

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE AZÓIS PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI 430 EM H₂SO₄ 1 mol L⁻¹

Martha Tussolini¹, Cristiane Spagnol¹, Guilherme José Turcatel Alves², Maico Taras da Cunha³ e Paulo Rogério Pinto Rodrigues⁴.

¹Mestranda de Química Aplicada, ²Graduando de Química, ³Mestre em Ciências e ⁴Doutor em Ciências. UNICENTRO - Universidade Estadual do Centro-Oeste (PR).

Abstract

The corrosion is an undesirable process that occurs in metallic materials. In this work was studied the effect of inhibiting Benzotriazole (BTAH), Benzimidazole (BZM) and Indole (I) in different concentrations for the stainless steel (SS) AISI 430 in H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. The techniques employed on this work 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 inhibitors of corrosion to 430 SS, at concentrations of 1x10⁻³ and 5x10⁻⁴ mol L⁻¹, but have no inhibition for the concentration equal to or less of 1x10⁻⁴ mol L⁻¹. The increase of the efficiency in relation to the inhibitory substances studied followed this order: Indol < BZM < BTAH. The results in the curves of anodic polarisation were supported by electrochemical impedance spectroscopy, and the microscopic analysis.

Key-words: *corrosion, inhibitors, stainless steel.*

Resumo

A corrosão é um processo indesejável que ocorre em materiais metálicos. Neste trabalho estudou-se o efeito inibidor do Benzotriazol (BTAH), Benzimidazol (BZM) e Indol (I) em diferentes concentrações para o aço inoxidável AISI 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Foram empregadas as técnicas de: polarização potenciostática anódica, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia óptica e eletrônica de varredura. As curvas de polarização potenciostática anódica mostraram que o BTAH, BZM e Indol atuam

como inibidores de corrosão para o aço AISI 430, nas concentrações de 1x10⁻³ e 5x10⁻⁴ mol L⁻¹, não apresentando inibição significativa para as concentrações iguais ou inferiores a 1x10⁻⁴ 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*

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 a 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). Este aço tem uma boa capacidade de estampagem, podendo ser utilizado na fabricação de talheres, pias, fogões, etc.

O objetivo principal deste 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, bem como para o aço inoxidável em meio ácido (ANDRADE, 1995; RODRIGUES, 1996, 1997, 1998; RIBAS, 2006 e TUSSOLINI, 2007).

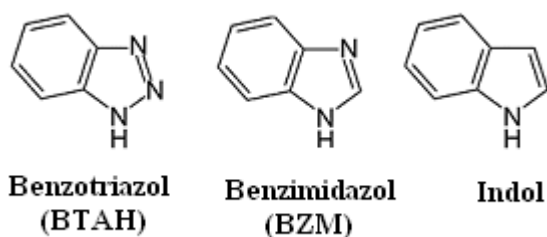


Figura 1 - Estrutura molecular do Benzotriazol, Benzimidazol e Indol (TUSSOLINI, 2007).

O BTAH apresenta fórmula molecular $C_6H_5N_3$, o benzimidazol, $C_7H_6N_2$ e o Indol, C_8H_7N .

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 eletrônica de varredura foram feitas em Shimadzu SS 550. Para as análises microscópicas o tratamento de superfície para as amostras de aço AISI 430 foram feitos com: lixas de SiC de grana 220, 400, 600, 1200, depois 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 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Os ensaios de polarização potencioestáticos 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 foi de $\pm 5 \text{ mV}$, a faixa de frequência utilizada foi de 3 kHz a 1mHz.

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 ± 10 mV / ESM.

Nas figuras 2 a 4 são apresentadas as curvas de polarização potenciostática anódica, na região ativa, para o aço inoxidável AISI 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de BTAH, BZM e Indol.

