

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em soluções
contendo íons cloreto e piridina ou benzimidazol como
inibidores de corrosão**

Thiago Freitas Soares

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2014**

Thiago Freitas Soares

**Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em soluções
contendo íons cloreto e piridina ou benzimidazol como inibidores
de corrosão**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Josimar Ribeiro

**VITÓRIA
2014**

**Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em soluções
contendo íons cloreto e piridina ou benzimidazol como
inibidores de corrosão**

Thiago Freitas Soares

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.**

Aprovado(a) em 14/03/2014 por:

**Prof. Dr. Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador**

**Prof. Dra. Maria de Fatima Pereira dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho
Universidade de São Paulo**

**Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2014**

Esse trabalho eu dedico aos meus pais, minha irmã, e a todas as demais pessoas que me ajudaram a chegar até onde cheguei.
Obrigado a todos!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que sou e que tenho, e ainda por dar a oportunidade de cada vez mais progredir com a minha formação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Josimar Ribeiro por, inicialmente ter aceitado me orientar, pelas grandes dicas que dadas ao longo do projeto, pela paciência ao desenvolver do projeto.

À empresa Technox por ter doado gentilmente os aços inoxidáveis utilizados no estudo.

Ao Núcleo de Competência de Óleos Pesados, onde foi executada a grande parte deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica pelas grandes discussões científicas e pelas divertidas conversas diárias.

A todos os demais amigos pela amizade sincera e pelo apoio incondicional nesta etapa da minha vida.

Aos meus pais e minha irmã por me ajudaram e me aguentarem até nos momentos mais difíceis e complicados.

As Profs. Dra. Maria de Fatima Pereira dos Santos e Dra. Silvia Maria Leite Agostinho por aceitarem participar da banca examinadora da minha dissertação.

À CAPES e FAPES pelo auxílio financeiro a essa pesquisa.

Eu acredito demais na sorte. Eu tenho constatado que, quanto
mais duro eu trabalho, mais sorte eu tenho.

(Thomas Jefferson)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferença entre chapas sem corrosão e com corrosão uniforme	29
Figura 2: Corrosão por pite de uma liga metálica, (A) Esquema de diferentes corrosões por pite e (B) Fotografia de uma chapa	30
Figura 3: Esquema de uma representação do mecanismo de nucleação da quebra do filme.....	31
Figura 4: Esquema da etapa de crescimento dos pites.....	32
Figura 5: Consumo brasileiro de aço inoxidável (em milhares de toneladas). Fonte: ABINOX.....	33
Figura 6: Esquema da camada passivadora em uma amostra de aço inoxidável.....	38
Figura 7: Esquema de um arranjo para a medição do potencial de corrosão através do potencial de circuito aberto.....	43
Figura 8: Curva de Tafel para um processo anódico.....	46
Figura 9: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (i_a) e catódica (i_c) exibidas através da formulação da equação de Tafel	46
Figura 10: Representação genérica de um sistema metal/solução. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode	50
Figura 11: Circuito equivalente do metal/solução.....	51
Figura 12: Esquema do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura	52
Figura 13: Esquema do volume de interação do feixe incidente com a amostra	54
Figura 14: Esquema dos modos de operação de um microscopia de força atômica (a) modo contato e (b) modo não-contato	56

Figura 15: Diagrama de um espectrômetro LIBS	57
Figura 16: Corte longitudinal de um tubo de raios X tradicional	58
Figura 17: Difratorômetro pelo método da câmara de pó	59
Figura 18: Resultados obtidos pela difração de raios X	60
Figura 19: Geometria das amostras de aços inoxidáveis (a) Formato em L para análises eletroquímica, (b) Formato em quadrado para análises morfológicas.....	62
Figura 20: Arranjo experimental utilizado para as medidas eletroquímicas nesse trabalho, em duas visões.....	65
Figura 21: Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 304. Polimento com alumina de 0,3 μm e ataque eletrolítico realizado com ácido oxálico 10%. Ampliação de 500x.	69
Figura 22: Microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 430. Polimento com alumina de 0,3 μm e ataque eletrolítico realizado com ácido oxálico 10%. Ampliação de 500x.	70
Figura 23: Padrão de difração de raios X do aço inoxidável austenítico AISI 304. ...	71
Figura 24: Padrão de difração de raios X do aço inoxidável ferrítico AISI 430.....	72
Figura 25: Imagem de MEV da distribuição das inclusões na superfície do aço inoxidável austenítico AISI 304. Ampliação de 40x.	74
Figura 26: (A) Imagem de MEV da superfície do aço inoxidável austenítico AISI 304 com ampliação de 600x. (B) Espectro da análise por EDX da matriz.	75
Figura 27: (A) Imagem de MEV da inclusão encontrada no aço inoxidável austenítico AISI 304 com aumento de 600x. (B) Espectro da análise de EDX na inclusão apresenta na superfície do corpo-de-prova.....	76
Figura 28: Imagem de MEV da distribuição das inclusões na superfície do aço inoxidável ferrítico AISI 430. Ampliação de 40x.	77

Figura 29: (A) Imagem de MEV da superfície do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com ampliação de 600x. (B) Espectro da análise por EDX da matriz.	78
Figura 30: (A) Imagem de MEV da inclusão de silício encontrada no aço inoxidável ferrítico AISI 430 com aumento de 600x. (B) Espectro da análise de EDX na inclusão presente na superfície do corpo-de-prova.....	79
Figura 31: (A) Imagem de MEV da inclusão de cálcio encontrada no aço inoxidável ferrítico AISI 430 com aumento de 600x. (B) Espectro da análise de EDX na inclusão presente na superfície do corpo-de-prova.....	80
Figura 32: Curvas de potencial de circuito aberto para as ligas AISI 304 e AISI 430 em presença de 3,0 % de cloreto de sódio e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$	81
Figura 33: Curvas de polarização potenciodinâmica catódica e anódica para as ligas AISI 304 e AISI 430 em presença de 3,0 % de cloreto de sódio com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$	82
Figura 34: Curvas de Tafel das ligas AISI 304 e AISI 430 em presença de 3,0 % de cloreto de sódio com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$	83
Figura 35: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode dos aços AISI 304 e AISI 430 em presença de 3,0 % de cloreto de sódio com temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$	84
Figura 36: Imagem de MEV 600x para a duas ligas depois de serem atacadas por uma solução de NaCl 3% e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) Imagem do aço inoxidável austenítico AISI 304, (B) EDS do pite do aço inoxidável austenítico AISI 304.	86
Figura 37: Imagem de MEV 600x para a duas ligas depois de serem atacadas por uma solução de NaCl 3% e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) Imagem do aço inoxidável ferrítico AISI 430, (B) EDS do pite sem a inclusão do aço inoxidável ferrítico AISI 430, (C) EDS da inclusão do aço inoxidável ferrítico AISI 430.....	87

Figura 38: Imagem de MFA para a duas ligas depois de serem atacadas por uma solução de NaCl 3% e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) Imagem do aço inoxidável austenítico AISI 304 sem ataque, (B) Imagem do aço inoxidável austenítico AISI 304 com ataque, (C) Seção de cruzamento da seção selecionada do aço inoxidável austenítico AISI 304.89

Figura 39: Imagem de MFA para a duas ligas depois de serem atacadas por uma solução de NaCl 3% e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) Imagem do aço inoxidável ferrítico AISI 430 sem ataque, (B) Imagem do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com ataque, (C) Seção de cruzamento da seção selecionada do aço inoxidável ferrítico AISI 430.....90

Figura 40: Curvas de Tafel para as ligas em 3,0% de cloreto de sódio e diferentes concentrações de piridina com velocidade de varredura de $0,5\text{mV s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) aço inoxidável austenítico AISI 304 e (B) aço inoxidável ferrítico AISI 430.....92

Figura 41: Curvas de Tafel para as ligas em 3,0% de cloreto de sódio e diferentes concentrações de benzimidazol com velocidade de varredura de $0,5\text{mV s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) aço inoxidável austenítico AISI 304 e (B) aço inoxidável ferrítico AISI 430.....95

Figura 42: Representação planar das estruturas das moléculas dos inibidores orgânicos de corrosão (A) Piridina, (B) Benzimidazol.97

Figura 43: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode do aço inoxidável AISI 304 em presença de 3,0% de cloreto de sódio e diferentes concentrações de piridina com temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$98

Figura 44: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode do aço inoxidável AISI 430 em presença de 3,0% de cloreto de sódio e diferentes concentrações de piridina com temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$100

Figura 45: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode do aço inoxidável AISI 304 em presença de 3,0% de cloreto de sódio e diferentes concentrações de benzimidazol com temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$102

Figura 46: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode do aço inoxidável AISI 304 em presença de 3,0% de cloreto de sódio e diferentes concentrações de benzimidazol com temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$	104
Figura 47: Análise da perda de massa (A) Aço inoxidável austenítico AISI 304 e (B) Aço inoxidável ferrítico AISI 430.....	107
Figura 48: Imagem de MEV do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com aumento de 40x (A) Com o ataque do cloreto de sódio 3,0 mol/L (B) Com o ataque do cloreto de sódio 3,0 mol/L + 500 ppm de piridina.....	109
Figura 49: Imagem de MEV do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com aumento de 40x (A) Com o ataque do cloreto de sódio 3,0 mol/L (B) Com o ataque do cloreto de sódio 3,0 mol/L + 50 ppm de benzimidazol.	111
Figura 50: Imagem de MFA do aço inoxidável austenítico AISI 304 com a piridina como inibidor (A) Imagem do corpo-de-prova (B) Seção de cruzamento da região selecionada no corpo-de-prova.	113
Figura 51: Imagem de MFA do aço inoxidável austenítico AISI 430 com a piridina como inibidor (A) Imagem do corpo-de-prova (B) Seção de cruzamento da região selecionada no corpo-de-prova.	114
Figura 52: Imagem de MFA do aço inoxidável austenítico AISI 304 com o benzimidazol como inibidor (A) Imagem do corpo-de-prova (B) Cross section da região selecionada no corpo-de-prova.	116
Figura 53: Imagem de MFA do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com o benzimidazol como inibidor (A) Imagem do corpo-de-prova (B) Cross section da região selecionada no corpo-de-prova.	117
Figura 54: Curvas de Tafel dos aços inoxidáveis (A) AISI 304 e (B) AISI 430, em presença de água do mar com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$	118

Figura 55: Curvas de Tafel dos aços inoxidáveis (A) AISI 304 e (B) AISI 430, em presença de água do mar, amostra 2, com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 56: Curvas de Tafel dos aços inoxidáveis (A) AISI 304 e (B) AISI 430, em presença de água do mar, amostra 3, com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 57: Curvas de Tafel dos aços inoxidáveis (A) AISI 304 e (B) AISI 430, em presença de água do mar, amostra 4, com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 58: Curvas de Tafel dos aços inoxidáveis (A) AISI 304 e (B) AISI 430, em presença de água do mar, amostra 5, com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 59: Curvas de Tafel dos aços inoxidáveis (A) AISI 304 e (B) AISI 430, em presença de água do mar, amostra 6, com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$ **Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química das soluções utilizadas nos ensaios de polarização potenciodinâmica.	63
Tabela 2: Condições climáticas nos dias das amostragens.	64
Tabela 3: Dados da composição química dos aços inoxidáveis austenítico AISI 304 e ferrítico AISI 430 através da espectroscopia de emissão óptica.	73
Tabela 4: Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 430.	85
Tabela 5: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas com e sem o efeito da piridina.	93
Tabela 6: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas com e sem o efeito do benzimidazol.	96
Tabela 7: Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 304 com e sem o efeito da piridina.	99
Tabela 8: Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 430 com e sem o efeito da piridina.	101
Tabela 9: Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 304 com e sem o efeito da piridina.	103
Tabela 10: Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 430 com e sem o efeito da piridina.	105
Tabela 11: Taxa de corrosão dos corpos-de-prova na presença de cloreto juntamente com a ausência e presença dos inibidores.	106

Tabela 12: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas em presença de água do mar. 120

Tabela 13: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas em presença de água do mar, para a amostra 2. 124

Tabela 14: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas em presença de água do mar, para a amostra 3. **Erro!**
Indicador não definido.

Tabela 15: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas em presença de água do mar, para a amostra 4. **Erro!**
Indicador não definido.

Tabela 16: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas em presença de água do mar, para a amostra 5. **Erro!**
Indicador não definido.

Tabela 17: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas em presença de água do mar, para a amostra 6. **Erro!**
Indicador não definido.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI – American Iron and Steel Institute

ABIONX – Associação Brasileira do Aço Inoxidável

AFM – Atomic Force Microscopy

DRX – Difração de Raios X

ER – Eletrodo de Referência

ET – Eletrodo de Trabalho

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

EDS – Energy Dispersive System

LIBS – Laser Induced Breakdown Spectroscopy

DL – Dosagem Limite para 50% da população

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PIB – Produto Interno Bruto

SEM – Scanning Electron Microscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Ampére

θ – Ângulo de Difração

Θ – Ângulo de Fase

A – Angstroms

A – Área do Corpo-de-Prova

cm – Centímetro

b_a – Coeficiente Anódico de Tafel

b_c – Coeficiente Catódico de Tafel

B – Coeficiente de Stern e Geary

α – Coeficiente de Transferência de Cargas

λ – Comprimento de Onda

F – Constante de Faraday

R – Constante dos Gases Ideias

φ – Defasagem de Corrente em Relação ao Potencial

i_a – Densidade de Corrente Anódica

i_c – Densidade de Corrente Catódica

i_0 – Densidade de Corrente de Troca

I – Eficiência de Inibição

CPE – Elemento de Fase Constante

eV – Eletro volts

f – Frequência de Oscilação da Corrente Alternada

GW – Gigawatts

g – Gramas

Hz – Hertz

Z – Impedância

Z" – Impedância Imaginária

Z' – Impedância Real

K – Kelvin

L – Litros

ρ – Massa Específica

μ s – Microsegundo

mL – Mililitros

mm – Milímetros

ns – Nanosegundo

nm – Nanômetro

N – Newton

Ω – Ohm

ppm – Partes Por Milhão

W – Perda de Massa

E – Potencial

Ea – Potencial Aplicado

E_{corr} – Potencial de Corrosão

R_Ω – Resistência do Eletrólito

R_p – Resistência de Polarização

R_{tc} – Transferência de Carga

s – Segundos

η – Sobretensão Aplicada

T – Temperatura

t - Tempo de Exposição

V – Volts

RESUMO

A corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 430 foi investigada em uma solução de NaCl 3% em massa na ausência e presença dos inibidores piridina ou benzimidazol. O estudo eletroquímico foi realizado utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), a morfologia da superfície dos eletrodos foi caracterizada utilizando as técnicas: Microscopia de Força Atômica (MFA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, as composições foram investigadas pela análise de EDX (Energia Dispersiva de Raios-X) e Espectrometria de Emissão de Plasma Induzido por Laser (LIBS). Os resultados obtidos pelas curvas de polarização mostraram que o aço inoxidável AISI 304 é mais resistente a corrosão que o aço inoxidável AISI 430. A eficiência de inibição foi avaliada em seis concentrações diferentes (5 ppm , 25 ppm , 50 ppm , 100 ppm , 500 ppm e 1000 ppm) para cada um dos inibidores, e em todas as concentrações foram observados um aumento do potencial de corrosão. As medidas de MFA mostraram que os valores de profundidade dos pites foram pelo menos 4 vezes menor do que os valores obtidos na ausência da piridina como inibidor para ambas as ligas. No caso do benzimidazol como inibidor, os valores obtidos de profundidade dos pites foram, pelo menos, 8 vezes inferior.

Palavras-chave: Inibidor de corrosão, cloreto, aço inoxidável, piridina, benzimidazol.

ABSTRACT

The corrosion behavior of AISI 304 and AISI 430 stainless steels was investigated in 3.0 wt. % NaCl solutions in the presence and absence of pyridine and benzimidazole inhibitors. The electrochemical study was performed using the technique of polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS); the surface morphology of the electrodes was characterized by using the techniques: Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) and the compositions were investigated by EDS analyses (Energy Dispersive X-rays) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). The results obtained by the potentiodynamic polarization curves showed that the AISI 304 stainless steel is more corrosion resistant than AISI 430 stainless steels. The inhibition efficiency was evaluated at six different concentrations (5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 500 ppm and 1000 ppm) for each inhibitor, and all concentrations were observed an increase in corrosion potential. The AFM measurements showed that the pit depth values with inhibitor were at least 4 times lesser than the values obtained in the absence of pyridine inhibitor for both alloys. In the case of benzimidazole inhibitor, the pit depth values were at least 8 times less.

