a região da interfase zinco/aço e a região do aço.

Ensaios por microscopia eletrônica de varredura seguida de espectroscopia por dispersão de energia foram realizados sobre estas regiões, com o objetivo de caracterizar a secção transversal. Foram realizadas análises da secção transversal na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Na **Figura 52** são apresentadas as micrografias na ausência de BTAH e as análises foram divididas nas regiões citadas acima: (a) zinco, (b) interfase zinco/aço e (c) aço.

Verifica-se que sobre o zinco, **região** (**a**), são predominantes os elementos Zn e O. Na interfase zinco/aço, **região** (**b**), além de Zn e do O a porcentagem atômica do Fe aumenta, mostrando sua fase metálica. Na área central do aço, denominada como **região** (**c**), se observa um teor elevado de ferro que corresponde à própria fase metálica do aço. É importante comentar que a presença de ouro (Au) foi devido à sua deposição para possibilitar a caracterização da amostra metálica que se encontrava embutida em uma resina não condutora.



Figura 52 - Análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dispersão de energia (EDS) para a secção transversal do aço galvanizado em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ após 18 horas de imersão.

Na presença de BTAH, **Figura 53**, se nota que a disposição dos produtos de corrosão sobre o aço se dá em uma faixa significativamente mais estreita. Sobre o zinco, no entanto, há um acúmulo dos produtos de corrosão por toda a sua extensão e de forma irregular. Este resultado mostra que não ocorre o recobrimento total da secção transversal, provavelmente por esta razão ocorrem às oscilações observadas nas medidas eletroquímicas. A presença de carbono e nitrogênio nos produtos sobre o zinco e aço na região interfacial foi observada. Não foi observada corrosão sobre aço por toda a extensão da amostra empregando esta técnica.



Figura 53 - Análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dispersão de energia (EDS) para a secção transversal do aço galvanizado após 18 horas de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹ + BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹.

b) Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X

Os produtos observados sobre a superfície da secção transversal foram caracterizados por XPS. Em virtude da dificuldade experimental de analisar a secção transversal, as análises foram realizadas sobre um par galvânico simulado. A construção do par galvânico foi feita da seguinte forma: partiu-se de uma chapa de aço galvanizado e se retirou parte do zinco superficial, empregando lixas de SiC, expondo o aço, como apresentado na **Figura 54**:



Figura 54: Confecção do par galvânico zinco/aço.

Foram analisadas a região interfacial do zinco e do aço e os principais elementos caracterizados foram: zinco, ferro, oxigêncio e nitrogênio. O carbono apresentou um forte pico originado pela sua presença na atmosfera e devido ao anel aromático do BTAH, e o cloreto se apresentou em traços.

Na **Figura 55** são apresentados os espectros das análises com relação ao zinco, ferro e oxigênio e suas deconvoluções. O ferro foi encontrado somente sobre o aço, ao contrário do zinco que foi encontrado sobre ambos os metais devido à sua dissolução e precipitação sobre o aço, onde o pH se torna elevado devido à reação catódica de redução de oxigênio (O_2/OH). O ion Zn^{2+} difunde e migra, neste caso, sob ação do campo elétrico, gerando produtos de corrosão ($Zn(OH)_2$, sobre o aço.



Figura 55 - Espectros de XPS sobre o zinco e sobre o aço do par galvânico, após 1 hora de imersão em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Na **Tabela 22** são apresentados os valores de energia de ligação (E_L) obtidos e suas atribuições, correspondentes aos principais compostos analisados e encontrados sobre o par galvânico. O ferro, foi observado somente sobre o aço, na forma reduzida e na forma de óxidos, neste caso, provavelmente decorrente da etapa de lavagem e secagem da superficie. Zinco foi detectado de duas formas, com energias de ligação de 1021,8 eV (ZnO) e 1023,3 eV. De acordo com a literatura, este pico, de maior energia, foi atribuído a um sal complexo, um hidroxicloreto, provavelmente simonkolleite¹⁵², Zn₅(OH)₈Cl₂. Na presença do BTAH, de
acordo com a literatura pode ocorrer a formação de um complexo com BTAH¹⁵³. Uma maior evidência da presença de BTAH na superficie é apresentada quando o espectro de energia se situa entre 404 eV e 398 eV. O Zn2p_{3/2} é um espectro similar para os substratos e mais afetado pela presença do inibidor, onde o pico do ZnO desaparece.

Tabela 22 – Principais compostos detectados e suas energias de ligação (E _L) obtidos das análises por XPS do par galvânico após 1 hora de imersão em NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10-1 mol.L ⁻¹ .			
Fórmula química E _L (eV)			
OFe	530,5		
OFe(OH)	531,2		
OH_2	533,9		
Fe^{0}	707,1		
FeO	710,1		
Fe ₃ O ₄	711,0		
Fe_2O_3	712,1		
$Zn(OH)_2$	1022,0		
$Zn_5(OH)_8Cl_2$	1023,2		
Zn-BTAH	1023,0		
$C_6H_5N_3$	400,2		
Zn-BTAH	401,2		
	stos detectados e suas energias de ligação $(E_L$ de imersão em NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ na ausênci Fórmula química OFe OFe(OH) OH ₂ Fe ⁰ FeO Fe ₃ O ₄ Fe ₂ O ₃ Zn(OH) ₂ Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ Zn-BTAH C ₆ H ₅ N ₃ Zn-BTAH		

Na **Figura 56** são apresentadas as análises referentes ao nitrogênio realizada sobre o par galvânico e sobre os metais separadamente.

Sobre o par galvânico foi observado, sobre o zinco, **Figura 56a**, a presença de um pico com energia de 401,2 eV e sobre o aço, **Figura 56b**, a presença de dois picos, obtêndo-se através da deconvolução, energias de 401,2 eV e 400,2 eV. Nos metais analisados separadamente, **Figura 56c**, observa-se a presença de um mesmo pico com energia de 400,2 eV. Estes valores são concordantes com a literatura por Kosec et al^{27,154} correspondentes ao complexo Zn-BTA (401,2 eV) e ao BTAH (400,2 eV) molecular.

No aço-carbono puro o valor da energia de ligação obtido foi correspondente ao BTAH molecular e sobre o zinco puro o pico observado apresenta menor intensidade e um pouco deslocado para um valor de energia maior, cerca de 400,5 eV. Esta diferença foi atribuída ao desvio experimental e admitiu-se ser o valor obtido correspondente também ao

BTAH molecular. No caso do zinco puro, a ausência do complexo Zn-BTA foi atribuida à concentração de ions Zn^{2+} ser significativamente menor do que a obtida na presença do par galvanico. Em função disso a concentração do complexo pode estar fora do limite de detecção da técnica.



Figura 56 - Espestro de XPS para N1s sobre o zinco e o aço do par galvânicol (superior) e sobre os metais separadamente (inferior), após 1 hora de imersão em NaCl 0,01mol.L⁻¹ na presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

A quantificação elementar apresentada na **Tabela 23**, mostra uma elevada afinidade do nitrogênio com a superfície do zinco, onde se encontra como o principal elemento, cerca de 58% da fração atômica. Além disso, a razão oxigênio/metal, [O/(Zn+Fe)], é muito maior sobre o aço, onde os óxidos se precipitam devido ao elevado pH, e esta relação é menor na solução contendo o inibidor, como era esperado. A inibição também é confirmada pela pequena quantidade de zinco precipitada sobre o aço na presença do BTAH (relação Zn/Fe).

imersão em NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ .				
	Aço		Zinco	
Elemento	Sem inibidor	Com inibidor	Sem inibidor	Com inibidor
Fe	5,8	7,0		
Zn	12,7	6,3	32,1	19,7
Ο	81,5	51,1	67,9	21,7
Ν		35,6		58,6
O/(Zn+Fe)	4,4	3,8	2,1	1,1
Zn/Fe	2,2	0,9		

Tabela 23 - Composição elementar (% em massa) e relação na superfície do par galvânico após 1 hora de imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

A presença do complexo Zn-BTA sobre a superfície do aço foi sugerida e pode ser atribuída à atração eletrostática que ocorre entre os ions Zn^{2+} e os íons OH^{-} presentes no cátodo, no entanto a formação do complexo é mais favorecida do que o $Zn(OH)_2$.

A possibilidade de formação de complexo com ferro é descartada devido à natureza catódica do aço sob estas condições. Embora tenham sido observados pontos de corrosão sobre o aço, como observado nos mapas de SVET 2D, **Figura 48**, na presença do BTAH, a fomação de complexo com o ferro não é favorecida. A alta energia do pico 401,2 eV provavelmente correponde à formação de um complexo com Zn(II), de acordo com as seguintes equações:

$$BTAH \rightarrow BTA^{-} + H^{+}$$
$$Zn^{2+} + 2BTA^{-} \rightarrow Zn(BTA)_{2}$$

No entanto, a estabilidade e a adesão deste complexo sobre a superficie é baixa e apresenta uma elevada irregularidade, como foi observado pelas análises por microscopia eletrônica de varredura, **Figura 53**. Os resultados mostram que o efeito inibidor do filme de BTAH é observado somente quando este se encontra presente em solução. Assim, embora a interação entre o BTAH e o zinco seja claramente maior do que com o aço, pode-se verificar que não há evidências da formação de um complexo polimérico, capaz de permanecer na superfície após a lavagem.

c) Espectroscopia Raman

As análises de XPS sugerem a formação do complexo Zn-BTAH. Em função deste resultado foram realizadas análises por espectroscopia Raman "ex situ" do cristal de benzotriazol e sobre o zinco na secção transversal após 24 horas de imersão em meio de NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de BTAH $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Na Tabela 24 são apresentados os números de onda das principais atribuições e na Figura 57 o espectro Raman. Os principais números de onda que caracterizam o cristal de benzotriazol estão apresentados no Capitulo 4 no item 4.6.

As análises nos permitem verificar que ocorrem mudanças significativas nos valores de número de onda no zinco da secção transversal. A torção do anel Tz muda de 538 cm⁻¹ e 632 cm⁻¹ para 546 cm⁻¹ e 647 cm⁻¹, a deformação N-H no plano desaparece e a respiração do anel Tz muda de 1210 cm^{-1} para 1178.

