Universidade de São Paulo

Instituto de Química

***O benzotriazol (BTAH) como inibidor de
corrosão do aço inoxidável tipo 304 imerso em banhos
de decapagem ácidos.***

Hernani Aranha
Dissertação de mestrado

profa.Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho
Orientadora

São Paulo
-1994-

**"O BENZOTRIAZOL (BTAH) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL TIPO 304 IMERSO EM BANHOS DE DECAPAGEM ÁCIDOS"**

HERNANI ARANHA

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

Aprovada por:

Profa. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho
IQ-USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. Roberto Tokoro
IQ-USP

Prof. Dr. Marco Antonio Guglielmo Cecchini
ITA-CTA

SÃO PAULO, SP
07 DE JULHO DE 1994

**Este trabalho foi realizado sob orientação da
profa. Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho**

Aos meus pais Hernani e Maria da Glória

Aos meus avós Nemézio e Adélia

As minhas tias Ítala e Maria da Graça

Agradecimentos

A professora **Silvia Maria Leite Agostinho** pela orientação, pelas discussões e sugestões e particularmente pela grande amizade.

Aos engenheiros metalurgistas **Celso Antonio Barbosa e Marcelo Blasbalg Tessler** da Aços Villares S/A pelas sugestões, discussões, pelos materiais cedidos, e por propiciar a familiarização do processo de decapagem nas instalações da unidade fabril.

Aos professores **Neusa Alonso** do departamento de engenharia metalúrgica da EPUSP, e **Roberto Tokoro** do IQUSP, pelas discussões e sugestões apresentadas por ocasião do exame de qualificação.

A professora **Maria Elena Taqueda** e **José Camacho** do departamento de engenharia química da EPUSP pela orientação no tratamento estatístico dos dados; a **Elisa Osaki e Edson Castilho**, da Aços Villares S/A, pelas análises de emissão atômica.

Aos amigos do laboratório de Eletroquímica II, que muito me ajudaram e me apoiaram na realização deste trabalho: **Lorenzo De Micheli, Paulo R.P. Rodrigues, Maria Fernanda C. Penteado ("Branquinha"), José Maria Maciel ("CP"), Ruth Villamil, Floripes F. de Oliveira, Roberto Salinas ("Bob Guadá"), Ivana A. Cubakovic, Paulo Sérgio Dasan.**

Ao engº **J.E. Lamas** e ao **Josué**, do IPT, pela confecção das amostras de aço.

Aos amigos que direta ou indiretamente me ajudaram neste trabalho: **prof. Renato Cecchini, profa. Elena Gousevskaya, prof. Yoshio Kawano, prof. José L. Magnani, profa. Martha M.A. Pessoa**, aos amigos da União Cultural Brasil-URSS: **prof. Moraes, João Carlos, Lídia, Dante; a Nelson F. Claro Jr., Marco Antonio da Silva, Satie, Hilda, Hugo, Patrícia, Solange ("CCl₄"), Ana Lordello, Neide, Silvinha, Claudinha, Nivalda, Rosilda, Nivaldo, Paulinho e Laerte.**

Aos **professores e funcionários** do IQUSP que de alguma forma me ajudaram na confecção deste trabalho.

"Em nosso trabalho, na enorme aspiração para a vitória, forja-se o caráter"

(N. Ostrovski)

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	iii
Capítulo 1 - O processo de decapagem	
1.1- Fundamentos do processo de decapagem	01
1.1.1- Decapagem ácida	04
1.1.2- Formação da carepa	06
1.1.3- Leis cinéticas de filmes óxidos	08
1.1.4- A carepa no ferro e em aços inoxidáveis	11
1.2- O processo de decapagem no ferro e nos aços inoxidáveis	13
Capítulo 2- O aço inoxidável: conceito e classificação	
O aço inoxidável austenítico 304	
2.1- Aços inoxidáveis	17
2.2- O aço inoxidável 304	22
Capítulo 3 - Emprego de inibidores de decapagem ácidos	
3.1- Inibidores	27
3.1.1- Inibidores em decapagem ácida	29
3.1.1.1- Inibidores empregados em meio de ácido clorídrico	31
3.1.1.2- Inibidores empregados em meio de ácido sulfúrico	32
3.1.1.3- Inibidores empregados em meio de ácido nítrico	33
3.1.1.4- Inibidores empregados em meio de ácido fluorídrico	33
3.1.1.5- Inibidores empregados na mistura ácido nítrico/ ácido fluorídrico	33
3.1.1.6- Inibidores empregados em meio de ácido fosfórico	33
3.2- O inibidor benzotriazol (BTAH)	34
Capítulo 4 - Materiais e métodos	
4.1- Eletrodos	36
4.1.1- Eletrodos de trabalho	36
4.1.2- Eletrodos de referência	37
4.1.3- Eletrodo auxiliar (contra-eletrodo)	38
4.2- Polimento dos eletrodos	38
4.3- Células eletrolíticas	38

4.4- Equipamentos	38
4.4.1- Voltímetro digital	38
4.4.2- Potenciostato	38
4.4.3- Agitador magnético e chapa de aquecimento	38
4.4.4- Balança analítica e semi-analítica	39
4.4.5- Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma de argônio	39
4.5- Reagentes e soluções	39
4.5.1- Soluções de ácido sulfúrico de várias concentrações em meio aquoso	39
4.5.2- Soluções com benzotriazol	39
4.6- Temperatura de trabalho	40
4.7- Procedimentos experimentais	40
4.7.1- Medidas de perda de massa do aço 304 em função do tempo, na ausência e presença de BTAH	40
4.7.2- Medidas de potencial de circuito aberto em H_2SO_4 na ausência e presença de $1,48 \times 10^{-4}$ M BTAH	40
4.7.3- Medidas de polarização anódica e catódica potenciostática em H_2SO_4 4,15M na ausência e presença de BTAH $1,48 \times 10^{-4}$ M	41

Capítulo 5 - Resultados experimentais e discussão

5.1- Efeito da concentração de H_2SO_4 na ação do BTAH $9,5 \times 10^{-6}$ M sobre o aço 304 à temperatura ambiente	43
5.2- Eficiência do BTAH como inibidor para o aço 304 em H_2SO_4 4,15M à temperatura ambiente	46
5.3- Efeito do tempo de imersão do aço 304 em H_2SO_4 4,15M na ação inibidora do BTAH à temperatura de trabalho	48
5.4- Efeito da temperatura na ação do BTAH em aço ABNT 304 em meio de H_2SO_4 4,15M	49
5.5- Efeito do tempo de imersão na ação do BTAH 1×10^{-2} M em aço ABNT 304 em meio de H_2SO_4 4,15M à temperatura de 70,0°C	51
5.6- Efeito da presença de impurezas na eficiência do BTAH 10^{-2} M sobre o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,15M a 70,0°C	52
5.7- Construção da isoterma de Langmuir a 70,0°C	53
5.8- Efeito da carepa presente no aço ABNT 304 sobre a ação inibidora do BTAH 10^{-2} M em meio de H_2SO_4 4,15M	55
5.9- Análise das soluções decapantes após os ensaios	65

5.10-Curvas de polarização potencioestática anódica do aço 304 em H_2SO_4 4,15M a diversas temperaturas na ausência e presença de BTAH	67
5.11- Curvas de polarização potencioestática catódica do aço 304 em H_2SO_4 4,15M a diversas temperaturas na ausência e presença de BTAH	72
Capítulo 6 - Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	
6.1- Conclusões	82
6.2- Sugestões para trabalhos futuros	83
Referências Bibliográficas	84
Apêndice	
Apêndice I	90
Apêndice II	91
Apêndice III	93

Glossário

E_c	potencial crítico
E_{corr}	potencial de corrosão
E_p	potencial de pico do 2º-pico anódico
$i_{crit.}$	densidade de corrente crítica
i_p	densidade de corrente do 2º-pico anódico
K_{ads}	constante de equilíbrio de adsorção
S	área do eletrodo exposta à solução
t	tempo
T	temperatura
v_i	velocidade de corrosão na presença de inibidor
v_o	velocidade de corrosão na ausência de inibidor
v_{osc}, v_{isc}	velocidades de corrosão na ausência de carepa no meio não contendo e contendo inibidor respectivamente.
v_{occ}, v_{icc}	velocidades de corrosão na presença de carepa no meio não contendo e contendo inibidor respectivamente.
ΔG^o_{ads}	energia livre padrão de adsorção
ΔG_{ativ}	energia livre de ativação
Δm_o	perda de massa na ausência de inibidor
Δm_i	perda de massa na presença de inibidor
$\Delta \theta$	dispersão no valor de θ
θ	eficiência do inibidor(grau de cobertura)
$\theta_{med.}$	eficiência média

Resumo

O comportamento eletroquímico do aço inoxidável 304 foi estudado em meios de ácido sulfúrico a várias temperaturas, utilizando reagentes de diferentes graus de pureza, na ausência e presença de benzotriazol (BTAH).

Foram feitos ensaios gravimétricos, medidas de potencial de circuito aberto e curvas de polarização potencioestática anódicas e catódicas e análise dos produtos de corrosão por espectrometria de emissão atômica.

O objetivo deste estudo foi avaliar a *performance* do BTAH como inibidor em banhos de decapagem industriais de H_2SO_4 .

O BTAH mostrou-se um inibidor efetivo para o aço 304 em toda a faixa de concentração de ácido e temperatura estudadas.

A eficiência do inibidor decresce com o aumento de temperatura e da concentração de H_2SO_4 .

O filme inibidor obedece à isoterma de Langmuir, tanto a 28,0°C quanto 70,0°C, e os valores de energia livre de adsorção sugerem adsorção química.

As impurezas presentes nos reagentes exercem pouco efeito na eficiência do inibidor.

Estudos potencioestáticos mostraram que o BTAH é um inibidor anódico em toda a faixa de potencial e temperatura estudadas.

Do ponto de vista tecnológico, os resultados mais importantes são: o BTAH inibe o processo de corrosão do aço, mas não impede a dissolução dos óxidos (carepa); o BTAH não promove dissolução seletiva dos elementos de liga.

Abstract

The electrochemical behaviour of 304 stainless steel in sulfuric acid media containing benzotriazole (BTAH), was studied at different temperatures, using reagents of different purity grades.

Weight loss experiments, open circuit potential measurements, anodic and cathodic potentiostatic polarisation curves and corrosion product analysis by atomic emission spectrometry were made.

This study had as objective to evaluate the BTAH performance as corrosion inhibitor in H_2SO_4 pickling baths.

BTAH showed to be an effective inhibitor for 304 SS on the entire range of acid concentration and at all studied temperatures .

Inhibitor efficiency decreases as the temperature or acid concentration increase.

The inhibitive film obeys to Langmuir isotherm, at 28,0°C as well at 70,0°C, and free energy adsorption values suggest chemical adsorption.

The impurities present in the reagents have little effect on the inhibitor efficiency.

Potentiostatic studies have shown that BTAH is an anodic inhibitor on the entire range of potential and at all studied temperatures.

The principal result for pickling baths application are that BTAH prevents the steel corrosion, but it does not avoid the scale dissolution and it does not promote selective steel dissolution.

Introdução

O processo de decapagem, é um dos meios de remoção de sujidades ou impurezas de uma superfície metálica, e é uma etapa muito importante no processo industrial de produção de metais, no sentido de lhe conferir melhor qualidade superficial e melhor aspecto visual.

Neste trabalho o enfoque será dado à decapagem por ação química, em especial à decapagem ácida.

Durante a remoção das sujidades por decapagem ácida, existe o risco da oxidação do material metálico pelo banho decapante, ocasionando perdas econômicas e maior poluição do meio ambiente.

O emprego de inibidores de corrosão visa minimizar estas consequências indesejáveis.

Os aços inoxidáveis, quando de sua fabricação, passam por processos a altas temperaturas, provocando oxidação e a consequente formação de óxidos (carepa) sobre a superfície metálica .

O objetivo deste trabalho é estudar o emprego do benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para o aço inoxidável austenítico 304 em banhos de decapagem industrial de ácido sulfúrico.

Trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP, mostraram que o BTAH é um inibidor efetivo para o aço inoxidável 304 (amostra polida) em meio de ácido sulfúrico 2M a temperatura ambiente. Os estudos neste presente trabalho foram estendidos a outras concentrações de ácido e a outras temperaturas. Os estudos foram feitos sobre dois tipos distintos de superfície: polidas e com carepa(proveniente de etapas anteriores do processo industrial), com o objetivo de verificar a eficiência do BTAH em proteger a superfície metálica e ao mesmo tempo permitir a dissolução da carepa. Procurou-se ainda verificar o efeito de impurezas presentes em banhos de decapagem industrial na ação inibidora do BTAH.

As técnicas empregadas neste trabalho foram:

- ensaios gravimétricos
- medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo
- ensaios potencioestáticos (anódicos e catódicos)
- análises das soluções decapantes por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio.

Este trabalho dá continuidade à pesquisa em Eletroquímica Aplicada desenvolvida em nosso laboratório. Neste sentido, este estudo foi feito com a

participação da Aços Villares S/A. O emprego de inibidores de corrosão em banhos de decapagem apresenta duas grandes vantagens: econômica, à medida que impede a dissolução do metal e diminui o consumo de ácido, e de proteção ao meio ambiente, à medida que produz menor quantidade de vapores poluentes para atmosfera e menor quantidade de íons para o descarte dos banhos decapantes, desde que, como é o caso do benzotriazol, não seja o próprio inibidor nocivo ao meio.

Capítulo 1

O processo de decapagem

1.1- Fundamentos do processo de decapagem

A decapagem é um processo de extrema importância tanto em metais ferrosos quanto não ferrosos, pois deste processo depende o aspecto visual, a qualidade superficial para um tratamento posterior (tipo fosfatização, pintura, eletrodeposição, etc) e a manutenção das condições superficiais necessárias à passividade (sobretudo quanto aos aços inoxidáveis). A decapagem é apenas um dos meios de remoção de impurezas ou sujidades contidas sobre a superfície metálica. Segundo Gentil(1), as sujidades são classificadas em:

- oleosas: óleos minerais, óleos graxos, óleos de laminação, entre outros.
- semi-sólidas: parafinas, graxas, protetivos anti-corrosivos, entre outros
- sólidas: partículas disseminadas em massas de polimento, de estampagem etc.
- óxidos e produtos de corrosão: são óxidos formados em temperatura elevada, como por exemplo, óxidos formados no processo de laminação, também chamados de carepa ou casca de laminação.

Conforme o autor citado, os meios de remoção podem ser assim classificados:

- a) solubilização (desengraxamento com solventes)
- b) ação mecânica
- c) ação química (decapagem)

Tais meios de remoção podem ser utilizados tanto de maneira isolada como conjunta.

a) ***solubilização***

A solubilização consiste em remover sujidades com a utilização de solventes de natureza orgânica(1,5), tais como:

- derivados da indústria petrolífera(hidrocarbonetos alifáticos): querosene, nafta.
- derivados da indústria do carvão(hidrocarbonetos aromáticos)
- hidrocarbonetos clorados: tricloroetileno, percloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, clorofórmio, triclorotrifluoretano

-polares [cetonas(acetonas), álcoois(etanol, isopropanol, metanol), fenóis]

Atualmente procura-se evitar o uso de tricloroetileno pelo fato deste ser cancerígeno(1).

São diversas as modalidades de aplicação de solventes, a saber: imersão das peças no solvente, jateamento do solvente nas peças, desengraxamento a vapor. Esta última modalidade é muito utilizada; a **figura 1.1** abaixo, mostra uma representação esquemática de um dispositivo para a referida aplicação de solvente.

Figura 1.1: Representação esquemática de um dispositivo empregado em desengraxamento por solvente(2).

O solvente contido no tanque é aquecido até o ponto de ebulição. Na porção superior do dispositivo há uma serpentina de refrigeração, onde o vapor do solvente se condensa e volta ao fundo do tanque por tubos de retorno. A peça a ser desengraxada é colocada na zona de vapor, assim os vapores, ao se condensarem na peça fria, solubilizarão as sujidades nela contidas.

Para esta modalidade, um solvente muito utilizado é o 1,1,1-tricloroetano. Graxas, óleos e sujidades de natureza orgânica são os tipos de sujidades mais comuns removidas por este método.

b) ação mecânica

A ação mecânica baseia-se na remoção de sujidades por intermédio de abrasão, podendo esta ser manual ou mecanizada. No processo manual são utilizadas escovas, lixas, entre outros utensílios; enquanto que no processo mecanizado são utilizados raspadeiras, lixadeiras, politrizes, etc.

Um processo muito utilizado é o jateamento, o qual além de promover a remoção da sujidade contida na superfície metálica, provoca também uma ligeira rugosidade nesta última, acarretando condições propícias para se ter uma boa "ancoragem" da tinta de fundo ("primer") utilizada, por exemplo, em proteção anticorrosiva quando necessário. Este tipo de remoção encontra bastante aplicação na retirada de ferrugem e escamas.

Os abrasivos comumente utilizados são: areia molhada, areia seca, limalha, granalha de aço, etc, e serão escolhidos conforme critérios de rendimento, estado superficial, condições de trabalho e econômicas, além de outros fatores. Outra forma de ação mecânica de remoção é a utilização de ultra-som. O ultra-som também é muito utilizado como auxiliar em outros meios de remoção, por exemplo, usando uma frequência de 21000 ciclos/s e potência acústica(6) de $5,28 \text{ W/cm}^2$ pode-se acelerar o processo de decapagem anódica de aço em ácido sulfúrico e clorídrico(6). O tamboreamento também é uma remoção por ação mecânica, onde a peça a ser tratada sofre ação de abrasão promovida por movimentos de rotação realizados por tambores ou cilindros rotativos.

c) ação química

A ação química é provavelmente o meio de remoção de sujidades mais agressivo, pois sua utilização envolve muitas vezes reagentes de alta concentração e temperaturas superiores à ambiente.

A decapagem se enquadra neste tipo de remoção, podendo ser ácida ou alcalina. Esta última é muito utilizada nos chamados metais leves(1)(alumínio, zinco, entre outros). A decapagem alcalina também é utilizada em metais ferrosos para remover camadas de ferrugem destes. No entanto, para isto, é utilizado um produto alcalino (KOH, NaOH) conjuntamente com ácidos orgânicos(1,4)(ácido cítrico, acético, EDTA, etc) cuja função é a de formar compostos de coordenação com os íons de ferro, promovendo assim a remoção da ferrugem.

A decapagem alcalina tem como desvantagem um tempo maior para se obter o mesmo resultado que a decapagem ácida, utilização de temperaturas elevadas e a não atuação em óxidos formados a quente(1).

A decapagem alcalina também é utilizada na remoção de sujidades de natureza orgânica(tipo óleos e graxas(4)), as quais são removidos por (2) saponificação, emulsificação. Comumente são adicionados tensoativos aniônicos ou não-iônicos(1) para auxiliar na emulsificação das sujidades. O pH varia(algo em torno de 10,5 a 13,8) de acordo com a natureza e quantidade da impureza presente na superfície metálica.

Processos de agitação(tipo ultrassônico)(3) podem ser usados também neste tipo de decapagem.

A decapagem ácida será discutida mais detalhadamente a seguir.

1.1.1- Decapagem ácida

A decapagem ácida é muito utilizada quando há a necessidade de se removerem sujidades fortemente aderentes, como por exemplo, óxidos formados a elevadas temperaturas(carepas), onde outros meios de remoção não são eficazes.

A decapagem ácida é muito utilizada não só pela eficiência com que retira as sujidades, mas também pela economia e fácil adaptação para operações contínuas, tornando-a muito viável em operações de larga escala(4). Esta decapagem é comumente realizada por imersão do material a ser limpo num compartimento contendo o ácido(banho decapante), embora existam decapagens onde o banho decapante é borrifado sobre o material; tal variação é chamada de "decapagem em torre"(11) e é muito útil em indústrias com problemas de espaço, tendo esta torre uma altura que pode variar de 21 a 45 metros. O material a ser decapado por esta variação do processo de decapagem consiste geralmente de chapas ou tiras.