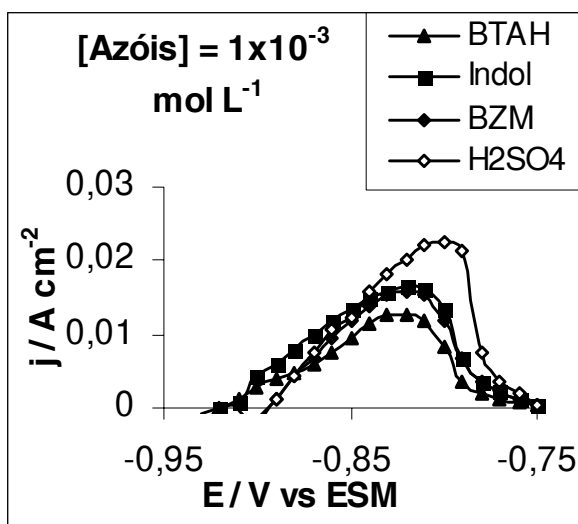


Figura 2 – Curvas de polarização potenciostática anódica para o aço AISI 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, sem e com [Azóis] = 1x10⁻³ mol L⁻¹. Taxa de varredura de 10 mV em relação ao E_{corr}.

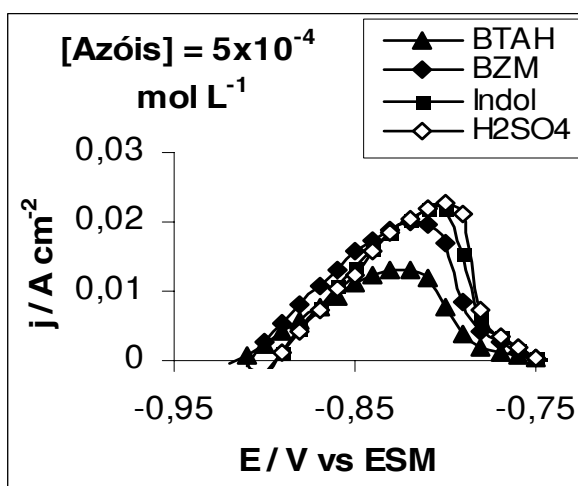


Figura 3 – Curvas de polarização anódica potenciostática para o aço AISI 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, sem e com [Azóis]= 5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. Taxa de varredura de 10 mV em relação ao E_{corr}.

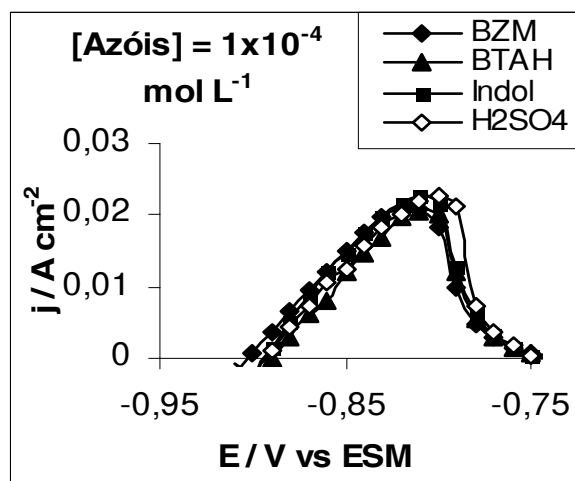


Figura 4 - Curvas de polarização anódica potenciostática para o aço AISI 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, sem e com [Azóis] = 1x10⁻⁴ mol L⁻¹. Taxa de varredura de 10 mV em relação ao E_{corr}.

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

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

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.

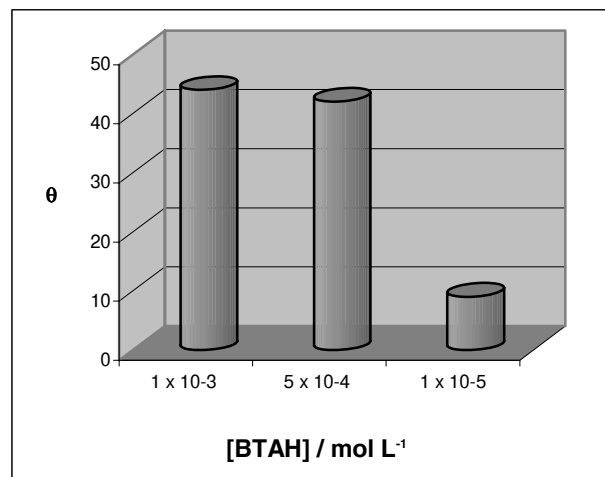


Figura 5 - Eficiência inibidora do BTAH para o aço AISI 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