Estes resultados sugerem que o benzotriazol forma um complexo com o zinco, o mesmo foi verificado por Yuan et al¹⁵⁵. A elevada variação no estiramento do anel benzênico sugere que a interação do benzotriazol sobre a superfície do zinco ocorre de forma planar.

sobre a região do zinco na secção transversal 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ após 24 horas de imersão	em meio de NaCl 0,01 m	ol.L ⁻¹ na presença de benzotriazol
Atribuição	BTAH sólido	Zinco da secção transversal
Torção do anel Tz	538 ^m	546 ^{mf}
Torção do anel Tz	632 ^m	647 ^{mf}
Respiração do anel Bz	780^{MF}	780 ^f
Respiração do anel Bz no plano	1022^{f}	
Deformação N-H no plano	1096	
Torção N-H no plano	1148^{mf}	1147 ^{mř}
Respiração do anel Tz	1210^m	1178 ^F
Deformação C-H no plano	1280 ^m	1295 ^f
Estiramento do anel Tz	1388 ^F	1384 ^{MF}
Estiramento do anel Bz	1594 ^m	1581

Tabela 2	I - Valores de número de onda obtidos por Espectroscopia Raman "ex si	tu" do cristal de benzotriazol e
5	obre a região do zinco na secção transversal em meio de NaCl 0,01 mol.1	L ⁻¹ na presença de benzotriazol
1	0 ⁻¹ mol.L ⁻¹ após 24 horas de imersão	



Figura 57 - Espectroscopia Raman do cristal de benzotriazol e sobre a região do zinco na secção transversal em meio de NaCl 0.01 mol.L⁻¹ na presença de benzotriazol 10⁻¹ mol.L⁻¹ após 24 horas de imersão.

Foi realizada uma análise, por espectroscopia Raman, delimitando-se uma área, representada pela coloração vermelha, na interfase zinco/aço da secção transversal. Nesta área o laser realizou uma varredura para identificar uma frequência pré estabelecida que no caso foi 647 cm⁻¹, por se tratar de uma das frequências onde a torção do anel triazólico aparece quando há formação do complexo Zn-BTA. A varredura da superfície foi realizada, no sentido do zinco para o aço, com o objetivo de mostrar como o complexo Zn-BTA se apresenta na superfície. Na **Figura 58** é apresentada a varredura realizada sobre a área delimitada e seu respectivo espectro. Verifica-se a presença do complexo na região, **Figura 58a** e **Figura 58b** e se observou uma variação na sua concentração pela intensidade do pico. À medida que o laser se afasta da interfase zinco/aço o complexo não é mais detectado e sim

somente o BTAH molecular, **Figura 58c** e **Figura 58d** representado pelo pico em 780 cm⁻¹. Este resultado vai ao encontro do observado pelas medidas de XPS.

Esta análise também contribui para mostrar que, além do zinco com o BTAH formar uma barreira, esta barreira sobre a superfície da secção transversal é irregular, pois o pico que aparece na **região a**, **região b** e **região c**, se refere ao mesmo composto, porém em concentrações diferentes.



Figura 58 - Espectroscopia Raman de uma área delimitada na interface zinco/aço da secção transversal do aço galvanizado na presença de benzotriazol 10⁻¹ mol.L⁻¹ em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ no potencial de corrosão (E_{corr}) após 18 horas de imersão.

6.3) Conclusões

Os resultados obtidos neste capítulo permitem tirar as seguintes conclusões.

-O inibidor causa uma forte polarização anódica na secção transversal, com uma eficiência inibidora passando de 75% para 95% quando o tempo de exposição muda de 2 horas para 18 horas;

-A inibição resulta de um mecanismo misto, da inibição anódica no zinco e uma inibição catódica no aço. Há formação de um filme sobre o zinco que sofre um processo de dissolução e re-formação em frequências ~1Hz. A instabilidade do filme não é critica para a proteção desde que o inibidor esteja presente na solução, uma vez que a taxa de reconstrução do filme é rápida e é possível uma inibição por longos períodos;

-No caso da secção transversal de acordo com as energias de ligação do N1s o filme corresponde a uma interação química na superfície do zinco;

-Os resultados obtidos neste trabalho, aliados a anteriores, apontam para uma ação inibidora do BTAH para o zinco em meio de NaCl;

-A presença deste inibidor eleva duas ordens de grandeza à resistência à corrosão do zinco;

-O BTAH se mostra adsorvido na superfície do zinco mesmo quando observado por técnicas "ex-situ" (XPS);

CAPÍTULO 7

7) Estudo da corrosão do zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol em várias concentrações

Devido aos equilíbrios de protonação e deprotonação do BTAH, os estudos com este inibidor despertam a investigação científica, pelo fato de o filme formado apresentar composição diferente, dependendo da natureza e composição do eletrólito, da solução, e da superfície metálica e do potencial aplicado. Mesmo sabendo que há controvérsias sobre sua toxicidade^{156,157}, o BTAH continua sendo muito empregado, e os estudos com este inibidor são muito ricos em informações científicas e abrem caminho para o entendimento de outros inibidores orgânicos de adsorção. São poucos os trabalhos, na literatura, que tratam da ação inibidora do BTAH sobre o zinco puro¹⁵⁸.

A corrosão do zinco em meio de cloreto de sódio aerado já é bem conhecida e em geral os principais processos que ocorrem são a dissolução anódica do zinco e a redução do oxigênio dissolvido, como apresentado a seguir:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$
 Reação (1)
 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ Reação (2)

A solubilidade do hidróxido de zinco - $Zn(OH)_2$, é baixa, $K_{ps} = 3.10^{-17}$, e na interfase metal/solução aquosa os seguintes equilíbrios podem ocorrer:

$$\operatorname{Zn}^{2+} + 2\operatorname{OH}^{-} \Leftrightarrow \operatorname{Zn}(\operatorname{OH})_2$$
 Reação (3)

$$Zn(OH)_2 \Leftrightarrow ZnO + H_2O$$
 Reação (4)

Assim, o filme passivo de óxido e hidróxido de zinco formado sobre a superfície protege o metal, reduzindo a velocidade de oxidação^{159,160}.

a) Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto são apresentadas na **Figura 59** e os valores de E_{corr} são apresentados na **Tabela 25**. Verifica-se que com o aumento da concentração de BTAH o potencial de corrosão se desloca para valores mais positivos, sendo significativo na maior concentração estudada, cerca de 300 mV. Nesta concentração se verifica que o tempo para atingir o estado estacionário aumenta e a partir de 2700 segundos ocorre a presença de oscilações no sentido de potenciais mais negativos sugerindo, quebra e reformação do filme inibidor.



Figura 59 - Medidas de transitórios de potencial de circuito aberto do zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na presença e ausência de benzotriazol em várias concentrações.

ausencia e presença de benzotriazoi em varias c	concentrações.
Meio / mol.L ⁻¹	$\mathbf{E_{corr}}$ / \mathbf{V}
Branco	-0,966±0,001
BTAH 10 ⁻³	-0,947±0,003
BTAH 10 ⁻²	-0,904±0,009
BTAH 10 ⁻¹	-0,630±0,015

Tabela 25 - Valores médios de potencial de corrosão (E_{corr}), do zinco em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol em várias concentrações.

b) Medidas de impedância eletroquímica

As propriedades do filme formado e os processos interfaciais foram melhor analisados por espectroscopia de impedância eletroquímica. Antes de proceder à aplicação da técnica, o sistema foi aguardado por 2 horas até atingir a condição estacionária, ou seja, o potencial de circuito aberto estacionário. Os valores de resistência de polarização (R_p) foram adquiridos a partir da componente real no valor de mais baixa frequência (Z_{real} , freq \rightarrow 0).

Os diagramas de impedância, representados na forma de Nyquist e Bode, realizados no E_{corr} , são apresentados na **Figura 60**. No diagrama de Nyquist, na ausência do inibidor, se observa a formação de arcos capacitivos a presença de uma componente indutiva. Ao acrescentar o inibidor, os valores de impedância aumentam com o aumento da concentração de BTAH, chegando a um aumento de mais de duas ordens de grandeza. No diagrama de Bode ocorre o alargamento da onda e o deslocamento do pico para a região de frequências mais baixas. Os valores de eficiência inibidora podem ser visualizados na **Tabela 26** e chegam a 99% já na menor concentração estudada.



Figura 60 - Diagramas de Nyquist e Bode correspondentes ao zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH em várias concentrações após 2 horas de imersão, realizadas no E_{corr}.

Tabela 26 - Valores médios de resistência de polarização (R _p) e eficiência inibidora (θ) do zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol em várias concentrações após 2 horas de			
imersão.			
Meio / mol.L ⁻¹	$Z_{real}, f = \rightarrow 0 / Ohm.cm^2$	θ/ %	
Branco	$1,00.10^3 \pm 0,02$		
10⁻³	$13,9.10^4 \pm 0,8$	99,2±1	
10 ⁻²	$63,7.10^4 \pm 1,3$	99,8±1	
10⁻¹	$29,4.10^5 \pm 1,7$	99,9±1	

7.1) Estudo da corrosão do zinco na presença de benzotriazol 10⁻¹ mol.L⁻¹ em função do tempo em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹

Na continuidade dos estudos se verificou a influência do tempo de imersão sobre o comportamento eletroquímico do zinco na presença do benzotriazol 10^{-1} mol.L⁻¹ em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹. Foram empregados tempos de imersão de 2 horas, 4 horas e 18 horas.

a) Medidas de potencial de circuito aberto

Na **Figura 61**, como já observado, o BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹ desloca o potencial para valores mais positivos. Verificou-se se a ação do BTAH ocorreria sobre o zinco após decorrido um intervalo de tempo da sua imersão na solução de NaCl 0,01 mol.L⁻¹. O zinco foi imerso no eletrólito e após 30 minutos uma solução contendo BTAH foi adicionada, tendo o cuidado de, ao atingir o volume total, sua concentração permanecer igual a 10^{-1} mol.L⁻¹.

