

Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304

Martha Tussolini

Iniciação Científica. E-mail: marthatussolini@hotmail.com

Cristiane Spagnol

Iniciação Científica. E-mail: crispagnol@hotmail.com

Everton Carlos Gomes

Iniciação Científica. E-mail: evertonqimica@gmail.com

Maico Taras da Cunha

Mestre. E-mail: maico_tc@yahoo.com.br

Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Doutor em Físico-Química. E-mail: prprodrigues@unicentro.br

Resumo

Nesse trabalho, estudou-se a ação inibidora do benzotriazol (BTAH) e benzimidazol (BZM) na corrosão do aço inoxidável austenítico tipo ABNT 304 em H_2SO_4 4,5 mol/L. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura e reagentes p.a.. As concentrações de BTAH e BZM foram: [BTAH]= 10^{-5} mol/L, [BZM]= 10^{-3} mol/L e a mistura [BTAH] = 10^{-5} mol/L [BZM] = 10^{-3} mol/L. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de $26 \pm 2^\circ C$. Empregaram-se medidas de potencial de circuito aberto (ECA), curvas de polarização potencioestática anódica (PA), impedância eletroquímica (IE) e análise óptica (AO). Os resultados de AO, para BZM + BTAH, mostraram um efeito sinérgico na ação inibidora da corrosão do aço 304. As medidas de ECA, na presença de BZM, BTAH ou BZM + BTAH, mostraram uma elevação do potencial de corrosão (E_{corr}), sugerindo uma ação inibidora anódica. As curvas de PA com BTAH e BZM sugerem uma ação catalítica da reação de oxidação do aço na região ativa, entretanto, para a mistura BZM + BTAH, observou-se um efeito sinérgico inibidor. Os diagramas de IE, levantados no E_{corr} , confirmaram os resultados anteriores.

Palavras-chave: Benzotriazol, benzimidazol, corrosão, aço 304 e inibidores.

Abstract

This work reports a study of the inhibiting action of benzotriazole (BTAH) and benzimidazole (BZM) on the corrosion of 304 austenitic stainless steel (SS) in 4.5 mol/L H_2SO_4 . All solutions were prepared with analytical degree reagents and highly purified water. The concentrations used were: [BTAH]= 1×10^{-5} mol.L⁻¹ and [BZM]= 1×10^{-3} mol/L. The experiments were carried out at a room temperature of $26 \pm 2^\circ C$. Open circuit potential (OCP), anodic potentiostatic polarisation curves (AP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and optical microscopy (OM) were used in the experiments. The results of OM for BTAH + BZM showed a corrosion-inhibiting synergic effect for 304 SS. The OCP measures in the presence of BTAH, BZM or BTAH+BZM indicate an increase in corrosion potential (E_{corr}), suggesting that BTAH, BZM and BTAH+BZM acted as anodic corrosion inhibitors. AP curves in the presence BTAH and BZM, individually, suggested catalytic corrosion action for 304 SS, but in the presence of BTAH+BZM, inhibitor corrosion was observed. The results of the experiments were confirmed by EIS diagrams obtained in E_{corr} .

Keywords: Benzotriazole, benzimidazole, corrosion, steel 304

1. Introdução

O aço inoxidável, a cada dia, conquista espaço de destaque¹ no mercado de materiais, principalmente na fabricação de peças críticas de modernas usinas e indústrias químicas.

O aço inoxidável tipo ABNT 304² não resiste ao ácido clorídrico, ácido sulfúrico diluído e a meios de cloretos e haletos, como, por exemplo, a água do mar³. Esse trabalho propõe estudar a ação inibidora de substâncias orgânicas como o Benzotriazol (BTAH) e o Benzimidazol (BZM) e a mistura de BTAH+BZM.

Os inibidores de corrosão são substâncias que, adicionadas em concentrações adequadas, no meio corrosivo, minimizam a velocidade de oxidação do metal exposto a esse meio agressivo, sejam este gasoso, aquoso ou oleoso.

Os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão estão baseados na formação de uma barreira ou filme na superfície do material, que impede ou retarda as reações de oxidação do metal base. Os inibidores podem ser classificados como anódicos, catódicos, mistos ou neutralizantes.

O BTAH apresenta fórmula molecular $C_6H_5N_3$.