Os ácidos empregados como banhos decapantes são comumente (1,4,6,7,8,9,10,56,57,58): ácido sulfúrico, clorídrico(muriático), nítrico, fluorídrico, fosfórico. Alguns autores(12) também consideram a decapagem ácida utilizando ácido oxálico, cítrico, acético, fórmico, usados somente para aplicações especiais.

O ácido sulfúrico é o mais barato dos ácidos citados acima (1, 4, 7) sendo portanto um dos ácidos mais utilizados como decapante, e está também disponível em várias classificações(7) de acordo com a pureza e concentração. Além do preço, o ácido sulfúrico apresenta como atrativo o fato de não ser volátil. Como desvantagens, o ácido sulfúrico apresenta perigo na manipulação do ácido concentrado, altos custos com aquecimento por causa da necessidade de operação à temperaturas elevadas, e o fato de que produz superfícies escurecidas(particularmente em aço com alto teor de carbono(4)).

O ácido clorídrico embora apresente como desvantagens a emissão de vapores, temperatura de trabalho mais restrita comparativamente ao ácido sulfúrico, alto custo(4) relativamente ao ácido sulfúrico, tem como vantagens uma superfície decapada mais limpa, clara e brilhante(9) em comparação com ácido sulfúrico, custos menores de aquecimento por utilizar temperaturas de trabalho menores.

Em relação ao ácido sulfúrico, o ácido clorídrico solubiliza melhor alguns tipos de carepa, e também apresenta maior facilidade de lavagem do material.

Hitzemann(8) e Mantoanelli (9) assinalam para o eventual perigo de ocorrer decapagem excessiva ou ("*overpickling*"), ou seja, um ataque excessivo do metal-base, mais provavelmente em ácido sulfúrico que em ácido clorídrico, pelo fato de que o ácido clorídrico reagiria mais lentamente com o metal-base(considerando metais ferrosos) que o ácido sulfúrico. O problema surge sobretudo quando há a necessidade de se prolongar o tempo de decapagem. Mantoanelli(9), alega que o ácido clorídrico reage mais rapidamente com a carepa que o ácido sulfúrico, por outro lado, o ácido sulfúrico por reagir mais rapidamente com o metal-base produz grande desprendimento de hidrogênio, o qual auxiliará portanto, na remoção da carepa.

O ácido fosfórico é capaz de deixar a superfície metálica em melhores condições para recebimento de acabamentos orgânicos do que as condições promovidas pelos ácidos citados anteriormente, considerando metais ferrosos. Entretanto, a grande desvantagem do ácido fosfórico é o preço. Um processo de remoção de ferrugem utilizado na indústria consiste de combinar o ácido fosfórico com o ácido sulfúrico, este processo é conhecido como processo Footner(58).

O ácido nítrico é muito utilizado na passivação de aços inoxidáveis e alumínio(1) e na decapagem de cobre, ligas de cobre e magnésio. Para aços inoxidáveis, o ácido nítrico é usado conjuntamente com outros ácidos e compostos. O ácido fluorídrico é muito utilizado na remoção de areia em peças fundidas(4). O ácido fluorídrico também é utilizado formando uma mistura com o ácido nítrico na decapagem de aços inoxidáveis, tendo a capacidade de dissolver inclusive os espinélios(8)(óxidos de fórmula geral $\text{FeFe}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{O}_4$, onde $0 \leq x \leq 2$ (13)). O ácido fluorídrico tem como grande desvantagem a alta toxicidade e a difícil cicatrização de ferimentos(1).

Outros ácidos são empregados em decapagem, como: ácido aminosulfônico($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) utilizado em aplicações especiais, ácido tetrafluorbórico(HBF_4) utilizado em eletrodeposição, além de outros.

Diferentes metais formam diferentes produtos de corrosão, exigindo diferentes meios de remoção, por esta razão, como bem assevera Straschill(7), não há um processo de decapagem universal. Considerando um metal ferroso, na **figura 1.2** abaixo é mostrado um fluxograma do processo de fabricação de aços inoxidáveis(13), e como a decapagem se insere neste processo.

os termos "trabalho a quente", "trabalho a frio" e "recozimento" estão no apêndice I

Figura 1.2: Fluxograma de processo de fabricação de aços inoxidáveis(13)

Para melhor compreensão do processo de decapagem(considerando daqui por diante como sendo ácida) em metais ferrosos, particularmente em aços inoxidáveis, é importante mostrar como a carepa se forma e como o ácido atua na sua remoção.

1.1.2- Formação da carepa

Grande parte dos metais e suas ligas são suscetíveis a sofrer corrosão quando expostos a agentes oxidantes, dentre eles, o oxigênio, enxôfre, SO₂, CO₂, H₂S e vapor d'água. A reação desses metais com esses oxidantes são termodinamicamente possíveis e previstas pelo cálculo de energia livre da reação: metal + O₂ → óxido, considerando O₂ como agente oxidante. Este óxido formado irá cobrir o metal, sendo à temperatura ambiente, em geral, uma película muito fina e de difícil percepção. A temperaturas elevadas, a reação é cineticamente mais favorecida, isto é, a velocidade de oxidação é bem maior, levando assim a um aumento na espessura deste óxido. Esta corrosão a temperaturas elevadas resultante da oxidação do metal por gases é chamada de "corrosão seca" ou "corrosão quente"(2). A medida que a

temperatura se eleva, o óxido aumenta em espessura, e em virtude de sua irregularidade, podem-se notar cores resultantes da interferência da luz(1) refletida na superfície superior e inferior da película de óxido. Óxidos com grande espessura não possibilitam a observação de tais cores.

Os óxidos formados nos metais têm grande importância na oxidação posterior, isto porque ao se depositar na superfície metálica, formam uma barreira física entre o metal e o meio corrosivo, no caso, atmosfera oxidante. Desta forma, o óxido formado irá ditar a possibilidade e de que forma o processo de oxidação irá prosseguir, de modo que as características do óxido são de primordial importância. Formada uma camada óxida na superfície metálica resultante da reação do metal com o meio, a qual é iniciada(14) por núcleos de óxidos que ao se unirem cobrirão toda a superfície, é necessário que haja difusão de íons e afinidade entre o agente oxidante e o metal através desta camada óxida para que o óxido cresça. Galvele(14) assinala que o número de núcleos é independente do tempo e que aumenta com o aumento da pressão parcial do oxidante.

Esta difusão de íons é de suma importância, pois dependerá desta a velocidade com que o óxido irá crescer, e será de importância mais significativa quanto menos poroso for o óxido.

O mecanismo com que o crescimento do óxido se processa, envolve não só o transporte de íons como também o de elétrons(1) através do óxido formado, tendo-se assim a difusão aniônica, catiônica e eletrônica. A difusão catiônica se dá quando o íon metálico difunde no sentido metal→oxigênio, a difusão aniônica se dá quando o ânion O^{2-} difunde no sentido oxigênio→metal. Portanto, a zona de crescimento da camada óxida na difusão catiônica tende a ser na interface óxido/oxigênio, enquanto que na difusão aniônica tende a ser na interface metal/óxido. Quando se tem as difusões catiônicas e aniônicas ocorrendo ao mesmo tempo, isto é, a chamada difusão simultânea, a zona de crescimento da camada óxida encontra-se em qualquer parte da camada óxida. Em geral, a difusão catiônica ocorre com mais frequência que a aniônica(1), porque o íon metálico é geralmente menor que o ânion O^{2-} . Em metais como o ferro, tem-se comprovado por meio de marcadores radioativos, que a difusão iônica é predominantemente catiônica, não se detectando movimento do oxidante(14).

Wagner(15) elaborou uma teoria eletroquímica para explicar o fenômeno de oxidação. Ele considerou que o transporte de matéria através da camada óxida se dá por intermédio de íons e elétrons sob a influência de gradientes, de concentração e de potencial elétrico. O gradiente de concentração é devido à variação de composição do óxido entre as interfaces metal/óxido e

óxido/ meio gasoso; e nestas interfaces há uma diferença na concentração de cargas, resultando assim numa diferença de potencial elétrico. Wagner(15) considerou que a difusão dos íons é facilitada pela presença de imperfeições no retículo cristalino da camada óxida. Das imperfeições do retículo cristalino, citam-se dois tipos importantes:

- a) retículo cristalino com excesso de cátions em posição intersticial
- b) retículo cristalino com falta de cátions

No primeiro tipo, há elétrons em excesso para haver a eletroneutralidade. Neste caso tem-se os chamados semicondutores tipo **n**, e desta forma a condutividade é realizada por estes elétrons. O excesso de íons metálicos migram com elétrons para a posição externa da camada óxida. Óxidos deste tipo são, por exemplo: ZnO , TiO_2 , CdO , V_2O_5 .

No segundo tipo, havendo falta de elétrons em pontos do retículo cristalino haverá perdas de elétrons de alguns cátions para haver a eletroneutralidade, o que faz esses cátions passarem para um estado de oxidação mais elevado. Neste caso, tem-se os chamados semi-condutores tipo **p**, e desta forma a condutividade está relacionada ao deslocamento dos elétrons entre os cátions de valências diferentes.

A título de ilustração, considere-se o óxido Cu_2O , havendo íons de cobre mono e bivalentes. O oxigênio retira um elétron do Cu^+ e o transforma em Cu^{2+} , este retira um elétron do íon vizinho, e assim sucessivamente até chegar ao metal. Havendo aumento de temperatura, haverá o aumento da mobilidade iônica, e portanto da oxidação. Óxidos deste tipo são o NiO , FeO , CoO , Ag_2O , MnO , SnO , e naturalmente o Cu_2O .

1.1.3- Leis Cinéticas de Crescimento de Filmes Óxidos

As velocidades com que se dão as oxidações são baseadas em leis empíricas, expressas em equações tendo como variáveis a espessura (X) da camada óxida e o tempo (t).

A **figura 1.3** abaixo mostra as curvas das várias equações de oxidação(2).

Figura 1.3: Curvas das equações de oxidação

Pela figura acima, verifica-se que basicamente a cinética de crescimento do óxido pode corresponder a uma das quatro equações descritas abaixo:

- equação linear

Esta equação apresenta a seguinte expressão:

$$\frac{dX}{dt} = k_l$$

onde: X = espessura da camada óxida
 t = tempo
 k_l = constante da velocidade de oxidação linear

Ao integrar esta equação, tem-se: $X = k_l t + A$, onde A é a constante de integração que define a espessura da camada no período inicial de oxidação ($t=0$), sendo A desprezível caso a oxidação se inicie em uma superfície limpa. Segundo Gentil(1), a equação linear é obedecida quando a camada óxida formada é porosa, facilitando o acesso do oxidante ao metal.

- equação parabólica

Esta equação apresenta a seguinte expressão:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X}$$

onde: k_p = constante da velocidade de oxidação parabólica

Integrando esta equação, tem-se: $X^2=2k_p t+A'$, onde A' é uma constante de integração igual ao quadrado da espessura quando $t=0$.

Essa equação é seguida por muitos metais em temperaturas elevadas, tais como ferro, cobre, níquel, cromo, cobalto(1).

-equação cúbica

Alguns metais, sob condições específicas, seguem a oxidação cúbica, lei expressa pela seguinte equação:

$$dX/dt = k_c/3X^2 \quad \text{onde: } k_c=\text{constante da velocidade de oxidação cúbica}$$

Integrando esta equação, tem-se: $X^3=k_c t+A''$, onde A'' é uma constante de integração igual ao cubo da espessura quando $t=0$.

-equação logarítmica

Geralmente esta equação é obedecida, quando a oxidação é realizada a baixas temperaturas(1,2). Esta equação é expressa da seguinte forma:

$$dX/dt=k_{log}/t \quad \text{onde: } k_{log}=\text{constante da velocidade de oxidação logarítmica}$$

Integrando esta equação, tem-se: $X=k_{log} \ln (t/A''' +1)$, onde A''' é uma constante de integração igual ao tempo inicial de formação do óxido.

Metais como cobre, ferro, zinco, alumínio, níquel, seguem esta equação quando a oxidação é inicial. As constantes k_p , k_c , k_p e k_{log} dependem da temperatura, da natureza do metal e, em alguns casos, da pressão(1).

Há uma maneira de prever se o metal fornecerá camadas óxidas porosas ou não, protetoras ou não. Esta previsão baseia-se na relação de Pilling-Bedworth, cuja expressão é:

$$R = V_{\text{óxido}} / V_{\text{metal}} = W d / w D$$

onde: $V_{\text{óxido}}$ =volume de óxido
 V_{metal} =volume do metal usado na formação do óxido
 W =peso molecular do óxido
 w =peso atômico do metal
 D =densidade do óxido
 d =densidade do metal
 R =razão

Quando $R < 1$ há formação de camadas óxidas porosas, portanto com um caráter pouco protetor; no entanto, quando $1 < R < 2$ há formação de camadas óxidas não-porosas, portanto com um caráter protetor maior.

Há que se dizer que esta relação não concorda totalmente com os óxidos formados na prática, isto porque tal relação não leva em conta certas propriedades dos óxidos, tais como, aderência, pressão de vapor, plasticidade, condutividade elétrica, entre outras.

Um exemplo da discordância citada é o óxido WO_3 . Aplicando a razão de Pilling-Bedworth, obtém-se um R da ordem de 3,35, o que caracterizaria uma camada óxida de natureza protetora, porém o WO_3 é volátil a altas temperaturas.

Segundo Gentil(1), as espessuras das camadas óxidas são assim classificadas:

-finas: monomoleculares a 400 Å

-médias: 400 a 5000 Å.

-espessas: superiores a 5000 Å.

As carepas se enquadram nesta última classificação.

1.1.4- A carepa no ferro e em aços inoxidáveis

A carepa no ferro pode apresentar composição variada e diversas estratificações, isto porque o ferro apresenta vários estados de oxidação.

No ferro, em geral, tem-se três tipos de óxidos: o Fe_2O_3 (hematita), Fe_3O_4 (magnetita) e FeO (wustita).

A carepa no ferro terá constituição baseada não somente pela afinidade dos íons metálicos com o oxigênio(razões termodinâmicas), mas como também por razões cinéticas, uma vez que determinado íon poderá ter velocidade de difusão maior que outro íon. Desta forma, a temperatura terá influência primordial na estrutura da carepa.

Hitzemann(8)exemplifica bem a carepa no ferro a várias temperaturas, como segue na **figura 1.4**.

Figura 1.4: Estrutura da carepa no ferro à várias temperaturas

Analisando a figura acima, verifica-se que mesmo dependendo da temperatura, as carepas apresentam uma característica comum: o estado de oxidação do Fe cresce desde o metal-base até o óxido mais externo em contato com a atmosfera.

Segundo Foldes(10), à temperatura acima de 575°C, a camada de FeO apresenta grãos embutidos de Fe₃O₄. Entre o ferro(metal-base) e o FeO supõe-se haver uma solução composta de oxigênio no ferro denominada de "oxoferit". Também segundo o mesmo autor, a espessura total destas camadas óxidas varia entre 0,01 e 0,02 mm, embora excepcionalmente espessuras de 0,07 mm possam aparecer em temperaturas muito altas. Um fator de importância fundamental é que estes óxidos citados apresentam diferentes solubilidades em ácido, o que influencia sobremaneira o processo de decapagem.

Com relação aos aços inoxidáveis, a carepa é de estrutura e composição complexa, pois além de apresentar os óxidos de ferro, apresenta os óxidos de seus elementos de liga.

Bombara e colaboradores(16) mostram que a carepa em aços inoxidáveis apresentam estratificações de óxidos ricos em cromo e ricos em ferro.

Embora na referência acima citada os autores nada falem dos óxidos dos outros elementos de liga, é razoável admitir que estes óxidos estejam disseminados nos óxidos citados acima. Esta estratificação dos óxidos ricos em cromo e ricos em ferro deve-se à sucessão de velocidades parabólica e linear de formação destes óxidos, aliadas às trincas produzidas nestes quando do crescimento destes. Com a formação da carepa, há uma região do metal-

base empobrecida em cromo, que segundo Covino e colaboradores(13) é da ordem de 1 a 5 μm .

Além de todos esses óxidos mencionados que formam a carepa do aço inoxidável, há também outros compostos que compõem esta carepa, sendo resultado de reações(1) como:

A **figura 1.5** abaixo mostra a estrutura da carepa em aços inoxidáveis, segundo Bombara(16):

Figura 1.5: Estrutura da carepa em aços inoxidáveis

1.2- O processo de decapagem no ferro e nos aços inoxidáveis

Foram mencionadas anteriormente as estruturas da carepa do ferro e nos aços inoxidáveis com relação à estratificação das camadas óxidas e às suas solubilidades em ácidos; estes aspectos influenciarão muito o processo de decapagem.

Considerando a carepa no ferro em condições tais que esta carepa apresente os óxidos FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄, tem-se as seguintes reações com ácido sulfúrico e clorídrico, os quais são os ácidos mais utilizados:

a) reações dos óxidos com ácido sulfúrico

Destas três reações, a reação III é a mais rápida e o FeO é o mais solúvel dos três óxidos, a reação II é mais lenta e a reação I é a mais lenta de todas.

A reação IV é a reação do ácido sobre o metal-base e deve ser minimizada sob pena de haver perdas de metal e consumo de ácido desnecessários.

Com o ácido clorídrico, as reações deste com os óxidos são semelhantes às observadas em meio de H₂SO₄, descritas acima, porém acrescidas de reações de complexação, do tipo:

que seriam as responsáveis pela mais rápida e maior dissolução da carepa em meio de HCl comparado ao H₂SO₄.

Da mesma forma, a última reação (reação IV) também deve ser evitada pelos mesmos motivos apresentados acima.

Cabe aqui uma questão: se o Fe₂O₃ que é o óxido mais externo da carepa é o de mais difícil dissolução, o processo de decapagem não seria vagaroso demais ou até mesmo inviável sobretudo do ponto de vista tecnológico?

Para solucionar este problema, lança-se mão da etapa de condicionamento, ou seja, é uma etapa anterior à decapagem visando facilitar este processo.

O condicionamento objetiva produzir fendas e trincas na carepa, as quais vão permitir a penetração de ácido até as camadas mais internas (e mais solúveis) solubilizando estes óxidos com o consequente destaque da carepa.

Este condicionamento pode ser realizado de várias formas e irá depender do tipo de carepa. Tal etapa pode ser feita por meios mecânicos e eletrolíticos (utilizado para carepas mais porosas) até condicionamentos agressivos, realizados por agentes redutores ou oxidantes à altas temperaturas (utilizado para carepas mais compactas e de difícil fissura).

Dependendo da carepa, sobretudo se esta for relativamente porosa, o condicionamento eletrolítico talvez baste para se ter uma superfície limpa.

Neste caso, a peça a ser decapada torna-se anodo ou catodo, havendo portanto reações de desprendimento de O_2 ou H_2 , respectivamente. O desprendimento desses gases é que serão os responsáveis pelo destaque da carepa. Há também a decapagem eletrolítica, onde a peça a ser decapada ora é anodo, ora é catodo, mediante reversão da polaridade.

Há também o tipo de condicionamento utilizando banhos de sais em meio aquoso ou fundidos, sendo redutores ou oxidantes e ainda há a utilização de banhos eletrolíticos de sais .

A **figura 1.6** abaixo, ilustra um condicionamento eletrolítico de banhos de sais(17).

Figura 1.6: Representação esquemática do condicionamento eletrolítico de banho de sais

Com relação aos aços inoxidáveis, a carepa apresenta estrutura e composição complexas, e em virtude da presença de elementos de liga presentes, a carepa apresenta características de alta tenacidade, maior aderência e são mais impenetráveis aos ácidos (1,16). O condicionamento torna-se, nesse caso, necessário e tende a ser agressivo para provocar trincas e fendas na carepa.

Industrialmente é utilizado, para este tipo de carepa, o condicionamento pelo processo Hooker, o qual se baseia em banhos de sais fundidos compostos por soda cáustica. Este processo se constitui de soda cáustica, agentes oxidantes e catalisadores(1) à temperatura da ordem de $500^{\circ}C$. O material ao ser decapado é imerso no banho, onde a elevada temperatura provoca trincas na carepa. Por estas trincas o sal penetra e conduz os óxidos inferiores a óxidos superiores, produzindo assim mais trincas, com isso

havendo condições mais propícias para a penetração de ácido. Embora as variantes existentes na decapagem ácida sejam muitas, como composição dos banhos, quantidade de banhos, entre outros, na **figura 1.7** abaixo está ilustrado um diagrama de blocos de um processo de decapagem realizado industrialmente.