Na **Figura 61** são apresentados os resultados de potencial de circuito aberto adicionando o BTAH após 30 minutos de imersão do aço em NaCl 0,01 mol.L⁻¹. A adição de BTAH, após 30 minutos, eleva o potencial de corrosão do zinco para valores cerca de 200 mV mais positivos. Isso mostra que a sua atuação também ocorre quando há os produtos de corrosão de zinco sobre sua superficie. Provavelmente devido a presença de filmes de BTAH e de óxidos/hidróxidos ocorre uma diferença de cerca de 100 mV quando a superfície é comparada com o zinco imerso na solução já contendo o BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹. A presença das oscilações já observadas anteriormente, na **Figura 59**, ocorrem sugerindo que se trata de uma resposta das características do filme inibidor.



Figura 61 - Medidas de potencial de circuito aberto para zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹.

b) Medidas de polarização potenciodinâmica

Na **Figura 62** é apresentada a ação do BTAH por curvas de polarização anódica a baixa velocidade de varredura, 1 mV.s⁻¹, em NaCl 0,01 mol.L⁻¹ após 2 horas de imersão.

O potencial, na presença do inibidor, apresenta um deslocamento de mais de 300 mV para valores mais positivos como já observado nas medidas de E_{corr} . Analisando os valores de densidade de corrente, em função da sobretensão, se nota que há um pequeno decréscimo na densidade de corrente nas sobretensões iniciais e a partir de cerca de 0,1 V, na presença de BTAH, a densidade de corrente apresenta um pequeno aumento em comparação ao obtido na ausência do inibidor.



Figura 62 - Medidas de polarização potenciodinâmica do zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹, v.v. = 1 mV.s⁻¹, na presença e ausência de BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹.

c) Medidas de impedância eletroquímica para diferentes tempos de imersão

Na **Figura 63** são apresentados os diagramas de impedância para o zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BTAH 10⁻¹ mol.L⁻¹, após um tempo de investigação de 2 horas, 4 horas e 18 horas.

Na ausência de BTAH, nos diagramas de Nyquist os valores de impedância total diminuem com o tempo. A presença de uma componente indutiva foi observada no tempo de 2 horas e diminui com o tempo. No diagrama de Bode o máximo do ângulo de fase diminui de 69°, em 2 horas, para 51°, em 18 horas, e se desloca no sentido de frequências mais altas. Este comportamento é caracteristico de sistemas ativos.

Na presença do BTAH, há um aumento de cerca de duas ordens de grandeza nos valores de impedância e a componente indutiva também foi observada, porém no maior tempo estudado, de 18 horas, desaparece. Em geral a componente indutiva está relacionada a processos de dessorção¹⁶¹. No diagrama de Bode o ângulo de fase apresenta um aumento para 80°, já no primeiro tempo de imersão (2 horas) e se mantém constante por todo o intervalo de tempo estudado. O alargamento da onda ocorre de maneira significatica e pode ser associado à presença de mais de uma constante de tempo. Cachet et al¹⁶² estudaram a corrosão do zinco

em meio de NH_4C1 e em $NH_4C1 + ZnC1_2$ empregando impedância eletroquímica. Os autores apresentam três processos de relaxação em baixas frequências. E concluíram que o mecanismo de dissolução do zinco envolve dois intermediários adsorvidos e implica num processo de eletrodo lento com o aumento da polarização anódica. Os autores concluem que a estimulação de dissolução de zinco por ânions cloreto parece ter influência sobre várias etapas elementares do mecanismo de reação.

Os resultados apresentados sugerem que o BTAH se encontra na superficie do zinco e atua de maneira efetiva no sentido de diminuir os processos corrosivos. Dados encontrados na literatura¹⁶³, sugerem que o inibidor atua através da adsorção ou da formação de um complexo, levando a uma diminuição da dissolução deste metal.



Figura 63 - Diagramas de Nyquist e Bode do zinco puro em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ após diferentes tempos de imersão na ausência e presença de BTAH 10^{-1} mol.L⁻¹. Medidas realizadas no E_{corr}.

d) Ajuste dos dados de impedância

Os dados de impedância foram ajustados e os resultados dos ajustes são apresentados na **Figura 64** e na **Figura 65**. Nota-se que os valores de R_0 estão compatíveis com o esperado, para uma solução eletrolítica diluída (0,01 mol.L⁻¹), da ordem de centenas de Ohm.cm². Os valores de R_1 para o zinco, na solução sem BTAH, indicam a presença de um filme passivante da ordem de k Ω .cm² característico dos produtos de corrosão formados sobre este material²⁸ e, na presença de BTAH o valor de R_1 é cem vezes maior. Os valores de **n** servem para mostrar, de forma qualitativa, a complexidade da interfase, que nem apresenta comportamento

capacitivo (n=1), nem processo puramente difusional (n=0,5). O aumento no ângulo de fase e o alargamento da onda podem ser observados no diagrama de Bode e sugerem que a presença do BTAH, além de reduzir a área ativa sobre a superfície do zinco, muda o mecanismo dos processos³³.

Os resultados obtidos estão representados na **Tabela 27**. Pode-se observar que a eficiência para o zinco é elevada já em 2 horas de imersão chegando a 99% em 4 e 18 horas.

Tabela 27 - Parâmetros obtidos da ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o						
zinco na ausência e presença de BTAH 10^{-1} mol.L ⁻¹ em NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ .						
Meio	Tempo /	\mathbf{R}_0 /	$Q_{0,l}$ /	n ₁	\mathbf{R}_1	θ/
	h	Ohm.cm ²	$\mathbf{F.cm}^{-2}\mathbf{s}^{\mathbf{n}-1}$		Ohm.cm ²	%
	2	85	8,3.10-6	0,88	9,12.10 ³	
Zinco	4	84	$7,4.10^{-6}$	0,89	$2,80.10^3$	
	18	86	$1,5.10^{-5}$	0,79	$1,78.10^3$	
Zinco	2	78	$1,6.10^{-6}$	0,90	$1,52.10^5$	98
+	4	76	$1,5.10^{-6}$	0,90	$4,33.10^{5}$	99
BTAH	18	68	$2,2.10^{-6}$	0,88	$2,61.10^5$	99



Figura 64 - Resultado experimental e resultado do ajuste do zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ após 2 horas, 4 horas e 18 horas de imersão.



Figura 65 - Resultado experimental e resultado do ajuste do zinco em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na presença de BTAH 0,1 mol.L⁻¹, após 2 horas, 4 horas e 18 horas de imersão.

7.2) Isoterma de adsorção

Foi realizado um estudo da interfase zinco/BTAH através de curvas de polarização potenciodinâmica a baixa velocidade de varredura, 1 mVs⁻¹.

A partir das curvas de polarização realizadas na ausência e em várias concentrações de BTAH se calculou o grau de cobertura do inibidor. A eficiência inibidora (θ), neste caso, foi calculada a partir dos valores de resistência de polarização (R_p) obtidos na faixa de sobretensão de ±10 mV do E_{corr} . Os resultados obtidos foram levados a um gráfico onde se observou a dependência linear entre i e E, obtendo-se o coeficiente angular, cujo inverso corresponde a R_p .

Aplicaram-se os valores de θ ao modelo de isoterma de Langmuir. O modelo de Langmuir foi o primeiro escolhido, por ser um dos modelos mais simples⁷⁴. O modelo da Isoterma de Lagmuir admite que:

I-Ocorre à adsorção na forma de uma monocamada;

II-Não existe interação lateral entre espécies vizinhas adsorvidas;

III-Cada sítio pode acomodar uma única espécie adsorvida (molécula ou íon);

IV-As moléculas são adsorvidas em sítios definidos e localizados;

V-A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios.

VI-No equilíbrio, as velocidades dos processos de adsorção e dessorção são iguais.

Apesar de o modelo ter sido desenvolvido para sistemas onde ocorre a adsorção de um gás sobre a superfície, ele é muito empregado em sistemas onde a espécie a ser adsorvida encontra-se em solução. Assim o modelo de Langmuir pode ser representado pela equação:

$$\theta / (1-\theta) = K_{ads}.C$$
 Equação (1)

$$C / \theta = 1 / K_{ads} + C$$
 Equação (2)

Onde:

C = concentração da espécie a ser adsorvida;

 θ = grau de cobertura da superfície metálica;

 K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção.

O resultado da isoterma de adsorção aplicada à interfase Zn/BTAH é apresentado na Figura 66.

Para o zinco metálico a adsorção do benzotriazol obedece à isoterma de Langmuir e o coeficiente angular, dentro da precisão experimental, é igual a 1. O inverso do coeficiente linear corresponde à constante de equilíbrio de adsorção igual a $1,0.10^5 \text{ mol}^{-1}$.L. O cálculo da concentração de BTAH necessária para uma eficiência inibidora de 99% pode ser feito empregando o valor médio de K_{ads}, dado pela **equação 2**, apresentada acima. Obtem-se.

$$K_{ads} = 1,0.10^5 \text{ mol}^{-1}.L$$

Admitindo a isoterma de Langmuir, C= 3.10^{-3} mol.L⁻¹. O valor experimental obtido da eficiência inibidora para C = 3.10^{-3} mol.L⁻¹ é θ =95%. Estes resultados quando comparados, mostram uma imprecisão de 4%, coerente com o desvio das medidas experimentais de resistência de polarização.



Figura 66 - Isoterma de Langmuir para o filme de BTAH formado sobre zinco metálico em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹.

Através do valor de constante de equilíbrio de adsorção se calculou o valor do ΔG^{o}_{ads} a partir da relação:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{ads}$$

O valor de ΔG°_{ads} obtido a partir de $K_{ads} = 1,0.10^5 \text{ mol}^{-1}$.L foi igual a -28,5 kJ.mol⁻¹. Este resultado sugere que a interação zinco/BTAH é de natureza química. Da Costa³³ em estudos sobre cobre em meio de ácido sulfúrico encontrou que o $K_{ads} = 8.10^3 \text{ mol}^{-1}$.L e ΔG°_{ads} foi de -22,3 kJ.mol⁻¹. Esta comparação mostra que a interação do Zn-BTAH é mais forte do que a interação Cu-BTAH. A análise de superfície por espectroscopia Raman, no caso do cobre, indica a formação do complexo, conforme descrito no **capitulo 1**.