Keywords: Corrosion inhibitor, chloride, stainless steel, pyridine, benzimidazole.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	24
1.1. Corrosão	26
1.1.1. Formas de corrosão.....	28
1.2. Aços inoxidáveis	32
1.2.1. Aço Inoxidável Austenítico.....	34
1.2.2. Aço Inoxidável Ferrítico	36
1.2.3. Camada Passivadora	37
1.3. Inibidores.....	39
1.3.1. Formas de atuação dos inibidores.....	41
1.3.2. Eficiência dos inibidores	42
1.4. Técnicas Eletroquímicas	42
1.4.1. Potencial de Corrosão	42
1.4.2. Polarização Potenciodinâmica.....	44
1.4.3. Extrapolação das retas de Tafel	45
1.4.4. Resistência de polarização.....	47
1.4.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	48
1.5. Técnicas Morfológicas.....	52
1.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
1.5.2. Microscopia de Força Atômica.....	54
1.5.3. Espectrometria de emissão óptica.....	56
1.5.4. Difração de raios X	58
2. OBJETIVOS.....	61
2.1. Objetivo Geral	61

2.2. Objetivos Específicos	61
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
3.1. Materiais.....	62
3.2. Preparação dos corpos-de-prova.....	62
3.3. Caracterização Metalográfica.....	63
3.4. Preparo das soluções.....	63
3.5. Ensaio de polarização potenciodinâmica	64
3.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	66
3.7. Difração de Raios X	66
3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura	66
3.9. Microscopia de Força Atômica.....	67
3.10. Espectroscopia de Emissão Óptica.....	67
3.11. Perda de massa	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1. Estudos da estrutura e morfologia das ligas metálicas sem ataque dos íons cloreto	69
4.1.1. Análises de Metalografia	69
4.1.2. Análises de Difração de Raios X	71
4.1.3. Análises de Espectrometria de Emissão Óptica	72
4.1.4. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura	73
4.2. Estudo da estrutura e morfologia das ligas metálicas com o ataque de cloreto	81
4.2.1. Análises de Polarização Potenciodinâmica	81

4.2.2.	Análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	83
4.2.3.	Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura	85
4.2.4.	Análises de Espectroscopia de Força Atômica.....	88
4.3.	Estudo eletroquímico das ligas metálicas com o ataque do cloreto e com os inibidores.....	91
4.3.1.	Análises de Polarização Potenciodinâmica	91
4.3.2.	Análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	97
4.4.	Estudo da perda de massa	106
4.5.	Estudo da morfologia das ligas metálicas com o ataque do cloreto e com os inibidores.....	108
4.5.1.	Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura	108
4.5.2.	Análises de Espectroscopia de Força Atômica.....	112
4.6.	Estudo eletroquímico das ligas metálicas no meio contendo água do mar	118
4.6.1.	Amostra 1	Erro! Indicador não definido.
4.6.2.	Amostra 2	Erro! Indicador não definido.
4.6.3.	Amostra 3	Erro! Indicador não definido.
4.6.4.	Amostra 4	Erro! Indicador não definido.
4.6.5.	Amostra 5	Erro! Indicador não definido.
4.6.6.	Amostra 6	Erro! Indicador não definido.
5.	CONCLUSÃO.....	125
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um tema amplamente importante para ser abordado nos estudos científicos, já que em sociedades mais avançadas em relação ao quesito financeiro, a região costeira é grandiosamente explorada economicamente, devido a gerar uma maior facilidade para o transporte de produto com agregado valor econômico, e assim gerando investimentos para reduzir os problemas causados por esse problema. Além disso, a maioria dos materiais, como polímeros, compósitos e ligas metálicas, estão propícios a sofrer o processo corrosivo, e em alguns casos pode até causar desastres ecológicos, já que muitos produtos são transportados por meio de grandes embarcações e de dutos subterrâneos.

Uma simples passagem por qualquer área costeira, e assim uma visualização a olho nu das infraestruturas nessas regiões, pode-se perceber que essas estruturas estão sofrendo o processo corrosivo. Um ótimo exemplo disso são as pontes, pelas quais se podem ver a corrosão tanto do concreto (compósito) quanto da liga metálica.¹ Dados interessantes estão sendo mostrados por meio de estudos globais, nos quais os custos mundiais com a corrosão estão em torno de, pelo menos, 4-5% do PIB e que 20-25% destes custos podem ser evitados pelo uso adequado de controles tecnológicos para tentar retardar os problemas causados por esse tema.²

Tanto se utilizou a palavra corrosão, ou suas derivadas, no início dessa introdução, mas nada se falou sobre realmente o que é a corrosão. De uma maneira sucinta a corrosão é um processo espontâneo, e está relacionada com a reação entre um material e o meio com o qual ele está exposto. Assim, essa reação deteriora, e por sua vez, transforma os materiais de um modo que sua durabilidade e suas propriedades são totalmente modificadas, reduzindo o desempenho dos mesmos para satisfazer os fins a que se destinam.³

A corrosão nos materiais é um processo tanto superficial quanto interno, entretanto isso depende do material utilizado e também do meio que este material será exposto. Um tipo de corrosão interna que causa danos extremamente severos ao material é a corrosão por pite pela exposição a meios agressivos.⁴ Os aços inoxidáveis, que são materiais que possuem uma ampla gama de funcionalidades,

sofrem corrosão por pite em diversos meios diferentes, especialmente aqueles meios que contém os íons cloretos.⁴ A corrosão por pite e a película passivadora, que de maneira simplória é uma camada de óxido formada na superfície do material, sobre os aços inoxidáveis são fortemente dependentes. Assim, é a película passiva que oferece resistência à corrosão a liga que está em contato com os meios agressivos.⁵

Como foi mencionada anteriormente a corrosão é um processo superficial, então a caracterização da superfície do ponto de vista químico e estrutural desempenha um papel crucial na ciência, como na química e na engenharia, pois é por meio da superfície que o material interage com o meio ao qual está exposto. Têm-se que, um elevado número de funções que são desempenhadas pelos materiais dependem especificamente da estrutura, composição química da superfície e também das interfaces internas.⁶ Logo, as características citadas anteriormente, são de fundamental importância no desenvolvimento de materiais resistentes a corrosão, em uma variação de temperatura e a um meio altamente corrosivo.⁶

A partir do mencionado, para escolher os materiais para desempenhar certas funções é primordialmente essencial saber como se comportam a estrutura e a composição dessas superfícies. Portanto, as técnicas que analisam a superfície e estrutura interna a nível atômico são fundamentais.⁷ Exemplos de técnicas que podem ser utilizadas, que serão posteriormente esclarecidas, são a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Difração de Raios X (DRX) e outras técnicas de espectroscopia.

Falou-se que a corrosão depende tanto do meio quanto do material, mas nada foi dito sobre nenhum dos dois parâmetros. Falando um pouco sobre os materiais, existem diversos tipos de materiais diferentes, como os polímeros, os compósitos e as ligas metálicas. Dentro de cada grupo são feitas subdivisões devido a diferentes composições químicas e estruturalmente. Neste trabalho serão utilizados os aços inoxidáveis austenítico e ferrítico, em que posteriormente será justificada a escolha de ambos, que são subgrupos dos aços, e que este pertence às ligas metálicas. Falando-se agora sobre os meios corrosivos, existem diversos meios diferentes, no qual pode-se destacar o petróleo, e seus derivados, e a solução marinha (logo os

íons cloretos e brometos), por serem atualmente os meios que mais tem gerado interesse para as pesquisas científicas.

Para se demonstrar a importância do tema corrosão possui no meio acadêmico, pode-se citar um parágrafo retirado da tese do Alexander Hincapie Ramíríz (2011)⁵ que diz: *“Quando se consulta a literatura especializada sobre o tema: resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis são prontamente encontrados aproximadamente 3200 trabalhos de 2000 a 2010 (base de dados da Science direct) onde o íon cloreto é o agente agressivo. Uma parcela menor (290 artigos) trata da influência do íon brometo.”*

Corvo e colaboradores (2005)⁸ mostrou que a taxa de aceleração causada por íons cloreto na corrosão atmosférica do aço carbono e do cobre depende das características do regime de chuva, em que para um lugar que possui uma quantidade e elevados tempos de chuva é observado uma aceleração mais baixa na taxa de corrosão para uma taxa de depósito de cloreto.⁸ Um outra pesquisa interessante, com a utilização do íon cloreto, foi realizada por Deng e colaboradores (2010)⁹ que ressaltou a importância de cada camada, sendo que o efeito protetor de camadas de ferrugem foi avaliado durante 24 meses. Esse efeito protetor variou com o tempo de exposição e este está correlacionado com a mudança na composição e a estrutura da camada ferrugem.⁹

1.1. Corrosão

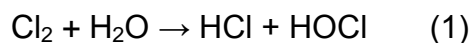
Como foi mencionado anteriormente, a corrosão é um processo espontâneo, no qual para que ela ocorra não há necessidade de que nenhuma energia seja fornecida ao sistema. A corrosão é a depreciação causada pela interação físico-química do material, tanto superficialmente como internamente, por meio de ações químicas e eletroquímicas do meio agressivo ao qual o material está exposto, podendo ainda ter o auxílio de ação mecânicos e/ou pontos de acúmulo de tensão em pontos específicos nos materiais. Logo, são reações mútuas de oxidação do material, assim cedendo elétrons ao meio o qual está imerso, e redução de certos elementos que estão presentes no meio.

A corrosão, em alguns casos, pode ser dita como o inverso do processo metalúrgico, já que seu principal objetivo é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos.¹⁰ Isso é necessário porque, com exceção de alguns metais nobres como o ouro, os metais são encontrados na natureza em elevados números de oxidação sob a forma de óxidos e sulfetos metálicos.¹⁰

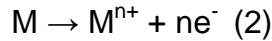
Esse problema é de extrema importância, pois está relacionado diretamente com o cotidiano das indústrias. As perdas, na maioria das vezes com relação a questão econômica, os atingem de forma direta por meio da troca de certas peças ou equipamentos e também de forma indireta com a paralisação da linha produtiva, a perda de eficiência, a contaminação dos produtos gerados, entre outros.

Os processos corrosivos são considerados reações químicas heterogêneas, por sempre ocorrerem entre duas fases diferentes, como por exemplo, a corrosão do aço inoxidável em solução marinha, ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície que separa o metal do meio agressivo.

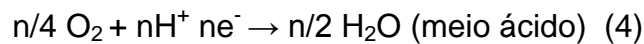
Para o estudo dos processos corrosivos sempre se deve considerar um conjunto de parâmetros, como a escolha do material metálico, o meio agressivo que será utilizado e as condições operacionais (como solicitações mecânicas, o movimento relativo entre o material metálico e o meio, a imersão parcial ou total do material no meio).¹⁰ Como exemplo, o aço inoxidável austenítico (para ser mais exato o AISI 304) não sofre corrosão quando está na presença de cloro seco (na ausência de água), mas na presença de água o cloro ataca rapidamente o aço, devido a formação de ácido.¹⁰



Conforme foi mencionado, a corrosão pode ser eletroquímica ou química, no qual o mecanismo pelo qual o processo corrosivo ocorre nesse trabalho é por meio da corrosão eletroquímica. Nesse tipo de mecanismo envolve a transferência de elétrons, por meio de um eletrólito, semelhante a uma célula galvânica. Podemos dividir esse processo em três etapas: o processo anódico que é a passagem de íons para o meio agressivo (pela oxidação do metal).¹⁰



Posteriormente, temos o deslocamento dos elétrons no qual se observa uma transferência dos elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas pelo circuito metálico e uma difusão dos íons (tanto os cátions quanto os ânions) pela solução; por fim temos o processo catódico que é a recepção dos elétrons pelos ânions ou moléculas existentes no meio agressivo. Um exemplo de processo catódico é a redução do oxigênio.¹⁰



1.1.1. Formas de corrosão

O processo corrosivo pode ocorrer de diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é de extrema importância para os estudos desses processos. Estas formas de corrosão são representadas considerando diversos parâmetros, como a morfologia, o tipo de ataque, as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos interligados.

A caracterização da morfologia da corrosão ajuda bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas ajustadas de proteção. Dentre as várias formas de corrosão, abaixo serão citadas as que possuem visibilidade, logo se tem que: a corrosão uniforme é a que ocorre por toda a extensão da superfície do material assim gerando uma perda uniforme de espessura, conforme pode ser observada na Figura 1, a corrosão por placas ocorre em certas regiões da superfície metálica, a corrosão por pite (ou puntiforme) se processa na superfície em pequenos pontos ou áreas localizadas na superfície metálica produzindo cavidades que possuem o fundo em forma angulosa e profundidade que normalmente é maior do que o seu diâmetro.¹⁰



Figura 1: Diferença entre chapas sem corrosão e com corrosão uniforme.¹¹

O presente estudo tem como enfoque a corrosão dos aços inoxidáveis em um meio agressivo contendo íons cloretos, desta forma, daremos um pouco mais de importância a corrosão por pite, pois esses materiais sofrem esse tipo de corrosão, mais frequentemente em tais condições. O pite, Figura 2, pode se propagar de uma maneira veloz sob o material resultando na perfuração completa do material, assim sendo completamente destrutivo em relação à vida útil das ligas, mesmo que somente uma pequena quantidade de material tenha sido dissolvida durante o processo corrosivo.⁴ Logo, alguns aspectos cruciais que estão ligados à resistência a corrosão por pite são as fases secundárias precipitadas, podendo ser intra ou intergranulares, e as inclusões não metálicas. Em relação às inclusões não metálicas, como por exemplo, o sulfeto de manganês (MnS) este é um sítio de grande preferência da nucleação dos pites gerados.⁵ No qual as inclusões de sulfetos são formadas devido a segregação do enxofre, por causa de sua baixa solubilidade no ferro e em outros elementos da liga, o qual por sua vez reage com o manganês, o titânio, o cromo e outros elementos formando este tipo de inclusão.⁵

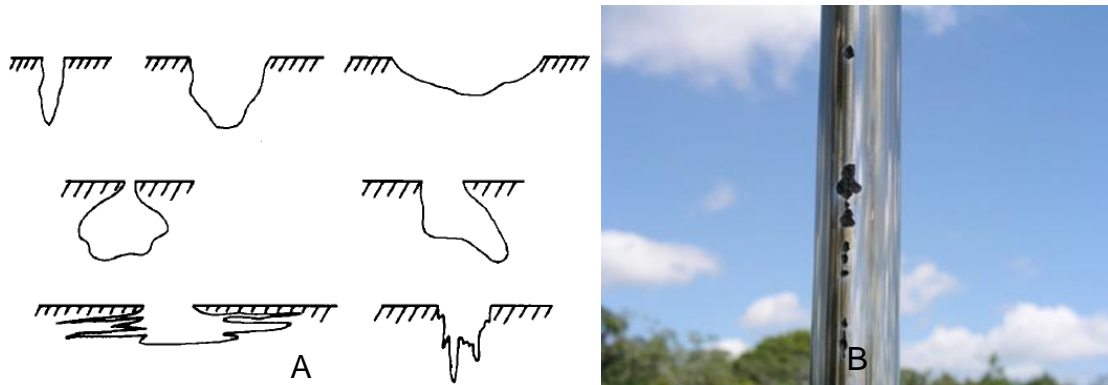


Figura 2: Corrosão por pite de uma liga metálica, (A) Esquema de diferentes corrosões por pite¹⁰ e (B) Fotografia de uma chapa.¹²

A quebra da camada passivadora, em que esta camada será mais bem abordada posteriormente, é o que gera o início dos pites. Essa quebra ocorre em regiões mais susceptíveis, como as inclusões não metálicas entre outros exemplos. O mecanismo para a formação do pite pode ser dividido em duas etapas: a nucleação e posteriormente o crescimento.⁵

Para que haja a nucleação é imprescindível que ocorra o contato entre o material e o meio agressivo ao qual ele está exposto, e ainda que existam potenciais capazes para gerar uma quebra da camada passivadora.¹⁰ Existem três grandes mecanismos, que são discutidos na literatura, para que ocorra a nucleação, são eles: o mecanismo de penetração, o mecanismo de quebra do filme e o mecanismo de adsorção.⁵

No mecanismo de penetração existe a transferência dos ânions agressivos pelo filme do óxido a superfície do metal, então iniciando a sua ação específica. Como existe uma diferença de potencial entre a interface do metal/óxido e do óxido/eletrólito um campo elétrico é formado, e por sua vez este é gera uma força sobre os íons agressivos, auxiliando a penetração deles por meio das imperfeições existentes na camada passivadora.¹³

Já a quebra do filme, Figura 3, ocorre em virtude de uma mudança repentina no potencial do eletrodo, formando tensões internas dentro do filme, assim possibilitando a formação de trincas.¹³ Então, a partir destas trincas formadas o meio

agressivo, ou seja, o eletrólito pode entrar em contato direto com a superfície do metal iniciando a degradação do metal.¹³

