

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO BENZOTRIAZOL E BENZIMIDAZOL NA OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL TIPO ABNT 304

Martha Tussolini¹, Cristiane Spagnol¹, Everton Carlos Gomes¹, Maico Taras da Cunha² e Paulo Rogério Pinto Rodrigues³

(1) Iniciação Científica, (2) Mestre e (3) Doutor em Físicoquímica

Palavras Chave: Benzotriazol, Benzimidazol, corrosão, aço 304 e inibidores.

Abstract

This work reports a study of the inhibitor action of benzotriazole (BTAH) and benzimidazole (BZM) on the corrosion of 304 austenitic stainless steel (SS) in 4.5 mol/L H₂SO₄. All solutions were prepared with analytical degree reagents and water of raised pureness. The concentrations of [BTAH]= 1x10⁻⁵ mol.L⁻¹ and [BZM]= 1x10⁻³ mol/L. The experiments were carried at room temperature of 26 ± 2 °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 OM for BTAH + BZM showed a corrosion inhibitor synergic effect for 304 SS. OCP showed in the presence BTAH, BZM and BTAH+BZM the more positive values 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, suggesting catalytic corrosion action for 304 SS, but in the BTAH+BZM the observed inhibitor corrosion. The results of experiments were confirmed with EIS obtained in the E_{corr}.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a ação inibidora do benzotriazol (BTAH) e benzimidazol (BZM) na corrosão do aço inoxidável austenítico tipo ABNT 304 em H₂SO₄ 4,5 mol/L. Todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura 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 a temperatura ambiente de 26 ± 2°C. Empregaram-se medidas de potencial de circuito aberto (ECA), curvas de polarização potenciostática 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.

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, à água do mar³. Esse trabalho propõe-se estudar a ação inibidora de substâncias orgânicas como o Benzotriazol (BTAH) e o Benzimidazol (BZM) e 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 este meio agressivo, sejam eles gasosos, aquosos ou oleosos.

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.

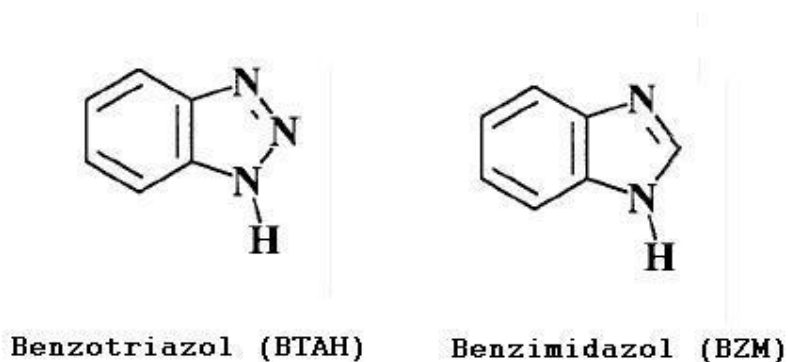


Figura 1. Estrutura molecular do benzotriazol (BTAH) e do benzimidazol(BZM).

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 cupro-níquel. Trabalhos recentes⁴ vêm mostrando a eficiência do benzotriazol, 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.

Materiais e métodos:

A eficiência dos azóis como inibidores de corrosão foi avaliada empregando-se técnicas de: medidas de potencial de circuito aberto (ECA), curvas de polarização potencioestática anódica (PA) impedância eletroquímica (IE) e análise óptica (AO). As soluções foram preparadas com água ultra-pura (18,3M Ω .cm) e reagentes p.a..

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente de $26 \pm 2^\circ\text{C}$. 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 15 μ , 6 μ , 1 μ , enxaguadas, sendo somente após este 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 forma realizados com potencioestado Gamry PC4-300, operando de modo potencioestático 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 cm².

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 potencioestado PC4-300. O potencial de perturbação foi de $\pm 5\text{mV}$. A faixa de frequência variada foi entre 3KHz e 1mHz, mantendo-se o eletrodo de trabalho em seu potencial de corrosão.

Resultados

Microscopia óptica

A micrografia óptica feita com aumento de 100x e apresentada na figura 2.