7.3) Análise de superfície

a) Espectroscopia fotoeletrônica de Raio X

Foram realizadas análises sobre os produtos formados sobre o zinco na ausência e presença de BTAH 0,1 mol. L^{-1} em meio de NaCl 0,01 mol. L^{-1} após 2 horas de imersão.

Os principais produtos da oxidação do zinco^{164,165,166,167} em meio de cloreto de sódio são ZnO, Zn(OH)₂ e ZnCl₂. No caso do ZnCl₂ sua energia pode ser muito próxima a do Zn(OH)₂, no entanto a quantidade de óxidos e hidróxidos preponderam e o ZnCl₂ é solúvel.

A análise da superfície do zinco realizada empregando XPS é apresentada na Figura67. Na Tabela 28 se encontram as energias de ligação e porcentagem em massa.

Nota-se que as espécies ZnO e Zn(OH)₂ se encontram presentes também na presença do inibidor, no entanto a porcentagem cai, sendo mais significativamente para o ZnO. Verifica-se a evidência do BTAH ($C_6H_5N_3$) molecular que é representado pela energia de 400,56 eV. Este resultado não está de acordo com os encontrados na literatura^{148,158,168}, que indicam a formação do complexo Zn(BTA)₂.

Por outro lado a evidência do complexo no zinco quando em contato galvânico com o aço, aliado aos valores de ΔG^{o}_{ads} obtidos para o zinco, analisado separadamente, através da isoterma de adsorção, leva a crer que houve, no caso das medidas de XPS sobre zinco, baixa sensibilidade para detectar este complexo.

É importante comentar que medidas de espectroscopia Raman "ex situ" foram realizadas sobre o zinco, separadamente, a vários tempos de imersão em meio de NaCl 0,01 mol. L^{-1} na presença de BTAH 10⁻¹ mol. L^{-1} porém não se obteve sinal.



Figura 67 - Espectros de XPS e deconvolução sobre o zinco após 1 hora de imersão em meio de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência de BTAH 0,1 mol.L⁻¹.

Tabela 28: Energia de ligação e porcentagem em massa obtida da deconvolução dos espectros de XPS
obtidos da análise de superfície do zinco após 2 horas de imersão em meio de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹ na
ausência e presença de benzotriazol 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ .

Zinco sem BTAH			
Zn2p3	E _L (eV)	% massa	
Zn(OH) ₂	1023,19	21,62	
O1s	E _L (eV)	% massa	
ZnO	532,82	78,38	
	Zinco com BTAH		
Zn2p3	E _L (eV)	% massa	
Zn(OH) ₂	1022,86	13,24	
O1s	E _L (eV)	% massa	
ZnO	531,8	32,47	
H_2O	533,3	33,89	
N1s	E _L /eV	% massa	
$C_6H_5N_3$	400,56	20,4	

7.4) Conclusões

Os resultados obtidos permitem tirar as seguintes conclusões.

- Observa-se uma eficiência inibidora do benzotriazol de 95%, para o zinco em meio de NaCl para BTAH 3,0.10⁻³ mol.L⁻¹;

-O benzotriazol sobre zinco segue a isoterma de Langmuir apresentando um ΔG^{o}_{ads} igual a -28,5 kJ.mol.L⁻¹ sugerindo a formação de um complexo Zn-BTA;

-Através das medidas de XPS entretanto a presença do complexo Zn-BTA na superfície do zinco não foi observada.

CAPÍTULO 8

8) Principais conclusões

a) Estudo da interfase aço-carbono/H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol e da mistura benzotriazol/íons Cu(II) em várias concentrações

- O benzotriazol em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹ se comporta como inibidor misto e inibe a corrosão em intervalos de tempo pequenos (30 minutos), chegando a uma eficiência de 95% para benzotriazol 10⁻¹ mol.L⁻¹. A eficiência inibidora depende da composição do aço e da natureza das inclusões presentes.

- A presença de íons Cu(II) em relações BTAH/Cu(II) que favoreçam a formação do complexo Cu(I)BTA aumenta a eficiência inibidora sobre o aço-carbono em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹, mas só é observada a pequenos intervalos de tempo, nas condições estudadas. A presença de cobre metálico, na superfície do aço, foi detectada em maiores intervalos de tempo.

b) Estudo da interfase aço-carbono/NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol em várias concentrações

- O benzotriazol se comporta como inibidor misto em meio de cloreto de sódio 0,01 mol.L⁻¹ e para o benzotriazol 10⁻² mol.L⁻¹a ação inibidora aumenta com o tempo de imersão, atingindo uma eficiência máxima de 90% em 14 horas.

- As análises da superfície por espectroscopia Raman, para o benzotriazol 10⁻² mol.L⁻¹, apontam para a formação de um complexo misto com ferro(II) e ferro(III).

c) Estudo da interfase secção transversal/NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol 10⁻¹ mol.L⁻¹

- O filme formado sobre a secção transversal apresenta processos de dissolução e precipitação, porém promove uma eficiência de 95% a partir de 4 horas de imersão.

 - A ação inibidora se dá pela formação de um complexo com o zinco (Zn-BTA) sobre o zinco e a redução da velocidade da reação de redução do oxigênio por adsorção de moléculas de benzotriazol.

c) Estudo da interfase zinco/NaCl 0,01 mol.L⁻¹ na ausência e presença de benzotriazol 10⁻¹ mol.L⁻¹

O benzotriazol se apresentou melhor inibidor para zinco em meio de cloreto de sódio
 0,01 mol.L⁻¹. Comparando os materiais estudados, a eficiência inibidora do benzotriazol
 ocorre na seguinte ordem Zn>Aço-carbono>Aço galvanizado.

- O filme formado sobre zinco obedece à Isoterma de Langmuir com $K_{ads} = 1,0.10^5$ mol⁻¹.L e $\Delta G_{ads}^{\circ} = -28,5$ kJ.mol.L⁻¹ e apresenta uma eficiência inibidora de 99% para a concentração igual a $3,0.10^{-3}$ mol.L⁻¹.

CAPÍTULO 9

9) Sugestão para trabalhos futuros

- Tentar elucidar por outras técnicas, a presença ou não do filme de Cu(I)BTA na superfície do aço em meio de ácido sulfurico 0,5 mol.L⁻¹ contendo benzotriazol e íons Cu(II).

- Estudar os processos empregando convecção forçada, no sentido de melhor entender a mudança nas características dos filmes de benzotriazol e de óxidos com o tempo.

-Os estudos de análise de superfície do zinco em meios contendo benzotriazol devem ser continuados no sentido de detectar a natureza molecular ou de complexo do filme do inibidor.

Referências Bibliográficas

¹ Matjaz^{*} Finšgar, Ingrid Milošev. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science*, v. 52, p. 2737–2749, 2010.

² R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki. A SERS study in inhibition machanisms of benzotriazole and its derivatives for copper corrosion in sulphate solutions. *Corrosion Science* v. 28, n.87, 1988.

³ Benzotriazole. BIBRA working group. *Toxicology advice & consulting*, 6 pgs., 1995.

⁴ Maurer T; Meier F. Sensitization potential of benzotriazole. *Contact Dermatitis*. v.10, n.3, p. 163-165, 1984.

⁵ D. Tromans and J. C. Silva. Anodic Polarization Behavior of Copper in AqueousChloride/Benzotriazole Solutions. *Corrosion Science*, v. 53, n.1, p. 16-25, 1997.

⁶ D.S. Hart, L.C. Davis, L.E. Erickson, T.M. Callender. Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 9–17, 2004.

⁷ Erping Bi, Torsten C. Chimidt, and Stefan B. Haderlein. Sorption of Heterocyclic Organic Compounds to Reference Soils: Column Studies for Process Identification. *Environmental Science Technology*, v. 40 n. 19, p. 5962-5970, 2006.

⁸ John M. Zachara, Calvin C. Alnsworth, Christina E. Cowan and Berta L. Thomas. Sorption of Binary Mixtures of Aromatic Nitrogen Heterocyclic Compounds on Subsurface Materials. *Environmental science & technology*, v. 21, p.397-402, 1987.

⁹ Bioassay of 1H-benzotriazole for possible carcinogenicity. National Cancer Institute Carcinogenesis Technical Report Series (National Toxicology Program), v. 88, p. 1-131, 1978.

¹⁰ Stouten H; Rutten A; Van de Gevel IA; De Vrijer F. Arbete och Hälsa. *Nordic expert group: The Dutch expert committee*, v.24, 20 p.2000.

¹¹ Health Council of the Netherlands (Gezondheids raad) v.14O p. 55, 2000.

¹² E. Stupnišek-Lisac, A. Lončaric Božic and I. Cafuk. Low-toxicity copper corrosion inhibitors. *Corrosion*, v. 54, n. 9, 1998.

¹³ David A. Pillard, Jeffrey S. Cornell, Doree L. Dufresne and Mark T. Hernadez. Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species. *Water Research*; v.35, n.
2, p. 557-560, 2001.

¹⁴ Hem LJ; Hartnik T; Roseth R; Breedveld GD. Photochemical degradation of benzotriazole. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, v.38, n.3, p. 471-81, 2003.

¹⁵ K. S. McNeill, D. A. Cancilla. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.
82, p. 265-269, 2009.

¹⁶ Bi E; Schmidt TC; Haderlein SB. Environmental Factors Influencing Sorption of Heterocyclic Aromatic Compounds to Soil. *Environmental science & technology*, v. 41, n. 9, p. 3172-3178, 2007.

¹⁷Yu Jia, Per Agaard, Gijs D. Breedveld. Sorption of triazoles to soil and iron minerals. *Chemosfere*, v.67, p. 250-258, 2007.

¹⁸ Gijs D. Breedveld, Roger Roseth, Magnus Sparrevik, Thomas Hartnik and Lars J. Hem. Persistence of the de-icing additive benzotriazole at an abandoned airport. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 3, p. 91-101, 2003.

