

Estudo do comportamento eletroquímico de azóis para o aço inoxidável AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L⁻¹

Study of electrochemical behavior of azoles for AISI 430 stainless steel in H_2SO_4 1 mol L⁻¹

Martha Tussolini

Mestranda em Química Aplicada
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: marthatussolini@gmail.com

Cristiane Spagnol

Mestre em Química Aplicada
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: crispagnol@hotmail.com

**Guilherme José Turcatel
Alves**

Mestrando em Química Aplicada
Universidade Estadual de Ponta
Grossa (PR) - UEPG
E-mail: guilhermeturcatel@gmail.com

Maico Taras da Cunha

Mestre em Química, Físico-Química,
Universidade São Paulo
E-mail: maico_tc@yahoo.com.br

**Paulo Rogério Pinto
Rodrigues**

Doutor em Ciências
Área de Físico-Química
Departamento de Química, Setor de
Ciências Exatas e de Tecnologia
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: prrodrigues@unicentro.br

Resumo

A corrosão é um processo indesejável que ocorre em materiais metálicos. Nesse trabalho, estudou-se o efeito inibidor do benzotriazol (BTAH), benzimidazol (BZM) e indol em diferentes concentrações para o aço inoxidável AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L⁻¹. Foram empregadas as técnicas de: polarização potencioestática anódica, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia óptica e eletrônica de varredura. As curvas de polarização potencioestática anódica mostraram que o BTAH, BZM e Indol atuam como inibidores de corrosão para o aço AISI 430, nas concentrações de 1×10^{-3} e 5×10^{-4} mol L⁻¹, não apresentando inibição significativa para as concentrações iguais ou inferiores a 1×10^{-4} mol L⁻¹. O aumento da eficiência inibidora em relação às substâncias estudadas seguiu a seguinte ordem: Indol < BZM < BTAH. Os resultados obtidos nas curvas de polarização anódica foram comprovados por espectroscopia de impedância eletroquímica e pelas análises microscópicas.

Palavras-chave: Corrosão, inibidores, aço inoxidável.

Abstract

Corrosion is an undesirable process that occurs in metallic materials. Studied was the effect of inhibiting Benzotriazole (BTAH), Benzimidazole (BZM) and Indole in different concentrations for the stainless steel (SS) AISI 430 in H_2SO_4 1 mol L⁻¹. The techniques employed this research were: anodic potentiostatic polarisation, electrochemical impedance spectroscopy, optical microscopy and scanning electron microscopy. The curves of anodic polarisation showed that BTAH, BZM and Indol act as corrosion inhibitors for 430 SS, at concentrations of 1×10^{-3} and 5×10^{-4} mol L⁻¹, but do not inhibit corrosion for concentrations equal to or less than 1×10^{-4} mol L⁻¹. The in-crease of the efficiency in relation to the inhibitory substances studied followed this order: Indol < BZM < BTAH. The anodic polarization curve results were supported by electrochemical impedance spectroscopy, and microscopic analysis.

Keywords: Corrosion, inhibitors, stainless steel.

1. Introdução

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr) com um mínimo de 10,50 % em peso de Cr em sua composição. São caracterizados por uma alta resistência à corrosão. No entanto, essa denominação inoxidável não é correta

(uma vez que o cromo oxida-se), já que, na realidade, os aços inoxidáveis estão sujeitos à oxidação em determinadas circunstâncias e meios (Villares, 1995).

Esses aços, além de terem Fe e Cr em sua composição, podem ter a adição de outros elementos, que levam à geração de diversos tipos de classes e estruturas para aços inoxidáveis.

Esse trabalho estudou o aço inoxidável ferrítico AISI 430, que possui uma quantidade de cromo mais elevada quando comparado ao aço inoxidável martensítico, levando-o a ter uma melhor resistência à corrosão. Os aços ferríticos da série AISI 430 têm uma quantidade superior a 16% de cromo (Carbó, 2001). Esse aço tem uma boa capacidade de estampagem, podendo ser utilizado na fabricação de talheres, pias, fogões, etc.

O objetivo principal desse trabalho é estudar o efeito inibidor de substâncias orgânicas como o benzotriazol (BTAH), benzimidazol (BZM) e indol.