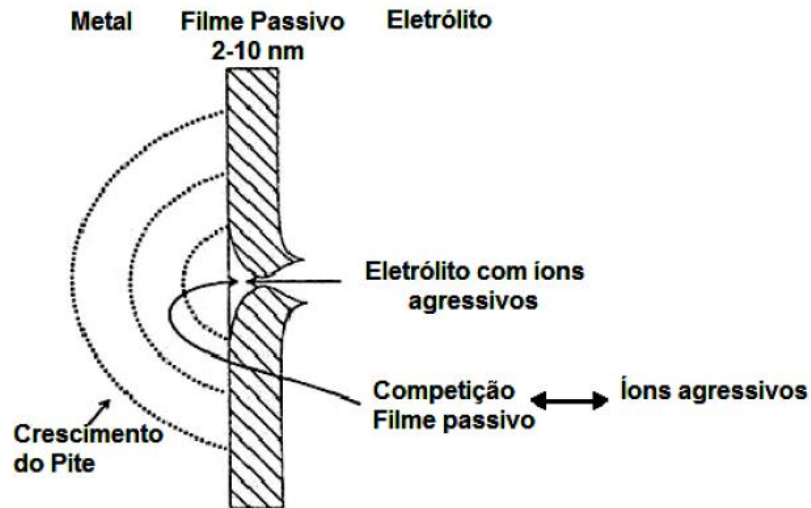


Figura 3: Esquema de uma representação do mecanismo de nucleação da quebra do filme.⁵

Por fim, o mecanismo de adsorção se inicia com a adsorção dos íons agressivos para a superfície da camada de óxido (camada passivadora) e assim gerando a formação de cátions complexos nessa camada.⁵ A etapa dominante neste mecanismo é a transferência do complexo da camada passivadora para o meio agressivo. Este processo é limitado a determinados pontos que possuem defeitos superficiais, como as inclusões não metálicas, que por sua vez são energeticamente favoráveis.⁵

Após a ocorrência da nucleação, por um dos mecanismos citados acima, inicia-se o crescimento do pite, conforme observado na Figura 4, em que reações anódicas ocorrem dentro do pite e reações catódicas ocorrem nas superfícies próximas ao pite. A dissolução do metal, que está dentro do pite, tende a aumentar a concentração de cátions metálicos e assim provocando a entrada de ânions do meio agressivo (em relação a essa pesquisa trata-se dos ânions cloreto) para manter a neutralidade das cargas, e assim gerando cloretos metálicos.¹⁴ Esses cloretos metálicos formados sofrem hidrólise e acaba-se formando hidróxidos metálicos e ácido (no caso ácido clorídrico), o que diminui o pH no interior do pite e auxilia a aceleração do processo corrosivo.¹⁴

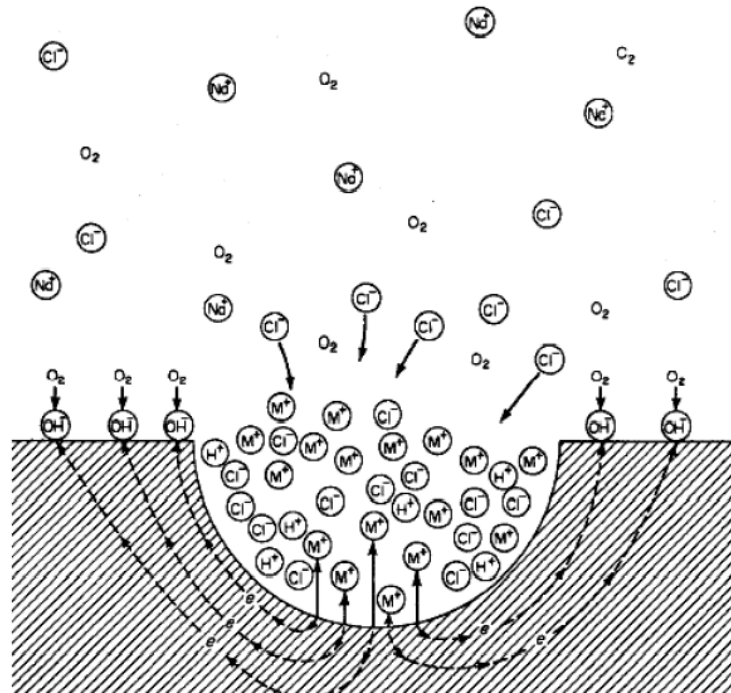


Figura 4: Esquema da etapa de crescimento dos pites.¹⁴

1.2. Aços inoxidáveis

Segundo a Associação Brasileira do Aço Inoxidável (ABINOX), a produção de aço inoxidável, nos últimos 3 anos, está em crescimento ficando em torno de 350 mil toneladas/ano e assim demonstrando sua grande utilidade no Brasil, e também no mundo.¹⁵ Esse crescimento pode ser visto na Figura 5.

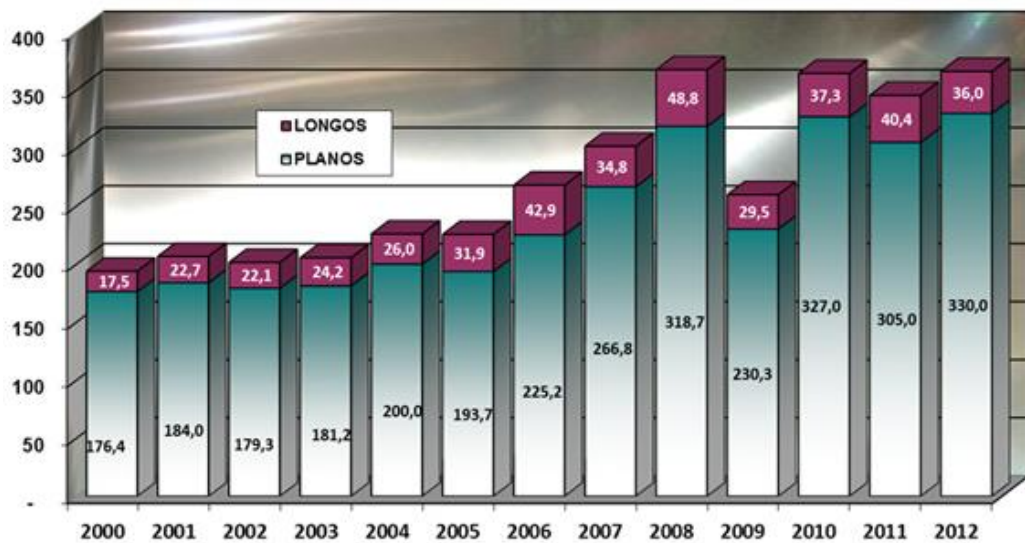


Figura 5: Consumo brasileiro de aço inoxidável (em milhares de toneladas). Fonte: ABINOX.¹⁵

Existem diversas ligas metálicas, porém têm duas que são os mais utilizados, o aço carbono e o aço inoxidável. O aço carbono é definido pelo AISI como: “O aço pode ser considerado aço carbono, quando não é especificado o conteúdo mínimo exigido para o cromo, cobalto, nióbio, molibdênio, níquel, titânio, tungstênio, vanádio, ou de zircônio, ou de qualquer outro elemento adicionado para obter um efeito desejado de liga e, quando a mínima especificada de cobre não deve exceder 0,40 %, ou quando o teor máximo fixado para qualquer dos seguintes elementos não exceda as porcentagens: 1,65 % para manganês e 0,60 % para silício”.¹⁶ Um aço para ser considerado um aço inoxidável deve ser uma liga de ferro e cromo com uma porcentagem mínima de 10,50 % de cromo. Esse elemento é considerado o mais importante nas ligas de aço inoxidável, devido a ser o grande responsável pela melhoria da resistência à corrosão, devido à formação de uma película passivadora altamente resistente e aderente à superfície do material. Esse grupo de aços é baseado em sistemas de Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni.¹⁶

O surgimento dos aços inoxidáveis ocorreu em meados de 1912, pelos estudos realizados tanto na Alemanha quanto na Inglaterra de maneira distinta.⁷ O aço que era estudado na Inglaterra continha cerca de 13 % de cromo, sendo esse aço bem semelhante ao que é conhecido hoje por AISI 420.⁷ Já o aço estudado na Alemanha era muito parecido ao que é conhecemos hoje como AISI 302.⁷

Os metais que compõem os aços inoxidáveis reagem com bastante facilidade, assim formando os filmes que protegem a superfície do material de sofrer a corrosão, sendo esse fenômeno conhecido como camada passivadora e um bom exemplo de metal é o cromo. Esses filmes formados são extremamente finos, na ordem de 30 a 50 Å de espessura.¹³ Como esse assunto é de extrema importância dentro do tema corrosão ele será mais bem detalhado posteriormente.

Como se pode perceber o elemento cromo é grandiosamente importante quando se menciona sobre os aços inoxidáveis, porém a adição de outros elementos permite a formação de um grande conjunto de materiais com propriedades diferentes. A adição de níquel promove a fase austenítica, assim auxiliando a produção de ligas totalmente austeníticas ou austeníticas-ferríticas.¹⁷ A contribuição do níquel é para a melhoria das propriedades mecânicas. O manganês é importante porque evita a formação de constituintes eutéticos, como o sulfeto de ferro, pois eles formação trincas de solidificação.¹⁷ O molibdênio tem sido usado por apresentar efeitos benéficos na resistência à corrosão localizada (por pite e fresta) nos aços inoxidáveis.⁷ Nos aços inoxidáveis austeníticos o molibdênio ainda melhora a resistência à tração em elevadas temperaturas.⁷

1.2.1. Aço Inoxidável Austenítico

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma abrangente variedade de empregos nas indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias, petroquímicas, de biotecnologia, na construção civil e outras diversas aplicações podem ser ainda mencionadas, devido a sua resistência elevada à corrosão, e ainda excelente ductilidade e soldabilidade. Esses aços, em temperatura ambiente, possuem a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC).⁵

Os principais tipos desse são o AISI 304 (de 18 a 20% em massa de cromo e de 8 a 12% em massa de níquel) e o AISI 316 (de 16 a 18% em massa de cromo, de 10 a 14% em massa de níquel e por fim, de 2 a 3% em massa de molibdênio).¹⁸ Existem ainda os aços da série 200, o qual foi desenvolvido para possuir uma boa correlação entre a redução dos custos (sendo isso obtido com a diminuição da quantidade de níquel) e ainda com propriedades de resistência à corrosão relativamente comparável ao do aço AISI 304.¹⁹

O elemento de maior importância para a formação da fase austenítica é o níquel, porém outros elementos como o nitrogênio e o carbono também possuem suas devidas proporções de importância. Estes dois últimos elementos são ainda fortes estabilizadores da fase austenítica.¹⁷ Essa fase austenítica pode ser bem visualizada quando é realizada a metalografia do material.

Os aços inoxidáveis austeníticos são projetados termomecanicamente de forma que a microestrutura primária seja a fase austenítica. Entretanto, dependendo da homogeneidade dos elementos que promovem a formação da fase austenítica e da ferrita, a sua microestrutura pode ser comportar de duas formas diferentes, pode ser completamente austenítica, ou pode ser uma mistura da fase austenítica com a fase ferrita.¹⁷ Estes aços são susceptíveis a formação de carbonetos de cromo, a partir dos contornos de grãos.

Um dos modos de se melhorar a resistência à corrosão, nesse grupo de aços inoxidáveis, são alterações feitas na composição química por meio da adição de elementos, como: o molibdênio (que é parte crucial do aço AISI 316) e o nitrogênio, devido a esses elementos possuírem efeitos que colaboram quando se menciona sobre a resistência a corrosão por pite, em meios agressivos contendo o ânion cloreto.²⁰

Mencionando-se pouco mais do aço 304, que é um dos aços inoxidáveis utilizados nesse trabalho, eles são os mais utilizados dentre todos os tipos de aço inoxidáveis existentes. Embora esse tipo de aço possua um amplo intervalo de resistência à corrosão, ele não é o mais resistente à corrosão da família dos aços inoxidáveis austeníticos.⁵ Entretanto, sua grande vantagem é o custo benefício, em relação à resistência a corrosão, quando comparado com os outros aços dessa família, que possuem valores mais elevados. Esse aço é frequentemente utilizado como material de construção em ambientes agressivos, como por exemplo, plataformas de perfuração, sistemas de trocadores de calor, plantas industriais de dessalinização e outros meios.²¹ Isso é devido, além do que já foi comentado anteriormente, a sua ductilidade e soldabilidade.⁵

O aço inoxidável AISI 304 está propício a corrosão intergranular devido à precipitação de carbonetos de cromo. Se o teor de carbono no aço não ultrapassar

0,03% em massa a precipitação desses carbonetos pode ser controlada (sendo esse aço conhecido como 304L), sendo estes aços utilizados na soldagem sem a preocupação que ocorra essa formação de carbonetos.⁵

1.2.2. Aço Inoxidável Ferrítico

Os aços inoxidáveis ferríticos são assim classificados porque possuem elementos de liga que promovem a formação da fase ferrita. Esses aços, devido à fase ferrita, possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.¹⁷ Os principais elementos estabilizadores dessa fase são: cromo, molibdênio, vanádio, nióbio e titânio.

Estes tipos de aços têm uma boa resistência a corrosão sob tensão, corrosão por fresta e corrosão por pite, particularmente quando o meio agressivo contém os ânions cloretos.⁵

Conforme já foi mencionado anteriormente os aços inoxidáveis são formados por alguns sistemas, e o sistema ternário Fe-Cr-C pode ser usado para apresentar as transformações que as fases podem sofrer nos aços inoxidáveis ferríticos. Os aços inoxidáveis contendo 18% em massa de cromo, com o desenvolver da solidificação, começa com a formação da fase ferrita delta e posteriormente passando para uma ferrita delta mais austenítica, e por fim com a formação de carbonetos de cromo, em temperaturas mais baixas, e assim formando uma fase de ferrita mais carbonetos.²² Essa fase ferrita mencionada é o que mais pode ser visto quando se realiza a metalografia destes aços, porém pode ainda existir os carbonetos de cromo que também podem ser vistos nessa técnica.

Comentando mais especificamente sobre o material que será utilizado nessa pesquisa, o aço inoxidável ferrítico AISI 430 esse aço possui uma variação da quantidade de cromo na liga, variando de 16 a 18% em massa, no qual isso dependerá da necessidade do usuário. Esse teor baixo de cromo possui o lado bom de melhorar as propriedades mecânicas, como, a resistência ao impacto e a dureza, entre outras propriedades, mas possui o lado ruim já que reduz a resistência a corrosão.⁵ Este é o aço mais grandiosamente utilizado dentre os aços inoxidáveis ferríticos, porque ele associa uma boa resistência térmica com boas propriedades

mecânicas. Uma das principais utilidades desse aço são encontrados em processamento de alimentos, trocadores de calor, nas indústrias de petróleo e química, isso é devido a sua boa resistência a corrosão sob tensão.²²

1.2.3. Camada Passivadora

Em meados do século XIX, Schönbein já possuía evidências de que o ferro poderia se passivado por polarização anódica.⁷ Os estudos realizados nessa época, sobre o comportamento dos metais e ligas, eram majoritariamente conduzidos por métodos eletroquímicos. Entretanto, pouco se conhecia sobre a composição da camada passivadora.⁷

Nas últimas três décadas foram realizados estudos que revelaram significativos progressos no desenvolvimento de materiais com alta resistência a corrosão, principalmente com o meio agressivo sendo os semelhantes às condições marinhas.²³ Esse aumento da resistência à corrosão, como mencionado acima em ambientes contendo cloretos, é devido à adição de elementos a liga, como o molibdênio, cromo e nitrogênio.²³

A passividade, nada mais é, que a condição na qual a superfície da liga é resistente a corrosão, em um meio onde a oxidação ocorre pela reação de corrosão da liga com o meio agressivo a qual está exposta.¹⁰ É conhecido que a susceptibilidade dos metais, e ligas, aos diversos tipos de corrosão localizada estão correlacionados com a qualidade da camada passivadora. Logo a estrutura, espessura, a composição química e as propriedades químicas e físicas da camada passivadora são de extrema importância nas investigações durante o processo corrosivo.