Figura 1.7: Processo de decapagem realizado industrialmente

A decapagem além de retirar a carepa e a zona empobrecida em cromo, tem que também atacar o mínimo possível o metal-base, pois do contrário haverá perdas de metais críticos (como cromo e níquel(18)) bem como excesso de consumo do banho decapante.

Geralmente os banhos de decapagem trabalham em temperaturas superiores à ambiente para apresentar maior eficiência, e muitas vezes se usa inibidores de corrosão com a finalidade de minimizar ao máximo o ataque ácido ao metal-base.

Capítulo 2

Aço inoxidável: conceito e classificação O aço inoxidável austenítico 304

2.1- Aços inoxidáveis

Antes de se discutir propriamente o aço inoxidável 304, convém fazer um pequeno preâmbulo acerca das ligas ferrocarbônicas, das quais o referido aço é derivado. Segundo Glinka(19), as ligas ferrocarbônicas com teor de carbono acima de 2,14% chamam-se gusas, e com teor abaixo deste valor, chamam-se aços. Os aços inoxidáveis caracterizam-se, quanto à composição química, por apresentar um teor mínimo de cromo da ordem de 12% (20,21).

Os aços inoxidáveis, segundo sua estrutura metalográfica, costumam ser agrupados nas seguintes classes (20):

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

Além da classificação acima, Bresciani(22) inclui mais um tipo: aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação.

O ferro apresenta duas formas cristalinas(19): ferro α e ferro γ . A primeira forma tem sua estrutura cristalina no sistema cúbico de corpo centrado (c.c.c.), enquanto que a segunda forma pertence ao sistema cúbico de face centrada(c.f.c.). A solução sólida composta de carbono no ferro α , chama-se ferrita, e é a estrutura que caracteriza os aços inoxidáveis ferríticos; esta estrutura confere a estes aços propriedades magnéticas.

Os aços inoxidáveis ferríticos estão classificados conforme a AISI (*American Iron and Steel Institute*) como pertencentes à série 4XX, onde os dois últimos algarismos não oferecem informações significativas(1). Esses aços podem apresentar um teor de cromo variando de 11 a 27%. São aplicados em: tubos de trocadores de calor, resistências elétricas, peças fixas de fornos, chapas para revestimentos, entre outros.

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam estrutura cristalina pertencente ao sistema tetragonal de corpo centrado (t.c.c.)(23), sendo uma solução sólida de carbono supersaturada no ferro α (45). Sendo assim, segundo Mei (24), a martensita (t.c.c) é uma distorção da estrutura ferrítica (c.c.c.), onde a primeira é obtida da transformação da estrutura austenítica inicialmente a altas temperaturas quando submetida a um resfriamento

adequado até a temperatura ambiente. A t.c.c é instável termodinamicamente(19). A **figura 2.1** a seguir mostra a estrutura da martensita(45) .

Figura 2.1: Estrutura cristalina da martensita

A martensita apresenta elevada dureza(vide apêndice I).

Segundo a classificação da AISI, estes aços pertencem também à série 4XX com um teor de cromo variando de 11 a 18%, apresentam propriedades magnéticas e encontram aplicação em: pás de turbinas, compressores, ventiladores, utensílios para cutelaria, mancais antifricção, entre outros.

Os aços inoxidáveis austeníticos são caracterizados, naturalmente, por apresentar a estrutura austenítica(austenita é a solução sólida de carbono dissolvida no ferro γ). Estes aços apresentam a clássica composição 18%Cr/8%Ni(também chamados de 18/8), onde o níquel está presente para favorecer a formação da austenita, tendendo a aumentar o campo de existência desta estrutura (20). Conforme alguns autores(1), a presença de níquel acelera a formação da camada protetora de óxido de cromo. Estes aços são amagnéticos, embora possam apresentar eventualmente pequenos teores de ferrita, o que conferirá assim um ligeiro caráter magnético. Os aços austeníticos do tipo metaestáveis, são aqueles que precipitam martensita com a deformação a frio(22). Desta forma, os aços austeníticos metaestáveis são ligeiramente magnéticos. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis depende, basicamente, da composição química e de sua estrutura(22); partindo-se desta premissa, os aços inoxidáveis austeníticos apresentam grande resistência à corrosão quando comparados com outros aços inoxidáveis (martensíticos e ferríticos), além de possuírem boa ductibilidade(vide apêndice I), conformabilidade plástica, soldabilidade, etc.

Na **tabela 2.1** abaixo é mostrado, a título de ilustração, uma comparação dos aços austeníticos com outros aços com relação a algumas propriedades(22).

Tabela 2.1: Comparação de algumas propriedades dos aços austeníticos com relação a outros aços. Nesta escala arbitrária, as propriedades são melhoradas na sequência de 1 a 4.

	aços ferríticos	aços martensíticos	aços endurecíveis por precipitação	aços austeníticos
resistência mecânica	2	3	3	1
ductibilidade	3	1	2	4
conformabilidade plástica	3	1	2	4
soldabilidade	2	1	2	3
corrosão uniforme	2	1	2	3

Estes aços encontram larga aplicação, a saber: trocadores de calor, componentes de fornos, câmaras de combustão, vasos de pressão, elementos estruturais e de fixação(22).

O custo destes aços é superior em relação aos demais aços inoxidáveis, sobretudo em relação ao ferrítico, entretanto, o custo final de utilização deste aço é menor em face de ser a vida útil maior, o que representa menores gastos com manutenção, com trocas de componentes e com interrupções na produção industrial(22).

Conforme a classificação da AISI, estes aços pertencem à série 3XX, e o teor de cromo varia de 16 a 26%, e o de níquel, de 7 a 22%.

Além de cromo e níquel, outros elementos de liga estão presentes nos aços austeníticos, podendo também estarem presentes nos outros aços inoxidáveis. A **figura 2.2** mostra a influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis(22).

cromo	confere a passividade (acima de 12%) eleva a resistência à corrosão e à oxidação com o aumento do teor forma uma película de óxido fina e aderente que retarda ou impede a ação corrosiva posterior forma uma película de óxido que é reforçada em meio ambiente redutor eleva ligeiramente a resistência mecânica eleva a temperabilidade
níquel	confere estabilidade e estrutura austenítica à temperatura ambiente (acima de 8%) eleva a resistência ao choque eleva a resistência à corrosão e facilita a passivação em determinados meios ambientes não oxidantes
molibdênio	eleva a resistência à corrosão dos aços austeníticos e ferríticos eleva a resistência mecânica a temperaturas elevadas eleva a resistência à corrosão localizada
manganês e nitrogênio	substituem parcialmente o níquel como estabilizador da austenita
nióbio e titânio	atuam como estabilizadores do carbono, combinando-se preferencialmente com ele e evitando a formação de carboneto de cromo e a corrosão intergranular
silício	acima dos teores usuais, eleva a resistência à oxidação às altas temperaturas
enxofre e selênio	eleva a usinabilidade

Figura 2.2: Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis

Com relação aos aços austeníticos, a quantidade dos elementos de liga determinam vários tipos, perfazendo um total de aproximadamente vinte tipos. Na **tabela 2.2** é mostrada um quadro onde se observam os vários tipos de aços austeníticos em função dos diversos teores dos elementos de liga(22).

Tabela 2.2: Tipos de aços inoxidáveis austeníticos

‡ As letras B, F, indicam teor de silício de 2,00% a 3,00% e fácil usinabilidade, respectivamente(25).

2.2- O aço inoxidável 304

Enfocando agora especificamente o aço 304, este é o aço mais importante dos austeníticos(33), sendo responsável pela demanda de 80% dos aços inoxidáveis austeníticos no país, devido às suas características e versatilidade em suas aplicações. Além da designação AISI 304, há também outras designações similares, como: SAE 30304, ASTM A 276-81a tipo 304, DIN X5 Cr Ni 18 9, ABNT NBR 5601 tipo 304, UNS S30400, além de outras.

Encontram-se abaixo na **tabela 2.3**, os limites de composição química referente ao aço 304(25).

Tabela 2.3: Limites de composição química do aço 304

Limites de composição química (%)							
C max.	Mn max.	Si max.	P max.	S max.	Cr	Ni	outros
0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	18,00-20,00	8,00-10,50	-----

Assim como os aços austeníticos em geral, o aço 304, naturalmente, apresenta boa resistência à corrosão, sendo esta característica salientada quando apresentado no estado solubilizado(vide apêndice I) e com a superfície finamente polida. Em termos das variadas formas de corrosão, o aço 304 apresenta a seguinte *performance*:

- **corrosão generalizada:** caracteriza-se por um ataque generalizado em toda a superfície do material; resiste ao ataque de diversos agentes corrosivos, como a maioria dos ácidos orgânicos, substâncias orgânicas em geral, álcalis, etc.

Entretanto, não resiste aos ácidos clorídrico e sulfúrico diluídos, assim como também aos haletos em geral.

Com relação aos haletos, particularmente cloretos, o aço 304 sofre um tipo de corrosão denominado "**corrosão localizada**", caracterizada por formação de cavidades ou "pites". O termo "pite" pode ser encontrado também como "pitting".

- **corrosão intergranular(inter cristalina):** é também outra forma de corrosão localizada(2) caracterizada pela remoção de um pequeno volume de metal preferencialmente ao longo de caminhos que seguem os contornos de grão. O citado aço, com relação a este tipo de corrosão, ocupa uma posição intermediária no grupo de aços tipo 18/8, sendo mais resistente que o aço 302 e menos resistente que o aço 304L(onde L significa teor de carbono muito baixo($\leq 0,03\%$)) principalmente após ter permanecido por algum tempo na faixa de temperatura entre 400°C e 900°C.

Nesta faixa de temperatura citada, os aços inoxidáveis austeníticos são suscetíveis a sofrer sensitização(27)(alguns autores também chamam de sensibilização(22)).

O aço 304, assim como os austeníticos em geral, apresenta ainda restrições quanto a altas temperaturas(superiores à 925°C) em condições oxidantes(21).

Em relação às propriedades mecânicas, a **tabela 2.4** mostra algumas delas para o aço 304 solubilizado(20).

Tabela 2.4: Algumas propriedades mecânicas relativas ao aço 304 solubilizado

limite de resistência à tração*	limite de escoamento*	alongamento*	estricção*
55 kgf/mm ²	24 kgf/mm ²	40%	60%

*estes termos são conceituados no apêndice I

A título de ilustração, a **figura 2.3**, mostra de forma aproximada a variação de propriedades mecânicas do aço 304 com a redução da área de seção transversal obtida mediante deformação a frio, entretanto tal diagrama é simplesmente orientativo, pois as propriedades mecânicas do aço deformado dependem das condições em que se realiza a deformação(20).

Figura 2.3: Variação de algumas das propriedades mecânicas do aço 304

Foi mencionado anteriormente o comportamento do aço 304 frente a ácidos. A **figura 2.4** mostra a posição deste aço em relação aos austeníticos congêneres e aos ferríticos(430) e martensíticos(410 e 431) em solução de ácido sulfúrico a várias concentrações a 20°C(23).

Figura 2.4: Resistência à corrosão do aço 304 frente ao H₂SO₄ em relação aos outros aços austeníticos, martensíticos e ferríticos.

Observa-se que a "performance" geral dos aços austeníticos é melhor que a dos demais aços, embora todos apresentem aumento de perda de massa com o aumento da concentração de ácido. O aço 304 é menos resistente em toda a faixa de concentração de ácido apresentada em relação aos demais aços austeníticos, porém é mais resistente que os ferríticos e martensíticos.

Sedricks (23) atribui ao molibdênio o fato de a baixas concentrações de ácido e a baixas temperaturas haver maior resistência à corrosão dos aços 316 e 317 quando comparados com o aço 304.(vide **figura 2.5** a seguir)

Figura 2.5: Concentrações e temperaturas de ácido sulfúrico requeridas para promover uma taxa de corrosão de 25g/m²d para vários aços inoxidáveis.

Uma revisão bibliográfica sobre o comportamento eletroquímico do aço inoxidável austenítico 304 em meio de ácido sulfúrico na ausência de inibidor se encontra em um trabalho anterior desenvolvido no mesmo laboratório(33).

Em termos de aplicação, o aço 304 apresenta-se bastante versátil, pois pode ser utilizado numa vasta gama de empregos, a saber: em equipamentos de indústrias químicas, farmacêuticas, têxteis, do petróleo, papel e celulose, etc. Como o aço 304 tem a propriedade de manter boas características de tenacidade(vide apêndice I) até temperaturas extremamente baixas, tal aço encontra aplicação em instalações da indústria do frio e criogênicas em geral.

Capítulo 3

Emprego de inibidores de decapagem ácidos

3.1- Inibidores

A maior parte dos processos de corrosão são de natureza eletroquímica, e resulta em perdas econômicas de grande monta, da ordem de 3,5% a 4,2% do produto interno bruto dos países desenvolvidos (26). A fim de minimizar estas perdas através da diminuição da cinética desses processos, são empregados diversos métodos, os quais se enquadram em quatro grandes grupos, a saber: (26).

- a) controle da corrosão mediante projeto adequado
- b) controle da corrosão por modificação do metal
- c) controle da corrosão mediante recobrimentos protetores
- d) controle da corrosão por atuação sobre o meio

Dentro deste último grupo se enquadram os inibidores de corrosão.

Segundo Damborenea(26), um inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que acrescentadas em pequenas concentrações a um meio agressivo, são capazes de reduzir a velocidade de corrosão em várias ordens de grandeza. A ação dos inibidores se dá na interferência de algumas semi-reações que ocorrem no eletrodo, ou seja, influi sobre a cinética das reações eletródicas responsáveis pelo processo global.

Os mecanismos através dos quais os inibidores atuam, bem como a classificação dos inibidores podem ser encontrados em trabalhos da literatura (1,14,28,29,30,31,32) e, em particular, em trabalho desenvolvido pelo próprio grupo de pesquisa(33). A maioria dos inibidores orgânicos enquadra-se no grupo de inibidores de adsorção(26).

Convém acrescentar que, independente do mecanismo de atuação, os inibidores de adsorção podem atuar através de adsorção física e adsorção química.

A adsorção física é, em geral, caracterizada por uma ligação mais fraca entre o adsorbato e o adsorvente (tipo forças de Van der Waals), tendo como resultado, valores de energia livre de adsorção alcançando até algumas unidades de quilojoules por mol (55).

A adsorção química, por outro lado, pode até envolver formação de complexos metálicos na interfase, apresentando valores bem mais elevados de energia livre de adsorção, alcançando algumas centenas de quilojoules por mol (55).

Desses dois modos da adsorção, a maior parte dos inibidores orgânicos enquadram-se no modo de adsorção química (quimissorção) (26).

Exemplos de inibidores orgânicos de corrosão que atuam por adsorção são: compostos que contêm nitrogênio, enxofre, oxigênio, e em alguns casos selênio e fósforo (26).

A utilização dos inibidores de corrosão é muito ampla. Cecchini (34) lista algumas utilizações dos inibidores orgânicos para ferro e liga ferrosas, com concentrações aproximadas em porcentagem destes e os respectivos meios onde são empregados (vide **tabela 3.1**).

Tabela 3.1: Utilização de alguns inibidores orgânicos para ferro e metais ferrosos

sistema metálico	meio corrosivo	inibidor	% aproximada
equipamento de perfuração	petróleo bruto	formaldeído	pequena quantidade
ligas ferrosas	HCl	etilalanina	0,5
ferro	H ₂ SO ₄	fenilacridina	0,5
ferro e aço	HCl	mercaptobenzotiazol	1
ferro e aço	ácidos para decapagem	tiouréia	1
ferro	poliálcoois	ácido oléico	pequena quantidade
limpeza em caldeiras	ácido clorídrico 10%	hexametileno-tetramina	0,1

Uma descrição mais detalhada destes inibidores em diferentes meios, para ferro e ligas ferrosas será dada no item 3.1.1, visando o emprego em banhos de decapagem.

3.1.1- Inibidores em decapagem ácida

Tanto em aços inoxidáveis, como nos demais metais ferrosos ou não, existe a preocupação de se ter, além da retirada total da carepa e da zona empobrecida em cromo(no caso de aços inoxidáveis), mínima perda de metal-base, bem como a necessidade de se evitar o consumo excessivo de ácido. Esta preocupação alcançou tal magnitude, que dois órgãos norte-americanos: o Bureau of Mines e o AISI(18) resolveram buscar soluções para minimizar tais problemas através da melhor compreensão do processo de decapagem, particularmente em aços inoxidáveis. Uma forma de minimizar as perdas metálicas por dissolução do metal-base(1,4,10,11,34,35), e por consequência, de consumo excessivo de ácido, é a utilização de inibidores de corrosão. Os inibidores, além de minimizar os problemas acima, podem também minimizar problemas do tipo: fragilização por hidrogênio(um perigo que já foi reconhecido há mais de 100 anos(10)), proteção contra "pitting"(4), baixa qualidade superficial, além de reduzir vapores emanados pelo ácido.

Segundo Foldes(10), os primeiros inibidores para decapagem surgiram em 1845, que foram o mercúrio e o arsênico, os quais formavam um amálgama criando uma superfície de mais difícil ataque do ácido. Produtos orgânicos como cola e gelatina (10,58) também foram usados. O.Vogel(36)descobriu, no final da 1ª Guerra Mundial, que certas substâncias obtidas da destilação do alcatrão, produziam efeito de redução do ataque ácido em ferro.

Os inibidores também são chamados de limitadores(7), na Alemanha ganharam a denominação de "*sparbeizen*", que significa "economizadores de ácido"(7,10). Com o passar do tempo, vários inibidores têm sido produzidos, sobretudo os de natureza orgânica, os quais são muito utilizados para decapagem ácida(37).

Conforme mostra Strasschil (7), do ponto de vista químico, a maior parte destes inibidores se enquadram em quatro classes:

a) agentes redutores(aldeídos)	b) compostos orgânicos contendo enxôfre
c) compostos orgânicos contendo nitrogênio	d) compostos orgânicos contendo enxôfre e nitrogênio

Convém frisar que nem todos os inibidores são igualmente eficazes em todos ácidos(7), por isso existem vários parâmetros que determinam a escolha do inibidor, ou conjunto deles, que melhor se adequa a um determinado processo de decapagem, a saber:(35)

- tipo e concentração do ácido empregado

- temperatura de trabalho
- presença de substâncias inorgânicas dissolvidas
- tipo de material metálico a ser decapado

Schmitt(12) e Trabanelli(37), vão mais além nestes parâmetros requeridos para a escolha do inibidor, a saber:

- não retardar o processo de decapagem
- ser eficaz a baixas concentrações
- ser térmica e quimicamente estável
- não ser tóxico
- não promover "pitting", ataque de "linha d'água", ou outras formas de corrosão localizada.
- inibição eficaz da fragilização pelo hidrogênio no metal
- boas características surfactantes
- boas características espumantes

Trabanelli(37) alerta para o perigo de haver por parte de alguns inibidores, principalmente aqueles que contém ligações do tipo $=C=S$ ou $=C-SH$, a estimulação à penetração do hidrogênio no metal, a qual é pré-requisito para o fenômeno de fragilização por hidrogênio.

Um bom sistema inibidor para banhos de decapagem, deve apresentar além das características de um bom surfactante(tensoativo), também propriedades umectantes, detergentes e espumantes. Agentes umectantes tem importante papel na decapagem ácida no que tange à melhora de penetração do ácido nas fissuras e trincas da carepa. Tais agentes são denominados "aceleradores de decapagem"(12).

A ação de agentes umectantes e detergentes ajudam na remoção do ácido do metal, ou seja, melhoram a lavagem do material decapado, além de reduzir as perdas de ácido por arraste("drag-out"). Os umectantes têm ainda o papel de corrigir eventuais falhas de um desengraxamento anterior, bem como também eliminar pequenas quantidades de óleo.