Os inibidores de corrosão são substâncias que, adicionadas em concentrações adequadas ao meio corrosivo objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de oxidação dos metais.

Substâncias orgânicas têm sido utilizadas como inibidores de corrosão em meio ácido para ligas metálicas (Rodrigues, 1997).

O BTAH (Figura 1) é consagrado como inibidor de corrosão para o cobre. Nos últimos anos, nota-se o aumento do número de trabalhos empregando o BTAH como inibidor para ligas de cobre, como latão e ligas cupro-níquel (Cunha, 2003). Trabalhos recentes têm mostrado a eficiência do benzotriazol, tanto para o ferro e suas ligas, como para o aço inoxidável em meio ácido (Andrade, 1995; Rodrigues, 1996, 1997, 1998; Ribas, 2006 e Tussolini, 2007).

De acordo com a Figura 1, verifica-se que o BTAH apresenta fórmula molecular $C_6H_5N_3$, o benzimidazol, $C_7H_6N_2$ e o indol, C_8H_7N .

2. Materiais e métodos

A eficiência dos azóis como inibidores de corrosão foi avaliada empregando-se técnicas de: polarização potencioestática anódica (PA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). As soluções foram preparadas com água ultrapura e reagentes p.a.

Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente de $22 \pm 2^\circ C$. As micrografias ópticas foram feitas em um microscópio Olympus BX40 e a micrografias eletrônicas de varredura foram feitas em Shimadzu SS 550. Para as análises microscópicas, o tratamento de superfície, para as amostras de aço AISI 430 foi feito com lixas de SiC de grana 220, 400, 600, 1200. Depois as amostras foram polidas com pasta de diamante de $15\mu m$, $6\mu m$, $1\mu m$, sucessivamente. Após o tratamento de superfície nas peças do aço AISI 430, as mesmas foram enxaguadas, e depois imersas por 90 minutos em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na presença e ausência de BTAH, BZM e indol 1×10^{-3} mol L^{-1} .

Os ensaios de polarização potencioestática foram realizados com potencioestato Gamry PC4-300, operando de modo potencioestático em configuração de três eletrodos, ou seja, um eletrodo auxiliar de platina de grande área, eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESM) e eletrodo de trabalho de aço inoxidável AISI 430 com área

média de 2 cm^2 . Utilizou-se uma célula de vidro com capacidade para 100 mL. O potencial de corrosão (E_{corr}) para o eletrodo AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} se estabilizou em um tempo médio de 90 minutos. As curvas de polarização potencioestática para o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de azóis, foram obtidas a partir do E_{corr} , aplicando-se sobretensões anódicas de 10 em 10 mV, até uma sobretensão máxima de +250 mV.

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 potencioestato PC4-300. As medidas de EIE foram feitas no potencial de corrosão com um potencial de perturbação de $\pm 5\text{ mV}$. A faixa de frequência utilizada foi de 3 kHz a 1mHz.

3. Resultados

As medidas de potencial de corrosão, para o aço inoxidável AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de BTAH, BZM ou indol, não registraram variação significativa, ou seja $E_{corr} = -910 \pm 10\text{ mV} / \text{ESM}$.

Nas Figuras 2 a 4, são apresentadas as curvas de polarização potencioestática anódica, na região ativa, para o aço inoxidável AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de BTAH, BZM e indol.

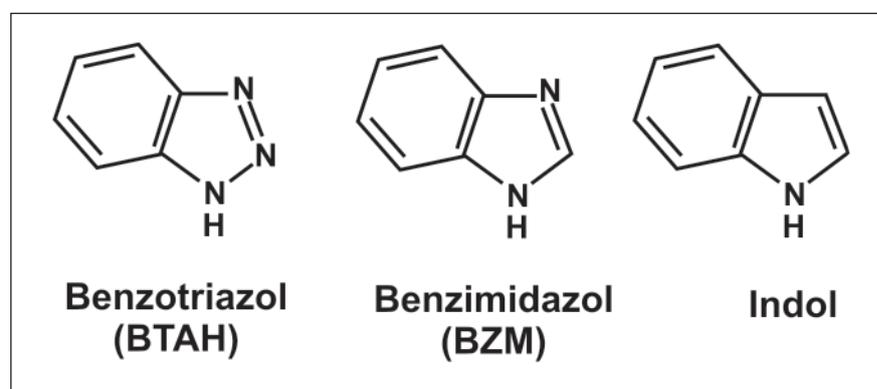


Figura 1 - Estrutura molecular do benzotriazol, benzimidazol e indol (Tussolini, 2007).