A camada passivadora possui a função de uma camada protetora, assim diminuindo drasticamente a transferência de íons metálicos, da superfície do metal, para o meio agressivo. Mesmo que ocorra o rompimento dessa camada, por ataque dos íons cloretos e/ou por meio de abrasivos mecânicos, ela se regenera em atmosferas oxidantes assim mantendo a propriedade protetora do material, conforme pode ser observado na Figura 6.²⁰

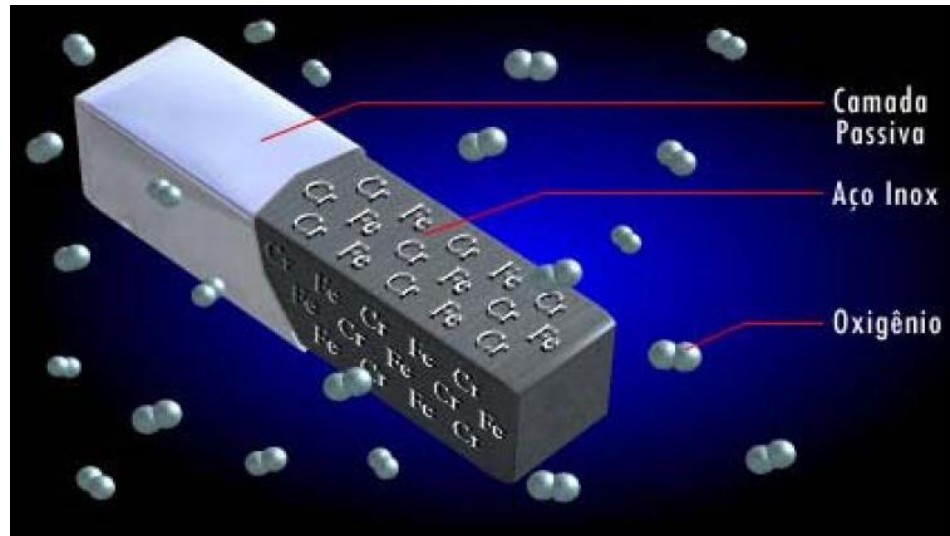


Figura 6: Esquema da camada passivadora em uma amostra de aço inoxidável.⁷

Sobre a ação em meios agressivos, contendo os íons agressivos, a ruptura da camada passivadora ocorre principalmente em zonas heterogêneas, causando assim a corrosão por pite.²⁴

Sabe-se que o tempo de passivação possui uma influência muito importante na composição da camada passivadora. Em uma passivação de longas horas, existe um enriquecimento muito grande do cromo na camada.⁷ Assim, o filme que se forma consiste de duas camadas: uma interna de ferro-cromo e uma externa de óxido de cromo 3 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$).⁷ A superfície de um aço ferrítico-crômico pode conter, majoritariamente, o óxido hidróxido de ferro (FeOOH), e a camada mais interna é formada por $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e muito pouco ferro.⁷

Estudos realizados por Neville (2000)²³ mostra que a camada passivadora, em aço inoxidável, é constituída principalmente por duas camadas: uma externa hidratada contendo íons hidróxidos e tendo uma elevada probabilidade de encontrar moléculas de água e outra interna contendo óxido de ferro e cromo.

Um estudo interessante, de Deng e colaboradores (2010)⁹, ilustra a importância da camada passivadora mesmo sendo realizado com o aço carbono. Como se sabe a ferrugem formada é constituída por duas camadas: a camada externa, que é menos aderente e também mais higroscópica, e a camada interna composta principalmente por $\beta\text{-FeOOH}$, que é compacta e densa. Eles ressaltaram a

importância de cada camada, sendo que o efeito protetor de camadas de ferrugem foi avaliado durante 24 meses.⁹ Esse efeito protetor variou com o tempo de exposição e este está correlacionado com a mudança na composição e a estrutura da camada ferrugem.⁹ A ferrugem apresentou uma estrutura em monocamada durante as fases iniciais de exposição (entre 0 a 3 meses de experimentação) e, em seguida, uma camada externa foi formada depois de 6 meses.⁹ A espessura dessa camada aumentou gradualmente com o tempo de exposição e, era acentuadamente maior que a camada interna.⁹ A composição da camada externa constituída por, γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe_3O_4 e uma substância amorfa permaneceu praticamente inalterada em todos os tempos de exposição, enquanto que a camada interna era modificada com os vários períodos de exposição.⁹ O β -FeOOH apareceu depois de 6 meses e foi o fator crucial para influenciar o efeito protetor da camada de ferrugem. A presença de β -FeOOH acelerou a taxa de corrosão do aço carbono, e por causa disso enfraqueceu a propriedade de proteção da camada de ferrugem.⁹

Um estudo realizado por Neville e colaboradores (2000)²³ mostrou que o níquel não faz parte da camada passivadora. Existem também estudos que afirmam que o molibdênio facilita a disponibilidade do cromo no filme, assim possibilitando a dissolução do ferro.⁷

1.3. Inibidores

Para tentar reduzir a corrosão das ligas metálicas pelos seus meios agressivos existem várias técnicas na literatura, em que umas das mais abordadas é a inibição da corrosão com o auxílio de composto orgânicos. Os processos que normalmente são empregados para reduzir a corrosão são proteção anódica e catódica. A proteção anódica ocorre devido à formação de uma película passivadora na superfície da liga pela aplicação de uma corrente externa, mesmo com uma boa eficiência dessa técnica ela não possui uma ampla aplicação devido a restrições específicas da própria técnica.¹⁰ Na proteção catódica transforma-se a superfície metálica desejada em uma pilha artificial, no qual isso pode ser feito por meio de duas técnicas diferentes de injeção de corrente elétrica: proteção por anodos galvânicos e a proteção por corrente impressa.²⁵ No qual, é com esse processo que as tubulações de transporte de petróleo, gás e água enterradas são protegidas.²⁵ Os

inibidores de corrosão com o auxílio de compostos orgânicos protegem as ligas metálicas, logo os aços inoxidáveis, por meio de uma adsorção ou interação por ligações químicas do heteroátomo do inibidor com a superfície do material, assim gerando uma camada protetora e, também, não condutora sobre a superfície desejada.^{26,27}

O inibidor de corrosão é uma substância química que quando adicionada em um meio reduzem a taxa de corrosão de um material quando exposto em um meio agressivo.²⁸ A adição de um inibidor, como qualquer outro aditivo, não pode modificar as características do material, sendo necessário que sejam compatíveis com o material.²⁸ Uma das grandes vantagens dos inibidores de corrosão é que eles não precisam de manutenção.

Os inibidores podem ser classificados de diversas formas diferentes, entre elas: perigosos, seguros, catódicos, anódicos, mistos, oxidantes e não-oxidantes, orgânicos e inorgânicos.

- Perigoso: é o inibidor que quando presente em uma concentração insuficiente para proteger totalmente a superfície do material ele gera uma corrosão, majoritariamente, por pite, e assim podendo provocar uma corrosão mais acentuada do que quando o material se encontra sem o inibidor.²⁹

- Seguro: é o inibidor que quando está presente em uma concentração insuficiente para proteger totalmente a superfície do material ele provoca uma corrosão uniforme em sua superfície.²⁹

- Catódicos: são inibidores que tem a função de descolar o potencial para potenciais mais negativos. Não são tão eficientes quanto os inibidores anódicos, pois os produtos gerados por esses inibidores não são aderentes à superfície do material.³⁰

- Anódicos: são inibidores que normalmente é um ânion que migram para as superfícies anódicas e, em certas situações, causam a passivação destas superfícies, na maioria das vezes na presença de oxigênio. São inibidores de uma melhor eficiência quando comparado com os catódicos, mas podendo formar corrosão por pite.³⁰

- Mistos: são inibidores que provocam pequenas variações no potencial do material quando está na ausência deles, no qual são variações para potenciais mais positivos ou negativos, sendo esta a sua principal característica.²⁹
- Oxidantes: são os inibidores que não necessitam de oxigênio dissolvido para sustentar a passivação da superfície do material.³¹
- Não-oxidantes: são os inibidores, diferentemente do item anterior, que necessitam de oxigênio dissolvidos para conservar a camada passivadora.³¹
- Orgânicos: como o nome indica, são inibidores formados por moléculas orgânicas que normalmente atuam por adsorção química que ocorre na interface material-solução, assim formando uma camada protetora.³¹

1.3.1. Formas de atuação dos inibidores

Os inibidores normalmente atuam de duas formas: pela formação de uma película tridimensional ou pela formação de uma camada de inibidores adsorvida na superfície do material.

A formação de uma película tridimensional ocorre em meios aerados, enquanto que nos meios ácidos, ou também em soluções neutras, e na ausência do oxigênio a adsorção é normalmente a responsável pelo processo de inibição.³²

A adsorção é devida a fixação das moléculas, conhecidos como adsorvato, na superfície de um material, conhecido como adsorvente, no qual isso ocorre de forma espontânea e gera a redução da energia livre superficial e da entropia.³²

O adsorvente normalmente é um material sólido de elevada área superficial e o adsorvato são moléculas ou átomos que ficam adsorvidos por meio de interações fracas ou fortes.³²

A adsorção pode ser influenciada por alguns parâmetros, como: a superfície e natureza do material, o meio corrosivo e a estrutura química do inibidor.³²

Adsorção física: é quando a interação entre a superfície do material e o inibidor ocorre por interações fracas, como se pode ressaltar a interação de Van der Waals. Essa adsorção ocorre devido a forças de natureza eletrostática entre as moléculas, ou átomos, do inibidor e a superfície do material.

Adsorção química: é quando o inibidor e a superfície do material possuem uma interação forte, como por exemplo, a formação de complexos. Essa adsorção ocorre por reações químicas entre as moléculas ou átomos do inibidor com o material.

1.3.2. Eficiência dos inibidores

A eficiência de um inibidor de corrosão (n), em %, é calculada em termos das resistências de polarização, sem e com o inibidor, em que é demonstrado pela equação abaixo:³³

$$n = \frac{R_p(\text{inibidor}) - R_p(\text{sem inibidor})}{R_p(\text{inibidor})} \times 100 \quad (5)$$

Por meio de trabalhos da literatura se pode perceber a eficiência de inibidores de corrosão. Finšgar e colaboradores (2009)³³ estudaram polietilenoiminas de diferentes tamanhos moleculares, com a massa molecular variando entre 1300 g/mol até 750000 g/mol, como inibidores de corrosão para o aço inoxidável AISI 430 em meio quase neutro contendo cloreto, demonstrando que polietilenoiminas servem como inibidores de corrosão com um rendimento variando entre 69,9-75,4%. Outro trabalho que vale ser ressaltado foi o realizado por Abd El-Maksoud e Fouda (2005)³⁴, utilizando piridina como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio ácido, mostrou mais elevados valores de eficiência de inibição (com um máximo de 91%).

1.4. Técnicas Eletroquímicas

1.4.1. Potencial de Corrosão

O potencial de corrosão é o potencial que um metal adquire quando sofre a corrosão em um meio de baixa resistência elétrica, logo um meio de elevada condução elétrica. Assim, tem-se que nesse potencial a reação catódica de uma espécie tem a mesma velocidade que a reação anódica da mesma espécie, ou seja, os processos anódicos e catódicos são iguais. Esse potencial pode ser determinado de uma forma simples por meio da intersecção das curvas anódicas e catódicas, sendo essas técnicas conhecida como polarização potenciodinâmica. Outro método é medir apenas com relação a um eletrodo de referência (ER), chamado de potencial de circuito aberto. Sendo que em ambas as técnicas o metal é conhecido

como eletrodo de trabalho (ET), conforme é demonstrado na Figura 7, no qual o potencial de corrosão é medido pela diferença do potencial do ET e do ER com o auxílio do multímetro e registrado em um programa no computador.

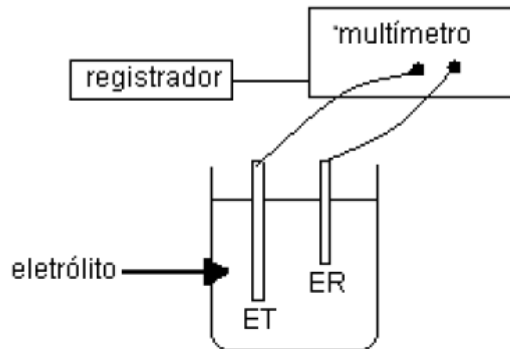


Figura 7: Esquema de um arranjo para a medição do potencial de corrosão pelo potencial de circuito aberto.³⁵

Os eletrodos de referências mais comumente utilizados são de prata-cloreto de prata e de calomelano.

Como se é conhecido o potencial de corrosão varia em relação ao tempo devido a diversos fatores, logo é de extrema importância ter o conhecimento do potencial e também como será sua variação com o tempo já que isso fornece importantes informações para a aplicação de técnicas de proteção e investigação no processo corrosivo.

Dentre os fatores mencionados dois são de elevada importância:

- **Formação de Película Passivadora por Precipitação:** conforme mencionado anteriormente, em muitos metais ocorre a formação de uma película passivadora, sendo que essa película pode variar em sua espessura e também na morfologia, logo causando uma variação no potencial de corrosão.³⁶

- **Dissolução da Película Passivadora:** grande parte dos materiais metálicos possui uma película em sua superfície, conhecida como película passivadora. Sendo que essa película é dissolvida quando o metal é imposto em um meio corrosivo e assim propiciando uma variação no potencial de corrosão.³⁶

1.4.2. Polarização Potenciodinâmica

Diferentemente do potencial de circuito aberto, a polarização potenciodinâmica é uma técnica destrutiva do material e que não pode ser utilizada para o monitoramento da corrosão. Porém, o comportamento eletroquímico de um material gerado pela variação do seu potencial, em torno do potencial de equilíbrio, traz informações de cunho prático e teórico.

Vale ressaltar que utilizando diferentes velocidades de varreduras e potenciais iniciais e finais é possível obter informações sobre processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção, assim correlacionando esses processos a um processo reversível ou irreversível.³⁷

Quando o potencial aplicado pelo potenciostato é igual ao potencial de equilíbrio o equipamento não detecta nenhuma corrente, devido que a corrente anódica (i_a) é de mesmo valor em módulo da corrente catódica (i_c). Porém, quando o potencial aplicado, sendo chamado de E_a , é superior ao potencial de equilíbrio, logo o potencial de corrosão (E_{corr}), a i_a é maior que a i_c e isso é registrado no equipamento.³⁸

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad (6)$$

Entretanto, quando o potencial aplicado, E_c , é inferior ao E_{corr} , i_c é maior que i_a , e a diferença é:³⁸

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0 \quad (7)$$

Assim realizando esse procedimento para uma ampla faixa de valores de potenciais diferentes é obtido um gráfico de E vs. Δi .

Pelas curvas de polarização anódicas e catódicas é plausível de se retirar informações sobre o mecanismo do eletrodo, tais como os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, logo possíveis modificações no mecanismo tanto de dissolução do metal quanto na redução da espécie catódica, e também é obtida a corrente de corrosão.³⁹

Por meio das curvas de polarização parâmetros como taxa de corrosão podem ser obtidos por duas técnicas diferentes, a extrapolação das retas de Tafel e a resistência de polarização.

1.4.3. Extrapolação das retas de Tafel

Nesta técnica utiliza-se a equação de Butler-Volmer, que é a equação geral da cinética do eletrodo, para fazer a correlação entre a densidade de corrente resultante (Δi_c ou Δi_a) com a sobretensão aplicada, representada pela letra grega η .⁴⁰

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right] \quad (8)$$

A equação de Butler-Volmer é relativamente complexa, porém pode ser simplificada para valores de sobretensão superiores ou inferiores a 30 mV, porque um dos membros da equação torna-se desprezível em relação ao outro.⁴⁰

Logo, quando $\eta_a > 30$ mV o primeiro termo torna-se majoritário:

$$i_a = i_0 e^{\frac{\alpha z F \eta_a}{RT}} \quad (9)$$

Já quando $\eta_c < 30$ mV o segundo termo torna-se majoritário:

$$i_c = i_0 e^{-\frac{(1-\alpha) z F \eta_c}{RT}} \quad (10)$$

Na Figura 8 pode-se perceber um diagrama de Tafel, no qual se consegue entender a cinética eletroquímica de uma reação. Em que, para uma única reação de eletrodo a equação de Tafel pode ser representada pela equação 11.

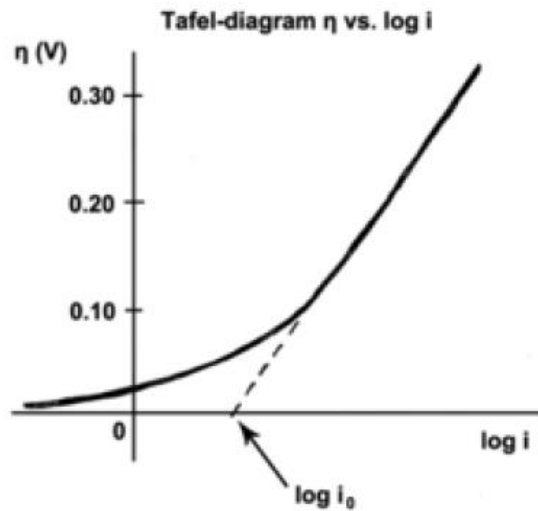


Figura 8: Curva de Tafel para um processo anódico.⁴⁰

$$\eta = b \cdot \log \frac{i|i}{i_0} \quad (11)$$

Como a equação de Tafel possui uma parte logarítmica, vale ressaltar que é conveniente apresentar as suas curvas de polarização na forma de E vs. $\log |i|$, Figura 9. Sendo que nessa curva tem-se a facilidade de perceber as inclinações de Tafel, a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), que é o intercepto das retas com o eixo de $\log |i|$, e o potencial de equilíbrio ou de corrosão (E_{corr}).

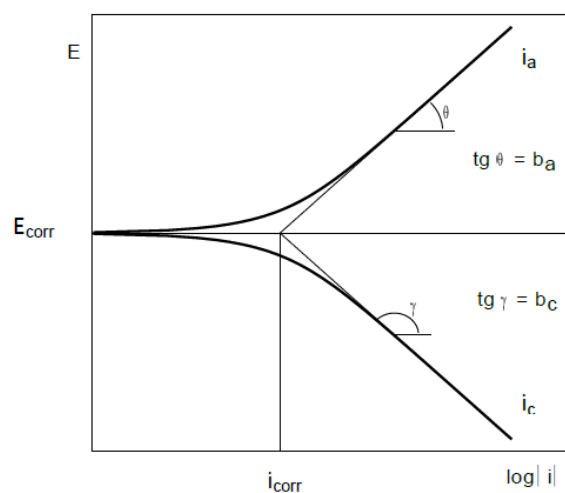


Figura 9: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (i_a) e catódica (i_c) exibidas pela formulação da equação de Tafel.⁴⁰

Logo, pela técnica descrita acima e também pelas equações abordadas é possível determinar a densidade corrente de corrosão (i_{corr}) e em seguida, auxiliado pela lei de Faraday, pode-se determinar a velocidade de corrosão do material metálico. Porém, nessa técnica certos parâmetros necessitam serem verificados antes, como:³⁶

- Corrosão uniforme do material;
- Produtos de corrosão em forma de íons dissolvidos;
- Mecanismos reativos independentes do potencial;
- Ausência de efeitos devido ao transporte de massa;
- Efeitos ôhmicos desprezíveis.