¹⁹ Benzotriazoles: category justification and testing rationale (2001). http://www.epa.gov/HPV/pubs/summaries/benzo/c13456.pdf. Acessado em 09/11/2009.

²⁰ Harris CA; Routledge EJ; Schaffner C; Brian JV; Giger W; Sumpter JP. Benzotriazole is antiestrogenic in vitro but not in vivo. *Environmental toxicology and chemistry*, v. 26, n. 11, p.2367-72, 2007.

²¹ Robert Loos, bernd Manfred Gawlik, Giovanni Locoro, Erika Rimaviciute, Serafino Contini, Giovanni Bidoglio. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, v.157, p. 561-568, (2009.

²² Procter and Gamble, Ltd., British Patent, 652339, December 1947.

²³ J. B. Cotton, *Proceedings of the 2nd International Congress on Metallic Corrosion*, NACE.
New York, 590–596, 1963.

²⁴ J. Rubim, I. G. R. Gutz, O. Sala and W. J. Orville-Thomas. Surface-enhancend Raman spectra of benzotriazole adsorbed on copper electrode. *Journal of Molecular Structure*, v. 100, p. 571-58, 1983.

²⁵ Aramaki, K.; Kiuchi, T.; Smumiyoshi, T.; Nishihara, H. Surface Enhanced Raman scattering and Impedance Studies on the Inhibition of Cooper corrosion in sulphate solution by 5-substituited Benzotriazoles. *Corrosion Science*, v. 32, n. 5-6, p. 593-607, 1991.

²⁶ Villamil, Ruth 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.

²⁷ Tabeja Kosec; Darja Kek Merl; Ingrid Milošev. Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper–zinc alloys and zinc in chloride solution. *Corrosion Science*, v. 50, p. 1987-1997, 2008.

²⁸ A. M. Fenelon, C. B. Breslin. An electrochemical study of the formation of Benzotriazole surface films on Copper, Zinc and a Copper-Zinc alloy. *Joural of applied electrochemistry*, v.31, n. 5, p. 509-516, 2001.

²⁹ G. W. Poling. Reflection Infra-Red Studies of films formed by benzotriazole on Cu*. *Corrosion Science*, v.10, p. 359-370, 1970.

³⁰ Yong Jiang, James B. Adams. First principle calculations of benzotriazole adsorption onto clean Cu(1 1 1). *Surface Science*, v. 529, n. 3, p. 428-442, 2003.

³¹ Marek Graff, Jolanta Bukowska, Katarzyna Zawada. Surface enhanced Raman scattering (SERS) of 1-hydroxybenzotriazole adsorbed on a copper electrode surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 567 p. 297–303, 2004.

³² Nageh K. Allam, Ahmed Abdel Nazeer, Elsayed A. Ashour. A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 157, n.5, p. C174-C177, 2010.

³³ Sylvia Lucia Feitosa Affonso da Costa. **Ação do inibidor benzotriazol (BTAH) na corrosão do cobre por íons Fe(III) em meios de H₂SO₄ 0,5 M e de HCl 1,0 M**. Dissertação (Mestrado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

³⁴ S.L.F.A. da Costa, S. M. L. Agostinho, H. C. Chagas and J. C. Rubim. Inhibiting action of benzotriazole on copper corrosion in deaerated sulfuric acid containing ferric íons by the rotating disk electrode, fluorescence, and Raman spectroscopies. *Corrosion*, v. 43, n.3, p. 149-152, 1987.

³⁵ S.L.F.A. da Costa, J. C. Rubim, S. M. L. Agostinho. Espectroelectrochemical study of the corrosion of a copper electrode in deaerated 1.0 HCl solutions containing Fe(III) - Effect of the corrosion inhibitor benzotriazole. *Journal of Electroanalitical Chemistry*, v. 220, n. 2, p. 259-268, 1987.

³⁶ S.L.F.A. da Costa, S. M. L. Agostinho and J. C. Rubim. Electrochemical behavior of copper in deaerated 1.0 HCl solutions in the absence and presence of Fe(III) and benzotriazole (BTAH). *Journal of Electroanalitical Chemistry*, v. 295, n. 1, p. 203-214, 1990.

³⁷ Ruth Flavia Vera Villamil. **Estudo espectroeletroquímico do dodecilsulfato de sódio na ausência e presença do benzotriazol nas interfases Cu / H_2SO_4 e Cu / HCl**. Tese (Doutorado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. ³⁸ Douglas Kais da Silva. Estudo da interação composto triazólico-surfactante e seu efeito em interfases metal-solução eletrolítica. Dissertação (Mestrado em físico-química) -Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

³⁹ A. Arancibia, J. Henrique-Roman, M. A. Páez, L. Padilla-Campos, J. H. zagal, J. Costamagna, G. Cárdenas-Jirón. Influence of 5-chloro and 5-methyl benzotriazole on the corrosion of copper in acid solution: an experimental and a theoretical approach. *Journal Solid State Elechochemical*, v. 10, p. 894-904, 2006.

⁴⁰ S. M. Milić, M. M. Antonijević. Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions. *Corrosion Science*. v. 51, p.28-34, 2009.

⁴¹ R. Ravichandran, S. Nanjundan and N. Rajendran. Corrosion inhibition of brass by benzotriazole derivatives in NaCl solution. *Anti-CorrosionMethods and Materials*, v. 52, n.4, p. 226-232, 2005.

⁴² Nageh K. Allam,a, z Hussein S. Hegazy, and Elsayed A. Ashourb. Adsorption–Desorption Kinetics of Benzotriazole on Cathodically Polarized Copper. *Journal of The Electrochemical Society*, n. 157, v.5, p. C174-C177, 2010.

⁴³M. M. Antonijevic, S. M. Milic, S. M. Serbula. G. D. Bogdanovic. The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 3693-3701, 2005

⁴⁴ Nageh K. Allam, Elsayed A. Ashour. Promoting effect of low concentration of benzotriazole on the corrosion of Cu10Ni alloy in sulfide polluted salt water. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 5007-5011, 2008.

⁴⁵ José Maria Maciel. Construção, caracterização e emprego de um eletrodo de cilindro rotativo no estudo da corrosão da liga cupro-níquel 90:10. Tese (Doutorado em físicoquímica) -- Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996. ⁴⁶ José Maria Maciel, Ruth Flavia Vera Villamil Jaimes, Paola Corio, Joel Camargo Rubim, Pedro Luis Volpe, Augusto Agostinho Neto, Silvia Maria Leite Agostinho. The characterisation of the protective film formed by benzotriazole on the 90/10 copper–nickel alloy surface in H_2SO_4 media. *Corrosion Science*, n. 50 p. 879–886, 2008.

⁴⁷ Husnu Gerengi, Kazimierz Darowicki, Pawel Slepski, Gozen Bereket e Jacek Ryl. Investigation effect of benzotriazole on the corrosion of brass-MM55 alloy in artificial seawater by dynamic EIS. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 14, p. 897–902, 2010.

⁴⁸ Husnu Gerengi, Kazimierz Darowicki, Gozen Bereket, Pawel Slepski. Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS. *Corrosion Science*, v. 51, p. 2573–2579, 2009.

⁴⁹ P. Slepski, K. Darowicki, K. Andrearczyk. On-line measurement of cell impedance during charging and discharging process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 633, p. 121–126, 2009.

⁵⁰ G. Bereket and A. Pinarbaşi. Electrochemical thermodynamic and kinetic studies of the behaviour of aluminium in hydrochloric acid containing various benzotriazole derivatives. *Corrosion Engeneering, Science and Technology*, v. 39, n. 4, 2004.

⁵¹ Tabeja Kosec; Ingrid Milošev; Boris Pihlar. Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 8863-8873, 2007.

⁵² C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: bulk zinc. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 509–518, 2001.

⁵³ Boto, K. G.; Lindsay, F.; Williams, G. The Determination of the Corrosion Rate of Zinc in Solution by the Differential Pulse Method. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 127, n.5, p. 656-661, 1977.

⁵⁴ Zembura, Z.; Burzynska, L.. The corrosion of zinc in de-aerated 0.1 M NaCl in the pH range from 1.6 to 13.3. *Corrosion Science*, v. 17, p. 871-878, 1977.

⁵⁵ Deslouis, C. The cathodic mass transport process during zinc corrosion in neutral aerated sodium sulphate solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 181, p.119-136, 1984.

⁵⁶ Baugh, L. M. Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral - acid media - I. Pure zinc in solutions of various sodium salts. *Electrochimica Acta*, v. 24, n. 6, p 657-667, 1978.

⁵⁷Xinghua Guo, Maozhong Na, Pexia Yang, Haixian Li, Caina Su. Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 482, p. 487-497, 2009.

⁵⁸ T. N. Ostanina, V. M. Rudoi, A. N. Ovsyannikova, and V. B. Malkov. Magnesium Alloys Spontaneous Dissolution Features under External Anodic Polarization in Presence of Inhibitors. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 46, n. 6, p. 707–713, 2010.

⁵⁹ Danick Gallant, Michel Pézolet, Stéphan Simard. Inhibition of cobalt active dissolution by benzotriazole in slightly alkaline bicarbonate aqueous media. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 4927–4941, 2007.

⁶⁰ B. Beverskog and I. Puigdomenech. Revised Pourbaix Diagrams for iron at 25-300°C. *Corrosion Science*, v. 38, n. 12, p. 2121-2135, 1996.

⁶¹ S. A. Umoren, M. M. Solomon, I. I. Udosoro, A. P. Udoh. Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution. *Cellulose*, v. 17, n. 635–648, 2010.

⁶² M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti. Reation model for iron dissolution studied by electrode impedance. 1. Experimental results and reaction model - REPLY. *Journal of Electrochemical Society*, v. 128, n. 12, p. 2606, 1981.
⁶³ M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti. Impedance measurements of the anodic iron dissolution. *Journal of Electrochemical Society*, v. 128, n.6, p. 1294-1295, 1981.

⁶⁴ M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti. Reaction Model for iron dissolution studied by electrode impedance 1. Experimental results and reaction model. *Journal of Electrochemical Society*, v. 128, n.2, p. 266-274, 1981.

⁶⁵ M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance. I. Experimental Results and Reaction Model. *Journal of Electrochemical Society*, v. 128, p. 257, 1981.