Nas Figuras 5 a 7, são apresentadas as eficiências inibidoras (θ) para diferentes concentrações de BTAH, BZM e indol. As θ foram calculadas pela equação 1.

$$\theta = (j_{s/i} - j_{c/i}) / j_{s/i} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$j_{c/i}$ = densidade de corrente de pico anódica na presença de inibidor.

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

A Figura 8 mostra os resultados da impedância eletroquímica para o BTAH, BZM e indol. Todos na mesma concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

As micrografias ópticas do aço AISI 430, em diferentes meios, são apresentadas na Figura 9.

As microscopias eletrônicas de varredura do aço 430, não imerso e imerso em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de azóis, são apresentadas na Figura 10.

4. Discussão

Nota-se, na Figura 2, que o indol e o BTAH provocam um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais anódicos, porém pouco significativos. Em relação ao potencial de pico, na região ativa da curva de polarização potencioestática anódica, registra-se que o indol e o BZM minimizaram a densidade de corrente (j) quase na mesma ordem de grandeza, enquanto o BTAH provocou uma diminuição maior da (j). Tal comportamento sugere que, para a concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos azóis, a ordem crescente da eficiência inibidora será: indol < BZM < BTAH.

Na Figura 3, observa-se que o BZM e o BTAH provocaram um maior deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos do que o sistema sem azóis. Em relação ao potencial de pico, na região ativa da curva de polarização anódica, registra-se que para o indol, não houve uma diminuição significativa da densidade de corrente (j). Tal comportamento sugere que, para

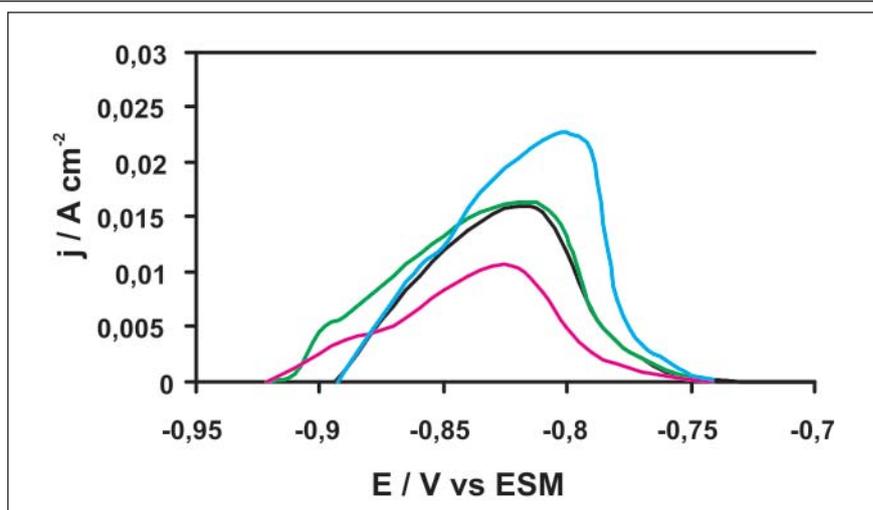


Figura 2 - Curvas de polarização potencioestática anódica para o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência (—) e presença de indol (—), BZM (—) e BTAH (—) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-2}$.⁴