1.4.4. Resistência de polarização

A técnica de resistência de polarização determina a resistência da interface metal-solução em baixas frequências, no qual a capacitância da dupla camada não contribui efetivamente para a corrente medida.

Essa técnica é uma simplificação da equação de Butler-Volmer para valores de sobrepotencial baixos, em torno do potencial de corrosão do material, que leva a aproximação de comportamento linear para a curva E vs. i nessa faixa de potencial mencionado.³⁶ Assim sendo um método bem rápido para medir a corrosão, no qual possui uma aplicação em tempo real para o monitoramento da corrosão.⁴¹

Nessa técnica o equacionamento tem por base a equação de Stern e Geary para se determinar a taxa de corrosão, sendo que essa equação é bem simplória, em que:³⁶

$$Rp = \left(\frac{dE}{di} \right)_{\Delta i=0} \quad (12)$$

A densidade de corrente de corrosão está associada à resistência de polarização por meio do coeficiente de Stern e Geary, representado pela letra B.³⁶

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{Rp} \quad (13)$$

Sendo que, a unidade de R_p é ohm.cm^2 , de i_{corr} é A/cm^2 e por fim B é V . E o coeficiente de Stern e Geary está relacionado com as inclinações de Tafel pela equação abaixo:³⁶

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303.(b_a + b_c)} \quad (14)$$

A faixa de potencial para a aplicação dessa técnica deve variar de ± 10 mV em torno do potencial de corrosão, já que posterior a essa faixa a curva perde a linearidade. Outras faixas ainda podem ser adotadas, sendo obviamente mais curtas, cerca de ± 5 mV. A utilização dessa técnica é boa, para fins práticos, devido que é mais interesse conhecer a variação da taxa de corrosão do material do que se conhecer o valor preciso da corrosividade do meio ou da resistência à corrosão do metal.³⁶

1.4.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) é uma técnica que tem sido utilizada devido a ser uma ferramenta importante para auxiliar no estudo das interações entre os produtos de corrosão e seus materiais metálicos, dos inibidores de corrosão e qualquer constituinte da solução eletrolítica que podem interagir com o material.

Segundo Amirudin e Thierry (1995)⁴² a impedância é uma técnica de grande auxílio quando se estuda o desempenho da proteção contra a corrosão quando se utiliza inibidores orgânicos, no qual:

- É obtido dados quantitativos sobre o comportamento dos revestimentos realizados pelos inibidores.
- Possui uma agilidade no método para a classificação da proteção gerada pelos inibidores, mesmo não ocorrendo uma deterioração visual.

O estudo da EIE incide da resposta de um sistema devido à aplicação de alguma perturbação contínua de pequena amplitude, podendo ser por meio do potencial ou da corrente, no qual a mais comum é pelo potencial (E) medindo a corrente (I) concomitantemente. Quando menor essa perturbação do potencial

menor a resposta da variação da corrente. A relação, pelo tempo, entre a corrente alternada e o potencial é a impedância do sistema, já que Z pode ser definida como uma relação entre E e I .

Em um circuito de corrente alternada o potencial pode variar com relação ao tempo por meio da equação abaixo.³⁸

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (15)$$

onde: $\omega = 2\pi f$, sendo que f representa a frequência de oscilação da corrente alternada, geralmente em Hertz (Hz). O ω tem unidade o radianos. A variação em que a frequência será aplicada é de elevada importância, já essa técnica tem como parâmetro a aplicação de uma corrente alternada. Já a resposta da corrente a oscilação do potencial ocorre pela conforme a equação 16.⁴⁰

$$I(t) = B \sin(\omega t + \varphi) \quad (16)$$

em que: φ representa a defasagem de corrente em relação ao potencial e é chamado como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser demonstrada como auxílio de uma equação parecida com a lei de Ohm, sendo que Z é a impedância.⁴⁰

$$E(t) = ZI(t) \quad (17)$$

Se a resposta da corrente estiver defasada em relação ao potencial o sistema estudado possuirá propriedades indutivas ou capacitivas e a impedância possuirá um componente imaginário. Se não houver essa defasagem a impedância possuirá um comportamento resistivo e apenas um componente. Os diferentes comportamentos citados podem estar relacionados às propriedades do processo eletroquímico. Assim, a impedância pode ser mostrada por um componente real e outro imaginário.⁴⁰

Com o auxílio de recursos matemáticos, tem-se que: $\exp(j\Phi) = \cos \Phi + j \sin \Phi$, onde j é um número complexo. Então, é possível demonstrar a impedância pelas duas equações demonstradas abaixo.

$$Z = |Z|\exp(j\phi) \quad (18)$$

$$Z = Z' + Z'' \quad (18)$$

onde $|Z|$, Z' e Z'' representam o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo de Z , respectivamente.

O módulo da impedância pode ser obtido pela equação 19.⁴⁰

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (19)$$

Os diagramas de impedância mais utilizados para a interpretação dos dados são o de Nyquist e de Bode, Figura 10. No diagrama de Nyquist pode ser observada a impedância imaginária (Z'') pela impedância real (Z'), sendo que ele auxilia no reconhecimento do tipo de processo de ocorre.⁴³ Já no diagrama de Bode pode ser observado o logaritmo do módulo de Z e o ângulo de fase (Θ) em relação ao logaritmo da frequência, e esse diagrama é interessante devido a utilização de escala logarítmica e apresentando elevada importância para processos que ocorre em escalas de tempo muito diferentes.⁴³

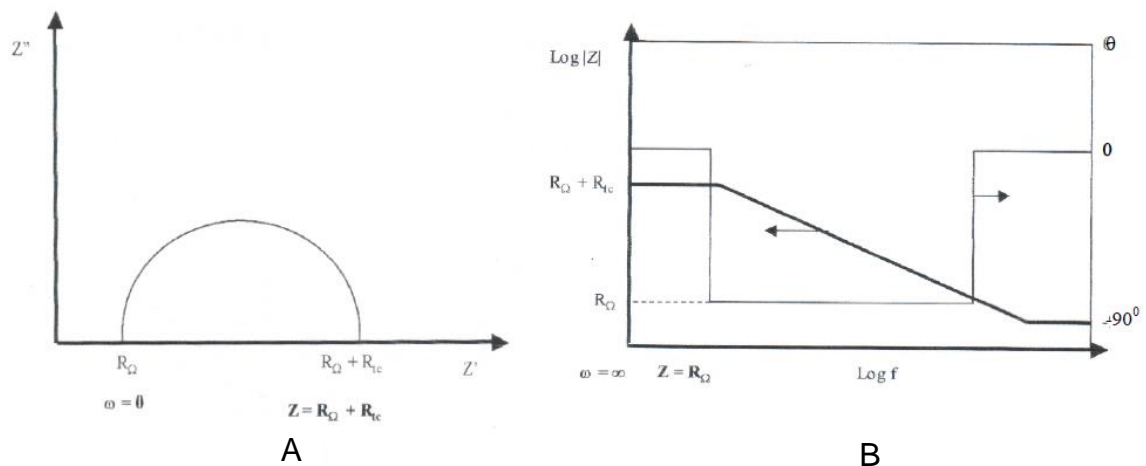


Figura 10: Representação genérica de um sistema metal/solução. (A) Diagrama de Nyquist e (B) Diagrama de Bode.⁴³

Conforme mostrado na Figura 10, a análise do diagrama de Nyquist fornece que a frequência possui seu máximo na esquerda, no final do semicírculo, onde ocorre a intersecção com o eixo Z' e fornecendo a resistência do eletrólito R_{Ω} . Já a

intersecção na parte da direita (em baixas frequências) fornece a resistência de polarização R_p ou chamada de resistência de transferência de cargas, sendo que ela representa as características na interface metal/solução, onde quanto maior R_p menor será a corrosão sofrida pelo material.⁴³ Pode-se analisar também o tamanho do arco capacitivo, em que quanto maior for o arco maior será a resistência de um filme na interface e melhor o efeito protetor desta película.⁴³

Os sistemas eletroquímicos demonstram um comportamento que pode ser correlacionado com circuitos elétricos e podem ser melhor entendidos na análise de EIE. Para um sistema metal/solução, no qual o metal está imerso em um eletrólito, o circuito elétrico é constituído de resistores, capacitores, indutores e outros elementos, sendo que a interpretação dos dados da EIE foi realizada recorrendo à simulação dos dados experimentais pela análise de circuito equivalente. Um circuito que pode ser utilizado para interpretar os dados de corrosão é apresentado na Figura 11, por um resistor ôhmico ligado em série com um elemento de fase constante em paralelo com um resistor.⁴⁴

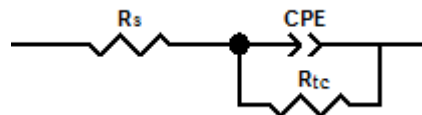


Figura 11: Circuito equivalente do metal/solução.

Onde: R_{el} representa a resistência do eletrólito, CPE (*constant phase element*) representa o elemento de fase constante, correlacionado com a bicamada, e R_p representa a transferência de polarização para qual a densidade de carga superficial é diretamente proporcional à quantidade de inibidor adsorvido indicando uma adsorção acompanhada por transferência de carga (via adsorção química). Onde o elemento de fase constante foi usado para modelar com o objetivo de também considerar o comportamento eletroquímico de sistemas que satisfazem uma capacitância pura, logo, levando em consideração o expoente da frequência α . Frateur e colaboradores (2006)⁴⁵ estudaram a adsorção da BSA (10 e 20 mg/L) e sua influencia no comportamento eletroquímico, utilizando a técnica de EIE, do aço inoxidável ferrítico em solução desaerada de H_2SO_4 0,05mol/L. No qual os autores sugeriram que: a presença da proteína não exerce efeito na camada passivadora,

mas está envolvida, direta ou indiretamente, nos processos eletroquímicos que ocorrem no potencial de corrosão e a adsorção se dá na superfície no potencial de corrosão e na região passiva.

1.5. Técnicas Morfológicas

1.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou do inglês scanning electron microscopy (SEM) é uma técnica de caracterização superficial dos materiais de ampla utilização em diversas áreas científicas.

Nessa técnica há uma interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre uma área previamente especificada pelo usuário, e assim gera uma série de feixe do material que podem ser utilizados para caracterização da amostra pela sua composição, superfície topográfica, cristalografia e outros.⁴⁶

A Figura abaixo possui um esquema de um microscópio eletrônico. No qual se pode dividi-lo em basicamente duas partes: a coluna e a câmara das amostras.

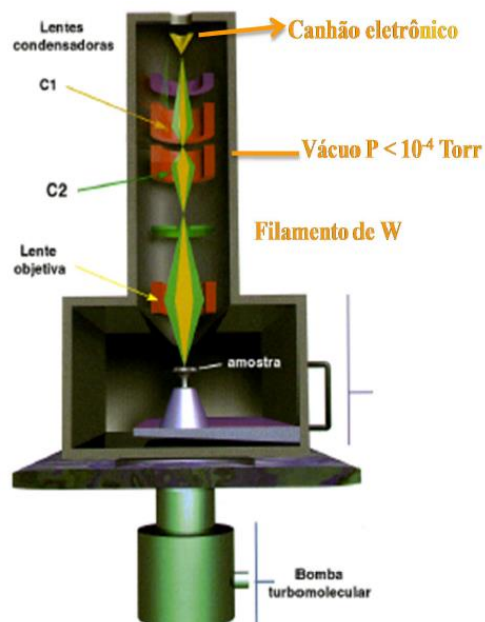


Figura 12: Esquema do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura.⁴⁴

O feixe de elétrons é iniciado no canhão eletrônico na parte superior, que é constituído de um catodo (normalmente de tungstênio), aquecido por uma corrente

elétrica e por fim os elétrons são acelerados contra lentes magnéticas para a focalização do feixe incidente na amostra. As lentes magnéticas diminuem o feixe de elétrons para em torno de 100 \AA com o auxílio de duas ou mais lentes em série com a capacidade de redução de 20 a 100 vezes o diâmetro do feixe.³⁵ A intensidade da corrente imposta no feixe de elétrons determina a intensidade dos sinais a serem emitidos, em que é diretamente proporcional ao diâmetro do feixe assim necessitando de ajustes nos controles do microscópio para fazer a otimização das condições operacionais.⁴⁴

A amostra e os elétrons possuem uma interação de duas formas diferentes: interações elásticas e inelásticas. As interações elásticas são responsáveis pelos elétrons retroespalhados e a emissão pela amostra dependerá do número atômico do ponto de incidência devido a ser o resultado de uma interação entre os elétrons incidentes com os átomos presentes na amostra.⁴⁷

Já as interações inelásticas ocorrem quando elétrons de elevada energia, podendo ser provenientes do feixe ou dos elétrons retroespalhados, chocam-se de forma inelástica contra os elétrons que estão fracamente ligados na camada de valência dos átomos das amostras, e assim transferindo energia para esses elétrons de valência para que possam migrar pelo sólido. Como pode ser observado pela Figura 13, que demonstra a profundidade das interações.⁴⁷

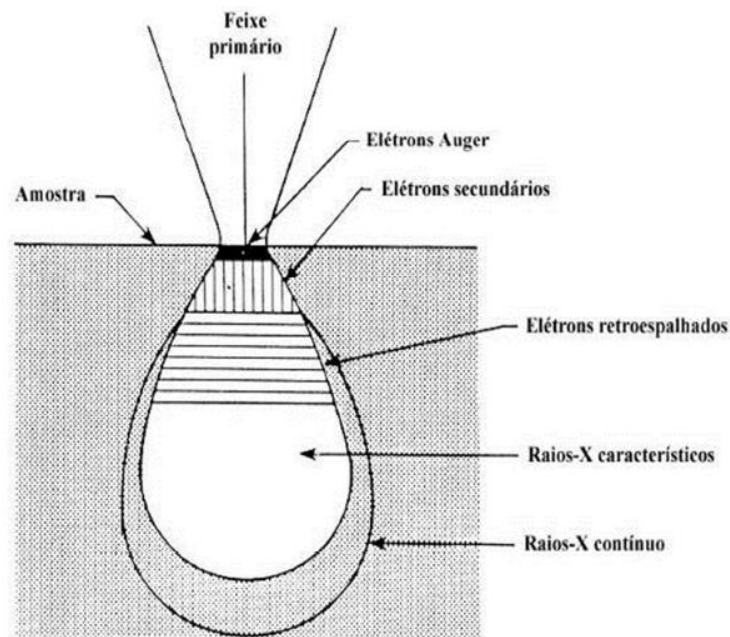


Figura 13: Esquema do volume de interação do feixe incidente com a amostra.⁴³

No MEV ainda pode-se acoplar um sistema de energia dispersa, do inglês energy dispersive system (EDS), no qual essa técnica auxilia na determinação qualitativa das amostras a partir da emissão de raios X característica de cada elemento químico.⁴⁶

1.5.2. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica ou do inglês atomic force microscopy (AFM) é uma técnica de observação da topografia da superfície de um material de alta resolução, da ordem de nanômetros. No qual seu princípio de funcionamento é pela varredura da superfície da amostra com uma sonda (ponteira) de alguns micrometros de comprimento, de 100 a 200 μm , e normalmente um diâmetro em torno de 20 nanômetros de diâmetro ligado a um cantilever flexível que oscila, em sua frequência de ressonância, sobre a superfície da amostra.⁴⁷ Durante a varredura que a ponteira realiza sobre a amostra as vibrações na sonda-amostra levam a mudanças na frequência, fase da vibração e amplitude da sonda.⁴⁷

A interação entre a amostra e a sonda pode ocorrer devido a forças atrativas ou repulsivas, sendo que isso dependerá da distância entre elas. A força de atração eleva-se com a aproximação até um ponto limite, determinado pela separação

interatômica, em torno de 5Å.⁴⁹ Posterior a esse ponto as forças repulsivas são majoritárias, devido à repulsão entre nuvens eletrônicas dos átomos da sonda e da amostra, sendo que nessa região é mencionado que a amostra está em contato físico com a sonda.⁴⁹ Assim, podem realizadas medidas de diversas forças de interação entra a sonda e a amostra, como por exemplo, forças de Van der Waals, forças elétricas, forças magnéticas e outras.⁴⁹

Normalmente as topografias são realizadas mantendo-se a amplitude de oscilação constante com o auxílio de uma malha de realimentação que possui o controlador da distância da amostra e sonda. Outra imagem é obtida concomitantemente, cujo contraste é gerado pela defasagem do sinal.³⁹

A imagem topográfica produzida é capaz de mostrar diversas heterogeneidades na capacidade de dissipação de energia mecânica na superfície polimérica, sendo que os principais fatores para isso são as propriedades viscoelásticas, adesivas e de topografia da região que está sendo examinada.