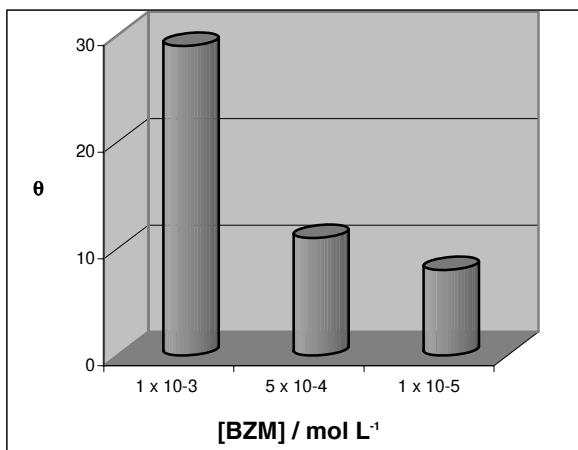


Figura 6 - Eficiência inibidora do BZM para o aço AISI 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

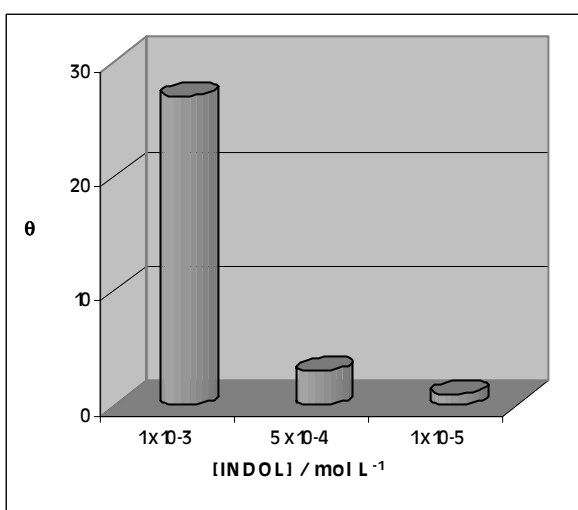


Figura 7 - Eficiência inibidora do Indol para o aço AISI 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

A Figura 8 mostra os resultados da impedância eletroquímica para o BTAH, BZM e Indol, todos na mesma concentração de 1x10⁻³ mol L⁻¹.

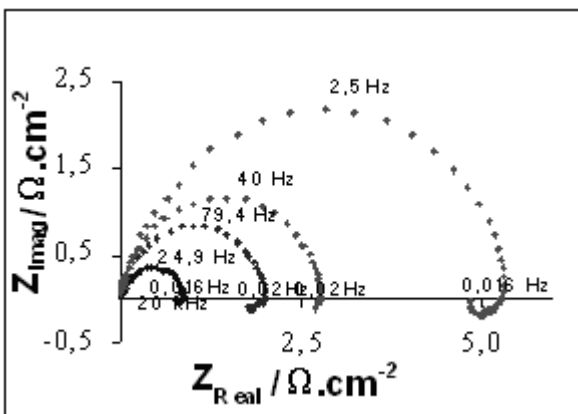


Figura 8 – Impedância eletroquímica para o aço AISI 430 em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, na ausência (♦) e presença de indol (◆), BZM (◆) e BTAH (◆) 1x10⁻³ mol L⁻¹.

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

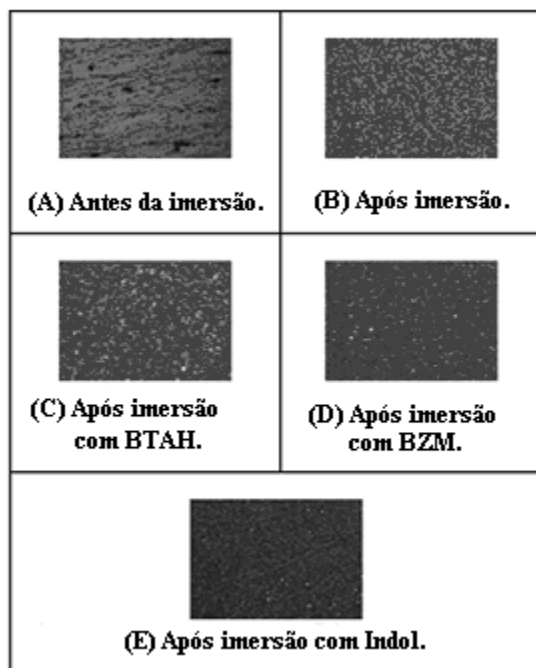


Figura 9 - Micrografias ópticas para o aço 430 antes da imersão e após imersão em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de azóis 1x10⁻³ mol L⁻¹. Aumento de 100x.