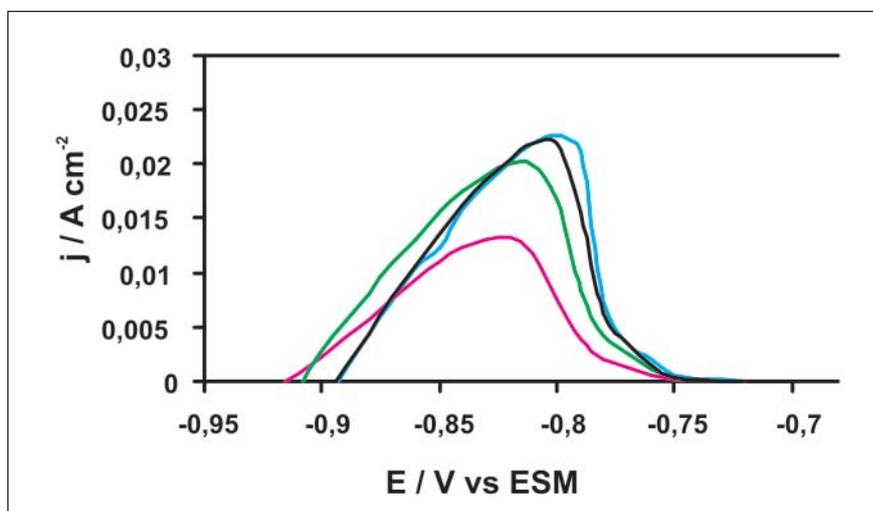


Figura 3 - Curvas de polarização anódica potencioestática para o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência (—) e presença de indol (—), BZM (—) e BTAH (—) $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-2}$.⁴

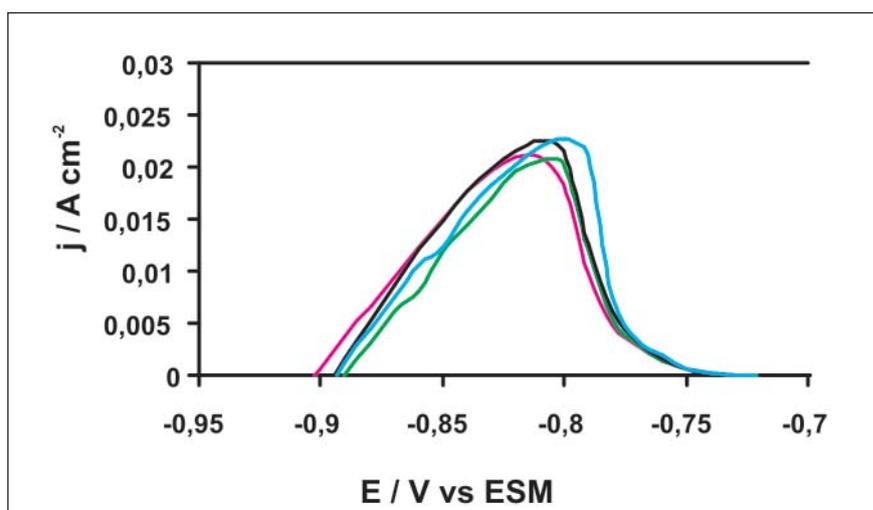


Figura 4 - Curvas de polarização anódica potencioestática para o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência (—) e presença de indol (—), BZM (—) e BTAH (—) $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-2}$.⁴

a concentração de 5×10^{-4} mol L^{-1} dos azóis, a ordem crescente da eficiência inibidora será: indol < BZM < BTAH.

Pode-se verificar, na Figura 4, que as substâncias BTAH, BZM e indol, nas concentrações de 1×10^{-4} mol L^{-1} , não apresentaram variação significativa na densidade de corrente, sugerindo que esta seja a concentração limite de uso desses azóis para o aço AISI 430 imerso em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

Comparando-se os resultados da Figura 5 em relação às Figuras 6 e 7, verificou-se que a melhor eficiência inibidora foi obtida para o sistema contendo BTAH.

Os diagramas de impedância eletroquímica (Figura 8) mostram um arco capacitivo maior para o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , contendo BTAH. O arco capacitivo reduz sua resistência em relação ao meio sem azóis na seguinte seqüência: BTAH, BZM e indol.

As micrografias das Figuras 9 e 10, qualitativamente, mostram que, apesar da baixa eficiência inibidora dos azóis, nas concentrações estudadas, o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , contendo BTAH 1×10^{-3} mol L^{-1} , foi o que menos sofreu ataque corrosivo.

Esses resultados sugerem que o aumento do número de heteroátomo de nitrogênio na molécula de azol, aumenta o efeito inibidor da corrosão do aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Assim verifica-se que a melhor eficiência inibidora é atribuída ao benzotriazol, sendo que resultados semelhantes foram registrados na literatura (Rodrigues, 1997; Cunha, 2003; Tussolini, 2007).