As mudanças de fase da oscilação da sonda, e a partir disso o contraste das imagens, podem depender de um elevado número de parâmetros, como a razão entre a amplitude livre e a amplitude mantida durante a varredura, o ambiente da operação, a amplitude livre de oscilação, características morfológicas e químicas da superfície, e a geometria da sonda.⁵⁰

A técnica de MFA pode ser realizada em três modos diferentes, em que: contato e não-contato, como demonstrado na Figura 14. No modo contato a sonda possui um leve contato físico com a amostra gerando imagens de alta resolução, mas a compressão e as forças interatômica geradas podem causar danos à amostra, o que é altamente prejudicial às amostras biológicas.⁴⁷ No modo não-contato a sonda não toca na amostra, entretanto oscila a uma distância de cerca de 10 nm da superfície da amostra.⁴⁷

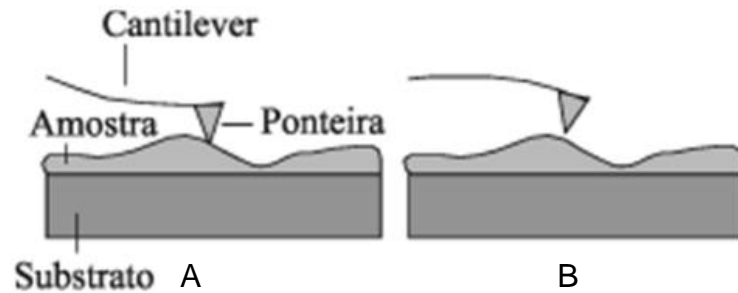


Figura 14: Esquema dos modos de operação de um microscopia de força atômica (A) modo contato e (B) modo não-contato.³⁵

1.5.3. Espectrometria de emissão óptica

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (do inglês Laser Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS) foi inicialmente realizada em 1962 por Brech, no qual ele utilizou um laser de rubi para gerar vapores na superfície de materiais metálicos e não metálicos.⁵¹ Esses vapores estiveram excitados por uma fonte auxiliar de energia para gerar um microplasma para detectar seu espectro de emissão.⁵¹

A comunidade científica vem demonstrando um elevado interesse nessa técnica devido a ser considerada como uma das técnicas espectroanalíticas multielementares de maior destaque para aplicações analíticas por meio de laser, viabilizando a análise direta em uma grande variedade de amostras e sem uma alternativa para métodos existentes.⁵²

Na Figura 15 está sendo mostrado um esquema básico do funcionamento de um espectrômetro LIBS.

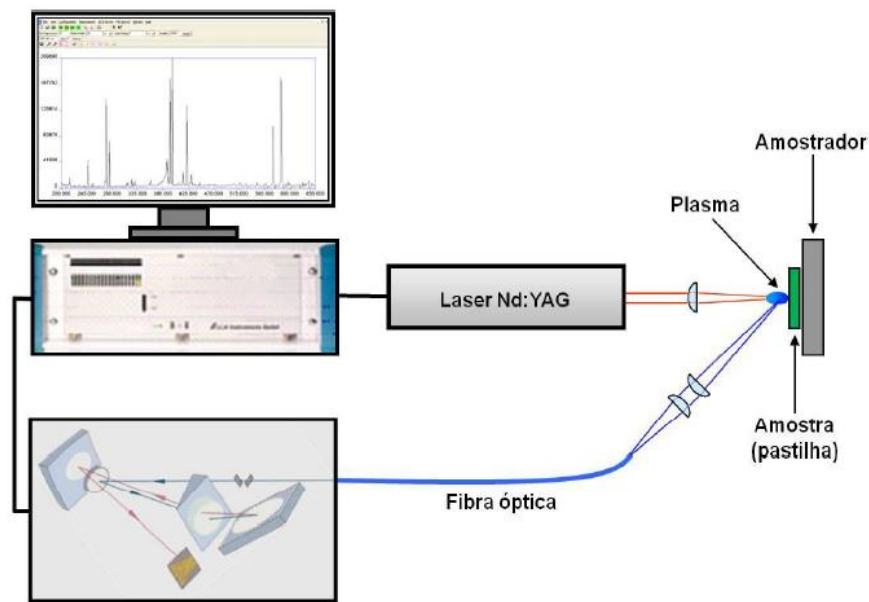


Figura 15: Diagrama de um espectrômetro LIBS.⁵³

O LIBS é uma técnica que utiliza a microamostragem por ablação por laser seguido da excitação dos átomos ou íons presentes no microplasma induzido. Ela possui um laser pulsado com energia variando entre 10 e 250 mJ, sendo a fonte de energia para realizar a vaporização de uma certa quantidade da amostra.⁵³ Esse laser é focalizado com auxílio de uma lente convergente, então gerando irradiações da ordem de GW/cm^2 para pulsos de duração de ns e formando um plasma de elevadas temperaturas, entre 9000 e 20000K.⁵⁴ Durante a relaxação os átomos ou íons emitem um espectro de emissão de radiação eletromagnética a partir de seus elementos, sendo que essa emissão é capturada e posteriormente direcionada para o espectrômetro que dispersa as radiações emitidas no plasma.⁵⁴ Normalmente esse espectro é analisado nas regiões do ultravioleta e do visível (UV-VIS) do espectro eletromagnético, entretanto é importante mencionar que emissões de raios X também podem ocorrer, mas isso dependerá da intensidade do laser.⁵⁵ Em certos espectrômetros, dependendo de seu detector, apresentam resolução óptica ($\lambda/\Delta\lambda$) entre 10000 e 20000, assim permitindo separação entre as linhas de, aproximadamente, 10 pm (na região próxima de 200 μm), sendo recomendável devido a melhor seletividade espectral.⁵⁵ Os sinais de emissão são medidos em um detector de estado sólido, que possui uma resposta entre 0,1 e 1,0 μs .⁵³

Conforme já foi informado, essa técnica possui vantagens em relação a outras técnicas similares, sendo que, vale destacar que é desnecessário o preparo de amostras, em certas aplicações, e pode ser realizadas análises diretas de materiais sólidos condutores ou não-condutores.⁵⁶

1.5.4. Difração de raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda entre 0,1 a 700 Å, assim sendo muito utilizado no estudo de estruturas de materiais, que possuem distâncias interatômicas em torno de 0,2 e 2,5 Å.⁴⁷

Esses raios são formados em tubos de vidro sob vácuo. Juntamente ao tubo, há um filamento de tungstênio que é utilizado como cátodo, em que é submetido a uma diferença de potencial, gerando uma corrente elétrica de feixe de elétrons acelerados em direção a um ânodo metálico, como por exemplo, o cobre.⁴⁷ Vide Figura 16. Posteriormente a esse bombardeamento pelos elétrons do cátodo, o ânodo emite uma nova radiação, denominada radiação X, e isso também gera o aquecimento do ânodo sendo necessário resfriá-lo com um sistema circulatório de água.⁴⁷

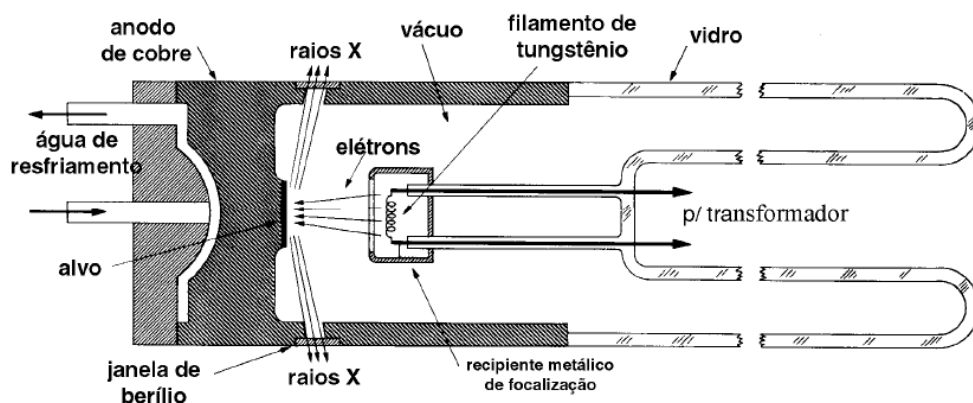


Figura 16: Corte longitudinal de um tubo de raios X tradicional.⁵⁷

A difração de raios X é a interação dos raios X incidentes com os elétrons dos átomos componentes de um material, no qual posteriormente são detectados os fótons difratados. O fóton de raios X, após sofrer a colisão com o elétron do material e ocorre o seu espalhamento, modifica sua trajetória, mas mantém o mesmo comprimento de onda da radiação incidente e o mesmo ângulo de incidência

(em que o ângulo refletido é igual ao ângulo de incidência).⁴⁷ Os ângulos refletidos estão correlacionados com as dimensões das celas unitárias e também com a orientação dos planos interatômicos hkl (índice de Miller) do material.⁴⁷

Os difratômetros podem ser divididos em duas formas, pelo método do pó ou com câmaras de monocristais acopladas, sendo que este último é apenas utilizado em situações específicas.⁵⁷

Nas câmaras de pó, um feixe de raios X fino é focalizado sobre a amostra que está centralizada em um dispositivo cilíndrico, no qual os feixes difratados interceptam um filme fotográfico que se encontra interno na câmara ou podem ser registrados também por um contador (detector) e um equipamento eletrônico associado, conforme mostrado na Figura 17.

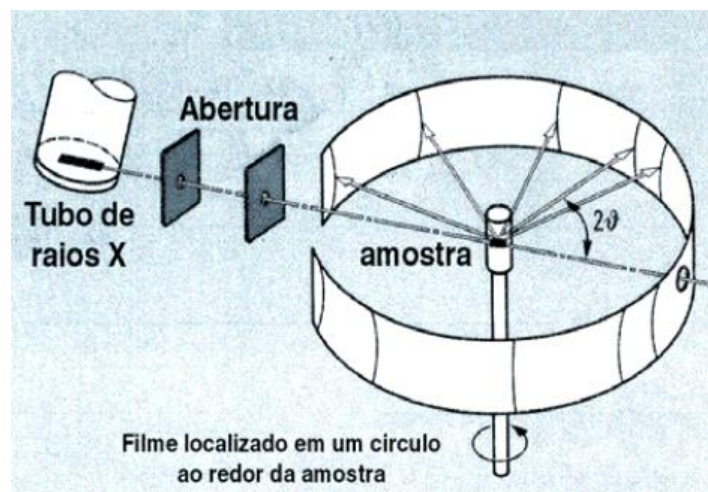


Figura 17: Difratômetro pelo método da câmara de pó.⁵⁷

O feixe difratado comporta-se como um cone com cume na amostra e ângulo de 2θ , no qual é simultaneamente registrados no filme círculos concêntricos com aberturas relacionadas a θ , conforme demonstrado na Figura 18, logo, com as distâncias interplanares das fases componentes do material.⁵⁷

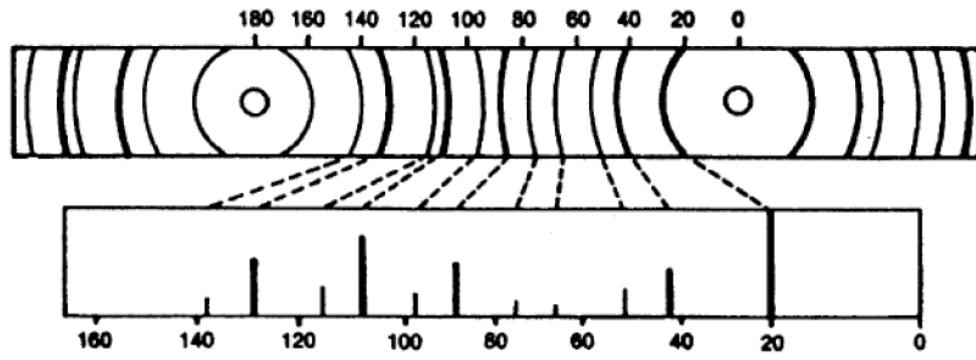


Figura 18: Resultados obtidos pela difração de raios X.⁵⁷

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é pesquisar a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 304 e o aço inoxidável ferrítico AISI 430 em solução com íons cloreto e na presença de dois inibidores de corrosão (Piridina e Benzimidazol).

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar um estudo morfológico dos dois aços utilizados no trabalho antes do ataque com o íon cloreto.
- Realizar um estudo eletroquímico, por meio da polarização potenciodinâmica e impedância, nos materiais com o ataque do cloreto.
- Estudar morfológicamente a extensão da corrosão dos materiais que sofreram o ataque eletroquímico do íon cloreto.
- Quantificar a eficiência do benzimidazol e da piridina como inibidores de corrosão, com técnicas eletroquímicas, em diferentes concentrações para os materiais no meio contendo cloreto.
- Observar a morfologia dos materiais e a redução da corrosão gerada pela utilização dos inibidores, após serem atacados eletroquimicamente.
- Realizar testes eletroquímicos em soluções marinhas reais e também testar a eficiência dos inibidores de corrosão nesse meio.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os aços utilizados nesse trabalho são o aço inoxidável austenítico 304 e o aço inoxidável ferrítico 430. Esses materiais foram todos doados pela empresa Tecnox, que se encontra no Bairro São Pedro, Vitória-ES, por meio de duas chapas retangulares de dimensões de 300mm x 200mm.

3.2. Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram preparados em dois formatos diferentes: em um formato de quadrado para as análises metalográficas, algumas análises morfológicas e perda de massa, e um formato de L para as análises eletroquímicas e algumas análises morfológicas. Conforme mostrado na Figura 19. Vale ressaltar que em ambos os formatos a área da amostra era sempre igual a 1 cm².

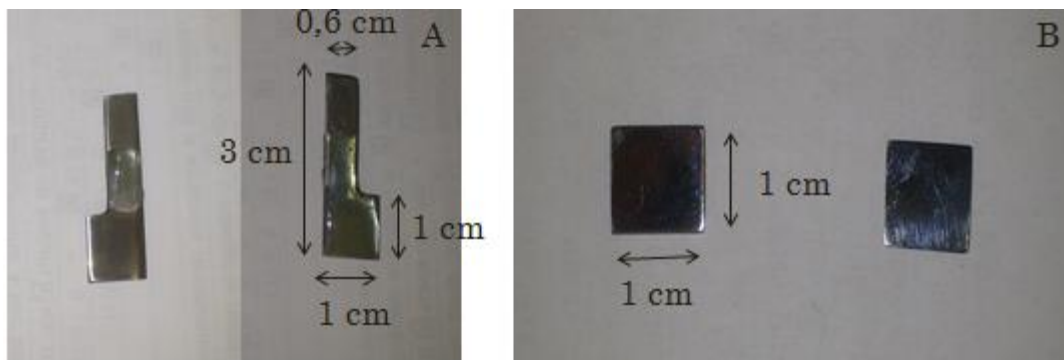


Figura 19: Geometria das amostras de aços inoxidáveis (a) Formato em L para análises eletroquímica, (b) Formato em quadrado para análises morfológicas.

Para todos os experimentos os corpos-de-prova foram submetidos a um tratamento da superfície que constituía do lixamento, com lixas de granulometria 220, seguida das lixas 320, 400, 600 e 1200. A troca de cada lixa é realizada quando se obtêm uma superfície uniforme, assim sendo necessário rotacionar a peça em 90° e lavar com água destilada para iniciar com a lixa seguinte. Posteriormente ao lixamento, as peças eram submetidas por um polimento com um abrasivo de alumina de granulometria 0,3 μm , no qual eram depositadas pequenas quantidades do abrasivo em um pano de polimento e com água destilada para lubrificar. Por fim,

as peças eram lavadas com etanol para desengordurar e secadas com um jato de ar quente.

3.3. Caracterização Metalográfica

Uma vez que a superfície dos materiais metálicos obtida não possuía riscos, utilizando-se a geometria em quadrado, foi realizado o ataque eletroquímico para revelar a microestrutura dos aços. O ataque eletrolítico foi realizado com ácido oxálico 10% e foi empregada uma voltagem de 6V durante um tempo de 20 segundos. Esse ataque foi realizado segundo a norma ASTM A262 (prática A) que é utilizada para a dissolução de materiais ricos em cromo, com o objetivo de identificar os carbonetos de cromo em aços inoxidáveis.⁵⁸ Como nesse trabalho foi utilizado apenas para revelar a microestrutura, logo, o ataque realizado foi menos intenso que o original da norma ASTM A262.⁵⁸

A caracterização microestrutural foi realizada no laboratório de Instrumentação, no Núcleo de Competências de Óleos Pesados (NCOP), UFES, com o auxílio de um microscópio do Raman. **VER AS ESPECIFICAÇÕES COM PV**

3.4. Preparo das soluções

Para a determinação a resistência à corrosão foi realizada ensaios de polarização potenciodinâmica com soluções contendo cloreto e uma mistura de cloreto com os inibidores, o benzimidazol ou a piridina. Todos os reagentes utilizados são de grau analítico, no qual o cloreto de sódio utilizado foi da Impex P.A. – ACS, o benzimidazol utilizado foi da Sigma-Aldrich 98% e a piridina utilizada foi da Merck ACS, Reag. Ph Eur, As soluções utilizadas no trabalho estão apresentadas na Tabela 2, no qual optou-se por manter a concentração do cloreto constante em 3% m/v e variar a concentração dos inibidores utilizados nesse trabalho.