Os agentes espumantes ao formarem a espuma, ajudam a reduzir os vapores de ácido lançados ao ambiente e também ajudam a conservar o calor.

Assim, é extremamente difícil encontrar, numa única substância, todos os parâmetros requeridos para um bom inibidor. Todos os inibidores comerciais

contém mais de uma substância, chegando-se a alguns casos a mais de trinta, portanto, constituindo-se num verdadeiro "pacote inibidor". Geralmente tal "pacote" se compõe de: (12)

-substância inibidora ativa	-espumante(s)
-agente(s) umectante(s)	-solvente
-detergente(s)	-co-solvente

Os agentes umectantes e detergentes, em geral, possuem características espumantes(12); geralmente são compostos aniônicos, como: sulfonatos(R-SO₃Na, alquil, alquilfenil) e sulfatos(R-O-SO₃Na, alquil); e compostos não-iônicos, como: etoxilatos(R-O-[CH₂-CH₂-O]_nH, alquil, fenil, alquilfenil).

Em geral, tais agentes tem pouca ação inibidora, embora haja estudos(38,43) mostrando a ação inibidora de certos detergentes.

Para facilitar a aplicação destes "pacotes inibidores", estes são geralmente vendidos em solução. O solvente pode ser água ou ainda ácido no qual o inibidor será aplicado. Caso os constituintes deste "pacote" não sejam suficientemente solúveis em água, são adicionados a este co-solventes, podendo ser, álcoois como isopropanol ou metanol, ou ainda acetona em alguns casos.

São diversos os inibidores utilizados em decapagem ácida, para diferentes metais em diferentes ácidos. A seguir serão relatados os inibidores comumente utilizados em vários ácidos para vários metais, no entanto, será dada ênfase a metais ferrosos.

3.1.1.1- Inibidores empregados em meio de ácido clorídrico

Inibidores usados em ácido clorídrico para ferro e aço, pertencem ao grupo de compostos contendo nitrogênio, sendo eles: produtos de condensação de aminas(anilina, toluidina, etc) com aldeídos e cetonas, aminas etoxiladas, nitrilas, derivados de imidazolinas. Inibidores altamente efetivos, para o citado ácido e substrato, são: haletos de alquilbenzilquinolínio, n-alquiltrimetilamônio, n-alquilpirídínio, n-alquilbenzilpiridínio, entre outros. Outro inibidor largamente usado, também contendo nitrogênio, é a hexametenotetramina(HMTA), também chamado de urotropina (12).

Compostos contendo enxôfre, tais como, mercaptanas, tioéteres, compostos de sulfônio, tiazóis, etc, são frequentemente utilizados em decapagem ácida com HCl. A Companhia Siderúrgica Paulista(COSIPA)(*) utiliza em sua linha de decapagem clorídrica para, aços-carbono, o inibidor tiouréia. Entretanto Schmitt(12) alerta para o perigo de alguns inibidores

como mercaptanas, tiocianatos e tiouréia, de formarem no processo de decapagem o H_2S , o qual favorece a fragilização por hidrogênio. Tal fato está em concordância com o que afirma Trabanelli(37), já mencionado anteriormente. Para prevenir a fragilização por hidrogênio são recomendados aditivos como formaldeído, e compostos como cloreto de benzilquinolínio(12,59,60). Este último exibe uma excelente ação inibidora contra a penetração do hidrogênio.

A tiouréia e seus derivados apresentam bons resultados como inibidores para decapagem de cobre e latão em HCl, sendo tais inibidores mais efetivos quando a concentração de HCl é superior a 7 M (12). Compostos contendo enxôfre, também em HCl, apresentam bons resultados para alumínio e suas ligas(12).

(*) Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA), comunicação pessoal, 1992.

3.1.1.2- Inibidores empregados em meio de ácido sulfúrico

Os inibidores contendo enxôfre como: sulfóxidos, dibenzilsulfóxidos, além da tiouréia, apresentam boa eficiência a altas temperaturas quando utilizados em H_2SO_4 (12).

Alguns derivados de imidazóis, particularmente 2-mercaptobenzotiazol, são importantes inibidores para aço em H_2SO_4 à temperaturas superiores a $70,0^\circ C$. Este inibidor combinado, especialmente, com álcool propargílico, resulta em efetiva inibição para cobre, latão e alumínio em H_2SO_4 (12).

Compostos contendo nitrogênio, como: haletos de p-alquilbenzilquinolínio(onde a porção alquílica é geralmente constituída de cadeias retas de C_8-C_{12}) são inibidores altamente efetivos para ferro, sobretudo se combinados com iodeto de potássio(12).

Álcoois acetilênicos exercem ação inibidora em aços para H_2SO_4 , porém são utilizados em altas concentrações(10^{-2} - 5×10^{-2} mol/L). Enorme efeito sinérgico é observado quando este inibidor é combinado com íons haletos(exceto fluoretos), apresentando bom desempenho a altas temperaturas (12).

Metais como cobre e ligas de cobre em H_2SO_4 são inibidos quando há no meio a presença de tiouréia e principalmente o benzotriazol(12) e seus derivados. Trabalho recente(39) mostrou a utilização de 1,10 fenantrolina como inibidor para cobre em H_2SO_4 , porém à temperatura ambiente.

3.1.1.3- Inibidores empregados em meio de ácido nítrico

A inibição do ferro e aço ocorre com dificuldade quando utilizado ácido nítrico em grandes concentrações, pois há passivação destes metais em HNO_3 com concentração de 65%. Alguns inibidores são recomendados para 15% HNO_3 para metais ferrosos como compostos contendo enxôfre, tais como: propargil-mercaptana, ácido tioacético, tiocianato, e novamente tiouréia.

Inibidores como cloreto de benzilquinolínio, embora seja efetivo para aço em HCl , provou total ineficiência em HNO_3 diluídos(12).

Para cobre e latão em HNO_3 diluído, são utilizados como inibidores: aminas aromáticas, diaminas, aminofenóis, etc, além de inibidores contendo enxôfre.

3.1.1.4- Inibidores empregados em meio de ácido fluorídrico

Os inibidores utilizados em ácido fluorídrico, são geralmente do mesmo tipo que aqueles empregados em HCl . Para HF 0,5-10% em massa, são recomendados sais de alquilpiridínios, di-o-tolitiouréia, benzotriazol, e combinações de tiouréia com bases de Mannich(61).

3.1.1.5- Inibidores empregados na mistura ácido nítrico/ácido fluorídrico

Altas concentrações de tiouréia (2%-5%) podem ser usadas para inibir corrosão de aços ferríticos em misturas de ácido nítrico e fluorídrico(6 2).

Misturas na proporção de 140-150g/L de HNO_3 + 50-60g/L de HF são recomendados para rápida remoção da carepa para aços ferríticos e austeníticos alta-liga, porém, a carepa deve ser condicionada.

3.1.1.6- Inibidores empregados em meio de ácido fosfórico

A corrosão do aço em ácido fosfórico(H_3PO_4) a temperaturas superiores a 90°C é inibida por adição de tiocianato de benzilquinolínio. Aminas com alto peso molecular em combinação com compostos como iodeto de potássio são recomendados como inibidores para vasos de aços para transporte de H_3PO_4 (63). Urotropina e p-toluidina podem ser usados para inibir a corrosão de ligas de alumínio em H_3PO_4 (64,65).

3.2- O inibidor benzotriazol (BTAH)

O inibidor benzotriazol (BTAH) apresenta a fórmula $C_6H_5N_3$ e a seguinte estrutura conforme mostrado na **figura 3.1**:

Figura 3.1: Estrutura do benzotriazol (BTAH)

Walker(40) assinala a existência de três formas da estrutura acima: a forma neutra[BTAH], presente em soluções neutras e ligeiramente ácidas; a forma catiônica[BTAH⁺₂], presente nas soluções ácidas; e a forma aniônica[BTA⁻], presente nas soluções alcalinas. Os equilíbrios envolvidos e os valores de pK correspondentes, são dados abaixo(47):

O BTAH apresenta as seguintes propriedades físicas e químicas(41)

- aparência: flocos de coloração amarela a branca conforme a pureza.
- peso molecular: 119,12 g/mol
- ponto de fusão: para o benzotriazol puro, 96°C.
- odor: fraco
- solubilidade em água: 1,9% massa/massa a 20°C.
- pH: 5 - 6 a 1g/L
- decomposição térmica: 160°C.
- pressão de vapor: 8×10^{-6} torr à temperatura ambiente
- toxicidade: LD₅₀ em ratos brancos é cotado como 560 mg/kg e não apresenta perigo para a ecologia.
- preço: US\$ 42 por quilograma, aproximadamente. Este preço é meramente orientativo segundo o fabricante. Segundo a referência(66) o benzotriazol 99% tem um preço de US\$ 5,90 (500mg), US\$ 15,35(100g) e US\$ 49,35(500g).

O benzotriazol além de ser um conhecido inibidor de corrosão para cobre há mais de 40 anos(40), também é utilizado em anticongelantes e lubrificantes industriais. Nos últimos anos, tem crescido o número de trabalhos mostrando a eficiência do BTAH como inibidor de corrosão para ligas de cobre, tais como latão (47) e ligas de cobre-níquel(46). Trabalhos recentes(48,49) mostraram que o BTAH é um inibidor efetivo para aços inoxidáveis à temperatura ambiente em meio de ácido sulfúrico. Patente requerida(42) mostra a ação sinérgica do BTAH com outras substâncias para metais ferrosos para banhos ácidos em escala industrial. Sukhomlinov e colaboradores(44) em estudo recente, mostraram a ação do benzotriazol e do benzimidazol na inibição de um aço inoxidável contendo 18%Cr/10%Ni e teor de titânio menor que 1% para ácido sulfúrico em temperatura ambiente.

Capítulo 4

Materiais e métodos

A seguir são expostos os materiais e métodos utilizados neste trabalho

4.1- Eletrodos

4.1.1- Eletrodos de trabalho

Foram utilizados como eletrodos de trabalho aço tipo 304 na forma de chapas com área superficial em torno de 10cm². A composição específica deste aço está na **tabela 4.1** abaixo. Foram também utilizados aço tipo 304 oriundos da unidade fabril onde foi realizado o estágio. Este último aço apresentava a carepa, e foi utilizado na forma de barras com uma área total em torno de 50cm². Este mesmo aço foi utilizado também em forma de disco mas sem conter a carepa, apresentando uma área de 0,49 cm². Na **figura 4.1**, é mostrado um esquema do eletrodo na forma de disco.

Tabela 4.1: Composição específica ⁺do aço tipo 304

elemento	composição*	composição**
C	0,075	0,058
Si	0,47	0,32
Mn	1,28	1,58
Cr	17,99	17,60
Ni	8,00	9,0
Mo	0,07	0,44
W	<0,05	<0,05
V	0,04	0,04
Co	0,11	0,08
Cu	---	0,21
P	---	0,045
S	---	0,014

⁺ porcentagem em peso

* aço do comércio

** aço da unidade fabril

Figura 4.1: Esquema do eletrodo de trabalho utilizando o aço 304 na forma de disco

Os aços na forma de chapa e de barra foram utilizados em ensaios de perda de massa e providos com um orifício, utilizado para nele se colocar um fio de plástico (preso a um suporte metálico), responsável pela sustentação do aço na solução; enquanto que o aço na forma de disco foi embutido em teflon, tendo como contato elétrico uma haste de latão (o contato entre a haste e o eletrodo foi executado sob pressão), utilizado em ensaios de potencial de circuito aberto e de polarização potencioestática (anódicas e catódicas).

4.1.2 - Eletrodo de referência

O eletrodo de referência utilizado nas medidas eletroquímicas foi o de calomelano saturado (ECS), o qual foi construído no laboratório, e medido sempre em relação ao ECS comercial (ANALION) adotado como padrão. O ECS foi colocado num compartimento apropriado (semelhante a um cachimbo) contendo a solução em estudo, e conectado à solução investigada por intermédio de um capilar de Luggin. Este capilar era posicionado a cerca de 0,5 cm de distância do eletrodo de trabalho.

4.1.3 - Eletrodo auxiliar(contra-eletrodo)

Uma folha de platina de área em torno de 12cm² foi utilizado como eletrodo auxiliar.

4.2- Polimento dos eletrodos

Os eletrodos em forma de chapa e de disco foram polidos manualmente através de lixas de granulometria 320, 400 e 600 sucessivamente, e depois foram lavados com água bidestilada e álcool e secos com jatos de ar .

4.3- Células eletrolíticas

Foram utilizadas como células eletrolíticas, um béquer de 800 mL usado em ensaios de perda de massa, e um béquer de 150 mL usado para os ensaios eletroquímicos.

4.4- Equipamentos

4.4.1- Voltímetro digital

Todas as medidas de potencial de corrosão e polarizações potenciostáticas foram realizadas com um voltímetro de 3,5 e 4,5 dígitos(o primeiro fabricado pela Delta, e o segundo fabricado pela Goldstar).

4.4.2- Potenciostato

As curvas de polarização anódica e catódica foram levantadas utilizando um potenciostato da AARDVARK Instrument Company INC. modelo PEC-1.

4.4.3- Agitador magnético e chapa de aquecimento

Os ensaios de perda de massa utilizando o aço na forma de chapa foram feitos utilizando agitação magnética apenas nos experimentos à temperatura ambiente em que se fez variar a concentração de H₂SO₄. Nos experimentos a diferentes temperaturas, o sistema foi aquecido com chapa elétrica com controle de temperatura de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ (monitorado através de um termômetro da

Incoterm) no decorrer dos experimentos. Este equipamento também foi utilizado nos ensaios de perda de massa para os aços providos de carepa.

4.4.4- Balança analítica e semi analítica

Nos ensaios de perda de massa foram utilizadas a balança analítica modelo Mettler, e a semi analítica modelo Ainsworth. Os ensaios com aços na forma de barra foram pesados nesta última balança.

4.4.5- Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma de argônio.

Para as análises das soluções decapantes em condições industriais, foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma de argônio da Jarrel-Ash, modelo ICAP 9000 de trinta canais.

4.5- Reagentes e soluções

4.5.1- Soluções de ácido sulfúrico de várias concentrações em meio aquoso.

As soluções de H_2SO_4 foram preparadas utilizando solutos de vários graus de pureza, desde o padrão Merck p.a. até o grau industrial, passando por um grau p.a. de qualidade inferior ao Merck (p.a.*).

Como solventes foram utilizadas água bidestilada e água da rede.

As soluções foram naturalmente aeradas.

As concentrações de H_2SO_4 utilizadas foram de 0,5, 1,0, 2,0, 4,15 e 5,0M.

4.5.2- Soluções com benzotriazol(BTAH)

As concentrações de BTAH variaram de $9,5 \times 10^{-6}$ a $10^{-2}M$.

Foram utilizados BTAH p.a. da Ciba-Geigy e outro BTAH de grau técnico da Fenil Química.

4.6- Temperatura de trabalho

Nos ensaios de perda de massa a temperatura variou de 25,0°C até 80,0°C, e nos ensaios de polarização anódica e catódica houve variação de 28,0°C à 50,0°C.

4.7- Procedimentos experimentais

4.7.1- Medidas de perda de massa do aço 304 em função do tempo, na ausência e presença de BTAH.

O procedimento adotado para os ensaios de perda de massa do aço 304, obedeceram aos seguintes itens:

a) polimento da amostra com lixas de carbeto de silício de granulometria 320, 400 e 600 sucessivamente.

b) lavagem da amostra com água bidestilada, seguida com álcool e seca por intermédio de jatos de ar.

c) pesagem da amostra em balança analítica

d) imersão da amostra na solução em estudo (naturalmente aerada) por um tempo determinado, através da suspensão da amostra por um fio de plástico.

e) nova pesagem em balança analítica após o término do ensaio.

Para as amostras oriundas da unidade fabril (providas de carepa), foi suprimido o item a, e estas amostras foram pesadas em balança semi-analítica. Nestas medidas, foi utilizado um teste estatístico, o qual será apresentado em detalhes no parágrafo 5.8.

Através das relações: $v_0 = (\Delta m_0 / S.t)$ e $v_i = (\Delta m_i / S.t)$, foram obtidos os valores de eficiência do inibidor, pela relação: $\theta = ((v_0 - v_i) / v_0) \cdot 100\%$.

4.7.2- Medidas de potencial de circuito aberto em H₂SO₄ na ausência e presença de 1,48x10⁻⁴M BTAH.

Medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas para o aço 304 na forma de chapas nas concentrações de H₂SO₄ 0,5 e 1,0 M sem inibidor, e na forma de disco anteriormente às medidas de polarização anódica e catódica em H₂SO₄ 4,15 M com e sem inibidor nas temperaturas variando de 28,0°C a 50,0°C. Os aços com ambas as formas foram polidos conforme os itens a e b mencionados acima.

4.7.3- Medidas de polarização anódica e catódica potencioestática em H_2SO_4 4,15 M na ausência e presença de BTAH $1,48 \times 10^{-4}$ M.

As medidas de polarização foram conduzidas em meios naturalmente aerados, e o circuito eletrônico do sistema potencioestático encontra-se na **figura 4.2** a seguir.

†ao potencioestato são conectados o eletrodo de trabalho(ET), eletrodo de referência(ER) e o eletrodo auxiliar(EA) vindos da célula.

Figura 4.2: Circuito eletrônico do sistema potencioestático

Nas curvas de polarização anódica e catódica foram utilizados o eletrodo auxiliar de platina, conforme item 4.1.3, além do eletrodo de trabalho e de referência, conforme os itens 4.1.1 e 4.1.2, respectivamente; todos imersos na solução em estudo. O valor do resistor R era de 145 ohms em todos os ensaios potencioestáticos anódicos e parte dos catódicos, nos demais ensaios catódicos utilizou-se um resistor de 213 ohms. Os voltímetros V1 e V2 eram de 3,5 e 4,5 dígitos respectivamente. O voltímetro V1 foi usado para medidas do potencial do eletrodo de trabalho em relação ao de referência. O voltímetro V2 foi acoplado ao resistor R(adotado como padrão) para determinação da corrente, e através da lei de Ohm, obtinha-se o valor desta. O potencioestato apresentado a esquerda na **figura 4.2**, contém as conexões dos eletrodos EA, ER e ET. As temperaturas de trabalho variaram de 25,0°C a 50,0°C.

Os potenciais eram aplicados somente após se ter atingido o potencial de circuito aberto invariante com o tempo, potencial de corrosão(E_{corr}).

Os valores de corrente só eram considerados após um certo tempo de estabilização da mesma quando da aplicação do potencial. Este tempo variava entre 5 e 7 minutos conforme a magnitude do potencial aplicado, nos ensaios anódicos; nos ensaios catódicos este tempo foi de 6 minutos.

A **figura 4.3** mostra como foi montada a célula eletrolítica.

Figura 4.3: Esquema da célula eletrolítica utilizada

Capítulo 5

Resultados experimentais e discussão

5.1- Efeito da concentração de H_2SO_4 na ação de BTAH $9,5 \times 10^{-6} M$ sobre o aço 304 à temperatura ambiente.

Esta concentração de $9,5 \times 10^{-6} M$ de BTAH foi escolhida para que se tivesse um referencial (θ em torno de 50%) que possibilitasse aumentar ou diminuir a concentração de BTAH em estudos posteriores, tomando por base os resultados obtidos por Rodrigues(33). As concentrações de H_2SO_4 escolhidas foram de 0,5, 1,0, 2,0, 4,15 e 5,0 M onde a concentração de 4,15 M é a utilizada na unidade fabril. Nas duas primeiras concentrações citadas acima não houve necessidade de utilização do BTAH, pois os ensaios gravimétricos já na ausência de inibidor revelaram uma perda de massa muito pequena, comparável à precisão da balança analítica, indicando passivação natural do aço neste meio. Os ensaios eletroquímicos (potencial de corrosão *versus* tempo) confirmaram que houve essa passivação, como mostram as **figuras 5.1 e 5.2** abaixo, uma vez que os potenciais ficam mais positivos quando comparados com os valores observados para $[H_2SO_4]=2,0M$ (**vide figura 5.3**)(33).