5. Conclusões

Os resultados apresentados nesse trabalho permitem concluir que:

- A eficiência inibidora dos azóis estudados, na concentração de 1×10^{-3} mol L^{-1} , para o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , aumenta na seguinte seqüência: indol < BZM < BTAH.

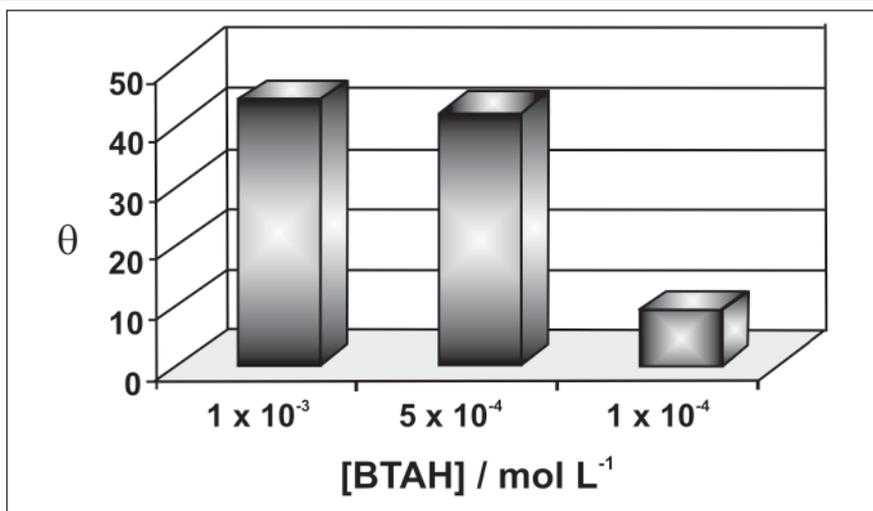


Figura 5 - Eficiência inibidora do BTAH para o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

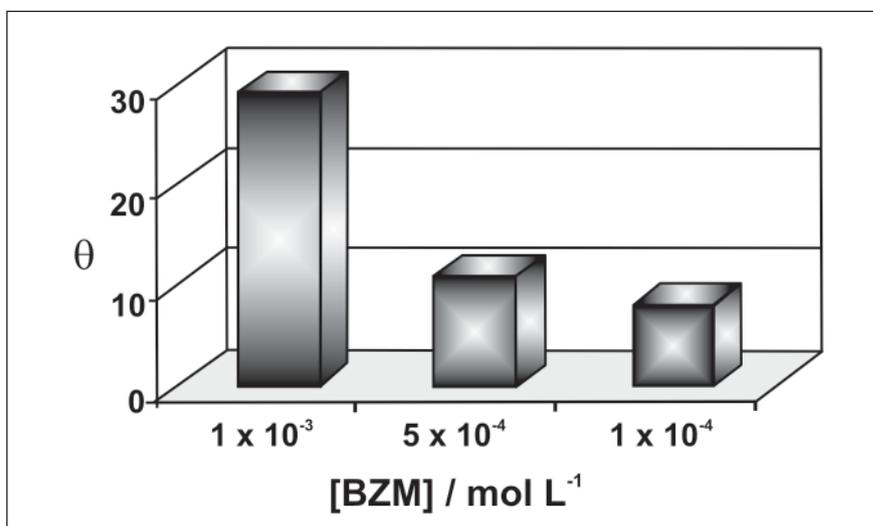


Figura 6 - Eficiência inibidora do BZM para o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