As microscopias eletrônicas de varredura do aço 430, não imerso e imerso em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de azóis, são apresentadas na Figura 10.

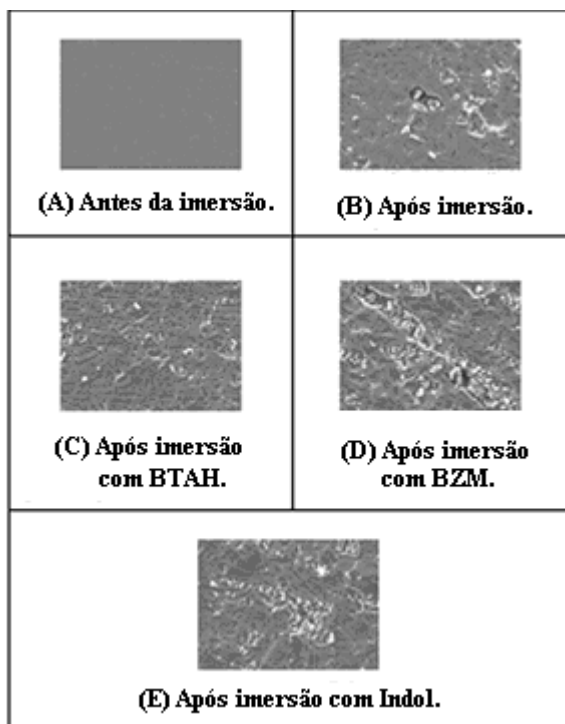


Figura 10 - Micrografias eletrônicas de varredura para o aço 430 antes da imersão e após imersão em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de azóis $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Aumento de 2.500x.

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 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 \cong 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 a concentração de $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 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 $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ não apresentaram variação significativa na densidade de corrente, sugerindo que esta seja a concentração limite de uso destes azóis para o aço AISI 430 imerso em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

Nas figuras 5 a 7 são apresentadas às eficiências inibidoras para o BTAH, BZM e Indol em diferentes concentrações. Estas foram calculadas pela equação I e a partir das densidades de corrente de pico obtidas das curvas de polarização anódica potencioestática.

$$\theta = \left(\frac{j_{s/i} - j_{c/i}}{j_{s/i}} \right) \quad \text{(Equação I)}$$

Onde:

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

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

Comparando-se os resultados da figura 5 em relação às figuras 6 e 7 é verificado que a melhor eficiência inibidora foi obtida para o sistema contendo BTAH.

Os diagramas de impedância eletroquímica, da 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.

Estes resultados sugerem que o aumento do número de heteroátomo de nitrogênio na molécula de azól, aumenta o efeito inibidor da corrosão do aço AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

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 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, foi o que menos sofreu ataque corrosivo.

Estes resultados sugerem que o aumento do número de heteroátomo de nitrogênio na molécula de azól, 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, resultados semelhantes foram registrados na literatura (RODRIGUES, 1997; CUNHA, 2003; TUSSOLINI, 2007).

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir:

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.

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).

Agradecimentos

Ao CNPq, a CAPES e a Fundação Araucária.

Referências Bibliográficas

ANDRADE, A. H. P. ; RODRIGUES, P. R. P. ; AGOSTINHO, SILVIA MARIA LEITE . **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, dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da USP-SP, 2003.

DE WIT, J. H. W., HERMAN, E. C. M. E DOBBELAAR, J. A. L. - **The corrosion behaviour of iron-chromium alloys in 0.5 M Sulphuric acid**, Corrosion Science, v. 33, nº 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**, tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP-SP, 1997.

RODRIGUES, P. R. P. ; ANDRADE, A. H. P. ; AGOSTINHO, SILVIA M L . **Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2 M H_2SO_4 .** British Corrosion Journal, Inglaterra, v. 33, n. 3, p. 211-213, 1998

RODRIGUES, P. R. P. ; ZERBINO, J. O. ; AGOSTINHO, SILVIA 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, SILVIA 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, DOUGLAS K. DA; RODRIGUES, P. R. P. ; AGOSTINHO, SILVIA 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.

Avenida Simeão Camargo Varela de Sá, 03 –
DEQ – Campus CEDETEG – 85.040-080,
Guarapuava – Paraná, Fone: (42) 3629-8144.
E-mail: prprodrigues@unicentro.br