Figura 5.1: Potencial de circuito aberto em aço 304 em meio de ácido sulfúrico 0,5 M, na ausência de BTAH.

Figura 5.2: Potencial de circuito aberto em aço 304 em meio de ácido sulfúrico 1,0 M, na ausência de BTAH

Figura 5.3: Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço 304 em meio de H_2SO_4 2M, desaerado e não desaerado, com agitação magnética constante à temperatura ambiente (27 ± 2)°C.(33)
 (.) solução desaerada (+) solução aerada

Para concentrações iguais ou superiores a 2,0 M, os ensaios gravimétricos revelaram perdas de massa mensuráveis, o que torna viável o estudo do inibidor. Estes ensaios mostram claramente a queda de eficiência do BTAH com o aumento da concentração do ácido, conforme mostra a **tabela 5.1** abaixo.

Tabela 5.1: Eficiência do BTAH $9,5 \times 10^{-6}$ M para o aço 304 em várias concentrações de ácido sulfúrico à temperatura ambiente. Duração do ensaio: 1 hora.

[H_2SO_4]	2,0 M	4,15 M	5,0 M
$\theta(\%)$	44,60	14,15	2,40

Atribui-se a queda da eficiência do BTAH à seguinte razão: como já foi mencionado anteriormente, o BTAH apresenta o seguinte equilíbrio: $\text{BTAH} \rightleftharpoons \text{BTA}^- + \text{H}^+$, portanto conforme aumenta a concentração de ácido, há um deslocamento no sentido de se formar BTAH; ou seja, ocorre uma diminuição da concentração do ânion livre, o qual provavelmente se liga ao íon metálico para formar o filme protetor. Esta hipótese se baseia em dois fatos: trabalho

anterior para cobre(50), mostrou que o benzotriazolato cuproso é o responsável pelo filme inibidor; trabalho anterior com aço 304(33) mostrou que a variação de energia livre de adsorção para a interfase aço/H₂SO₄+BTAH é comparável a do sistema Cu/H₂SO₄+BTAH.

5.2- Eficiência do BTAH como inibidor para o aço 304 em H₂SO₄ 4,15 M à temperatura ambiente.

Foram escolhidas as concentrações de BTAH da ordem de 10⁻⁴, 10⁻³, 5x10⁻³ e 10⁻² M. Na **tabela 5.2** é apresentada a eficiência do BTAH como inibidor de corrosão para o aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,15M à temperatura ambiente(28°C). Observa-se uma eficiência alta porém, ainda não alcançou 100%.

Tabela 5.2: Eficiência do inibidor BTAH a várias concentrações para o aço 304 em H₂SO₄ 4,15 M a 28,0°C. Duração do ensaio: 1 hora.

BTAH	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	5x10 ⁻³ M	10 ⁻² M
$\theta(\%)$	31,7	73,2	87,0	91,6

Não seria interessante, entretanto, se alcançar, do ponto de vista industrial, 100% de eficiência, basicamente por dois motivos:

a) para se alcançar esta eficiência, a concentração de inibidor deveria ser superior a 1,0x10⁻²M, uma concentração relativamente elevada, que poderia tornar economicamente inviável a utilização deste inibidor.

b) quando da formação da carepa, durante a fabricação do aço, forma-se uma camada empobrecida em cromo no metal-base. Esta camada precisa ser oxidada pelo ácido para que seja restabelecida a quantidade de cromo superficial do metal-base(16).

Foi construída a isoterma de adsorção conforme a **figura 5.4**. O modelo de Langmuir apresenta a seguinte equação para a isoterma de adsorção, conforme mostrado abaixo:

$$\frac{C_i}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_i$$

onde:

C_i = concentração de BTAH

θ = grau de cobertura

K_{ads} = constante de equilíbrio
de adsorção

Os pontos experimentais se enquadraram bem dentro do modelo de Langmuir, com coeficiente angular de 1,08 (coeficiente de correlação de 0,999). O inverso do coeficiente linear fornece o valor de K_{ads} , sendo igual a $4,74 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ (sendo este valor comparável com trabalhos anteriores(50) para cobre). A partir do valor de K_{ads} , pode-se obter o valor de ΔG°_{ads} , igual a $-21,2 \text{ kJ/mol}$ à temperatura de 301 K (28°C), sugerindo que haja adsorção química. O resultado obtido para K_{ads} a 28,0°C em meio de H_2SO_4 4,15M difere de maneira significativa do valor de K_{ads} obtido por Rodrigues (33) para o mesmo aço em meio de H_2SO_4 2M a 25,0°C ($K_{ads} = 6,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$).

Estes resultados estão de acordo com os valores de θ decrescentes com aumento da concentração de ácido sulfúrico apresentados na **tabela 5.1**.

Figura 5.4: Isoterma de Langmuir à 28,0°C para o filme formado na interfase aço/ H_2SO_4 +BTAH

5.3- Efeito do tempo de imersão do aço 304 em H_2SO_4 4,15M na ação inibidora do BTAH à temperatura do trabalho .

Foram escolhidos os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos com o objetivo de verificar o efeito do tempo de imersão nos valores de θ . Foi escolhida a concentração de $10^{-2}M$ de BTAH. A **tabela 5.3** a seguir mostra que após 30 minutos há uma tendência de estabilidade nos valores de θ . Este tempo de 30 minutos foi adotado nos experimentos seguintes, o qual é um tempo muito próximo ao do utilizado no processo industrial. Observa-se que θ , decresce nos primeiros minutos, com o aumento do tempo de imersão. Este resultado é diferente do obtido para $[H_2SO_4] \leq 2M$ (33). Atribuiu-se a queda nos valores de θ ao fato de que com o passar do tempo, a solução vai se enriquecendo em íons (resultante do ataque ácido ao metal). O efeito desses íons (cátions) seria atribuído à sua complexação com BTAH, reduzindo assim a concentração de BTAH livre na interfase metal/solução. Lembrar que nem todos os íons provenientes da oxidação do aço neste meio formam, necessariamente, o filme protetor.

Tabela 5.3: Eficiência do BTAH 10^{-2}M a vários tempos para o aço 304 em H_2SO_4 4,15M à temperatura de 28°C.

tempo (min)	15	30	45	60
θ (%)	96,2	94,7	90,6	91,1

5.4- Efeito da temperatura na ação do BTAH em aço ABNT 304 em meio de H_2SO_4 4,15 M.

Foram escolhidas as temperaturas de 28,0°C, 40,0°C, 55,0°C, 70,0°C e 80,0°C, sendo 70,0°C a temperatura utilizada na unidade fabril. Segundo mostra a **tabela 5.4**, conforme a temperatura se eleva, a eficiência do inibidor cai. A 70,0°C tem-se $\theta=87,1\%$.

Tabela 5.4: Variação de θ para BTAH $1,0 \times 10^{-2}$ M sobre o aço 304 em relação à temperatura em meio de H_2SO_4 4,15 M. Duração do ensaio: 30 minutos.

temperatura (°C)	28,0	40,0	55,0	70,0	80,0
θ (%)	96,7	94,9	92,6	87,1	86,3

Foram construídos gráficos de Arrhenius na ausência e presença de inibidor, conforme mostram as **figuras 5.5 e 5.6** abaixo, utilizando as citadas temperaturas. A análise desses gráficos revelaram resultados de ΔG_{ativ} da ordem de 62,3 e 87,5 kJ/mol na ausência e presença de inibidor respectivamente (os coeficientes de correlação para ambos os gráficos foram de 0,995). Esses resultados sugerem que o inibidor BTAH, nesta concentração, além de diminuir a velocidade de corrosão, promove uma mudança no mecanismo de oxidação do aço.

Figura 5.5: Dependência entre a velocidade de corrosão e a temperatura para o aço 304 em meio ácido na ausência de BTAH.

Figura 5.6: Dependência entre a velocidade de corrosão e a temperatura para o aço 304 em meio ácido na presença de BTAH $1,0 \times 10^{-2}M$.

5.5- Efeito do tempo de imersão na ação do BTAH $1,0 \times 10^{-2}$ M em aço ABNT 304 em meio de H_2SO_4 4,15 M à temperatura de $70,0^\circ C$.

Este estudo se baseou em dividir os 30 minutos iniciais em três tempos de 10 minutos sem renovar a solução, com o objetivo de se verificar o comportamento dos valores de θ para $\Delta t = 20$ minutos, intervalo de tempo empregado na unidade fabril. Conforme mostra a **tabela 5.5** a seguir, os valores de θ , empregando reagentes p.a. e água bidestilada, embora apresentem variações, podem ser considerados constantes dentro da precisão experimental, o que demonstra que até os primeiros 30 minutos de ensaio os valores de θ não chegam a ser alterados de maneira significativa pela contaminação da solução por cátions metálicos.

Tabela 5.5: Variação do grau de cobertura para BTAH $1,0 \times 10^{-2} M$ com o tempo de experimento a $70,0^\circ C$ (reagentes p.a.).

		1ª série		
ensaio	t (min)	vo(g/cm ² .s)	vi(g/cm ² .s)	$\theta(\%)$
1	10	$1,87 \times 10^{-5}$	$3,35 \times 10^{-6}$	82,1
2	10	$2,17 \times 10^{-5}$	$3,18 \times 10^{-6}$	85,3
3	10	$1,97 \times 10^{-5}$	$4,98 \times 10^{-6}$	74,3
		2ª série		
ensaio	t(min)	vo(g/cm ² .s)	vi(g/cm ² .s)	$\theta(\%)$
1	10	$1,59 \times 10^{-5}$	$3,29 \times 10^{-6}$	79,3
2	10	$1,57 \times 10^{-5}$	$4,04 \times 10^{-6}$	74,2
3	10	$1,69 \times 10^{-5}$	$4,34 \times 10^{-6}$	74,3
		3ª série		
ensaio	t(min)	vo(g/cm ² .s)	vi(g/cm ² .s)	$\theta(\%)$
1	10	$1,81 \times 10^{-5}$	$3,86 \times 10^{-6}$	78,6
2	10	$1,61 \times 10^{-5}$	$3,52 \times 10^{-6}$	78,1
3	10	$1,74 \times 10^{-5}$	$4,31 \times 10^{-6}$	75,2

Este mesmo estudo foi feito em condições mais próximas daquelas empregadas na unidade fabril, isto é, empregando reagentes de pureza industrial e água da rede. Nesse caso, os tempos de experimento foram

estendidos até 120 minutos com o objetivo de utilizar o mesmo banho em decapagens consecutivas de 20 minutos. Na **tabela 5.6**, são apresentados os resultados. Verifica-se que em condições mais próximas da industrial os valores de θ praticamente se mantêm constantes no intervalo de tempo considerado.

Tabela 5.6: Variação de θ para BTAH 10^{-2} M técnico sobre o aço ABNT 304 frente à utilização de H_2SO_4 4,15 M industrial e água da rede.

t(min)	$\Delta m_o(g)$	$v_o(g/cm^2.s)$	$\Delta m_i(g)$	$v_i(g/cm^2.s)$	$\theta(\%)$
30	0,4096	$1,21 \times 10^{-5}$	0,0664	$1,88 \times 10^{-6}$	84,4
60	0,4320	$1,28 \times 10^{-5}$	0,0829	$2,35 \times 10^{-6}$	81,6
90	0,4320	$1,33 \times 10^{-5}$	0,0819	$2,33 \times 10^{-6}$	82,5
120	0,6392	$1,43 \times 10^{-5}$	0,0876	$2,52 \times 10^{-6}$	82,4

5.6- Efeito da presença de impurezas na eficiência do BTAH $10^{-2}M$ sobre o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,15 M a $70,0^\circ C$.

Este estudo foi feito com o objetivo de se verificar o efeito das impurezas presentes no H_2SO_4 , no solvente, e no BTAH, na ação inibidora do último.

Desta forma, procurou-se gradativamente alterar o grau de pureza do solvente (água bidestilada), do eletrólito (H_2SO_4 p.a.) e do inibidor (BTAH p.a.) para um grau de impureza maior, isto é, água da rede, H_2SO_4 industrial e BTAH técnico.

O **quadro 5.1** mostra os resultados de θ para diferentes soluções de H_2SO_4 p.a.* (p.a. de qualidade inferior à qualidade Merck) utilizando como solvente água bidestilada e da rede e BTAH p.a. e técnico. Isto foi feito realizando ensaios de 30 minutos.

Quadro 5.1: Eficiências do BTAH sobre o aço 304 em H_2SO_4 4,15 M frente às impurezas dos reagentes em ensaios de 30 minutos.

	H_2SO_4			BTAH
	p.a.	p.a*.	industrial	
ÁGUA				
bidestilada	87,1%	85,3%	80,5%	p.a.
da rede		86,8%	82,2%	p.a.
da rede			84,4%	téc.

Analisando o quadro acima, verifica-se que a medida que se aumenta a impureza do ácido o valor de θ cai, porém, a medida que aumenta a impureza da água e do inibidor, ele aumenta. Assim sendo, utilizando todos os reagentes com grau de impureza elevado, o θ obtido é alto e é apenas 4% inferior ao θ obtido com todos os reagentes com alto grau de pureza, o que é um resultado prático importante do ponto de vista industrial. Estes resultados sugerem que as impurezas do H_2SO_4 , em particular cloretos, devem formar complexos mistos, a exemplo do que foi observado com cobre(47), de menor ação inibidora. Por outro lado, a água da rede, mais rica em cátions, podem estar exercendo um efeito sinérgico aumentando θ , a partir da formação de complexos pouco solúveis(51).

5.7- Construção da isoterma de Langmuir a 70,0°C.

Com a finalidade de se verificar se a esta temperatura a adsorção obedece ao modelo de Langmuir, foi levantado um gráfico de acordo com os valores obtidos em ensaios onde as soluções foram renovadas e os reagentes apresentavam alto grau de pureza, ou seja, foram tomados os cuidados necessários para a obtenção de parâmetros termodinâmicos. A concentração do ácido foi a mesma da unidade fabril.

Tabela 5.7: Variação de θ com as concentrações de BTAH em H_2SO_4 4,15 M, a 70,0°C.

[BTAH] (M)	Δm_i (g)	v_i (g/cm ² .s)	θ	[BTAH] (M) / θ
$9,5 \times 10^{-6}$	0,6760	$1,82 \times 10^{-5}$	0,099	$9,60 \times 10^{-5}$
$1,0 \times 10^{-4}$	0,5749	$1,52 \times 10^{-5}$	0,247	$4,05 \times 10^{-4}$
$0,5 \times 10^{-3}$	0,3834	$1,06 \times 10^{-5}$	0,475	$1,05 \times 10^{-3}$
$1,0 \times 10^{-3}$	0,3544	$9,27 \times 10^{-6}$	0,541	$1,85 \times 10^{-3}$
$3,0 \times 10^{-3}$	0,1978	$5,51 \times 10^{-6}$	0,727	$4,13 \times 10^{-3}$
$4,0 \times 10^{-3}$	0,1729	$4,86 \times 10^{-6}$	0,759	$5,27 \times 10^{-3}$
$5,0 \times 10^{-3}$	0,1581	$4,12 \times 10^{-6}$	0,796	$6,28 \times 10^{-3}$
$7,0 \times 10^{-3}$	0,1122	$3,19 \times 10^{-6}$	0,842	$8,31 \times 10^{-3}$
$9,0 \times 10^{-3}$	0,0921	$2,63 \times 10^{-6}$	0,869	$1,04 \times 10^{-2}$
$1,0 \times 10^{-2}$	0,0955	$2,61 \times 10^{-6}$	0,871	$1,15 \times 10^{-2}$

O valor de v_0 para a obtenção de θ da tabela acima é de $2,02 \times 10^{-5}$ g/cm².s, que é o valor de v_0 a 70,0°C obtido com 30 minutos de ensaio.

O gráfico levantado com os valores de [BTAH]/ θ versus [BTAH] é mostrado na **figura 5.7** a seguir:

Figura 5.7: Isoterma de Langmuir para interfase aço 304/ H_2SO_4 +BTAH a 70,0°C.

Analisando a figura anterior, observa-se que os pontos experimentais se enquadram bem dentro do modelo de Langmuir, com coeficiente angular de 1,11 e com coeficiente de correlação igual a 0,997. Provavelmente o desvio do coeficiente angular se dê pela maior irreprodutibilidade da superfície, a qual é fortemente oxidada em relação à temperatura de 28,0°C. O inverso do coeficiente linear fornece K_{ads} igual a $1,95 \times 10^3$ M e o valor de ΔG°_{ads} igual a -21,6 kJ/mol. Este valor de ΔG°_{ads} (bastante comparável ao valor obtido a 28°C) sugere que se trate de adsorção química.

5.8-Efeito da carepa presente no aço ABNT 304 sobre a ação inibidora do BTAH 10^{-2} M em meio de H_2SO_4 4,15 M.

Nesta etapa se estudou o aço 304 oriundo da unidade fabril, o qual está recoberto pela carepa. Este foi fornecido em chapas com dimensões de aproximadamente 40x15x1 cm, retirada na etapa entre o forno Hooker e o tanque de H_2SO_4 , portanto a carepa já está condicionada. O forno Hooker condiciona a carepa, ou seja, há uma formação de trincas e fendas na carepa (1), resultado do choque térmico da carepa no forno e também da ação dos agentes oxidantes do forno na carepa.

A chapa fornecida pela unidade fabril foi cortada em chapas menores, que serviram de amostras para os ensaios, nas dimensões aproximadas de 7,40x2,00x1,20 cm, de forma que se pudesse ter perdas de massa mensuráveis durante os ensaios. A chapa foi cortada na presença do fluido de corte, mas temendo-se uma provável influência deste fluido nos resultados, houve amostras que foram cortadas sem o fluido de corte.

Das seis faces da chapa cortada, três apresentavam carepa, sendo as duas faces maiores e uma das menores. Cada chapa teve um pequeno orifício para que se pudesse suspender a amostra no meio em estudo.

O único tratamento feito nas chapas antes de cada ensaio foi lavá-las com água bidestilada e álcool e seca-las com jato de ar.

As amostras foram pesadas em balança semi-analítica, devido ao fato destas terem um peso muito próximo à capacidade máxima de pesagem da balança analítica. As condições do meio foram as mesmas do último ensaio, ou seja, H_2SO_4 4,15 M industrial como soluto, BTAH 10^{-2} M técnico e água da rede como solvente, duração do ensaio de 30 minutos e temperatura de 70,0°C, além da agitação promovida apenas pela liberação de gás resultante da reação ácido/metal e da convecção resultante da temperatura. O volume de

solução contida no béquer foi de 500 mL. A solução foi renovada a cada ensaio.