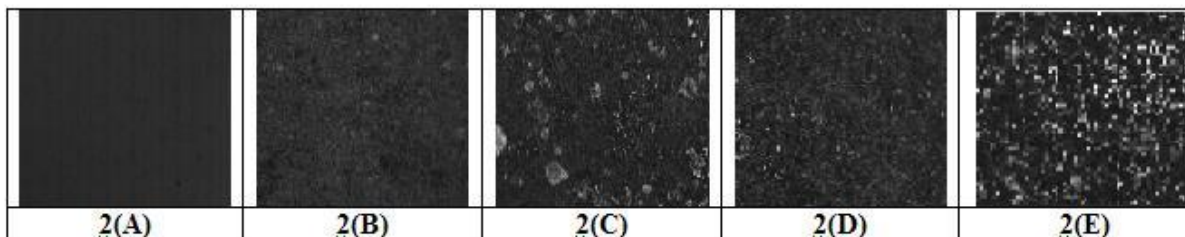


Figura 2. Micrografia óptica aumento de 100x: **2(A)** - Substrato polido pasta de diamante 1μ . **2(B)**- H_2SO_4 4,5 mol/L. **2(C)** - com BZM 10^{-3} mol/L. **2(D)** - com BTAH 10^{-5} mol/L. **2(E)** - com [BZM] 10^{-3} + [BTAH] 10^{-5} mol/L.

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 a que mostrada na figura 3.

Tabela 1: Potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço 304 em diferentes meios de H_2SO_4 4,5 mol.L⁻¹.

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

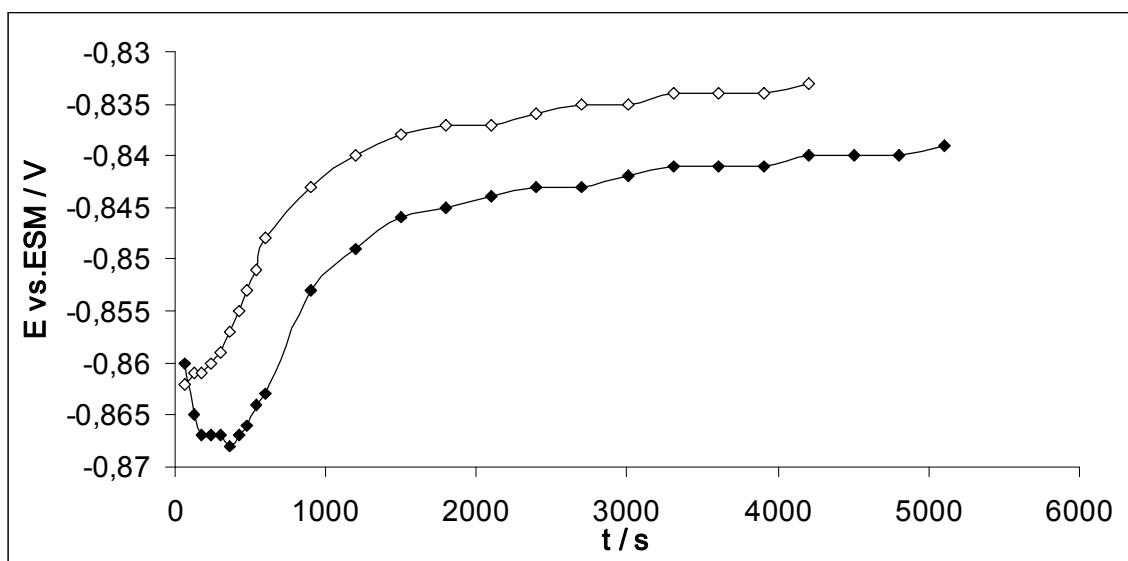


Figura 3. Curva de Potencial de circuito aberto do aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 mol/L na ausência (◆) e presença (◇) de BZM 10^{-3} mol/L.

Os gráficos de polarização potencioestática anódica são apresentados nas figuras 4 a 5.