⁶⁶ Barcia O. E., Mattos O. R. Reaction model simulating the role of sulfate and chloride in anodic-dissolution of iron. *Electrochimica Acta*, v. 35, n.10, p. 1601-1603, 1990.

⁶⁷ Barcia O. E.; Mattos, O. R.; Tribollet, B.. Anodic Dissolution of Iron in Acid Sulfate Under Mass Transport Control. *Journal of Electrochemical Society*, v. 139, n.2, p. 446, 1992.

⁶⁸ Cunha, M.T. da; Rodrigues, P.R.P.; Cordeiro, G.G.O.; D'Elia, E.; Agostinho, S.M.L.. Electrochemical studies of the interface Fe/0.5 mol L^{-1} H₂SO₄ in the presence of benzotriazole and tolytriazole. *Materials Chemistry and Physics*, v. 116, p. 469–473, 2009.

⁶⁹ P. G. Cao, J. L. Yao, J. W. Zheng, R. A. Gu, Z. Q. Tian. Comparative Study of Inhibition Effects of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions as Observed with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Langmuir*, v. 18, p. 100-104, 2002.

⁷⁰ Peigen Cao, Renao Gu,, and Zhongqun Tian. Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Studies on Inhibition of Iron Corrosion by Benzotriazole. *Langmuir*, v. 18, p. 7609-7615, 2002.

⁷¹ J. L. Yao; B. Ren; Z. F. Huang; P. G. Cao; R. A. Gu; Zhong-Qun Tian. Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1263-1271, 2003. ⁷² Santos, I. V. de S.. Filmes de benzotriazol sobre materiais ferrosos: formação, eficiência, resistência, efeito de aditivos e do transporte de massa. Dissertação (Mestrado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

⁷³ Santos, I. V. de S.; Lorenzo, de M.; Izolda, C.; Agostinho, S. M. L.. Efeito das inclusões presentes no aço carbono na atuação do benzotriazol como inibidor de corrosão em meio de ácido sulfúrico. 24° Congresso Brasileiro de Corrosão, 2004, Rio de Janeiro, 2004.

⁷⁴ Maico T. da Cunha. Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico. Dissertação (Mestrado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

⁷⁵ Douglas K. da Silva, Gisele C. B. Ribas, Maico T. da Cunha, Silvia M. L. Agostinho, Paulo R. P. Rodrigues. Benzotriazole and tolytriazole as corrosion inhibitors of carbon steel 1008 in sulfuric acid. *Portugaliae Electrochimica Acta*, n. 24, p. 323-335, 2006.

⁷⁶ Gisele Cristiane Becher Ribas. Oxidação do aço carbono 1008 em meio aquoso de ácido sulfúrico: estudo do sinergismo álcool-benzotriazol como inibidores. Dissertação (Mestrado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

⁷⁷ Juliana Vieira Custódio. Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas de base água. Dissertação (Mestrado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

⁷⁸ Goma Gamal K. Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid. *Materials Chemistry and Physics*, n. 55, p. 235-240, 1998.

⁷⁹ K. Babic-Samardzija, N. Hackerman. Triazole, benzotriazole and substituted benzotriazoles as corrosion inhibitors of iron in aerated acidic media. *Journal of solid State Electrochemistry*, v. 9, n. 7, p. 483-497, 2005.

⁸⁰ A. Popova; M. Christov; A. Zwetanova. Effect of the molecular structure on the inhibitor properties of azoles on mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid. *Corrosion Science*, v. 49, n. 5, p. 2131-2143, 2007.

⁸¹ S. Tamil Selvi, V. Raman and N. Rajendran. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. *Journal of Applied Electrocnhemistry*, v. 33, p. 1175-1182, 2003.

⁸² A. Popova, M. Christov. Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. *Corrosion Science*, v. 48, n.0, p. 3208-3221, 2006.

⁸³ A. Popova. Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles. *Corrosion Science*, v. 49, n. 5, p. 2144-2158, 2007.

⁸⁴ Rodrigues, P. R. P. Ação do benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço inoxidável 304 em meio de H₂SO₄ 2 M empregando como solventes água e mistura água etanol. 1993. 105 f. Dissertação (Mestrado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1993.

⁸⁵ Rodrigues, P. R. P. O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrrosas em meios de ácido sulfúrico .Tese (Doutorado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1997.

⁸⁶ P. R. P. Rodrigues, J. O. Zerbino, S. M. L. Agostinho. Voltammetric and ellipsometric studies of films formed on 304 stainless steel in sulphuric acid solution without and with benzotriazole. *Electrochemical methods in corrosion research VI, PTS 1 and 2, Book Series: Materials Science Forum*, v. 289, n. 2, p. 1299-1309, 1998.

⁸⁷ A.K. Satpati; P.V. Ravindran. Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media. *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, n. 2-3, p. 352-359, 2008.

⁸⁸ Ruth Flavia Vera Villamil. Efeito do dodecilsulfato de sódio em diferentes interfases eletroquímicas metal-solução eletrolítica. Dissertação (Mestrado em físico-química) -Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1996.

⁸⁹ Aranha, H. **O benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão do aço inoxidável 304 imerso em banhos de decapagem ácidos**. 1994. 94 f. Dissertação (Mestrado em físicoquímica) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1994.

⁹⁰ Aranha, H. Viabilidade do emprego do inibidor de corrosão benzotriazol para o aço inoxidável 304 em banhos de decapagem utilizados em industrias siderurgicas. 1998. 146f. Tese (Doutorado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1998.

⁹¹ P. Matheswaram, A. K. Ramasamy. Influence of benzotriazole on corrosion inhibition of mild steel in citric acid medium. *E-Journal of Chemistry*, v. 7, n. 3, p. 1090-1094, 2010.

⁹² Maciel, J. M.; Jaimes, R. F. V. V.; Corio, P.; Rubim, J. C.; Volpe, P. L.; Agostinho, A. N.; Agostinho, S. M. L. The characterisation of the protective film formed by benzotriazole on the 90/10 copper-nickel alloy surface in H₂SO₄ media. *Corrosion Science*, v. 50, n. 3, p. 879-886, 2008.

⁹³ Da Costa, S. F. L. A.; Agostinho, S. M. L.; Rubin, J. C.. Spectroelectrochemical study of passive films formed on brass electrodes in 0.5 M H₂SO₄ aqueous solutions containing benzotriazole (BTAH). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 295, p. 203-214, 1990.

⁹⁴ Rubim, Joel C.; Kim, Jae-Ho; Henderson, Eric; Cotton, Therese M.. Surface-Enhanced Raman Scattering and Atomic Force Microscopy of Brass Electrodes in Sulfuric Acid Solution Containing Benzotriazole and Chloride Ion. *Applied Spectroscopy*, v.47, n.1, p. 80-84, 1993. ⁹⁵ Ravichandran, R.; Nanjundam, S and Rajendran, N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions. *Applied Surface Science*, v.236, n. 1-4, p. 241-250, June, 2004.

⁹⁶ Ravichandran, R.; Nanjundam, S and Rajendran, N. Corrosion inhibition of brass by benzotriazole derivatives in NaCl solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 52, n.4, p. 226-232, 2005.

⁹⁷ Mansikkmaki, K; Haapanen U.; Johans, C.; Kontturi, K. and Valdem. Adsorption of benzotriazole on the surface of copper alloys studied by SECM and XPS. *Journal of the Electrochemistry Society*, v. 153, n.8 p. B311-B318, 2006.

⁹⁸ Bentiss, F.; Lagrenee, M.; Traisnel, M.; Hornez, J. C.. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. *Corrosion Science*, v. 41, p. 789-803, 1999.

⁹⁹ Da-Quan Zhang, Qi-Rui Cai, Xian-Ming He, Li-Xin Gao, and Gui Soon Kim. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc íons. *Materials Chemistry and Physics*, v. 114, n. 2-3, p. 612-617, 2009.

¹⁰⁰ Z. Vivian Feng, A. A. Gewirth. Atomic force microscopic study of polymeric film growth in copper electroplating bath with benzotriazole . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 601, n. 1-2, p.242-250, 2007.

¹⁰¹ J. Zhang, Q. Zhang, H. Ren, W. Zhao, H. Zhang. Inhibition performance of 2mercaptobenzothiazole derivatives in CO₂ saturated solution and its adsorption behavior at Fe surface. *Applied Surface Science*. v. 253, n. 18, p. 7416-7422, 2007.

¹⁰² Cheng, S; Chen, S; Liu, T; Chang, X and Yin, Y.. Carboxymethylchitosan plus Cu²⁺ mixture as an inhibitor used for mild steel in 1 M HCl. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 19, p.5932-5938, 2007.

¹⁰³ 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.

¹⁰⁴ Michael J. Franklin, David C. White, and Hugh S. Isaacas. Pitting corrosion by bacteria on carbon steel, determinate by the Scanning Vibrating Electrode Techinique. *Corrosion Science*, v. 32, n. 9, p. 945-952, 1991.

¹⁰⁵ Michael J. Franklin, David C. White, and Hugh S. Isaacas. Study of carbon steel corrosion inhibition by phosphate ions and by organic buffer using a Scanning Vibrating Electrode Techinique. *Corrosion Science*, v. 33, n. 2, p. 251-260, 1992

¹⁰⁶ R. S. Lillard, P. J. Moran, H. S. Isaacs. A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Electrochemical Society*, v. 139, n. 4, p. 1007-1012, 1992.

¹⁰⁷ Alda Maria Pereira Simões. Plenária: Técnicas Eletroquímicas Localizadas – Aplicação do Eletrodo Vibratório de Varrimento (SVET) e do Microscópio Eletroquímico de Varrimento (SECM) em Corrosão. 26⁰ Congresso Latino Americano de Corrosão – LATINCORR. De 21 a 26 de Maio, Fortaleza/ Ceará.

¹⁰⁸ SVET – Scanning Vibrate Electrode Tecnique. Manual de Utilização. Gecea – Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa – IST.