Os estudos com as amostras oriundas da unidade fabril, foram divididos em quatro sistemas, subdivididos em dois grupos:

Grupo A(amostra sem carepa)

- amostra em ácido sem inibidor
- amostra em ácido com inibidor

Grupo B(amostra com carepa)

- amostra em ácido sem inibidor
- amostra em ácido com inibidor

As amostras com carepa, foram decapadas com o ácido nas condições descritas acima. As amostras decapadas foram parte para os ensaios sem inibidor, e parte para os ensaios com inibidor. As **tabelas 5.8 a 5.11** a seguir mostram os resultados:

Tabela 5.8: Velocidades de corrosão obtidas das amostras **sem carepa** na ausência e presença de inibidor. Com fluido de corte.

v_{osc} (g/cm ² .s) tratamento 1	v_{isc} (g/cm ² .s) tratamento 2
1,16x10 ⁻⁵	1,39x10 ⁻⁶
1,41x10 ⁻⁵	2,42x10 ⁻⁶
1,56x10 ⁻⁵	1,62x10 ⁻⁶
1,55x10 ⁻⁵	1,61x10 ⁻⁶

Tabela 5.9: Velocidades de corrosão obtidas com amostras **com carepa** na ausência e na presença de inibidor. Com fluido de corte.

v_{occ} (g/cm ² .s) tratamento 3	v_{icc} (g/cm ² .s) tratamento 4
1,35x10 ⁻⁵	1,04x10 ⁻⁷
7,73x10 ⁻⁶	6,16x10 ⁻⁸
9,83x10 ⁻⁶	8,46x10 ⁻⁸
9,52x10 ⁻⁶	2,11x10 ⁻⁶
1,13x10 ⁻⁵	2,09x10 ⁻⁶
	1,08x10 ⁻⁷
	2,06x10 ⁻⁶

Tabela 5.10: Velocidades de corrosão obtidas com amostras **sem carepa** na ausência e na presença de inibidor. Sem fluido de corte.

v_{osc} (g/cm ² .s) tratamento 1	v_{isc} (g/cm ² .s) tratamento 2
$1,19 \times 10^{-5}$	$6,87 \times 10^{-7}$
$1,28 \times 10^{-5}$	$4,49 \times 10^{-7}$
$7,69 \times 10^{-6}$	$6,52 \times 10^{-7}$
$1,03 \times 10^{-5}$	$9,50 \times 10^{-7}$
$1,07 \times 10^{-5}$	$1,29 \times 10^{-6}$

Tabela 5.11: Velocidades de corrosão obtidas com amostras **com carepa** na ausência e na presença de inibidor.

v_{occ} (g/cm ² .s) tratamento 3	v_{icc} (g/cm ² .s) tratamento 4
$1,27 \times 10^{-5}$	$2,26 \times 10^{-6}$
$1,29 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-6}$
$8,82 \times 10^{-6}$	$1,85 \times 10^{-6}$
$8,78 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^{-6}$
$2,07 \times 10^{-5}$	$1,90 \times 10^{-6}$
$2,19 \times 10^{-5}$	
$1,19 \times 10^{-5}$	
$8,08 \times 10^{-6}$	
$9,75 \times 10^{-6}$	
$1,22 \times 10^{-5}$	

Observa-se que existem muitas variáveis a serem consideradas para se interpretar os resultados acima, ou seja, a presença ou não de carepa, a presença ou não de inibidor e a presença ou não de fluido de corte. Há que se ressaltar que, a carepa tem o agravante de não se distribuir uniformemente pela superfície do metal-base(18). Para esta interpretação, lançou-se mão de testes estatísticos que levam em conta tais variações. Foram utilizados dois

testes estatísticos, a análise de variância e o método de Tukey (67). O primeiro teste analisa se os tratamentos podem ser iguais ou diferentes, o segundo teste permite saber quantos e quais são os tratamentos diferentes ou iguais estatisticamente. Entende-se por tratamento, um ensaio sob determinadas condições. Analisando as **tabelas 5.8 e 5.9**, ambas com fluido de corte, a análise de variância mostra os seguintes resultados na **tabela 5.12**, a seguir:

Tabela 5.12: Análise de variância das velocidades de corrosão das **tabelas 5.8 e 5.9**.

fonte de variação	soma de quadrados	graus de liberdade	média quadrática	nível de significância
entre tratamentos	6,148	3	2,049	0,0000
dentro dos tratamentos	0,365	16	0,228	
total (corrigido)	6,514	19		

O nível de significância informa se existe diferença entre os tratamentos analisados. Sendo este nível inferior a 5%, significa que pelo menos um tratamento é diferente.

Observando esta análise de variância, é mostrado que o nível de significância aponta, com praticamente 100% de certeza, que existe diferença nos tratamentos. Agora, para se saber qual ou quais tratamentos são diferentes, fez-se a comparação das médias pelo método de Tukey. A seguir são mostrados na **tabela 5.13**, os resultados para as **tabelas 5.8 e 5.9**.

Tabela 5.13: Comparação de médias para as **tabelas 5.8 e 5.9**

tratamento	nº de observações	média ($\times 10^{-5} \text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$)	grupos homogêneos
4	7	0,094	X
2	4	0,177	X
1	5	1,038	X
3	4	1,420	X
confronto entre os tratamentos		diferença	limite
1-2		1,243	0,306*
1-3		0,382	0,290*
1-4		1,325	0,271*
2-3		-0,860	0,290*
2-4		0,082	0,271
3-4		0,943	0,253*

A coluna "limite", mostra os valores máximos que determinam se um conjunto de tratamentos são diferentes ou não estatisticamente entre si. A coluna "diferença" mostra o grau de diferença entre os respectivos tratamentos. Sendo o valor da diferença superior (em módulo) ao valor do respectivo limite, tais tratamentos são estatisticamente diferentes entre si, portanto assinalado com *. Desta forma, confrontando os tratamentos, nota-se que somente os tratamentos 2 e 4 são iguais estatisticamente entre si. Portanto, a carepa (que é a única diferença entre eles), não exerce efeito significativo nestes dois tratamentos, ou seja, a carepa muito provavelmente não influencia na ação do inibidor. É interessante observar o resultado dos tratamentos 1-3. Nota-se que, apesar deles serem estatisticamente diferentes, eles o são em pequena extensão, pois o valor da diferença deles é próximo do seu limite, aliás, é o menor dos estatisticamente diferentes. Estes resultados sugerem que o fluido de corte exerce algum efeito, na ausência de inibidor, no sentido de dificultar a dissolução da carepa. Tal efeito do fluido na presença de inibidor parece não existir. Os valores médios representativos e sua dispersão com um grau de confiança de 95% com relação aos valores das velocidades de corrosão das **tabelas 5.8 e 5.9**, são apresentadas na **tabela 5.14**, a seguir:

Tabela 5.14: Valores dos intervalos para as médias das velocidades de corrosão das **tabelas 5.8 e 5.9**.

tratamento	nº de observações	média ($\times 10^{-5}$ g/cm ² .s)	erro padrão interno ($\times 10^{-5}$)	intervalo para média ($\times 10^{-5}$ g/cm ² .s)	
1	4	1,420	0,093	1,257	1,583
2	4	0,177	0,024	0,136	0,218
3	5	1,038	0,096	0,869	1,206
4	7	0,094	0,040	0,024	0,165

Pela análise de variância, mostrada na **tabela 5.15** a seguir, tem-se os seguintes resultados com relação às **tabelas 5.10 e 5.11**.

Tabela 5.15: Análise de variância das velocidades de corrosão das **tabelas 5.10 e 5.11**.

fonte de variação	soma dos quadrados	graus de liberdade	média quadrática	nível de significância
entre tratamentos	7,006	3	2,335	0,0000
dentro dos tratamentos	2,256	21	0,107	
total	9,262	24		

Pelo mencionado anteriormente, o nível de significância aponta para tratamentos diferentes, onde pelo menos um o é. Aplicando-se o método de Tukey, foram obtidos os seguintes resultados apresentados na **tabela 5.16**.

Tabela 5.16: Comparação das médias das **tabelas 5.10 e 5.11**

tratamento	nº de observações	média ($\times 10^{-5} \text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$)	grupos homogêneos
2	5	0,081	X
4	5	0,202	X
1	5	1,067	X
3	10	1,277	X
confronto entre os tratamentos		diferença	limite
1-2		0,987	0,578*
1-3		-0,209	0,501
1-4		0,866	0,578*
2-3		-1,197	0,501*
2-4		-0,121	0,578
3-4		1,076	0,501*

Neste caso, observa-se que os tratamentos 2 e 4 e os tratamentos 1 e 3 são estatisticamente iguais. Assim, mais uma vez, verifica-se que a carepa não exerce efeito significativo nos cálculos das velocidades de corrosão, tanto na ausência como na presença de BTAH. É interessante notar que, agora, não se tem o fluido de corte, e que agora os tratamentos 1 e 3 são iguais estatisticamente, diferentemente do observado para estes mesmos tratamentos quando da presença de fluido de corte. Logo, a suspeita de que o fluido de corte possa exercer algum efeito na dissolução da carepa, no sentido de dificultá-la, fica reforçada. Na **tabela 5.17**, são mostrados os resultados dos intervalos para a média relativamente às **tabelas 5.10 e 5.11**.

Tabela 5.17: Valores dos intervalos para as médias das velocidades de corrosão para as **tabelas 5.10 e 5.11**.

tratamento	nº de observações	velocidade média ($\times 10^{-5}$ g/cm.s)	erro padrão interno ($\times 10^{-5}$)	intervalo para a velocidade média ($\times 10^{-5}$ g/cm ² .s)	
1	5	1,068	0,087	0,920	1,220
2	5	0,086	0,014	0,056	0,106
3	10	1,277	0,153	1,130	1,430
4	5	0,202	0,008	0,188	0,216

O cálculo de θ foi feito levando em conta todas as combinações das velocidades, pois estas velocidades são resultados de experimentos independentes. Desta forma, com relação às **tabelas 5.8 e 5.9**, os valores de θ foram obtidos através de todas as combinações de v_o e v_i , dentro de cada tabela, empregando a equação de θ já apresentada anteriormente. Estes valores de θ são encontrados na **tabela 5.18**. Para o sistema sem carepa, encontrou-se o valor $\theta=(87,4\pm 3,3)\%$; e para o sistema com carepa, $\theta=(90,6\pm 10,3)\%$, ambos os sistemas com fluido de corte.

Procedimento idêntico foi adotado com relação às **tabelas 5.10 e 5.11**, agora, sem fluido de corte.

Para se calcularem os valores de θ , adotou-se o mesmo procedimento anterior, combinando os valores de v_o e v_i das **tabelas 5.10 e 5.11**. Todos os valores de resultantes destas combinações estão na **tabela 5.18**. Assim, para o sistema sem a carepa, $\theta=(92,4\pm 3,4)\%$; para o sistema com carepa, $\theta=(82,5\pm 5,4)\%$, ambos os sistemas sem fluido de corte. No **quadro 5.2** a seguir, sistematizam-se os valores de θ obtidos nos diversos sistemas.

Tabela 5.18: Valores de θ obtidos de todas as combinações das velocidades de corrosão apresentadas nas tabelas de 5.8 a 5.11.

tabela 5.8		tabela 5.9			
grau de eficiência (%)		grau de eficiência(%)			
88,02	91,09	72,96	99,20	98,90	99,23
79,14	84,49	98,60	98,91	79,04	99,54
86,03	89,62	73,30	72,70	98,91	99,37
86,12	89,68	98,94	99,35	99,45	84,37
90,14	91,03	99,37	99,11	99,25	84,52
82,84	84,39	99,14	77,84	81,33	99,20
88,51	89,55	78,54	78,05	81,50	84,74
88,58	89,61	78,74	98,87	99,04	98,65
		78,36	99,08	81,77	
no observações=16		no observações=35			
média=87,43%		média=90,56%			
desvio padrão=3,34%		desvio padrão=10,32%			
tabela 5.10		tabela 5.11			
grau de eficiência(%)		grau de eficiência (%)			
94,23	87,65	82,20	89,68	75,51	73,27
96,23	83,22	82,99	90,14	79,02	77,10
94,52	93,33	85,43	91,55	78,34	76,36
92,02	95,64	84,96	91,28	78,46	76,48
89,16	96,48	85,04	91,32	74,26	76,82
94,63	90,78	82,48	81,01	75,40	77,85
96,49	87,48	83,26	81,85	78,93	81,03
94,91	93,58	85,66	84,45	78,25	80,41
92,58	95,80	85,19	83,95	78,36	80,51
89,92	93,91	85,27	84,03	89,08	81,48
91,07	91,12	74,38	72,03	89,57	82,29
94,16	87,94			91,06	84,84
91,52				90,77	84,34
				90,82	84,43
no observações=25		no observações=50			
média=92,33%		média=82,46%			
desvio padrão=3,36%		desvio padrão=5,36%			

Quadro 5.2: Valores de θ obtidos nos diversos sistemas.

fluido de corte	sem carepa	com carepa
sim	$(87,4 \pm 3,3)\%$	$(90,6 \pm 10,3)\%$
não	$(92,3 \pm 3,4)\%$	$(82,5 \pm 5,4)\%$

Analisando o **quadro 5.2**, se verifica que o inibidor é efetivo para as condições de decapagem industriais, pois apresenta alta eficiência seja na presença ou na ausência de carepa. Observa-se ainda, dentro da precisão experimental, que o fluido de corte não exerceu influência apreciável nos valores médios de θ . As equações referentes aos tratamentos estatísticos são encontradas no apêndice III.

5.9 - Análise das soluções decapantes após os ensaios

As soluções anteriores utilizadas nos ensaios nos referidos sistemas foram analisadas com o objetivo de se saber se o BTAH promove dissolução seletiva dos elementos de liga. Para tanto, foram realizadas análises dos teores de ferro, cromo, níquel e manganês, por técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio. Foram realizados vinte e cinco ensaios ao total, sendo cinco ensaios para cada um dos sistemas, a saber: sem carepa/sem inibidor (sc/si), sem carepa/com inibidor(sc/ci) e com carepa/com inibidor(cc/ci). Para o sistema com carepa/sem inibidor(cc/si) foram realizados dez ensaios. Os resultados da análise de todos os ensaios são apresentados na **tabela 5.19**, a seguir.

Tabela 5.19: Resultados das análises por espectrometria de emissão atômica das soluções decapantes após os ensaios gravimétricos.

Análises das soluções decapantes				
sistemas	Cr%	Fe%	Mn%	Ni%
sc/ci	14,9	74,47	1,31	9,32
so/oi	15,0	74,27	1,35	9,38
sc/ci	17,9	70,72	1,55	9,83
sc/ci	15,0	72,90	1,30	10,80
sc/ci	17,8	70,94	1,56	9,70
sc/si	17,7	71,97	1,59	8,74
sc/si	17,7	72,01	1,59	8,70
sc/si	17,6	71,98	1,58	8,84
sc/si	17,7	71,95	1,59	8,76
sc/si	17,7	71,97	1,59	8,74
cc/ci	17,1	73,03	1,55	8,32
cc/ci	17,0	73,21	1,52	8,27
cc/ci	17,1	73,02	1,54	8,34
cc/ci	17,0	73,17	1,53	8,30
cc/ci	17,0	73,18	1,53	8,29
cc/si	17,5	72,31	1,58	8,61
cc/si	17,6	72,17	1,58	8,65
cc/si	17,5	72,33	1,57	8,60
cc/si	17,5	72,38	1,56	8,56
cc/si	18,1	71,71	1,58	8,61
cc/si	17,6	72,20	1,57	8,63
cc/si	17,6	72,21	1,58	8,61
cc/si	17,5	72,32	1,57	8,61
cc/si	17,6	72,20	1,57	8,63
cc/si	14,9	76,43	1,34	7,33

Na **tabela 5.20** são mostrados os resultados da análise realizada tratada estatisticamente pelo teste Q(68).

Maiores detalhes a respeito do teste Q, bem como suas equações, são encontrados no apêndice III.

Tabela 5.20: Análise das soluções decapantes nos respectivos sistemas, tratadas estatisticamente pelo teste Q.

elementos	na liga (%)*		nas soluções (%)		
		sc/si	sc/ci	cc/si	cc/ci
Cr	17,60 $\pm$ 0,01	17,70 $\pm$ 0,05	15,0 $\pm$ 1,5	17,60 $\pm$ 0,03	17,10 $\pm$ 0,05
Fe	70,6 $\pm$ 0,1	71,97 $\pm$ 0,02	72,90 $\pm$ 1,91	72,21 $\pm$ 0,17	73,17 $\pm$ 0,09
Mn	1,58 $\pm$ 0,01	1,59 $\pm$ 0,01	1,35 $\pm$ 0,13	1,57 $\pm$ 0,05	1,53 $\pm$ 0,02
Ni	9,0 $\pm$ 0,1	8,74 $\pm$ 0,03	9,54 $\pm$ 0,37	8,61 $\pm$ 0,02	8,30 $\pm$ 0,04

* as incertezas foram estimadas baseadas nos resultados apresentados na análise da unidade fabril

Observa-se, através da **tabela 5.20** que, nos diferentes tratamentos, as pequenas indicações de dissolução preferencial ou de dissolução aquém do esperado(abaixo do teor da liga) estão próximas do limite de precisão dos ensaios. Por exemplo, podemos acrescentar que há uma pequena redução na dissolução do cromo e do manganês das amostras sem carepa em meio contendo BTAH (sc/ci). Observa-se, no caso do níquel, uma queda na dissolução quando as amostras contém carepa. Esses resultados, entretanto, apenas refletem o maior teor de ferro em solução (cerca 1 a 2%) causado pelo fato de ser a carepa mais rica em óxidos de ferro.

5.10- Curvas de polarização potencioestática anódica do aço 304 em H_2SO_4 4,15 M a diversas temperaturas na ausência e presença de BTAH.

Foram realizados ensaios de polarização anódica potencioestática do aço 304 em H_2SO_4 4,15M p.a. com e sem BTAH $1,48 \times 10^{-4}M$. Estes ensaios foram conduzidos conforme o item 4.7.3. As soluções eram naturalmente aeradas e as temperaturas estudadas foram de 25,0°C, 30,0°C, 40,0°C e 50,0°C. O eletrodo de trabalho foi de aço 304 na forma de disco. O potencioestato utilizado é o que consta do item 4.4.2. As **figuras 5.8 A,B,C e D** abaixo mostram as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo(**A,B**) e das curvas de polarização anódica(**C,D**) para uma das temperaturas na ausência e presença de inibidor. As **figuras A,B,C e D** nas demais temperaturas apresentam comportamento qualitativamente semelhante, e por esta razão são apresentadas na **figura aI** do apêndice II.

As **figuras 5.8A e 5.8B** mostram a variação do potencial de circuito aberto com o tempo para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,15M a 40,0°C na ausência e presença de BTAH, respectivamente. A partir destas figuras foram determinados o potencial de corrosão (valor de potencial de circuito aberto invariante com o tempo) apresentados na **tabela 5.22**.

As **figuras 5.8C e 5.8D** descrevem as curvas de polarização anódica potencioestática para o referido aço, nas mesmas condições acima citadas, na ausência e presença de BTAH, respectivamente. Observa-se que o BTAH atua como inibidor do processo de dissolução do aço em toda a região da curva de polarização anterior e posterior ao i_{crit} . Os valores de densidade de corrente crítica (i_{crit}), de potencial crítico(E_{crit}), do potencial de transpassivação(E_{trans}), do potencial de 2ºpico anódico(E_p) e da densidade de corrente do 2ºpico anódico são apresentados na **tabela 5.22**.

Os parâmetros eletroquímicos apresentados na **tabela 5.22**, correspondem às médias dos resultados apresentados na **tabela 5.21**. O valor assinalado com * na tabela a seguir não foi considerado como média, isto porque o outro valor que formaria a média com o primeiro está muito discrepante do contexto geral, o que implicaria em um coeficiente de correlação baixo no gráfico de Arrhenius com o inibidor.

Figura 5.8: Curvas de potencial de circuito aberto e de polarização anódica à 40,0°C na ausência e na presença de inibidor.

Tabela 5.21: Valores dos parâmetros eletroquímicos anódicos obtidos nos ensaios em todas as temperaturas estudadas.