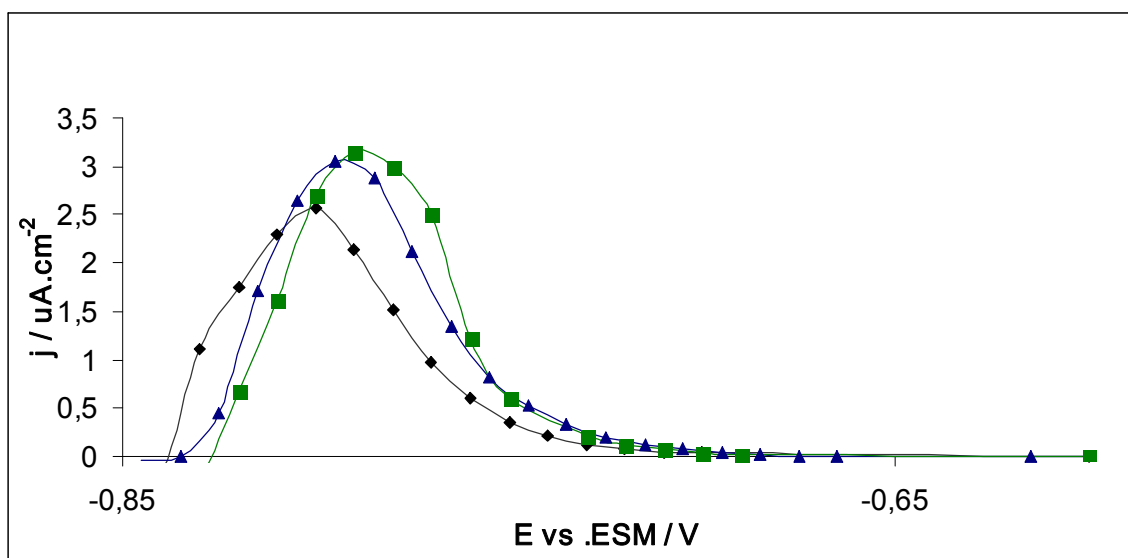


Figura 4. Curvas de polarização potencioestática anódica, região ativa - passiva do aço 304 em meio de H_2SO_4 4,5 na ausência (◆) e presença de: (▲) BZM 10^{-3} mol/L, (■) BTAH 10^{-5} mol/L.

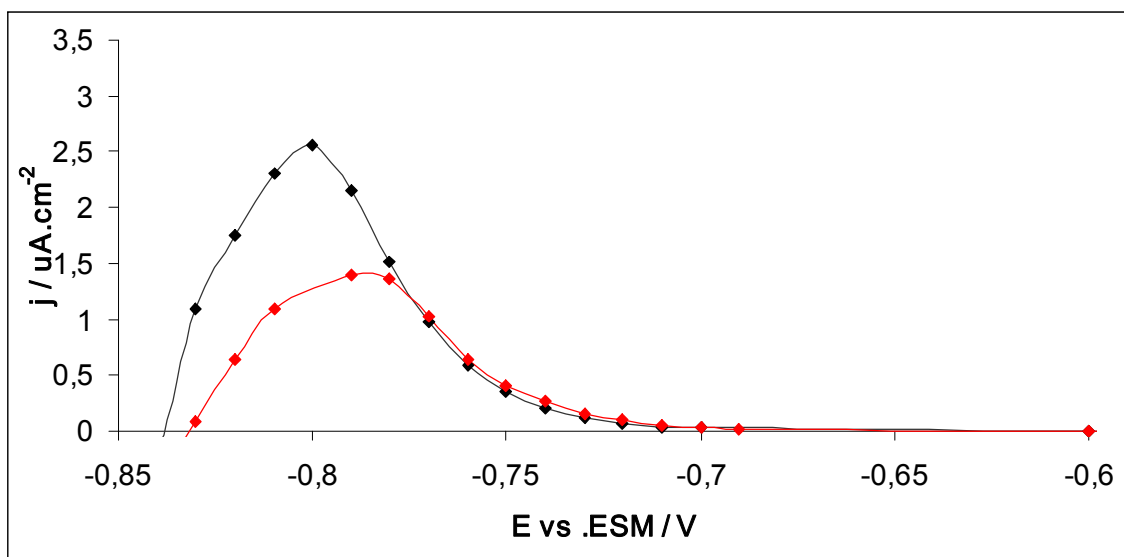


Figura 5. Curvas de polarização potencioestática anódica, região ativa - passiva do aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,5 mol/L na ausência (◆) e presença (◆) de BZM 10⁻³ + BTAH 10⁻⁵ mol/L.