¹⁰⁹ João Paulo Neto Torres. A estatística aplicada à optimização da técnica de varrimento do eléctrodo vibrante. Dissertação (Mestrado em físico-quimica) - Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa - IST, 2008. Lisboa-Pt.

¹¹⁰ Custódio, J. V.; Agostinho, S. M. L.; Simões A. M. P.. Electrochemistry and surface analysis of the effect of benzotriazole on the cut edge corrosion of galvanized steel. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 20, p. 5523-5531, 2010.

¹¹¹ A.C. Bastos, M.G.Ferreira, A. M. Simões. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. *Corrosion Science*, v. 48, n.6, p. 1500-1512, 2006.

¹¹² K. Ogle, V. Baudu, L Garrigues, X. Philippe. Localized Electrochemical Methods Applied to Cut Edge Corrosion. *Journal of Electrochemical Society*. v. 147, n. 10, p. 3654-3660, 2000.
¹¹³ A.M. Simões, J. Torres, R. Picciochi, J.C.S. Fernandes. Corrosion inhibition at galvanized steel cut edges by phosphate pigments. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 3857–3865, 2009
¹¹⁴ A. C. Bastos, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira. A SVET investigation on the modification of zinc dust reactivity. *Progress Organic Coatings*, v. 63, n. 3, p. 282-290, 2008.
¹¹⁵ A.C. Bastos, M. G. S. Ferreira, A. M. Simões. Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc. *Progress in Organic Coatings*,

v. 52, n. 4, p. 339-350, 2005.

¹¹⁶ R. M. Souto, Y. Gonzalez-Garcia, A. C. Bastos, A. M. Simões. Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron. *Corrosion Science*, v. 49, p. 4568-4580, 2007.

¹¹⁷ A. C. Bastos, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira. Corrosion of Electrogalvanized Steel in 0.1
 M NaCl Studied by SVET. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 21, p. 371-387, 2003.

¹¹⁸ R. Akid; M. Garma. Scanning vibrating reference electrode technique: a calibration study to evaluate the optimum operating parameters for maximum signal detection of point source activity. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 2871-2879, 2004.

¹¹⁹ K. Ogle, S. Morel and D.Jacquet. Observation of self-healing functions on the cut edge of galvanized steel using SVET and pH microscopy. *Journal of Electrochemical Society*, v.153, n. 1, p. B1-B5, 2006.

¹²⁰ A. M. Simões, A. C. Bastos, M. G. Ferreira, Y. Gonzales-Garcia, S. Gonzalez, R. M. Souto. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell. *Corrosion Science*, v. 49, p. 726-739, 2007.

¹²¹ Norma DIMET-LCTS-PE-13, folha nº 137/151. Determinação da taxa de corrosão do aço carbono em meio específico. Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, Fev, 2007.

¹²² Mónica Luísa Chaves de Andrade Afonso. Caracterização do aço inoxidável austenítico UNS S31254 em meio de NaCl 0,11 mol.L⁻¹ visando seu emprego em implantes ortopédicos. Tese (Doutorado em físico-química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2006.

¹²³Custódio, J.V.; Santos, I. V. de S., Agostinho, S. M. L. Efeito da adição de íons Cu(II) na eficiência inibidora do benzotriazol (BTAH) para diferentes aços-carbono em meio de ácido sulfúrico_010. *Trabalho apresentado durante o Congresso Internacional de Corrosão-INTERCORR 2008, em Recife/PE, em maio de 2008.*

¹²⁴ Corio, P. A contribuição do mecanismo de transferência de carga para o efeito SERS em interfaces eletroquímicas. 1998. 123 f. Tese (Doutorado em físico-química) Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

¹²⁵ J. C. Rubim, I. G. R. Gutz and O. Sala. Surface-enhancend Raman spectra of benzotriazole adsorbed on silver electrode. *Journal of Molecular Structure*, v. 101 p. 1--6, 1983.

¹²⁶ Peigen Cao, Renao Gu, and Zhongqun Tian. Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Studies on Inhibition of Iron Corrosion by Benzotriazole. *Langmuir*, v. 18, p. 7609-7615, 2002.

¹²⁷ Mostafa H. Wahdan, and Gamal K. Gomma. Effect of copper cation on electrochemical behaviour of steel in presence of imidazole in acid medium. *Materials Chemistry and Physics*, v.47, n. 2-3, p. 176-183, 1997.

¹²⁸ Jean-Baptiste Jorcin; Emmanuel Aragon; Céline Merlatti; Nadine Pébère. Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach. *Corrosion Science*, v. 48, n. 7, p. 1779-1790, 2006.

¹²⁹ P. L. Bonora; F. Deflorian and L. Fedrizzi. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta*, v. 41, p. 1073-1082, 1996.

¹³⁰ Keddam, M.; Mattos, O. R.; Takenout, H. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance. *Journal Electrochemical Society*, v.128, n.2, p. 266-274, 1981.

¹³¹ Palomino, L. E. M.; Aoki, I. V.; Melo, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 26, p. 5943-5953, 2006.

¹³² Gonzalez, Y.; Lafont, M. C.; Pebere, N.; Chatainier, G.; Roy, J.; Bouissou, T. A corrosion inhibition study of a carbon steel in neutral chloride solutions by zinc salt/phosphonic acid association. *Corrosion Science*, v. 37, n. 11, p. 1823-1837, 1995.

¹³³ L. Hamadou; A Kadri; N. Benbrahim. Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 12, p. 1510-1519, 2005.

¹³⁴ Alves, V. A.; Christopher, M. A. Brett. Characterisation of passive films formed on mild steels in bicarbonate solution by EIS. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2081-2091, 2002.

¹³⁵ Pech-Canul, M. A.; Turgoose, S. The electrochemical impedance response of film-covered mild steel in neutral aerated solutions. *Corrosion Science*, v. 35, n.5-8, p. 1445-1454, 1993.

¹³⁶ Baek, W.-C.; Kang, T.; Sohn, H.-J.; Tai Kho, Y. In situ surface enhanced Raman spectroscopic study on the effect of dissolved oxygen on the corrosion film on low carbon steel in 0.01 M NaCl solution. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 2321–2325, 2001.

¹³⁷ Oblonsky, L J.; Virtanen, S.; Schroeder, V.; Devine, M.. Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Iron Oxide Thin Films: Comparison with the Passive Film on Iron. *Journal of The Electrochemical Societ*, v. 144, n. 5, p. 1604-1609, 1997.

¹³⁸ Thanos, I. C. G. In situ Raman and other studies of electrochemically oxidized iron and iron-9% chromium alloy. *Electrochimica Acta*, v. 31, n. 7, p. 811-820, 1986.

¹³⁹ Sheng-Juan Huo; Jin-Yi Wang; Jian-Lin Yao; Wen-Bin Cai. Exploring lectrosorption at Iron Electrode with in Situ Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 82, p. 5117–5124, 2010.

¹⁴⁰ Cao, P. G.; Yao, J. L.; Zheng, J. W.; Gu, R. A.; Tian, Z. Q.. Comparative Study of Inhibition Effects of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions as Observed with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Langmuir*, v. 18, p. 100-104, 2002.

¹⁴¹ Carver, J. C.; Schweitzer, G. K.; Carlson, T. A. Use of X-ray photoelectron spectroscopy to study bonding In, Cr,Mn, Fe and Co compounds. *Journal of Chemical Physics*, v. 57, n. 2, p.973, 1972.

¹⁴² Hawn, D. D.; Dekoven. B. M. Desconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy-losses in the core level XPS spectra of iron-oxides. *Surface and Interface Analysis*, v. 10, n.2-3, p. 63, 1987.

¹⁴³ Tan, B. J.; Klabunde, K. J.; Sherwood, P. M. A. X-ray photoelectron spectroscopy studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Monometallic iron and bimetallic iron-cobalt particles on alumina. *Chemistry of Materials*, v. 2, n. 2, p. 186, 1990.

¹⁴⁴ Nemoshalenko, V. V.; Krivitskii, V. P.; Senekevich, A. I. Zh. Neorg. Study of the charge state of atoms in iron, cobalt and nickel phosphides. *Khimii*, v. 28, n. 9, p. 2182, 1983.

¹⁴⁵ Paparazzo, E. X-Ray photoemission and auger-spectra of damage induced by ar+iron etching at SiO₂ surfaces. *Journal of Physics D*, v. 20, n. 8, p. 1091, 1987.

¹⁴⁶ Hawn, D. D.; Dekoven, B. M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy-losses in the core level XPS spectra of iron-oxides. *Surf. Interface Anal.* v. 10, p.63-74, 1987.

¹⁴⁷ Tan, B. J.; Klabunde, K. J.; Sherwood, P. M. A. X-ray photoelectron spectroscopy studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Monometallic iron and bimetallic iron-cobalt particles on alumina *Chem. Mater.* v. 2, p. 186-191, 1990.

¹⁴⁸ Kosec, T.; Milošev, I.; Pihlar, B. Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 22, p. 8863-8873, 2007.

¹⁴⁹ Aramaki, K. Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution. *Corrosion Science*, v. 43, p. 1985-2000, 2001.

¹⁵⁰ Pokhmurs'kyi, V. I.; Zin', I. M.; Layon, S. B.; Bilyi, L. M.. Synergistic Effect of phosphate and calcium-containing pigments on the corrosion resistance of galvanized steel. *Materials Science*, v. 39, n. 2, p. 153-159, 2003.

¹⁵¹ Zin, I. M.. Corrosion inhibition of galvanized steel with inorganic pigments. *Materials Science*, v. 35, n. 6, p. 874-878, 1999.

¹⁵² Seals, R.D.; Alexander, R.; Taylor, L.T.; Dillard, J.G.. Core Electron Binding Energy Study of group IIB-VIIA Compounds. *Inorganic Chemistry*, v. 12, n.10, 2485, 1973.

¹⁵³ Hashemi, T.; Hogarth, C. A.. X-ray induced Auger spectroscopy of the surface films formed by benzotriazole on zinc and zinc alloys. *Spectrochimica Acta*, v. 43B, n. 617, p. 783-787, 1988.

¹⁵⁴ Chadwick, D.; Hashemi, T. Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: benzotriazole on copper and copper alloys. *Corrosion Science*, v.18, p.39, 1978.