O BTAH, Figura 1, na literatura, é consagrado como inibidor de corrosão para cobre. Nos últimos anos, vem-se aumentando o número de trabalhos empregando o BTAH como inibidor para ligas de cobre, como latão e ligas cuproníquel. Trabalhos recentes⁴ vêm mostrando a eficiência do benzotriazol, tanto para o ferro e ligas ferrosas, como para o aço inoxidável em meio ácido.

O benzimidazol (BZM) apresenta fórmula estrutural $C_7H_6N_2$, Figura 1, diferindo do BTAH na substituição do um nitrogênio por um carbono na sua estrutura triazólica.

2. Materiais e métodos

A eficiência dos azóis como inibidores de corrosão foi avaliada empregando-se técnicas de medidas de poten-

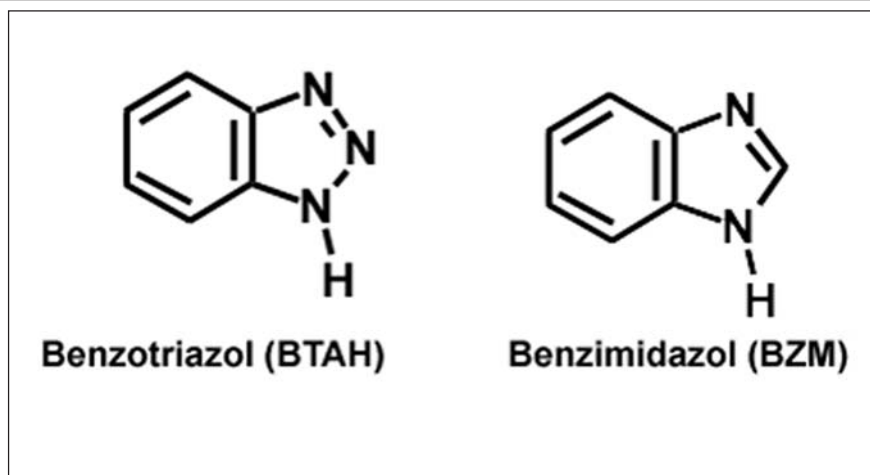


Figura 1 - Estrutura molecular do benzotriazol (BTAH) e do benzimidazol (BZM).

cial de circuito aberto (ECA), curvas de polarização potenciostática anódica (PA), impedância eletroquímica (IE) e análise óptica (AO). As soluções foram preparadas com água ultrapura ($18,3M\Omega.cm$) e reagentes p.a..

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente de $26 \pm 2^\circ C$. As micrografias ópticas foram feitas em um microscópio Olympus BX40. As placas de aço inox 304 foram lixadas, sucessivamente, com lixa grana 220, 400, 600, 1200, posteriormente polidas com pasta de diamante 15μ , 6μ , 1μ , enxaguadas, sendo somente após esse tratamento mergulhadas por 90 minutos em solução de H_2SO_4 4,5 mol/L na presença e ausência de BTAH 10^{-5} mol/L, BZM 10^{-3} mol/L e a mistura de BTAH 10^{-5} mol/L + BZM 10^{-3} mol/L.

Os ensaios de polarização foram realizados com potenciostato Gamry PC4-300, operando de modo potenciostático em configuração de três eletrodos. Utilizou-se uma célula de vidro com capacidade para 100mL de solução eletrodo auxiliar de platina de grande área, eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESM) e eletrodo de trabalho de aço inoxidável austenítico tipo ABNT 304, embutido em resina com área circular $0,0573 cm^2$.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados na mesma célula dos ensaios de polarização, empregando-se um analisador de frequência da Gamry, modelo EIS 300, acoplado ao potenciostato PC4-300. O potencial de per-

turbação foi de $\pm 5mV$. A faixa de frequência variada ficou entre 3KHz e 1mHz, mantendo-se o eletrodo de trabalho em seu potencial de corrosão.

3. Resultados

Microscopia óptica

A micrografia óptica, feita com aumento de 100x, está apresentada na Figura 2.

Na Tabela 1 e na Figura 3, são apresentados os resultados das medidas de potencial de circuito aberto, para o sistema na ausência e na presença do inibidor BZM 10^{-3} mol/L. As curvas, para o sistema com BTAH 10^{-5} mol/L, e a mistura BTAH+BZM mostraram-se similares àquelas mostradas na Figura 3.

Os gráficos de polarização potenciostática anódica são apresentados nas Figuras 4 a 6.