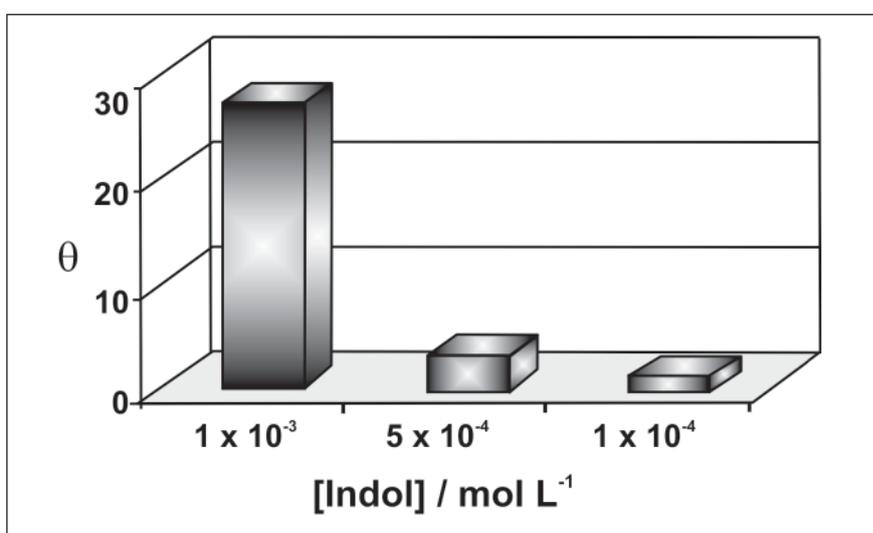


Figura 7 - Eficiência inibidora do indol para o aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

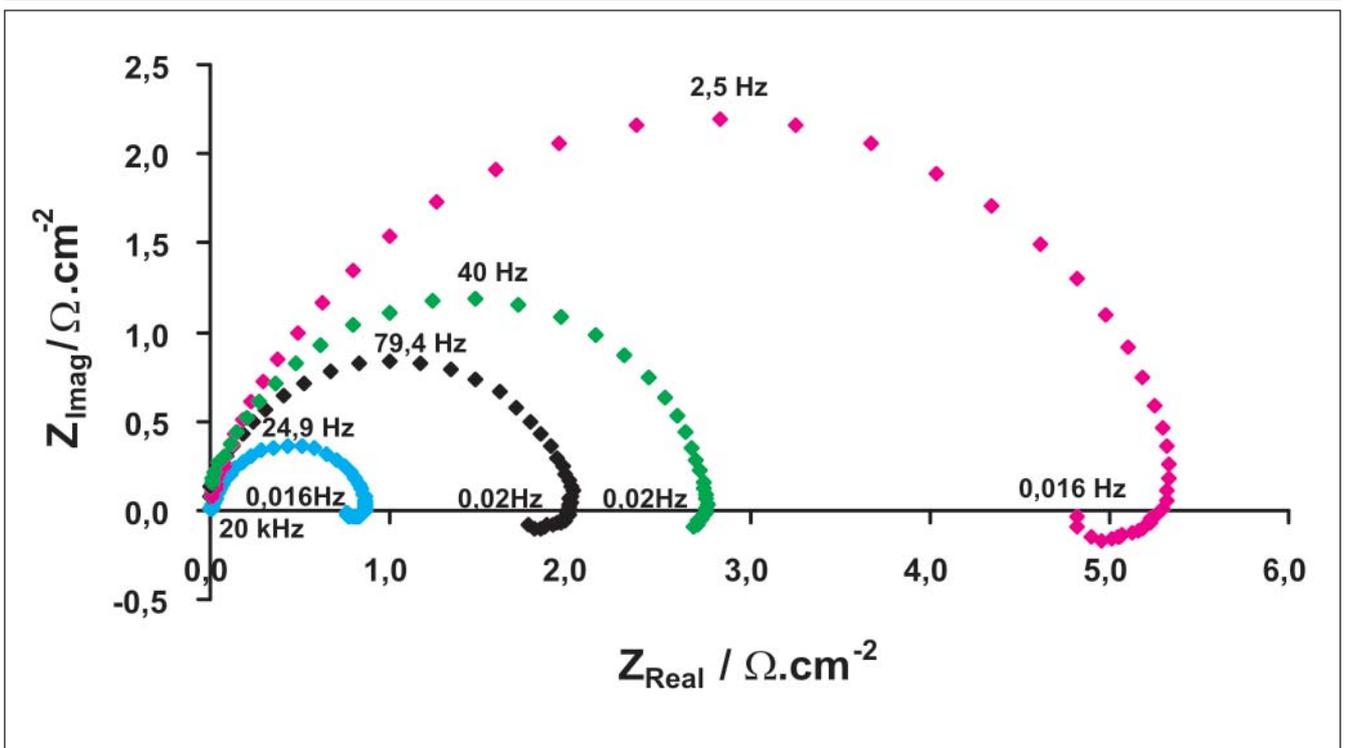
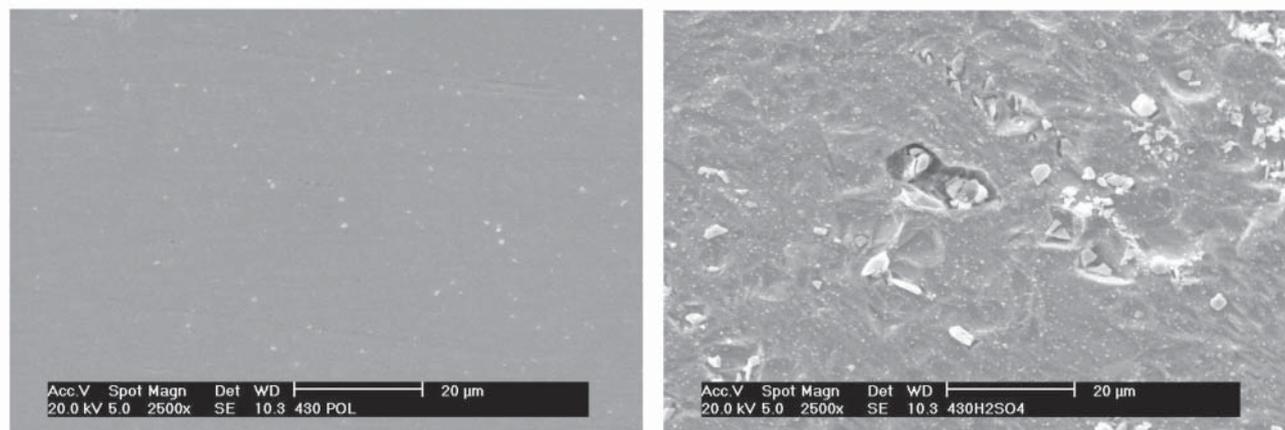