Polarização anódica potencioestática						
sem BTAH						
T(°C)	E _{corr} (V)	E _{crit} (V)	i _{crit} (A/cm ²)	E _{trans} (V)	E _p (V)	i _p (A/cm ²)
25,0	-0,335	-	-	-	-	-
25,0	-0,327	-0,300	7,08E-04	0,950	-	-
25,0	-0,330	-0,306	8,91E-04	1,050	0,046	6,76E-05
25,0	-0,325	-0,303	8,91E-04	1,000	-0,086	2,69E-05
30,0	-0,326	-0,300	1,17E-04	1,000	-	-
30,0	-0,323	-0,297	1,20E-04	1,000	-0,087	1,34E-05
40,0	-0,321	-0,298	2,69E-04	1,000	0,012	6,76E-05
40,0	-0,325	-0,299	2,14E-04	1,000	0,015	2,69E-05
50,0	-0,318	-0,288	7,76E-04	1,000	0,012	9,55E-05
50,0	-0,318	-0,293	5,37E-03	1,025	0,014	5,50E-05
com 1,48x10⁻⁴M BTAH						
25,0	-0,320	-0,293	4,68E-04	1,050	-	-
25,0	-0,320	-0,304	1,15E-03	1,000	0,016	4,07E-06
30,0	-0,312	-0,294	8,91E-04	0,980	0,016	2,69E-06
30,0	-0,316	-0,296	7,24E-04	1,000	-	-
40,0	-0,313	-0,291	1,55E-03	1,000	0,014	1,23E-05
40,0	-0,317	-0,293	1,73E-03	1,000	0,007	1,35E-05
50,0	-0,314	-0,288	5,37E-03	1,000	0,012	5,50E-05
50,0	-0,316	-0,292	3,55E-03	1,000	0,008	2,69E-05

Tabela 5.22: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização anódica potencioestática na ausência e presença de inibidor. Valores médios da tabela 5.21.

sem BTAH						
T (°C)	E _{corr} (V)	E _{crit} (V)	i _{crit} (A/cm ²)	E _{trans} (V)	E _p (V)	i _p (A/cm ²)
25,0	-0,329	-0,303	8,30E-04	1,000	-0,020	4,73E-05
30,0	-0,325	-0,299	1,19E-03	1,000	-0,087	1,34E-05
40,0	-0,323	-0,299	2,42E-03	1,000	0,013	4,73E-05
50,0	-0,318	-0,291	6,57E-03	1,013	0,013	7,53E-05
com 1,48x10⁻⁴M BTAH						
25,0	-0,320	-0,299	4,68E-04 *	1,025	0,016	4,07E-06
30,0	-0,314	-0,295	8,08E-04	0,990	0,016	2,69E-06
40,0	-0,315	-0,292	1,64E-03	1,000	0,011	1,29E-05
50,0	-0,315	-0,290	4,46E-03	1,000	0,010	4,80E-05

Analisando a **tabela 5.22**, verifica-se que o E_{corr} na ausência de inibidor torna-se ligeiramente menos negativo (dentro da precisão experimental) com o aumento da temperatura. Na presença de BTAH, porém o conjunto de valores de E_{corr} é praticamente constante. Comparando os valores de E_{corr} na ausência e presença de inibidor, se observa que o inibidor torna os valores de E_{corr} menos negativo em todas as temperaturas estudadas. Com relação aos valores de E_{crit} , praticamente não há alteração significativa com o aumento da temperatura tanto na ausência como na presença de BTAH. Os valores de i_{crit} apresentam significativo aumento com o aumento de temperatura tanto na ausência como na presença de inibidor, mostrando que há uma maior dissolução do metal, porém tais valores são menores na presença de inibidor em todas as temperaturas estudadas. Os valores de densidade de corrente de passivação, no entanto, praticamente se mantiveram inalteradas dentro do limite de precisão experimental tanto na ausência como na presença de inibidor, sendo da ordem de $6,8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

Os valores de E_{trans} independem da temperatura tanto na ausência como na presença de inibidor. Observa-se, de uma forma geral, que os valores de E_p se situam em torno de $+14 \text{ mV}$ tanto na ausência como na presença de BTAH, no entanto, há uma grande discrepância nos valores de E_p a temperaturas mais baixas na ausência de inibidor (vide **tabela 5.21**). É interessante notar, entretanto, que grande discrepância também é notada com relação aos valores de i_p em todas as temperaturas (vide **tabela 5.21**) tanto na ausência como na presença de inibidor, porém, nota-se que, apesar das discrepâncias destes valores de i_p , estes tendem a aumentar com o aumento da temperatura. Outro aspecto interessante a ser salientado, é que tais valores são menores na presença de inibidor em todas as temperaturas estudadas, mostrando que o BTAH também atua neste 2º pico anódico. O aparecimento de um 2º pico anódico já foi relatado na literatura. Estudos anteriores(52,53) mostraram o surgimento de um segundo pico anódico em aço inoxidável em meio de ácido sulfúrico. O estudo realizado por Alonso(52) mostrou várias hipóteses para o surgimento deste segundo pico, entre eles: o tempo de duração da amostra imersa no meio ácido antes da polarização, e a dissolução preferencial dos contornos de grão provocada pela precipitação dos carbeto de cromo criando uma zona empobrecida em cromo adjacentes aos citados contornos. A real razão do aparecimento deste 2º pico no sistema em estudo precisa ainda ser investigada. O motivo pelo qual se adotou $[BTAH] = 1,48 \times 10^{-4} \text{ M}$ foi o de se obter θ em torno de 40,0%, pelo fato de que uma

eficiência dessa ordem permite verificar o comportamento do inibidor no respectivo sistema em estudo.

As **figuras 5.9 e 5.10** a seguir, mostram a dependência dos valores de $i_{crit.}$ com o inverso da temperatura (gráfico de Arrhenius) na ausência e na presença de inibidor. Os coeficientes angulares dos gráficos fornecem valores de energia livre de ativação da ordem de 65 e 70 kJ/mol, na ausência e presença de inibidor, respectivamente. Estes resultados sugerem que o mecanismo de dissolução anódica é o mesmo tanto na ausência como na presença de BTAH, nesta concentração de $1,48 \times 10^{-4} M$ de BTAH, pois tais valores são relativamente próximos entre si. Igualdade no mecanismo de corrosão na ausência e presença do inibidor deve acarretar um grau de cobertura θ independente da temperatura. Com efeito, calculando-se θ a partir dos valores de $i_{crit.}$ na ausência e presença de BTAH se encontrou o valor $\theta = (35 \pm 4)\%$ constante dentro do limite experimental. Este comportamento difere quando existe uma concentração de BTAH elevada ($1,0 \times 10^{-2} M$), conforme mostram os valores obtidos nos ensaios gravimétricos (**figuras 5.5 e 5.6**), onde o valor de energia livre de ativação na presença de BTAH difere bem mais do valor obtido na ausência do mesmo.

Figura 5.9: Gráfico de Arrhenius na ausência de BTAH

Figura 5.10: Gráfico de Arrhenius na presença de BTAH

5.11- Curvas de polarização potencioestática catódica do aço 304 em H_2SO_4 4,15 M a diversas temperaturas na ausência e presença de BTAH.

As curvas de polarização catódica potencioestáticas foram conduzidas de forma semelhante às de polarização anódica. As soluções também foram as mesmas utilizadas nas polarizações anódicas, portanto, H_2SO_4 4,15M p.a. com e sem BTAH $1,48 \times 10^{-4} \text{M}$. As temperaturas de trabalho também foram as mesmas utilizadas nas polarizações anódicas, ou seja, $25,0^\circ\text{C}$, $30,0^\circ\text{C}$, $40,0^\circ\text{C}$ e $50,0^\circ\text{C}$. As **figuras 5.11A e 5.11B**, mostram as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, na ausência e presença de BTAH respectivamente, para o referido sistema em estudo. As **figuras 5.11C e 5.11D**, mostram as curvas de polarização catódica na ausência e presença de BTAH, respectivamente.

Estas figuras são mostradas para uma temperatura ($40,0^\circ\text{C}$), pois para as demais temperaturas as curvas de polarização catódica apresentam comportamento qualitativamente semelhante.

A

potencial de circuito aberto
(40,0°C) sem inibidor

potencial de circuito aberto (40,0
C) com $1,48 \times 10^{-4} \text{M}$ BTAH

B

C

polarização catódica (40,0°C) sem inibidor

polarização catódica (40,0°C) com $1,48 \times 10^{-4} \text{M}$ BTAH

D

Figura 5.11: Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo e curvas de polarização catódica, na ausência e presença de BTAH.

A partir das curvas de polarização catódica obtidas em todas as temperaturas estudadas com e sem inibidor, construiu-se a **tabela 5.23** com os valores médios de dois levantamentos catódicos. Os dados, bem como as curvas obtidas são mostrados na **tabela 5.24** e **figura aII** do apêndice II (neste apêndice são mostradas curvas de um ensaio a cada temperatura), respectivamente. Todos os valores de densidade de corrente da **tabela 5.23**, bem como os da **tabela 5.24** são referentes à região de Tafel, isto foi feito pois é na região de Tafel que se tem o processo puramente catódico.

Portanto, esta citada tabela se refere a densidades de corrente a sobretensões elevadas ($\eta \geq -0,100\text{V}$). A sobretensão aqui colocada é entendida como sendo a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de corrosão. Como é visto na **tabela 5.23**, o potencial de corrosão apresenta variações com a temperatura, por isso, para efeito de comparação das densidades de corrente para as temperaturas estudadas foi feita esta comparação baseada em termos de sobretensão.

Tabela 5.23: Valores de densidade de corrente a partir das curvas de polarização catódica em todas as temperaturas estudadas.

	sem BTAH				
			n (-V)		
		-0,100	-0,110	-0,120	-0,130
T (oC)	E corr(V)	i (A/cm ²)	i (A/cm ²)	i (A/cm ²)	i (A/cm ²)
25,0	-0,321	-1,49E-02	-1,83E-02	-2,27E-02	-3,50E-02
30,0	-0,321	-3,33E-02	-4,02E-02	-4,77E-02	-5,53E-02
40,0	-0,315	-5,02E-02	-5,87E-02	-6,74E-02	-7,58E-02
50,0	-0,309	-7,07E-02	-8,13E-02	-9,06E-02	-1,03E-01
	com 1,48x10⁻⁴M BTAH				
			n(-V)		
		-0,100	-0,110	-0,120	-0,130
T(oC)	E corr(V)	i (A/cm ²)	i(A/cm ²)	i (A/cm ²)	i (A/cm ²)
25,0	-0,308	-2,35E-02	-2,83E-02	-3,37E-02	-3,97E-02
30,0	-0,311	-2,37E-02	-2,55E-02	-3,29E-02	-3,85E-02
40,0	-0,304	-3,16E-02	-3,72E-02	-4,27E-02	-4,98E-02
50,0	-0,303	-5,33E-02	-6,06E-02	-6,91E-02	-7,80E-02

Tabela 5.24: Valores obtidos de densidade de corrente dos experimentos de polarização catódica(a partir do potencial de corrosão) realizadas às temperaturas de 25,0°C a 50,0°C.

sem BTAH						
		n(V)				
		-0,100	-0,110	-0,120	-0,130	
T(°C)	E _{corr} (V)	i(A/cm ²)	i(A/cm ²)	i(A/cm ²)	i(A/cm ²)	
25,0	-0,323	-	-	-	-	
25,0	-0,314	-1,88E-02	-2,37E-02	-2,98E-02	-3,50E-02	(*)
25,0	-0,325	-1,09E-02	1,28E-02	-1,56E-02	-	
30,0	-0,324	-	-	-	-	
30,0	-0,311	-4,24E-02	-5,21E-02	-6,25E-02	-7,30E-02	
30,0	-0,327	-2,42E-02	-2,82E-02	-3,29E-02	-3,75E-02	
40,0	-0,324	-5,07E-02	-5,89E-02	-6,78E-02	-7,69E-02	
40,0	-0,303	5,85E-02	-6,95E-02	-8,04E-02	-9,01E-02	
40,0	-0,317	-4,15E-02	-4,78E-02	-5,41E-02	-6,05E-02	
50,0	-0,322	-6,71E-02	-7,83E-02	-8,49E-02	-	
50,0	-0,294	7,30E-02	-8,47E-02	-9,69E-02	-1,08E-01	
50,0	-0,311	-7,19E-02	-8,09E-02	-9,01E-02	-9,80E-02	
com 1,48x10 ⁻⁴ M BTAH						
25,0	-0,308	-	-	-	-	
25,0	-0,304	-3,04E-02	-3,70E-02	-4,35E-02	-5,06E-02	
25,0	-0,313	-1,66E-02	-1,96E-02	-2,38E-02	-2,88E-02	(*)
30,0	-0,309	-	-	-	-	
30,0	-0,302	-1,37E-02	-1,70E-02	-2,02E-02	-2,45E-02	
30,0	-0,323	-3,36E-02	-3,39E-02	-4,56E-02	-5,25E-02	
40,0	-0,305	-	-	-	-	
40,0	-0,308	-2,67E-02	-3,05E-02	-3,41E-02	-3,89E-02	
40,0	-0,299	-3,64E-02	-4,39E-02	-5,12E-02	-6,06E-02	
50,0	-0,306	-	-	-	-	
50,0	-0,295	-5,17E-02	5,92E-02	-6,97E-02	-3,02E-02	
50,0	-0,308	-5,48E-02	-6,20E-02	-6,85E-02	-7,58E-02	
(*) linha dos valores utilizados na construção dos gráficos para obtenção das ppendentes de Tafel						

Observa-se pela **tabela 5.23** que, além das densidades de corrente aumentarem com a sobretensão numa determinada temperatura, as densidades também aumentam com a temperatura numa determinada sobretensão. Convém relembrar que os valores de densidade de corrente apresentadas na

tabela 5.23, são o resultado de médias dos valores presentes na **tabela 5.24**, e nesta última tabela verifica-se que os valores de densidade de corrente se mostram não muito reprodutíveis, sobretudo a temperaturas mais baixas(particularmente à 25,0°C). Com relação às temperaturas de 40,0°C e 50,0°C, os valores de densidade de corrente apresentam uma maior reprodutibilidade. Nota-se também que a temperaturas acima de 30,0°C, os valores de densidade de corrente na presença de BTAH são mais baixos do que na ausência, sugerindo que o inibidor atua na região de Tafel catódica. A seguir, é mostrado na **tabela 5.25** os valores de θ para a região de Tafel catódica para todas as temperaturas(com exceção de 25,0°C).

Tabela 5.25: Valores de $\theta(\%)$ para as temperaturas estudadas na região de Tafel catódica. (Curvas de polarização obtidas a partir do Ecorr)

T(°C)	$\eta=-0,100$ V	$\eta=-0,110$ V	$\eta=-0,120$ V	$\eta=-0,130$ V
30,0	40,5	36,6	32,7	30,3
40,0	37,0	36,6	36,6	34,3
50,0	24,6	25,4	23,7	24,2

Verifica-se pela **tabela 5.25** que a 30,0°C os valores de eficiência do inibidor diminuem com a temperatura, e sobretudo a temperaturas de 40,0°C e 50,0°C, tais valores praticamente se mantêm constantes, dentro da precisão experimental, com o aumento da sobretensão. No entanto, a 30,0°C o comportamento dos valores de eficiência difere das demais temperaturas a medida que a sobretensão aumenta. Uma explicação provável para estas irreprodutibilidades verificadas nas densidades de corrente a temperaturas de 25,0°C e 30,0°C poderia ser atribuída a alguns fatores: o potencial de corrosão só foi atingido após trinta minutos de imersão do eletrodo de trabalho no meio. Com isso, íons metálicos estão presentes na solução derivados da oxidação do metal, e com maior razão por estar o eletrodo de trabalho num meio bastante agressivo. Com a polarização catódica, deve ocorrer a redução desses íons contribuindo para um aumento da densidade de corrente ou modificando as condições superficiais em relação à ação catalítica sobre o despreendimento de H_2 . A temperaturas mais elevadas, ocorre aumento na convecção da solução e na liberação maior de hidrogênio, o que facilitaria o transporte dos íons metálicos para o meio da solução, resultando em condições superficiais mais reprodutíveis. Na **figura 5.12**, são

mostrados os gráficos de $\eta \times \log i$ para se verificar a pendente de Tafel catódica na ausência e presença de inibidor(a 25,0°C).

Figura 5.12: Determinação dos coeficientes de Tafel catódicos para a reação H^+/H_2 . Curvas obtidas a partir do potencial de corrosão.

Como é justamente essa a temperatura na qual se obteve maior irreprodutibilidade dos valores de densidade de corrente, tais gráficos foram levantados com os valores escolhidos assinalados com * da **tabela 5.24**, que apresentam uma maior coerência com o conjunto dos resultados experimentais. Embora o meio seja naturalmente aerado, está se admitindo que a reação de redução de oxigênio é negligenciável comparativamente à reação de despreendimento de hidrogênio. Os valores para o coeficiente de Tafel catódico são 124,5 mV e 109,3 mV na presença e ausência de inibidor, respectivamente. O valor de 109,3 mV é relativamente próximo ao valor encontrado por Kobayashi(69) para o sistema aço inoxidável/ H_2SO_4 2M (116,6 mV) e por Wilde(70) em H_2SO_4 1M (120 mV), sugerindo que o mecanismo de redução catódica seja o mesmo apresentado por Rodrigues(33), onde se admite que a etapa lenta corresponde à reação de transferência de carga(RTC): $H^+ + M + e \rightarrow MH_{ads}$.

É interessante notar que quanto maior a concentração de ácido sulfúrico mais o valor do coeficiente de Tafel (b_c) se afasta de 120 mV(valor esperado admitindo ser a RTC a etapa limitante(71) para um coeficiente de simetria α igual a 0,5). A diminuição de b_c com o aumento da concentração de ácido sulfúrico sugere que haja um erro maior nesta determinação causada pela redução simultânea das espécies iônicas (íons metálicos) presentes em

solução. Uma vez que se está considerando que uma provável fonte de irreprodutibilidade dos valores de densidade de corrente a temperaturas mais baixas, seja a contribuição da redução dos íons presentes na interfase, foram realizados alguns ensaios de polarização catódica (a 25,0°C), porém de forma inversa, isto é, a partir de potenciais mais negativos. Esta polarização consistiu de não deixar o eletrodo de trabalho imerso na solução por muito tempo antes da aplicação do potencial. Desta forma, foi estimado o potencial de corrosão baseado nos valores obtidos das polarizações anteriores. O eletrodo de trabalho foi deixado por cerca de três minutos apenas neste potencial de corrosão estimado ($\approx -0,310$ V) e começou-se a aplicar o potencial desde $-0,460$ V até quase o potencial de corrosão. Nessas condições, acredita-se que a superfície do eletrodo seja mais reprodutível.

A **tabela 5.26**, mostra os valores médios de densidade de corrente desses ensaios. A tabela com todos os valores de densidade de corrente na ausência e presença de inibidor dos ensaios realizados sob estas condições são apresentados na **tabela 5.27**.

Tabela 5.26: Valores médios de densidade de corrente a 25,0°C na ausência e presença de inibidor, e seus graus de eficiência. (Curvas de polarização obtidas a partir de elevadas sobretensões catódicas).

E (V)	i(sem inibidor) (A/cm ²)	i (com inibidor) (A/cm ²)	θ (%)
-0,360	$-3,52 \times 10^{-4}$	$-2,08 \times 10^{-4}$	40,9
-0,370	$-3,78 \times 10^{-4}$	$-2,44 \times 10^{-4}$	35,4
-0,380	$-4,62 \times 10^{-4}$	$-2,93 \times 10^{-4}$	36,6
-0,390	$-5,53 \times 10^{-4}$	$-3,66 \times 10^{-4}$	33,8
-0,400	$-6,62 \times 10^{-4}$	$-4,90 \times 10^{-4}$	25,9
-0,410	$-8,12 \times 10^{-4}$	$-6,48 \times 10^{-4}$	20,2
-0,420	$-1,04 \times 10^{-3}$	$-9,02 \times 10^{-4}$	13,3
-0,430	$-1,34 \times 10^{-3}$	$-1,25 \times 10^{-3}$	6,7
-0,440	$-1,83 \times 10^{-3}$	$-1,71 \times 10^{-3}$	6,6
-0,450	$-2,50 \times 10^{-3}$	$-2,42 \times 10^{-3}$	3,2
-0,460	$-3,45 \times 10^{-3}$	$-3,49 \times 10^{-3}$	---

Tabela 5.27: Valores de densidade de corrente obtidos dos experimentos de polarização catódica(a partir de sobretensões elevadas) à temperatura de 25,0°C.