Para confirmação e análise dos resultados anteriores, foram feitas medidas de impedância eletroquímica em meio de ácido sulfúrico 4,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença de BZM 10^{-3} mol.L⁻¹, BTAH 10^{-5} mol.L⁻¹ e da mistura BTAH + BZM (Figura 7).

4. Discussões

A análise da micrografia óptica mostra que a Figura 2(B) foi, completamente, atacada pelo ácido sulfúrico. As Figuras 2(C) e 2(D) mostram que as substâncias isoladas não apresentam efeito

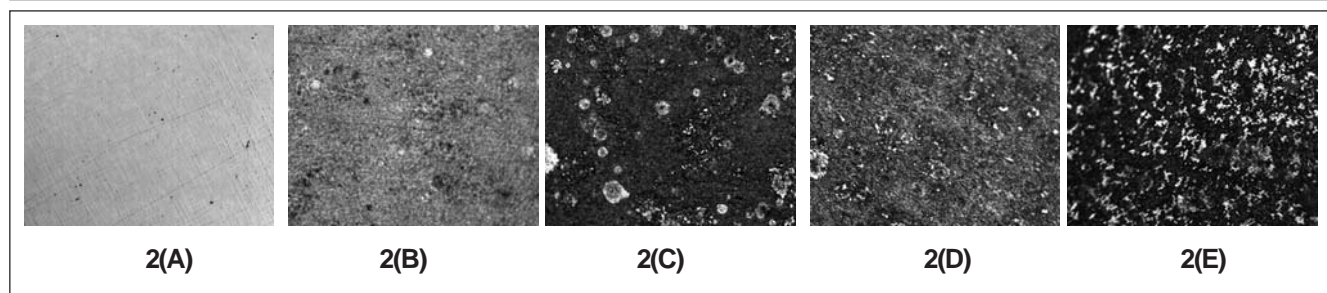


Figura 2 - Micrografia óptica - aumento de 100x: **2(A)** - Substrato polido pasta de diamante 1 μ . **2(B)**- H₂SO₄ 4,5 mol/L. **2(C)** - com BZM 10⁻³ mol/L. **2(D)** - com BTAH 10⁻⁵ mol/L. **2(E)** - com [BZM] 10⁻³ + [BTAH] 10⁻⁵ mol/L.

inibidor significativo, enquanto a Figura 2(E) apresenta uma menor corrosão, evidenciando a eficiência inibidora da mistura.

Observamos, na Tabela 1 e na Figura 3, que todas as substâncias acrescentadas à solução de ácido sulfúrico 4,5 mol/L elevaram os potenciais de corrosão para valores mais nobres.

Observa-se, através das Figuras 4 e 5, que o BZM 10⁻³ mol/L e o BTAH 10⁻⁵ mol/L, isoladamente, agiram como catalisadores, não apresentando proteção contra a corrosão para o aço 304. Entretanto, misturados nessas mesmas concentrações, verifica-se um efeito sinérgico inibidor.

O cálculo da eficiência inibidora foi executado através da equação 1.

$$\theta = (i_{s/i} - i_{c/i}) / i_{s/i} \quad (1)$$

Onde:

$i_{c/i}$ = densidade de corrente de pico na presença do inibidor.

$i_{s/i}$ = densidade de corrente de pico na ausência de inibidor.

Os resultados da eficiência são apresentados na Tabela 2.

Comprovam-se através dessa tabela as observações feitas nas Figuras 4 e 5, ou seja, um efeito inibidor da mistura com eficiência de aproximadamente 46%.

Na Figura 6, os resultados da polarização potencioestática anódica na região de transpassivação mostraram que não há nenhuma alteração significativa.

Na Figura 7 de impedância eletroquímica verificou-se uma maior resistência de polarização (R_p) para o sistema [BTAH]10⁻⁵+ [BZM]10⁻³ mol/L.

Tabela 1 - Potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço 304 em diferentes meios de H₂SO₄ 4,5 mol.L⁻¹.