Tabela 1: Composição química das soluções utilizadas nos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Solução	Composição química
1	0,5 mol/L NaCl

2	0,5 mol/L NaCl + 5 ppm de inibidor
3	0,5 mol/L NaCl + 25 ppm de inibidor
4	0,5 mol/L NaCl + 50 ppm de inibidor
5	0,5 mol/L NaCl + 100 ppm de inibidor
6	0,5 mol/L NaCl + 500 ppm de inibidor
7	0,5 mol/L NaCl + 1000 ppm de inibidor

Para as medidas realizadas com a água do mar as soluções preparadas dos inibidores possuem a melhor concentração de inibição, conforme será encontrada nas posteriores análises, sendo que foi utilizada a água do mar para a confecção em vez de uma solução de cloreto de sódio. A coleta dessa água ocorreu na Praia de Camburi, em Vitória-ES, sempre no horário das 7 horas da manhã e também no mesmo lugar, sempre nas terças-feiras e quintas-feiras, para reduzir qualquer poluição na água gerada pela população que utiliza o balneário, e durante 3 semanas seguidas. Na Tabela 2 seguem as condições climáticas nos dias das amostragens, sendo que as amostra foram realizadas nos dias 10, 12, 17, 19, 24, 26 de Setembro.

Tabela 2: Condições climáticas nos dias das amostragens.

Amostra	Temperatura	Umidade	Direção do vento	Intensidade do vento
1	24 °C	72 %	oeste	6 Km/h
2	21 °C	94 %	oés-noroeste	4 Km/h
3	30 °C	76 %	norte	6 Km/h
4	23 °C	94 %	lés-nordeste	7 Km/h
5	23 °C	94 %	su-sudeste	2 Km/h
6	21 °C	60 %	su-sudoeste	15 Km/h

*As condições climáticas foram retiradas do site do Climatempo.⁵⁹

3.5. Ensaio de polarização potenciodinâmica

Uma vez que as superfícies das peças, no formato em L, estavam uniformes após a preparação dos corpos-de-prova, foi realizado o ensaio de polarização potenciodinâmica. Para esses ensaios foi utilizado um potenciostato/galvanostato da

AUTOLAB de modelo 302N acoplado com um computador com software GPES (Metrohm Autolab, Herisau, Suíça), no laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica, UFES. A célula eletroquímica utilizada era um béquer confeccionado em vidro de borossilicato com abertura superior para três eletrodos, com cerca de 40 mL de solução de teste. O contraeletrodo utilizado foi um eletrodo de carbono com dimensões de 2,1 cm x 1,75 cm x 0,5 cm e o eletrodo de referência foi um eletrodo de prata/cloreto de prata saturado ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl}_{\text{sat}})}$). A célula eletroquímica está representada na Figura 20.

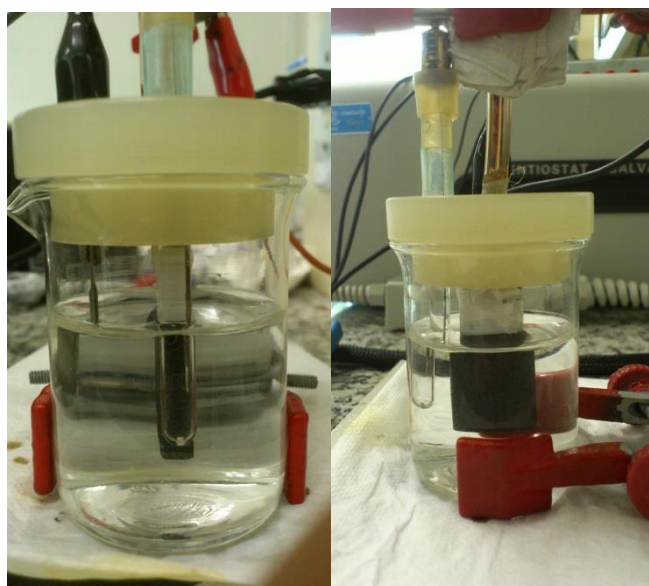


Figura 20: Arranjo experimental utilizado para as medidas eletroquímicas nesse trabalho, em duas visões.

Inicialmente foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto, no qual a análise foi realizada em torno de 2000s para determinar o potencial de circuito aberto de cada amostra para a análise da polarização potenciodinâmica. As soluções foram deixadas naturalmente arejadas e não agitadas. Posteriormente, as medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas em torno de ± 250 mV do potencial de circuito aberto com uma taxa de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os ensaios foram todos realizados em duplicata e em um intervalo de temperatura de $21,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

3.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Quando as superfícies das peças, no formato em L, estavam uniformes após a preparação dos corpos-de-prova, foi realizado o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica igual ao da polarização potenciodinâmica, Figura 19, no potencial de corrosão obtido pela polarização potenciodinâmica com 3600s de equilíbrio e com intervalo de frequências de todas as medidas foi de 100 kHz até 10 mHz com 10 medidas por década logarítmica em um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB de modelo 302N acoplado com um computador com software FRA (Metrohm Autolab, Herisau, Suíça). As simulações dos dados obtidos nas análises foram realizadas com auxílio do software Zview (Scribner Associates, Virginia, USA), utilizando o circuito equivalente da Figura 11.

3.7. Difração de Raios X

Para analisar a superfície dos corpos-de-prova sem o ataque pelo cloreto utilizou-se, dentre outras técnicas, a difração de raios X com uma radiação do $\text{CuK}\alpha$, de comprimento de onda (λ) de 1,52056 Å, com uma varredura com o ângulo inicial (2θ) de 10° e final de 110° operado a 40 kV. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Brüker, modelo D8 Discover, no laboratório de Difração de raios X, UFES. A partir dos espectros obtidos os dados foram tratados com o auxílio do software Search-Match (Oxford Cryosystems, Oxford, Inglaterra) e comparados com os padrões de referência disponibilizado pelo próprio software.

3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises morfológicas dos corpos-de-prova dos aços inoxidáveis sem o ataque de cloreto, com o ataque de cloreto, na ausência e presença dos inibidores, foram realizadas por MEV. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Plasma Térmico do Departamento de Física da UFES. O microscópio eletrônico utilizado foi um Shimadzu modelo SS550 com analisador de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplado. As micrografias foram obtidas em uma ampliação de 600x com energia de feixe de 20 keV. Com o EDX foram realizadas análises pontuais, sem o auxílio da varredura, utilizando um feixe de elétrons com energia da ordem de

20 keV. As análises semi-quantitativas foram realizadas utilizando o padrão interno do equipamento.

3.9. Microscopia de Força Atômica

As análises morfológicas dos corpos-de-prova foram ainda realizadas por MFA, tanto sem o ataque de cloreto quanto com o ataque de cloreto, na ausência e presença dos inibidores em sua melhor concentração em relação à eficiência de inibição. O microscópio utilizado foi um microscópio confocal alpha da marca WiTec e modelo 300R, com módulo de MFA, no laboratório de Instrumentação, UFES. As medidas foram realizadas varrendo uma área de $100 \mu\text{m}^2$ no modo não contato usando uma ponta de nitreto de silício com constante de força de 42 N/m.

3.10. Espectroscopia de Emissão Óptica

A partir do corpo-de-prova em formato retangular, com dimensões de 3,0 cm x 2,0 cm, ele foi submetido ao lixamento com uma lixa de granulometria 150 para retirar qualquer produto de corrosão da superfície do mesmo. **AINDA FALTAM OS PARÂMETROS DO EQUIPAMENTO.**

3.11. Perda de massa

A análise de perda de massa foi realizada segundo a norma ASTM G 31-72 (2004)⁶⁰, no qual o corpo-de-prova na forma de um quadrado, posteriormente ao ter passado pelo processo de lixamento e polimento, foi determinado suas dimensões e a massa inicial. Então, os corpos-de-prova foram submersos na amostra de cloreto de sódio 3% m/m e sem o inibidor, em um volume de 50 mL durante um intervalo de 3 meses. Posteriormente a esse intervalo os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e realizou-se a decapagem segundo a norma da Petrobrás N-2364⁶¹, com ácido nítrico a 10 % v/v durante 5 segundos. Após a decapagem o material foi novamente lavado com água destilada e seco por jatos de ar quente para que fosse possível realizar pesa-lo novamente.

Por fim, a taxa de corrosão, apresentada em mm/ano, foi calculada com o auxílio da equação 20, conforme mostrada abaixo.⁶⁰

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K \cdot W}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (20)$$

onde: K é uma constante que depende do material (em mm/ano), W é a perda de massa (em gramas), A é a área do corpo-de-prova (em cm²), t é o tempo de exposição (em horas) e ρ é a massa específica do material (g/cm³), onde para o aço inoxidável austenítico AISI 304 é 8,0 g/cm³ e para o aço inoxidável ferrítico AISI 430 é 7,7 g/cm³.⁶²

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudos da estrutura e morfologia das ligas metálicas sem ataque dos íons cloreto

4.1.1. Análises de Metalografia

Antes de se realizar qualquer estudo eletroquímico e morfológico dos aços com o ataque do cloreto e também com a utilização dos inibidores em várias concentrações diferentes há a necessidade de realizar o estudo estrutural das ligas metálicas para se observar as características de cada uma. No qual esse estudo foi realizado com auxílio das técnicas de metalografia, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDX) acoplado, espectroscopia de emissão óptica e difração de raios X (DRX).

Para se realizar a caracterização microestrutural do aço inoxidável AISI 304 foi polido com alumina de até 0,3 μm . A Figura 21 mostra o corpo-de-prova após ter sido realizado o ataque.

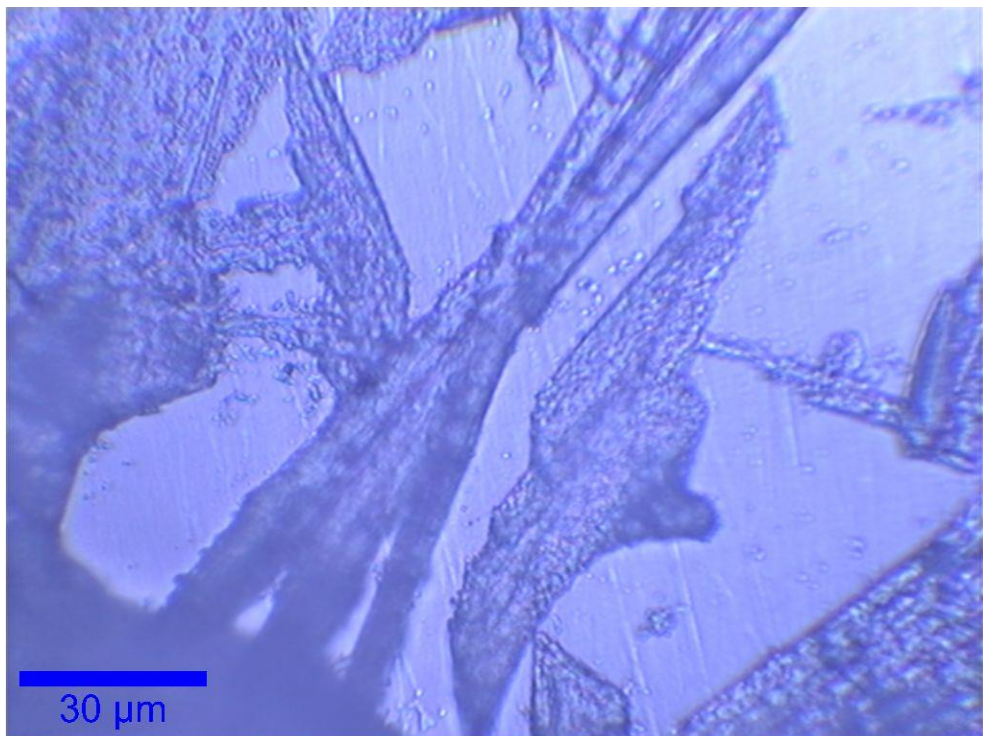


Figura 21: Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 304. Polimento com alumina de 0,3 μm e ataque eletrolítico realizado com ácido oxálico 10%. Ampliação de 500x.

Na Figura 21 se pode observar que a microestrutura do aço AISI 304 é constituída por grãos de austenita recristalizados. Pode-se ainda observar que há também a presença de maclas de recozimento, sendo características desse material, conforme foi comparado com o Handbook de Metalografia e microestrutura.¹⁸

Já para o aço inoxidável ferrítico AISI 430, a Figura 22, mostra a microestrutura do corpo-de-prova após ter sido realizado o ataque do mesmo com o ácido oxálico a 10%.

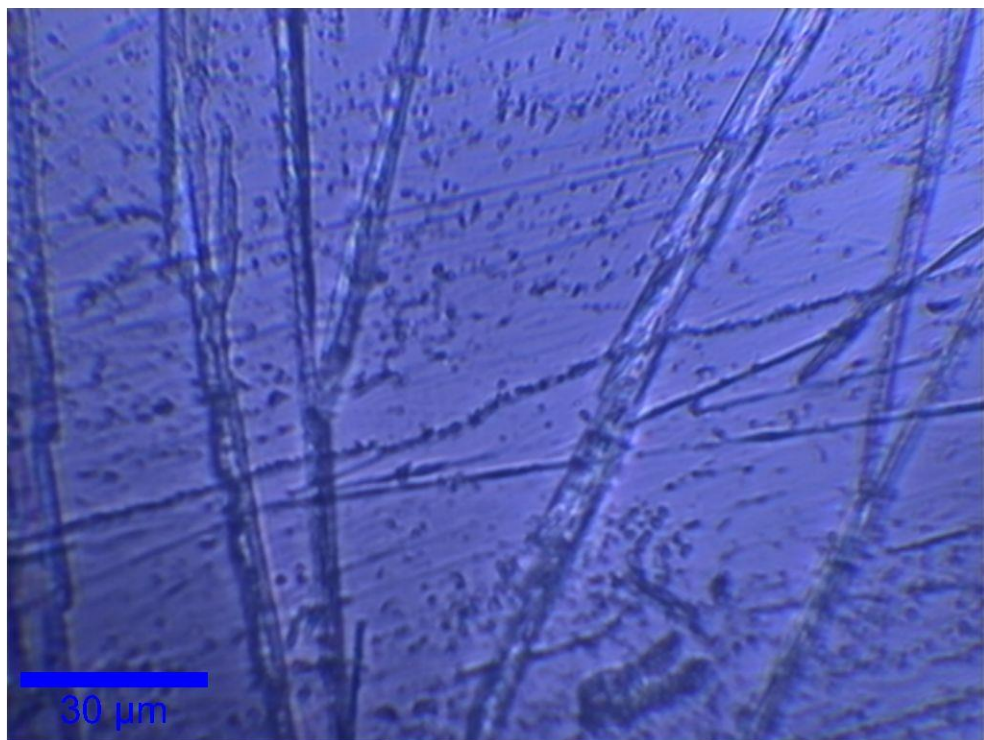


Figura 22: Microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 430. Polimento com alumina de 0,3 μm e ataque eletrolítico realizado com ácido oxálico 10%. Ampliação de 500x.

Na Figura 22 é possível observar cavidades que são regiões existia a precipitação de carbonetos de cromo. Nota-se ainda a presença de carbonetos globulares intragranulares que é devido ao tratamento térmico de recuperação da sensibilidade, que é um processo que os aços são submetidos, e também carbonetos de contornos de grãos de ferrita.

4.1.2. Análises de Difração de Raios X

As Figuras 23 e 24 mostram o padrão de DRX dos aços inoxidáveis investigados neste trabalho.