Figura 8 - Impedância eletroquímica para o aço AISI 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência (cor azul) e presença de indol (cor preta), BZM (cor verde) e BTAH (cor rosa) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

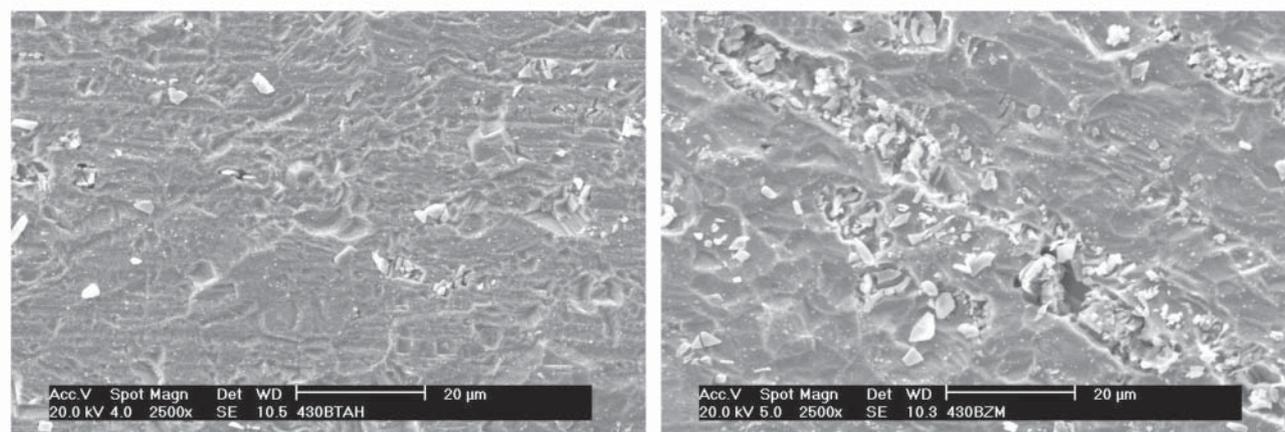


Figura 9 - Micrografias ópticas para o aço 430 antes da imersão e após imersão em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de azóis $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Aumento de 100x.