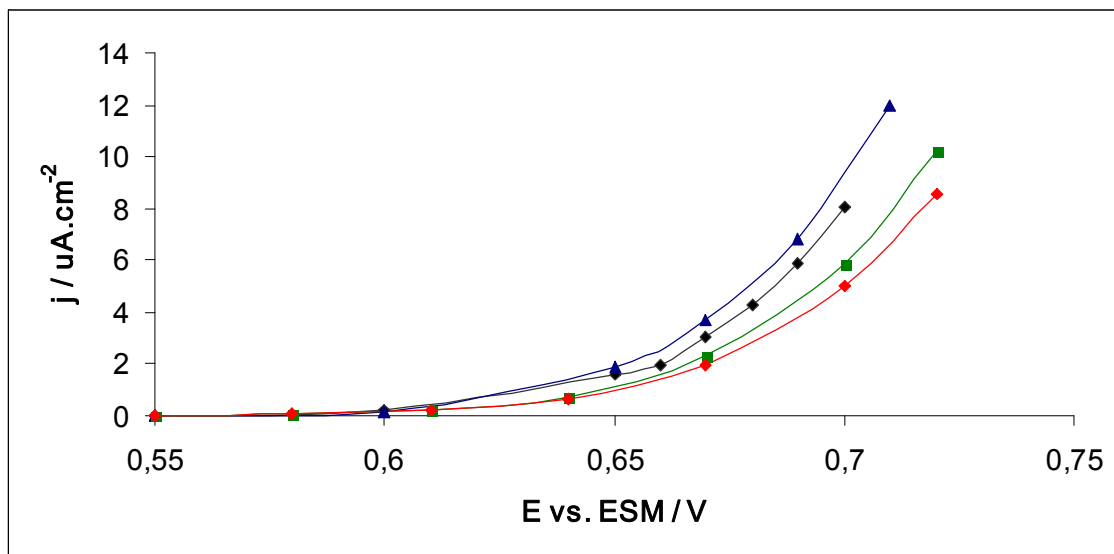


Figura 6. curvas de polarização potencioestática anódica, região transpassiva do aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,5 na ausência (◆) e presença de: (▲) BZM 10⁻³ mol/L, (■) BTAH 10⁻⁵ mol/L e (◆)[BTAH] 10⁻⁵+ [BZM]10⁻³ mol/L.

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.

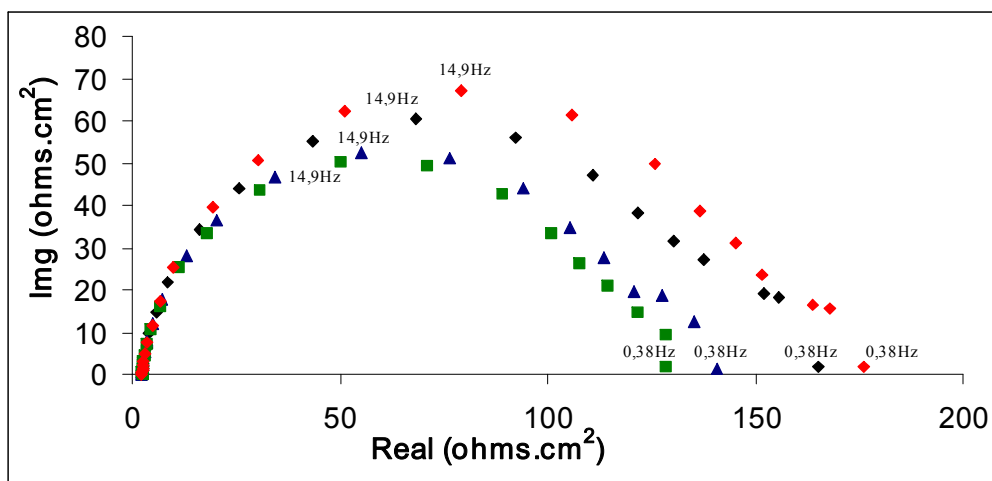


Figura 7. Impedância eletroquímica do aço inox. ABNT 304, em meio de H_2SO_4 4,5 mol/L na ausência (\blacklozenge) e presença de: (\blacktriangle) BZM 10^{-3} mol/L, (\blacksquare) BTAH 10^{-5} mol/L e (\blacklozenge) [BTAH] 10^{-5} + [BZM] 10^{-3} mol/L.

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 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 BTAH 10^{-5} mol/L, isoladamente, agiram como catalisadores, não apresentando proteção contra a corrosão para o aço 304. Entretanto, misturados nestas mesmas concentrações, verifica-se um efeito sinérgico inibidor.

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

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

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.

Tabela 2. Eficiência inibidora do BTAH e BZM para o aço 304 em meio de H₂SO₄ 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)

Comprova-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 ha nenhuma alteração significativa.

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

Conclusões

(1) O BTAH na concentração 10⁻⁵ mol/L atua como catalisador de oxidação do aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,5 mol/L.

(2) O BZM na concentração 10⁻³ mol/L atua como catalisador de oxidação do aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,5 mol/L.

(3) A mistura de [BTAH]10⁻⁵+ [BZM]10⁻³ mol/L mostra um efeito sinérgico inibidor para o aço 304 em meio de H₂SO₄ 4,5 mol/L.

Agradecimentos

A UNICENTRO, a CNPq e a Finep pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

Referências bibliográficas

- 1 - Disponível em <http://www.uff.br/engevista/3_6Engevista9.pdf>
- 2 - SILVA, A.L.da C. MEI. P.R. Aços e legas especiais, 2º Edição, Eletrometal S.A. metais especiais, Sumaré SP, 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 acido sulfúrico*. São Paulo-SP, 2003.63p.
- 5 - GENTIL,V., *Corrosão*, Rio de Janeiro, 1987.

Endereço do autor:

GPEL - Grupo de Pesquisa em Eletroquímica - DEQ - Departamento de Química da

UNICENTRO - Universidade Estadual do Centro-Oeste (PR), Guarapuava, Paraná - Brasil.

Rua: Simeão Camargo de Sá CEP: 85040-080, Caixa Postal: 3010.

E-mail: PRPRodrigues@unicentro.br –