E (V)	sem BTAH		com $1,48 \times 10^{-4}$ M BTAH	
	i (A/cm ²)	i (A/cm ²)	i (A/cm ²)	i (A/cm ²)
-0,360	-2,85E-04	-4,19E-04	-2,66E-04	-1,50E-04
-0,370	-3,83E-04	-3,73E-04	-2,99E-04	-1,89E-04
-0,380	-4,76E-04	-4,47E-04	-3,49E-04	-2,36E-04
-0,390	-5,72E-04	-5,33E-04	4,28E-04	-3,04E-04
-0,400	-6,90E-04	-6,33E-04	-6,70E-04	-4,09E-04
-0,410	-8,75E-04	-7,48E-04	-7,42E-04	-5,53E-04
-0,420	-1,12E-03	-9,60E-04	-1,03E-03	-7,74E-04
-0,430	-1,47E-03	-1,21E-03	-1,42E-03	-1,08E-03
-0,440	-2,04E-03	-1,61E-03	-1,97E-03	-1,50E-03
-0,450	-2,80E-03	-2,19E-03	-2,65E-03	-2,19E-03
-0,460	-3,93E-03	-2,97E-03	-3,75E-03	-3,23E-03

Analisando a **tabela 5.26**, verifica-se que, a medida que o potencial se torna mais negativo(portanto mais distante do potencial de corrosão), o inibidor vai deixando de atuar, porém ele atua em praticamente toda a faixa de potencial estudada. Nota-se também, que os valores de densidade de corrente nesta tabela são menores do que os observados na **tabela 5.23** em praticamente uma ordem de grandeza. As possíveis causas para este fato seriam a ausência de cátions redutíveis em solução aliada à uma redução da área do eletrodo observada pelo grande desprendimento de H₂. A **tabela 5.26** apresenta os valores de θ obtidos a partir das curvas de polarização catódica realizadas no sentido inverso dos potenciais. Comparando-se estes valores com os da **tabela 5.25**, se vê que, quando a polarização é feita a partir de elevadas sobretensões, os valores de θ decrescem significativamente à medida que se afasta do E_{corr}. Estes resultados sugerem mais uma vez, aliados aos valores de K_{ads} obtidos a partir da isoterma de Langmuir, que se trate de uma adsorção química provocada pela oxidação do metal e consequente formação de um complexo com o inibidor. Outro fato observado, porém com relação à **tabela 5.27**, é que nestes ensaios a reprodutibilidade dos valores de densidade de corrente foi bem maior relativamente à **tabela 5.24**. A suspeita de que, a redução dos íons metálicos oriundos da oxidação do metal no potencial de corrosão venha a interferir, na reprodutibilidade dos valores de densidade de corrente, fica reforçada.

As curvas obtidas na ausência e presença de inibidor, nestes citados ensaios são, encontrados na **figura 5.13**. Da mesma forma, foram levantados os gráficos $\eta \times \log i$ para se saber o coeficiente de Tafel catódica na ausência e presença de inibidor. Tais gráficos podem ser encontrados na **figura 5.14**.

Figura 5.13: Curvas de polarização catódica na ausência e presença de BTAH (a partir de sobretensões elevadas)

Figura 5.14: Determinação dos coeficientes de Tafel catódicos para a reação H^+/H_2 . Curvas obtidas a partir de sobretensões elevadas e após 3 minutos de permanência no potencial de corrosão.

Essas pendentes são da ordem de 75,9mV e 73,0mV na ausência e presença de inibidor, respectivamente. Portanto, é interessante notar como as pendentes de Tafel variam em função das condições de ensaio.

Devido às irreprodutibilidades observadas nas polarizações catódicas realizadas a várias temperaturas, não foram construídos os gráficos de Arrhenius na ausência e presença de inibidor.

Capítulo 6

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

6.1- Conclusões

As conclusões obtidas são as seguintes:

- O BTAH se mostrou um inibidor efetivo para o aço 304 em meio de diferentes concentrações de ácido sulfúrico e a várias temperaturas.
- A eficiência do inibidor cai com o aumento da concentração do ácido
- A eficiência do inibidor decresce com o aumento da temperatura, no intervalo estudado de 25°C a 80°C.
- O filme inibidor segue a isoterma de Langmuir tanto a 28,0°C como a 70,0°C.
- Os valores calculados para ΔG^{ads} , em ambas as temperaturas, sugerem que se trate de uma adsorção química.
- A utilização de condições de pureza das soluções a nível industrial, diminui a ação inibidora do BTAH quando comparada com a observada utilizando reagentes p.a., porém este efeito é inferior a 4%.
- O BTAH provavelmente muda o mecanismo de dissolução anódica do aço 304 quando em elevadas concentrações.
- O BTAH inibe o processo de corrosão do aço e praticamente não interfere na dissolução da carepa.
- A carepa não interfere na ação do inibidor
- O BTAH não inibe seletivamente a corrosão do aço
- Estudos potencioestáticos mostraram que o BTAH inibe os processos de eletrodo em toda a faixa de potenciais e de temperatura estudada, desde a região de elevadas sobretensões catódicas até a região de tranpassivação.

-Estudos catódicos realizados a partir de elevadas sobretensões sugerem que o efeito inibidor resulta de uma reação entre o BTAH e os íons provenientes da oxidação do aço.

6.2- Sugestões para trabalhos futuros

1- Estender o estudo do BTAH para aço inoxidável 304 em banhos de decapagem de HCl.

2- Estudar a ação inibidora do BTAH em banhos de decapagem ácidos para outros tipos de aços inoxidáveis (ferríticos e martensíticos) .

3- Verificar e avaliar o sinergismo do BTAH com outras substâncias de natureza orgânica para aços inoxidáveis em meios de decapagem ácidos.

4- Avaliar a potencialidade de uma decapagem realizada a potencial controlado em banhos decapantes ácidos.

5- Investigar as razões para a irreprodutibilidade das curvas catódicas.

6- Investigar a natureza química do filme protetor

Referências bibliográficas:

- (1) Gentil, V., "Corrosão", Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1987.
- (2) Ramanathan, L., "Corrosão e seu controle", Ed. Hemus, Brasil.
- (3) Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A.16 "Metals, Surface Treatment", p.404-410.
- (4) Metals Handbook, "Pickling of Iron and Steel", Heat Treating, Cleaning and Finishing, Am. Soc. Metals, 8th ed., vol 2, 1964, p. 346-355.
- (5) Metals Handbook, "Solvent Cleaning", Heat Treating, Cleaning and Finishing, Am. Soc. Metals, 8th ed., vol 2, 1964, p.330-335.
- (6) Fedot'ev, N.P., Grilikhes, S.Ya., "Electropolishing, Anodizing & Pickling", Moscow, 1957.
- (7) Straschill, M., "Pickling of Metals", Robert Draper LTD, Teddington, 1963.
- (8) Hitzemann, G., Heimhard, H.J., "Modern pickling techniques", Metallurgical Plant and Technology, feb.2, 1986.
- (9) Mantoanelli, I., Foldes, A.G., "Novos Desenvolvimentos no Campo da Decapagem do Ferro e do Aço", Metalurgia, vol.22, nº 98, jan. 1966.
- (10) Foldes, A.G., "Corrosão e tratamento superficiais dos metais", Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1971., p.184.
- (11) Araújo, L.A., "Siderurgia", São Paulo, 1967, p.340-346.
- (12) Schmitt, G., "Application of Inhibitors for Acid Media", Br. Corros. J., 1984, Vol.19, nº.4.
- (13) Covino, B.S., Scalera, J.V., "Pickling of stainless steel - a review", Information Circular 8985, United States Department of Interior, USA,.

(14) Galvele, J.R., "Corrosion", Washington, OEA, série de química 21, 1979.

(15) Wagner, C., "Z. Physik Chem. B21", 25 (1933), conforme Gentil.

(16) Bombara, G., Tamba, A., Azzetti, N., "Potentiostatic Anodic Pickling of Stainless Steel", J. Electrochem. Soc.:Electrochem.Technol.,v.118, 1971, p. 676-681.

(17) Wood, G.W. "The cleaning of stainless steel", Kolene Corporation, Detroit, Michigan.

(18) Covino, B.S., Scalera, J.V., Driscoll, T.J. and Carter, J.P., "Dissolution behaviour of 304 stainless steel in HNO₃/HF mixtures", Metallurgical Transactions A, vol.17A, jan 1986, p.137-149.

(19) Glinka, N., "Química Geral", vol.2, ed. Mir, Moscou, 1988.

(20) "Aços Inoxidáveis", Catálogo Aços Villares S/A.

(21) Rowlands, D.P., "Stainless steel: an introduction to an exciting and versatile material", Stainless Steel Information Series nº1, Published by Sassda.

(22) Bresciani Fe, E., "Seleção de materiais metálicos", 2º ed., Campinas, 1988.

(23) Sedricks, A.J., "Corrosion of stainless steel", John Wiley&Sons Inc., New York, 1979.

(24) Mei, P.R., Costa e Silva, A.L., "Aços e ligas especiais", 2ºed., Eletrometal S.A. Aços especiais, 1988.

(25) "Composição química de aços", Aços Villares S/A, 8ºed., 1985.

(26) Damborenea, J., "Inhibidores orgánicos de corrosión",Rev. Metal., 23 (5), Madrid, 1987.

(27) Fontana, M.C., "Corrosion Engineering", ed. Mc Graw Hill, 3^oed. New York, 1986.

(28) Mc Cafferty, E., "Corrosion Control by Coating", conf. Damborenea, Science Press, Princeton, 1979, p.279.

(29) Putilova, I.N., Balezin, S.A., Barannik, V.P., "Metallic Corrosion Inhibitors", conf. Damborenea, Pergamon Press, Londres, 1960.

(30) Dean Jr., S.W., Derby, R., Bussche, G.T., "Mater. Perform.", conf. Damborenea, 1981, p.47.

(31) Fischer, H., "Werkst. und Korros.", conf. Damborenea, 23, (6), 1972, 445.

(32) Lorenz, W.J., Mansfeld, F., "Interface and interphase corrosion inhibition", Electrochimica Acta, vol 31., no4, 1986, p. 467-476.

(33) Rodrigues, P.R.P., "Ação do benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço inoxidável 304 em meio de H₂SO₄ 2M empregando como solventes água e mistura água-etanol", Dissertação de mestrado apresentada ao IQUSP, São Paulo, 1993.

(34) Cecchini, M.A.G., "Proteção contra a corrosão", Apostila do Departamento de Química do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1978.

(35) Soares, A.C., Oliveira, G.A., et alii, "Seleção e avaliação de inibidores de corrosão para decapagem química de aços", VII Seminário da Comissão de Controle Químico em Metalurgia da ABM, Guarujá, SP.

(36) Vogel, O., conf. Straschill, Ger. Pat. 309,264.

(37) Trabanelli, G. et alii, "Inhibitors for acid media: Pickling process and chemical cleaning." Proceedings of a synergism sponsored by the Society of Chemical Industry Materials, England, 28 feb. 1979.

(38) Trabanelli, G., et alii, " Inhibition of Pitting Corrosion of AISI 304 by organic compounds", Werkst. Korros. 38,(12), 742-745, 1987.

(39) Pessoa, M.M.A., "Ação da 1,10 fenantrolina sobre o comportamento eletroquímica do cobre em meio de ácido sulfúrico", tese de doutoramento apresentada ao IQUSP, 1992.

(40) Walker, R., "Benzotriazole a corrosion inhibitor for antiques", Journal of Chemical Education, vol.57, nº11, 1980.

(41) Certificado de Análise da Ciba-Geigy/ divisão de aditivos, publ.nº 28298/e.

(42) Bolza,F., Hudson,M., "Benzotriazole-based corrosion inhibitor",ICI Australia Operations Pty Ltd., PCT Int.Appl. WO 90 10, 732 (C1C23F11/14), 20 sep 1990, AU Appl.89/3,140,09 mar 1989.

(43) Oliveira, F.F., Agostinho, S.M.L., "Efeito do dodecil sulfato de sódio(SDS) no comportamento eletroquímico do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 2M", 17ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1994.

(44) Sukhomlinov, A.B., et alii, "Inhibitive action of benzimidazole and benzotriazole on 12Cr18Ni10Ti steel corrosion in sulfuric acid", Zashchita Metallov nº 5, 1992, p.842-845.

(45) Zuev, V., "Tratamiento térmico de metales", ed. Mir, Moscu, p.69, 1988.

(46) Maciel, J.M., tese de doutoramento em andamento,IQUSP.

(47) da Costa, S.L.F.A., "Ação do inibidor benzotriazol(BTAH) na corrosão do cobre por ions Fe(III) em meios de H_2SO_4 0,5 e 1,0M", Dissertação de mestrado apresentada ao IQUSP, São Paulo, 1987.

(48) Rodrigues, P.R.P., Cubakovic, I.A., Aoki, I.V. e Agostinho, S.M.L., "Estudo do comportamento do benzotriazol(BTAH) como inibidor para o aço ABNT 304 em solução aquosa de H_2SO_4 2,0M", 2ª Simpósio sobre aços inoxidáveis, Associação Brasileira de Metais, São Paulo, SP, 1990.

(49) Aoki, I.V., Higa, C.O. e Agostinho, S.M.L., "Estudo da inibição pelo benzotriazol da corrosão do aço ABNT 347 em diferentes concentrações de ácido sulfúrico", 3º Congresso Ibero-Americano de Corrosão e Proteção, Rio de Janeiro, Brasil, 1989.

(50) da Costa, S.L.F.A., Agostinho, S.M.L., Chagas, H.C. e Rubim, J.C., "Inhibiting action of benzotriazole on copper corrosion in deaerated sulfuric acid containing ferric ions by rotating disk electrode, fluorescence and Raman spectroscopies", Corrosion, 43, (3), 149, 1987.

(51) Aranha, H., Aoki, I.V. e Agostinho, S.M.L., "Efeito de grau de pureza da água utilizada no estudo da corrosão do aço inoxidável ABNT 347 em meio de ácido sulfúrico", 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, maio 1990, Caxambu, MG.

(52) Magri, M., Alonso, N., "Interpretações para o surgimento do segundo máximo de corrente anódica durante a polarização do aço AISI 410", Contribuição técnica apresentada no 17º Congresso Brasileiro de Corrosão, out/93, Rio de Janeiro, Brasil.

(53) Kim, C.D., Wilde, B.E., apud Rockel, M.B., "Interpretation of the second anodic current maximum on polarization curves of sensitized chromium steels in H_2SO_4 ", Corrosion, Houston, v.27, n.3, p.95-103, Mar.1971.

(54) Van Vlack, L.H., "Princípios de Ciência de Materiais", ed. Edgard Blücher, 1970.

(55) Moore, W.J., "Physical Chemistry", ed. Prentice-Hall Inc., p.495-496, 1972, USA.

(56) Mulcahy, E.W., "The pickling of steels", ed. Industrial Newspaper LTD, p.8, 1973.

(57) Santos, A.H., "Galvanização-Decapagem-Neutralização-Fosfatização", C.S.M., p.5-7, agosto 1973.

(58) Shaw, R.E., "Surface Preparation and Surface Coatings", Metal Finishing- review course, series 2, number 8, p.8-11, april 1972.

- (59) Schmitt, G., Olbretz, B., Werkstoffe Korros., 1978, 29, 451, conforme referência (12).
- (60) Schmitt, G., Olbertz, B., "Proc. 5th Eur. Symp. Corros. Inhib.", Ferrara, Italy, 1980, p.337., conforme referência (12).
- (61) Balezin, A., Belenkii, S.M., Aronson, Yu. P. e Belen'kaya, N.M., Zashch. Mettalov. 1978, 14(6), 719, conforme referência (12).
- (62) Maksimenko, M.N., Podobae, N.I., Inhibitory Korroz. Met., 1972, p.78, conforme referência (12).
- (63) Malowan, J.E., (Monsanto Chem. Co.), US. Pat. 2.567.156 (sept.4, 1951), conforme referência (12).
- (64) Talati, J.D., Pandya, J.M., Anti-Corros. Methods Mater. 1974, 21 (12), 7, conforme referência (12).
- (65) Talati, J.D., Pandya, J.M., Corros. Sci., 1976, 16, 603, conforme referência (12).
- (66) Harvey, D., Lane, C., "Catalog of fine chemicals", 126, 1992-1993.
- (67) Hogg, R.V., Ledolter, J., "Engineering Statistics", ed. Mac Millan Publishing Company, 1989.
- (68) Dean, R.B., Dixon, W.J., An. Chem. vol. 23, no 4, april/1951. p. 636-638.
- (69) Kobayashi, D.Y., "Efeito do nióbio na resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos", dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, 1985, conforme referência (33).
- (70) Wilde, B.E., Corrosion, 23 (7), 208-214, 1967, conforme referência (33).
- (71) Antropov, L., "Theoretical Eletrochemistry", Mir Publishers, Moscow, 1977.

Apêndice I

Familiarização de termos empregados neste trabalho comuns em metalurgia (1,13,22,54)

alongamento: deformação plástica máxima do corpo de prova

dureza: resistência à penetração

estricção: redução máxima de seção transversal do corpo de prova

limite de escoamento: resistência máxima à deformação plástica

resistência à tração: relação entre a carga máxima e a seção transversal inicial do corpo de prova

solubilização: visa produzir homogeneização, consiste em aquecer o material acima da curva de solubilidade(dentro de um campo monofásico) e resfriar rapidamente até à temperatura ambiente.

trabalho a quente: processo de deformação mecânica de um material a temperatura acima da sua temperatura de recristalização, onde a recristalização é a formação de novos grãos recozidos a partir de grãos previamente encruados.

trabalho a frio: deformação abaixo da temperatura de recristalização

recozimento: tratamento térmico realizado com vários objetivos, entre eles: remover tensões provocadas por tratamento a frio ou a quente, diminuir a dureza para melhorar a usinabilidade do aço, remover gases.

ductibilidade: deformação permanente antecedendo a ruptura

Apêndice II

Figura aI: Curvas de polarização potencioestática anódica para o aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,15M a várias temperaturas na ausência e presença de BTAH.

Figura aII: Curvas de polarização potenciostática catódica para o aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,15M a várias temperaturas na ausência e presença de BTAH.

Apêndice III

a) equações referentes ao teste de análise de variância e da comparação de médias pelo método de Tukey (67)

ANÁLISE DE VARIÂNCIA:

- variabilidade "dentro" dos tratamentos: é a variabilidade das observações a partir da média do tratamento.

- variabilidade "entre" os tratamentos: é a variabilidade das observações entre a média dos grupos.

- *graus de liberdade*(para um único tratamento) : $n - 1$, onde: n = nº de observações.

- *graus de liberdade*(para vários tratamentos): $N - k$, onde: N =nº de observações de todos os tratamentos, e k =nº de tratamentos.

- *soma dos quadrados dos tratamentos*: $\sum_{i=1}^k n_i (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2$, onde $\bar{Y}_i$ é a média de cada tratamento, $\bar{Y}$ é a grande média e n_i é o número de tratamentos.

- *média quadrática dos tratamentos*:

$$\frac{\text{soma dos quadrados dos tratamentos}}{k - 1}$$
, onde k =nº de tratamentos

- *erro padrão interno*: $\sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$, onde y_i é o valor considerado do tratamento, $\bar{y}$ é a média do tratamento e n é o número de observações.

MÉTODO DE TUKEY

- **diferença:** entre dois tratamentos: $(\bar{Y}_r - \bar{Y}_s)$, onde $\bar{Y}_r$ é a média do tratamento r, e $\bar{Y}_s$ é a média do tratamento s.

- **limite:** $\pm \frac{q(\alpha; k, v)}{\sqrt{2}} \sqrt{\text{erro da média quadrática}} \sqrt{\frac{1}{nr} + \frac{1}{ns}}$, onde

q leva em conta a probabilidade de erro α , k é o número de tratamentos e v é o grau de liberdade; nr e ns são o número de observações dos tratamentos r e s respectivamente.

b) equações referentes ao teste Q (68)

mediana (M): é o valor central do número de observações; caso haja número par de observações, a mediana é a média aritmética dos valores centrais.

amplitude(w): é a diferença entre os valores máximo e mínimo das observações.

critério de rejeição(Q) com grau de confiança de 90%:

$Q = \frac{\text{valor suspeito} - \text{valor mais próximo do suspeito}}{w \text{ sem o suspeito}}$, onde valor suspeito é

aquele que é o discrepante do restante das observações(geralmente são os valores extremos).

mensagem do teste Q: $\mu = M + \Delta$, onde Δ é a dispersão, a qual é obtida pela relação $t_w \cdot w$, sendo t_w o fator para se ter o grau de confiança desejado para o respectivo número de observações. Neste presente trabalho utilizou-se um grau de confiança de 95%. Assim o valor μ é o valor representativo para os valores das observações consideradas. No caso, o valor verdadeiro, com 95% de confiança, encontra-se na mediana M dentro da dispersão Δ .