¹⁵⁵ Yuan. Y.; Han, S.; Wang, M.; Yao, J.; Ren-Ao Gu. Raman spectroscopic studies on surface coordination mechanism of benzotriazole and triphenylphosphine with metals. *Vibrational Spectroscopy*, v. 51, p. 162–167, 2009.

¹⁵⁶ Pillard, D. A.; Cornell, J. S.; Dufresne, D. L.; Mark T. Hernandez. Research note toxicity of benzotriazole and benzotriazoles derivatives to three aquatic species. *Water Research*, v. 35, n. 2, p. 557-560, 2001.

¹⁵⁷ Health Council of the Netherlands (Gezondheidsraad), v. 14OSH, p. 55, 2000.

¹⁵⁸ Milošev, I.; Tadeja Mikić, K.; Gaberšček, M. The effect of Cu-rich sub-layer on the increased corrosion resistance of Cu–*x*Zn alloys in chloride containing borate buffer. *Electrochimica Acta*, v. 52, p.415–426, 2006.

¹⁵⁹ Aramaki, K. Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium(III) chloride and sodium silicate. *Corrosion Science*, v. 44, p.871-886, 2002.

¹⁶⁰ Aramaki, K. Cerium(III) chloride and sodium octylthiopropionate as an effective inhibitor mixture for zinc corrosion in 0.5 M NaCl. *Corrosion Science*, v. 44, p. 1361-1374, 2002.

¹⁶¹ Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation.

Part 1: Cells with metal electrodes and liquid solutions. *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 9, p. 1831-1891, 1994.

¹⁶² Cachet, C.; Wiart, R. The kinetics of zinc dissolution in chloride electrolytes: Impedance measurements and electrode morphology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 111, p. 235-246, 1980.

¹⁶³ Jinturkar P, Guan YC, Han KN. Dissolution and corrosion inhibition of copper, zinc, and their alloys. *Corrosion*, v. 54, n. 2, p. 106-114, 1998.

¹⁶⁴ Agostinelli E., Battistoni C., Fiorani D., Mattogno G., Nogues M. An XPS study of the electronic-structure of the ZNXCD1-XCR2S4 ZNXCD1-XCR2SE4 spinel system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 50, n. 3, p. 269-272, 1989.

¹⁶⁵ Dake L.S., Baer D. R., Zachara J. M. Auger parameter measurements of zinc-compounds relevant to zinc transport in the environment. *Surface and Interface Analysis*, v. 14, n. 1-2, p. 71-75, 1989.

¹⁶⁶ Barr T. L., Yin M., Varma S. Detailed x-ray photoelectron spectroscopy valence band and core level studies of select metals oxidations. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 10, n. 4, p. 2383-2390, 1992.

¹⁶⁷ Seals R. D., Alexander R., Taylor, L. T., Dillard, J. G., Core Electron Binding Energy Study of Group IIb-VIIa Compounds. *Inorganic Chemistry*, v. 12, p. 2486, 1973.

¹⁶⁸ Ingrid Milošev, Tadeja Kosec Mikić, Miran Gaberšček. The effect of Cu-rich sub-layer on the increased corrosion resistance of Cu-xZn alloys in chloride containing borate buffer. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 415–426, 2006.

SÚMULA CURRICULAR

Nome: Juliana Vieira Custódio - Brasileira - Paranaense

Nasc.: 29/07/1978

E-mail: jvcustodio@usp.br

1. Formação

Ano	Título ou Atividade	Instituição
2006-2010	Doutorado em Química - Estudos de interfases eletroquímicas envolvendo aço-carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol. Orientadora: Silvia Maria Leite Agostinho.	Instituto de Química da Universidade de São Paulo- IQUSP. Bolsista CNPq.
2003-2006	Mestrado em Química - Viabilidade do emprego de benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base de água. Orientadora: Silvia Maria Leite Agostinho.	Instituto de Química da Universidade de São Paulo- IQUSP. Bolsista Capes.
1997-2002	Graduação em Química.	Universidade Estadual do Centro- Oeste, Centro de Ciências Exatas e Naturais -UNICENTRO Guarapuava-PR.

2. Atualmente: Pesquisadora na Surtec do Brasil Ltda. Programa de pós-doutorado de Desenvolvimento de Projetos Vinculados a Empresas e às normas específicas do CNPq edital nº 28/2010. PROJETO 560866/2010-0 - Desenvolvimento de processos alcalinos, isentos do íon cianeto e compostos de fósforo, para obtenção de revestimentos de cobre e de bronze (ligas Cu/Sn e Sn/Cu) sem a geração de rejeitos agressivos ao homem e ao meio ambiente. Inicio:01.01.2011 - Término: 31.12.2012.

3. *Histórico profissional:* Possui graduação em Química pela Universidade Estadual do Centro-Oeste e mestrado em Química pela Universidade de São Paulo. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Físico-Química, atuando principalmente nos seguintes temas: corrosão de materiais metálicos (aço-galvanizado, aço-carbono e zinco); inibidor de corrosão, tintas hidrossolúveis e técnicas eletroquímicas.

4. Lista de até 20 resultados de pesquisa mais relevantes:

Artigo publicado em revista internacional: Custódio, J. V.; Agostinho, S. M. L.; Simões A.
 M. P.. Electrochemistry and surface analysis of the effect of benzotriazole on the cut edge corrosion of galvanized steel. Electrochimica Acta, v. 55, n. 20, p. 5523-5531, 2010.

2) Custódio, J. V.; Costa, J. C. S.; Corio, P.; Simões, A. M. P.; Agostinho, S. M. L.. TT 170_Análise eletroquímica e de superfície do efeito do benzotriazol na corrosão do açocarbono 1005 em meio de cloreto de sódio. Congresso Internacional de Corrosão-INTERCORR. De 24 a 28 de Maio. Fortaleza-CE, 2010. <u>Apresentação oral.</u>

3) Custódio, J. V.; Agostinho, S. M. L.; Simões, A. M. P. Effect of the benzotriazole on the cut edge corrosion of galvanized steel. Congresso Europeu de Corrosão-EUROCORR, Nice-FR, 2009. <u>Apresentação oral.</u>

4) Custódio, J. V.; Agostinho, S. M. L.; Simões, A. M. P.. Caracterização eletroquímica e análise de superfície do zinco em meio de cloreto de sódio na ausência e presença de benzotriazol. 10^a Coteq, Salvador-BA, 2009. <u>Apresentação oral</u>. 5) Participação no Programa de Bolsas de Mobilidade Internacional do Santander-USP para o desenvolvimento de parte do doutoramento no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa sob a orientação da Profa. Dra. Alda Maria Pereira Simões. Título: Emprego da técnica localizada *Scanning Vibrate Electrode Technique* - SVET no estudo do aço galvanizado na presença de benzotriazol em meio de cloreto de sódio. Período: De Abril de 2008 a Janeiro de 2009.

6) Custódio, J. V.; Spacov, S. F.; Agostinho, S. M. L.; Simões, A. M. P.. Efeito do Benzotriazol (BTA) na corrosão do zinco em meio de NaCl. 32^a SBQ, Recife-PE, 2009.

7) Custódio, J. V.; Santos, I. V. S.; Agostinho, S. M. L.. Efeito da adição de íons Cu(II) na eficiência inibidora do benzotriazol (BTAH) para o aço-carbono em meio de ácido sulfúrico. Congresso Internacional de Corrosão-INTERCORR, Recife-PE, 2008.

8) Custódio, J. V.; Rodrigues, P. R. P.; Agostinho, S. M. L.. Efeito do Cloreto de Dodecilamônio sobre Ação Inibidora do Benzotriazol na Oxidação do Cobre em Meio Ácido Sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹. 28° SBQ, Poços de Caldas – MG, 2005.

9) <u>Participação no Projeto Universal CNPq:</u> Agostinho, S. M. L.; Custódio, J. V.. Efeito do tratamento superficial com inibidores triazólicos no desempenho de tintas acrílicas de base água sobre aço-carbono, 2004.

10) Custódio, J. V.; Agostinho, S. M. L.; Ribas, G. C. B.. A Importância da Interdisciplinaridade no Ensino de Eletroquímica. In: XII Encontro de Química da Região Sul, Guarapuava - PR, 2004.

11) Custódio, J. V.; Freitas, S. V. N.; Almeida, N. L.; Panossioan, Z.; Agostinho, S. M. L..
Efeito do benzotriazol (BTAH) e da mistura cloreto de dodecilamônio-benzotriazol
(DAC-BTAH) na inibição da corrosão do aço-carbono COPANT 1005 em águas com
diversos graus de pureza. 24º ABRACO, Rio de Janeiro-RJ, 2004.

12) Custódio, J. V.; Rodrigues, P. R. P.; Quinaia, S. P.. Determinação de vitamina C em fármacos utilizando técnicas eletroquímicas com eletrodos de aço inoxidável. X Encontro de Química da Região Sul, Joinville-SC, 2002.

13) <u>Iniciação Científica:</u> **Determinação de vitamina C em fármacos utilizando técnicas eletroquímicas com eletrodos de aço inoxidável**. Orientador Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues. Duração: 12 meses. Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO, Guarapuava-PR, 2002.

5. Outras informações:

1) Custódio, J. V.; Costa, J. C. S.; Corio, P.; Simões, A. M. P.; Agostinho, S. M. L. Electrochemical and surface analisys of the effect of benzotriazole on carbon steel corrosion in sodium chloride. Artigo em fase de submissão em revista Internacional.

2) 5ª Jornadas de Corrosão e Proteção de Materiais. Lisboa-Pt, 2008 (Convidada -ouvinte).

Seminários de Inibidores de Corrosão e Biocidas aplicados às Indústrias, 11 e 12 de Abril.
 Instituto Nacional de Tecnologia- INT - Rio de Janeiro-RJ, 2007 (Participação como ouvinte).

4) Monitoria em Química Geral. Custódio, J. V.. Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, 2004.

5) Monitoria em Eletroquímica. Custódio, J. V.. Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, 2004.

 6) Participação no programa Universidade Solidária em Janeiro de 1999. Trabalho voluntário (duraçã