BTAH/ mol/L	BZM/ mol/L	(E_{corr} vs ESM)/ mV
0	0	-834 \pm 3
10 ⁻⁵	0	-830 \pm 3
0	10 ⁻³	-832 \pm 3
10 ⁻⁵	10 ⁻³	-840 \pm 3

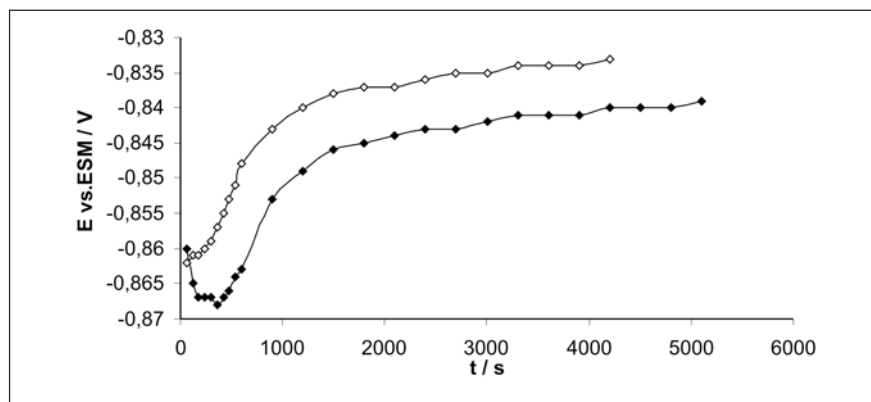


Figura 3 - Curva de Potencial de circuito aberto do aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,5 mol/L na ausência (♦) e presença (○) de BZM 10⁻³ mol/L.

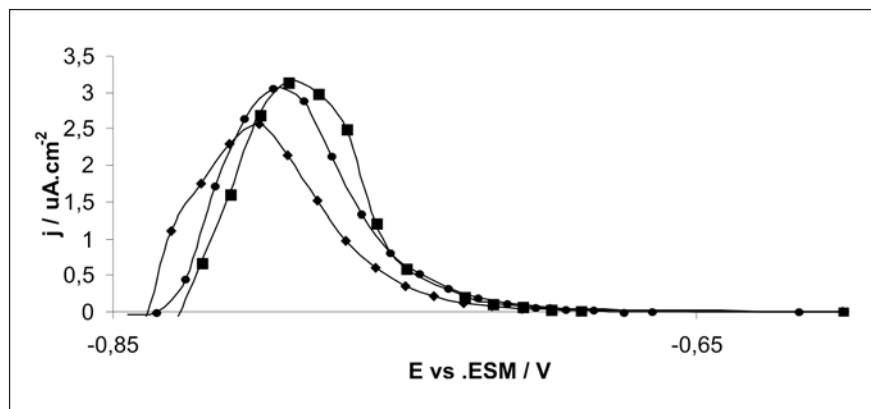


Figura 4 - Curvas de polarização potencioestática anódica, região ativa - passiva do aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,5 na ausência (♦) e presença de (●)BZM 10⁻³ mol/L, (■) BTAH 10⁻⁵ mol/L.

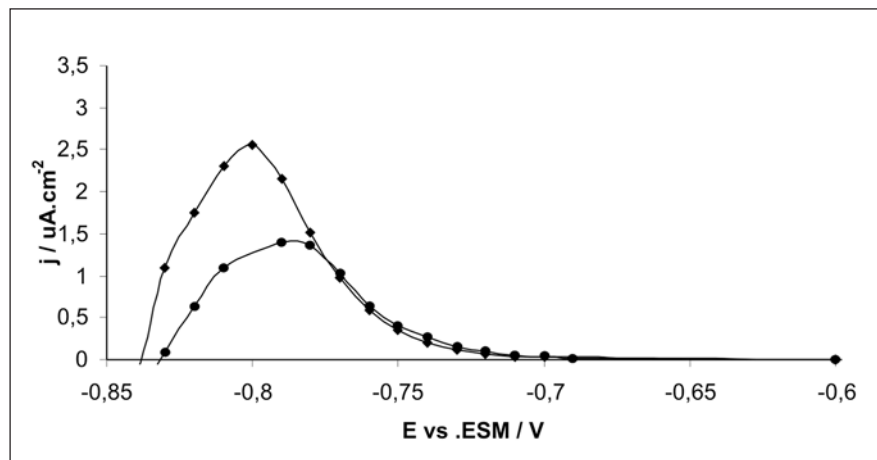


Figura 5 - Curvas de polarização potencioestática anódica, região ativa - passiva do aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol/L na ausência (♦) e presença (●) de BZM 10^{-3} + BTAH 10^{-5} mol/L.