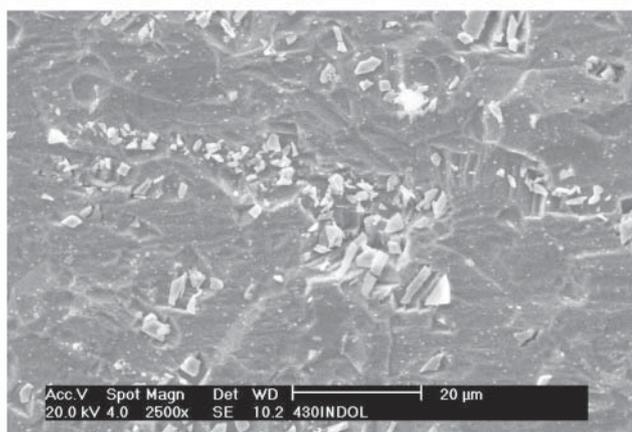
(A) Antes da imersão

(B) Após imersão



(C) Após imersão com BTAAH

(D) Após imersão com BZM



(E) Após imersão com Indol

Figura 10 - Micrografias eletrônicas de varredura para o aço 430 antes da imersão e após imersão em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de azóis 1×10^{-3} mol L^{-1} . Aumento de 2.500x.

- Os números de heteroátomos de nitrogênio presentes na estrutura molecular dos azóis, influenciam na ação inibidora da oxidação do aço AISI 430 em ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹, confirmando a melhor eficiência inibidora do BTAH. Tal influência é atribuída na literatura à adsorção química do BTAH - Fe⁺² (Cunha, 2003).

6. Agradecimentos

Ao CNPq, à CAPES e à Fundação Araucária.

7. Referências bibliográficas

- ANDRADE, A. H. P., RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. Caracterização do benzotriazol como inibidor para o aço inoxidável ferrítico. *Acta Microscópica*, v. 4, p. 39-40, 1995.
- CARBÓ, H. M. *Aço inoxidável - aplicações e especificações*, Catálogo Acesita, volume único, 2001.
- CUNHA, M. T. *Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico*. São Paulo: Instituto de Química da USP, 2003. (Dissertação de Mestrado).
- DE WIT, J. H. W., HERMAN, E. C. M., DOBBELAAR, J. A. L. The corrosion behaviour of iron-chromium alloys in 0.5 M Sulphuric acid. *Corrosion Science*, v. 33, n. 5, p.765-778, 1992.

- RODRIGUES, P. R. P. *O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico*. São Paulo: Instituto de Química da USP, 1997. (Tese de Doutorado).
- RODRIGUES, P. R. P., ANDRADE, A. H. P., AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2 M H₂SO₄. *British Corrosion Journal*, Inglaterra, v. 33, n. 3, p. 211-213, 1998.
- RODRIGUES, P. R. P., ZERBINO, J. O., AGOSTINHO, S. M. L. Voltammetric and ellipsometric studies of films formed on 304 stainless steel in sulphuric acid solution without and with benzotriazole. *Materials Science Forum*, Itália, v. 288, p. 1299-1310, 1998.
- RODRIGUES, P. R. P., AOKI, IDALINA V., ANDRADE, A. H. P., OLIVEIRA, E., AGOSTINHO, S. M. L. Effect of benzotriazole on the electrochemical and corrosion behaviour of type 304 stainless steel in 2 M sulphuric acid solution. *British Corrosion Journal*, Inglaterra, v. 31, n. 4, p. 305-308, 1996.
- RIBAS, G. C. B., SILVA, D. K. DA. RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole and tolytriazole as corrosion inhibitors of carbon steel 1008 in sulfuric acid. *Portugaliae Electrochimica Acta*, Portugal, v. 24, n. M270-4, p. 323-335, 2006.
- TUSSOLINI, M. et al. Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 60, p. 41-44-41, 2007.
- VILLARES. *Aços inoxidáveis*. Catálogo da Villares, volume único, 1995.
- Artigo recebido em 23/06/2009 e aprovado em 18/01/2010.**

A REM tem novo endereço:

FUNDAÇÃO GORCEIX - REM
Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57
Bairro: Vila Itacolomy
35400-000 - Ouro Preto - MG
(31) 3551-4730 (31) 3559-7408

www.rem.com.br