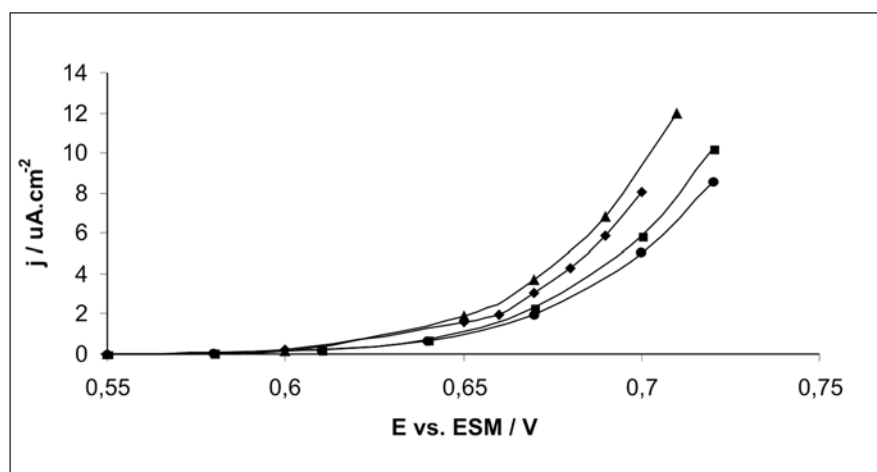


Figura 6 - curvas de polarização potencioestática anódica, região transpassiva do aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol/L na ausência (♦) e presença de: (▲) BZM 10^{-3} mol/L, (■) BTAH 10^{-5} mol/L e (●) [BTAH] 10^{-5} + [BZM] 10^{-3} mol/L.

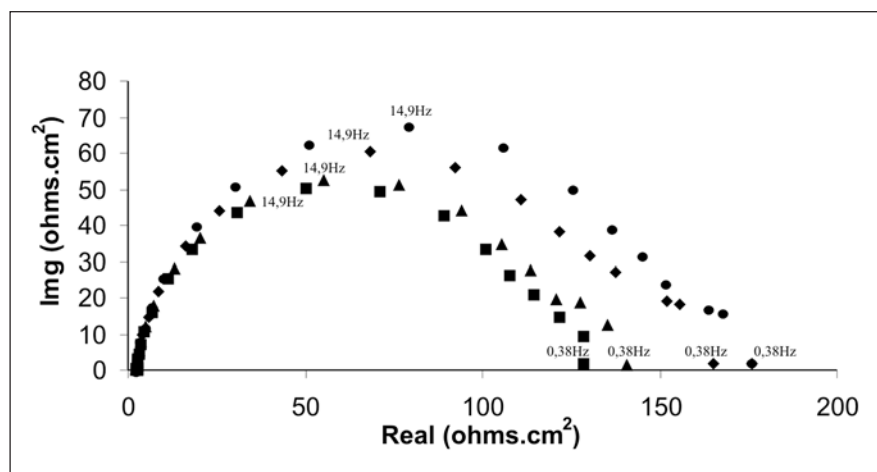


Figura 7 - Impedância eletroquímica do aço inox. ABNT 304, em meio de H_2SO_4 4,5 mol/L na ausência (♦) e presença de: (▲) BZM 10^{-3} mol/L, (■) BTAH 10^{-5} mol/L e (●) [BTAH] 10^{-5} + [BZM] 10^{-3} mol/L.

Tabela 2 - Eficiência inibidora do BTAH e BZM para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol/L.

BTAH mol/L	BZM mol/L	$\theta\%$
0	0	0
10^{-5}	0	-(19±5)
0	10^{-3}	-(22±5)
10^{-5}	10^{-3}	+(46±6)

5. Conclusões

- O BTAH, na concentração 10^{-5} mol/L, atua como catalisador de oxidação do aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol/L.
- O BZM, na concentração 10^{-3} mol/L, atua como catalisador de oxidação do aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol/L.
- A mistura de [BTAH] 10^{-5} + [BZM] 10^{-3} mol/L mostra um efeito sinérgico inibidor para o aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol/L.

6. Agradecimentos

À UNICENTRO, ao CNPq e à Finep pelo suporte financeiro a essa pesquisa.

7. Referências bibliográficas

1. Disponível em <http://www.uff.br/engevista/3_6Engevista9.pdf>
2. SILVA, A.L.da C., MEI, P.R. *Aços e ligas especiais*. Sumaré-SP: Eletrometal S.A. metais especiais. (2.ed.). 1988.
3. CHIVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. São Paulo: 1984.
4. CUNHA, M. T. *Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico*. São Paulo: 2003.63p.
5. GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: 1987.

Artigo recebido em 30/07/2006 e aprovado em 05/10/2006.