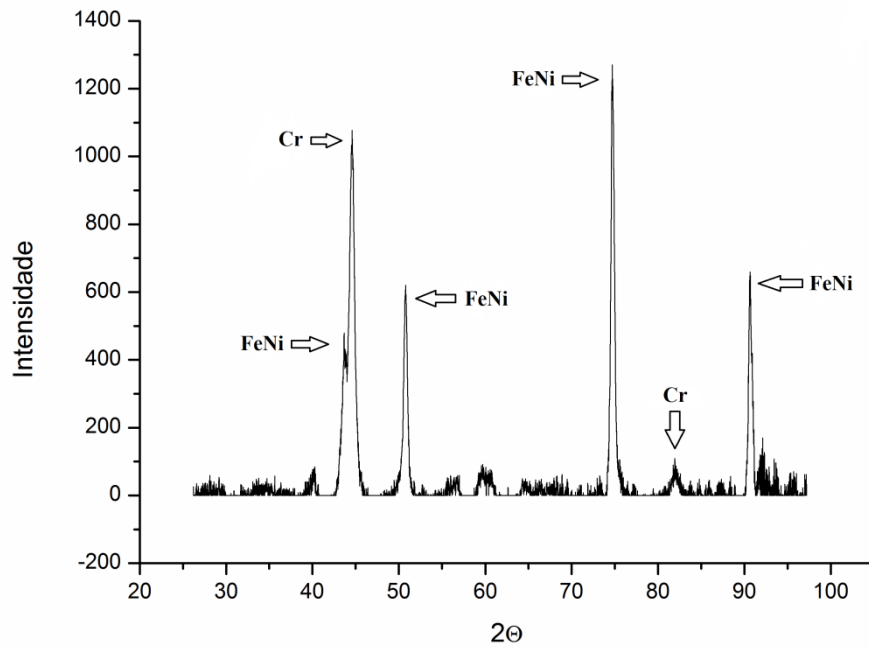


Figura 23: Padrão de difração de raios X do aço inoxidável austenítico AISI 304.

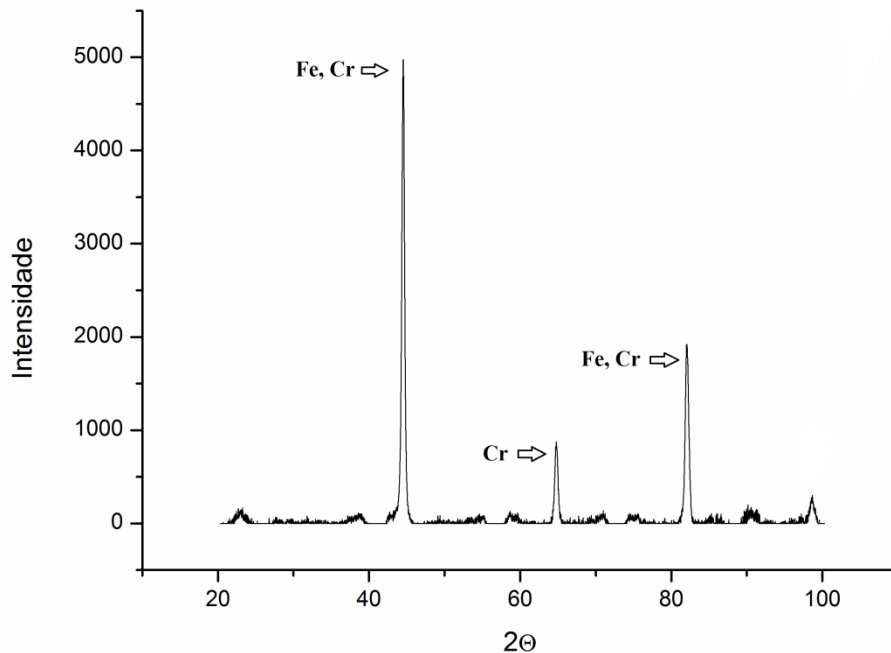


Figura 24: Padrão de difração de raios X do aço inoxidável ferrítico AISI 430.

Como pode ser visto na Figura 23 o aço inoxidável AISI 304 tem picos de difração em 2θ : $44,59^\circ$, $50,79^\circ$, $74,71^\circ$ e $90,62^\circ$ que pode ser associados a fase composta por ferro-níquel (Fe-Ni) PDF-[3-1209].⁶³ Além disso, a curva de DRX mostra também picos de difração em $44,56^\circ$ e $84,84^\circ$ o que pode ser atribuído a fase de cromo, conforme dados do PDF-[1-1261].⁶³ Já a Figura 24 mostra o padrão de DRX do aço inoxidável AISI 430 com picos de difração em 2θ : $44,53^\circ$, $64,79^\circ$, $82,07^\circ$ e $98,57^\circ$ que pode ser associado a fase de ferro-cromo (Fe-Cr), no qual pode ser comprovado pelo PDF [3-396].⁶³ Um fato interessante que pode ser observado é que há uma diferença na segregação das fases entre as ligas, mas quando se observa a composição química de ambas (Tabela 3) torna-se algo esperado, devido que o aço AISI 304 possui uma quantidade de níquel mais de 10x superior ao do aço AISI 430, logo gerando uma diferença importante entre os dois aços.

4.1.3. Análises de Espectrometria de Emissão Óptica

Ainda é possível caracterizar os corpos-de-prova com o auxílio da técnica de espectroscopia de emissão óptica, sendo que os dados obtidos por essa técnica são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Dados da composição química dos aços inoxidáveis austenítico AISI 304 e ferrítico AISI 430 pela espectroscopia de emissão óptica.

Composição Química (%)								
AISI	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Outros elem.
	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.			
304*	0.08	2.00	0.75	0.045	0.030	18.00 -	8.0 -	N 0.10
						20.00	10.5	máx.
304 experimental	0.0576	1.18	0.444	0.0378	<0.050	18.4	9.28	
430*	0.12	1.00	1.00	0.040	0.030	16.00 -	0.75	-
						18.00		
430 experimental	0.0592	0.365	0.359	0.0170	0.0024	16.4	0.157	

* Os dados foram retirados do Handbook de metalografia e microestrutura.¹⁸

Pela análise da Tabela 3, para ambos os materiais, se pode observar que todos os elementos ficaram dentro do esperado, no qual para os elementos C, Mn, Si, P e S a composição química apresentada no Handbook é a máxima permitida, assim as composições encontradas ficaram abaixo do máximo valor permitido. Algo interessante notar é que a composição química do enxofre não pôde ser quantificada para o aço AISI 304. Por meio dessa análise, juntamente com outras realizadas, foi possível demonstrar que os aços utilizados neste trabalho foram realmente os aços inoxidáveis austenítico AISI 304 e ferrítico AISI 430.

4.1.4. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 25 é mostrada a superfície do aço AISI 304 sem o ataque de ácido oxálico, onde são observadas inclusões em sua superfície, sendo os pontos na micrografia de coloração diferente.

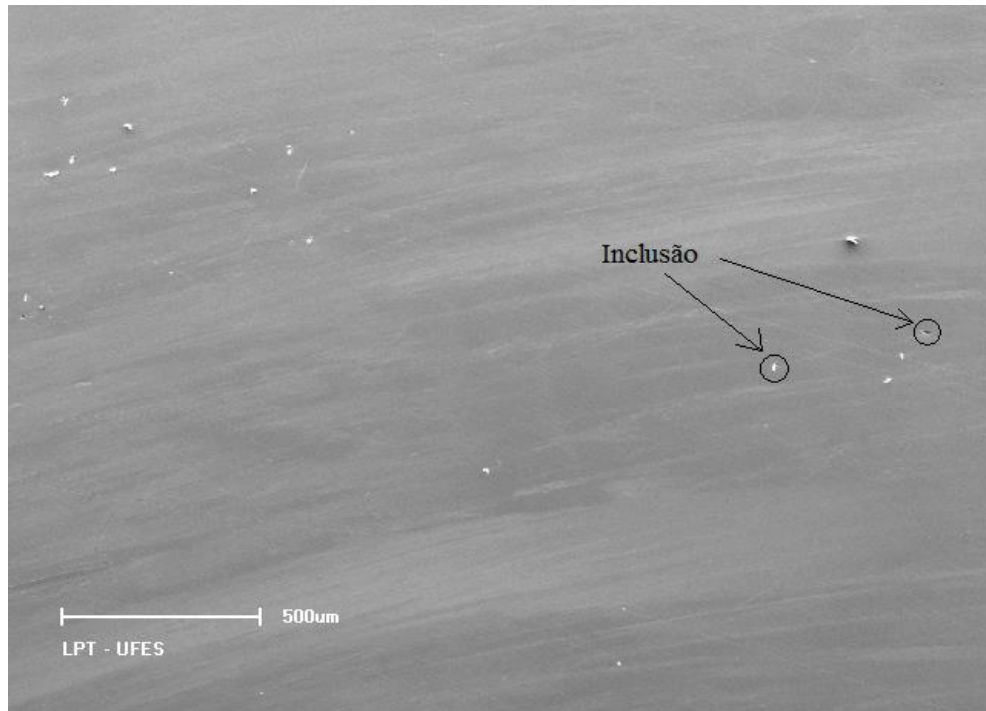


Figura 25: Imagem de MEV da distribuição das inclusões na superfície do aço inoxidável austenítico AISI 304. Ampliação de 40x.

A partir de um ponto da superfície do corpo-de-prova foi realizada uma ampliação e uma análise de EDX, no qual se certificou que a superfície escolhida não possuía nenhuma inclusão, sendo chamada de matriz, conforme pode ser observado na Figura 26.

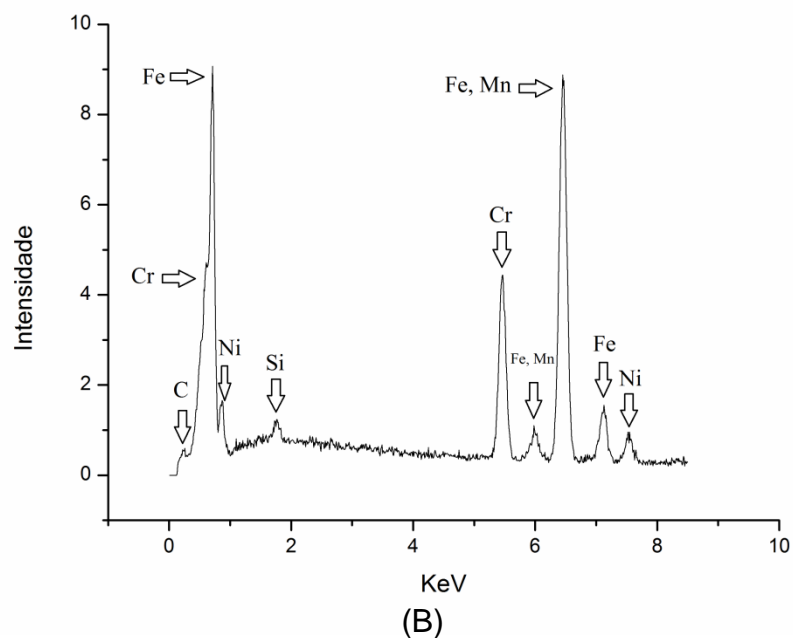
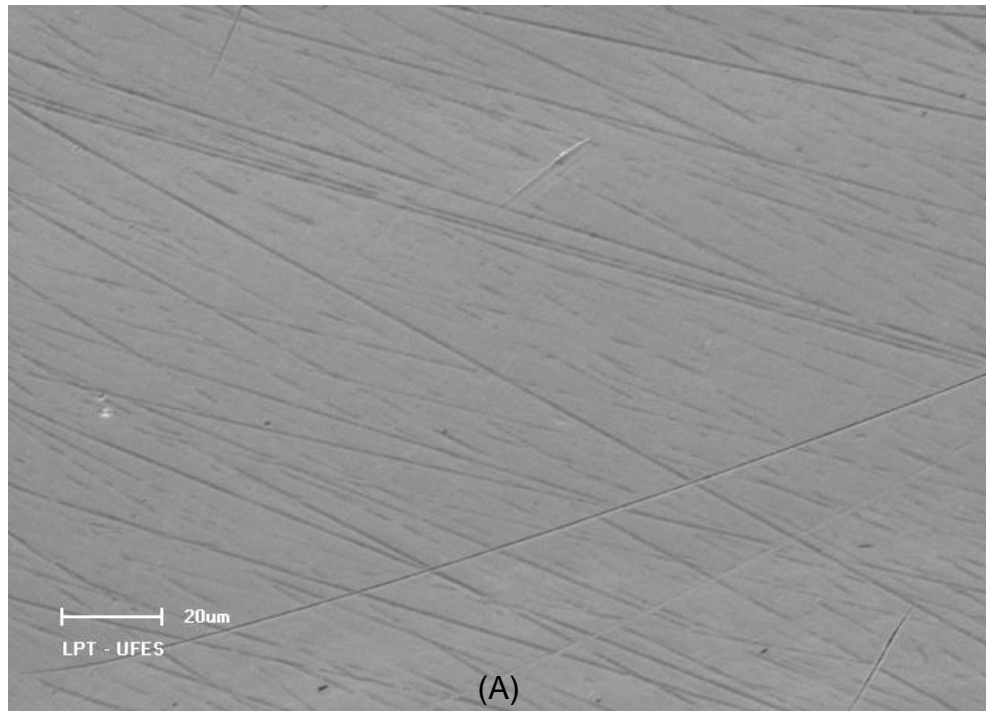


Figura 26: (A) Imagem de MEV da superfície do aço inoxidável austenítico AISI 304 com ampliação de 600x. (B) Espectro da análise por EDX da matriz.

Já é conhecido na literatura que as inclusões são os pontos mais suscetíveis à dissolução durante o processo corrosivo.⁵ Com isso, a nucleação e o posterior crescimento do pite ocorrem ao redor desses pontos, já que são materiais de composição diferente ao da superfície da liga que a envolve e por existirem duas

áreas diferentes em uma mesma superfície e no mesmo meio gera uma pilha galvânica transformando a liga em um ânodo e ocorrendo a corrosão do mesmo. Na Figura 27 observa-se uma inclusão com alta composição de carbono.

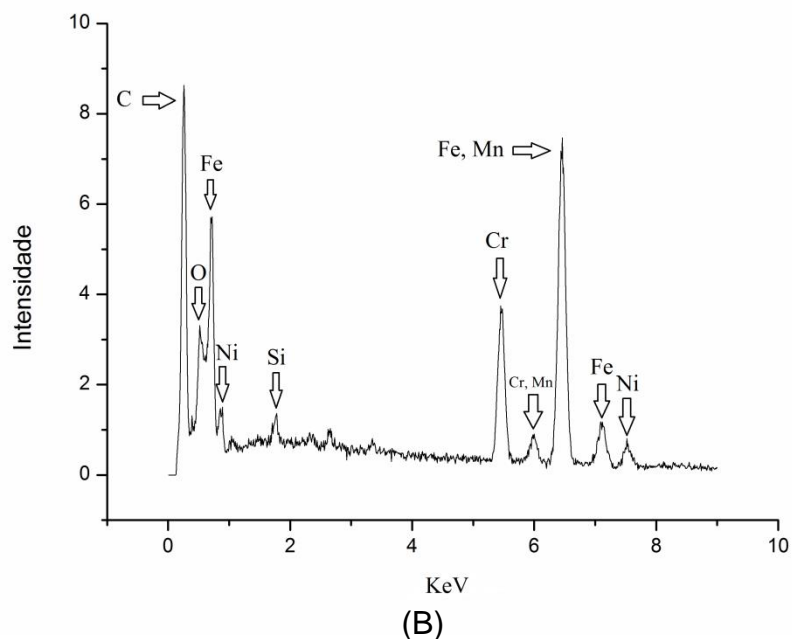
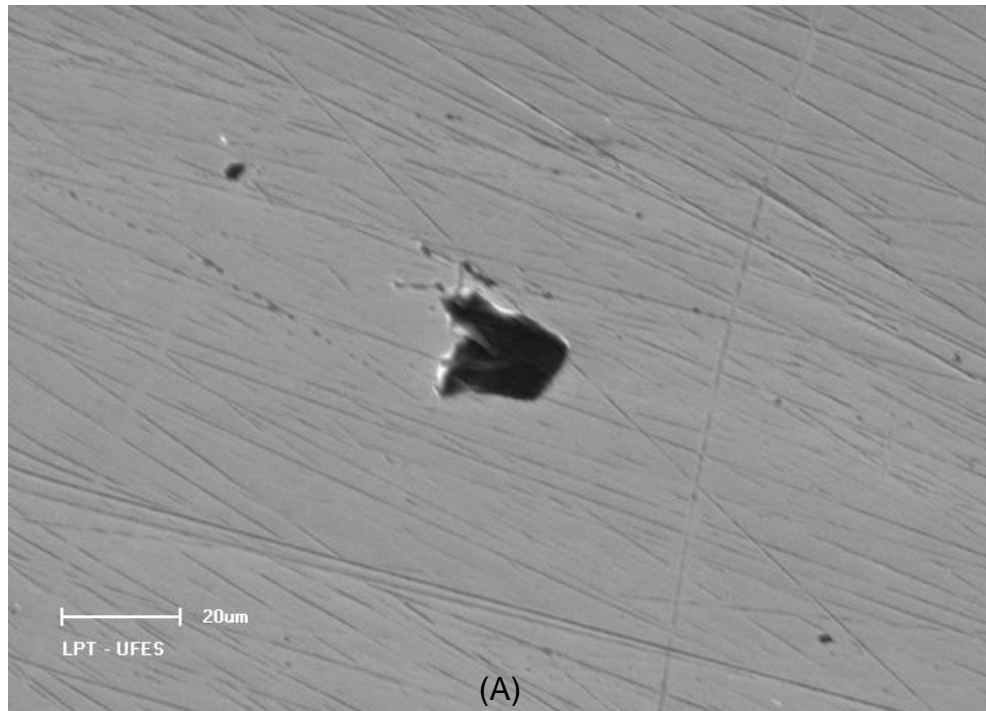


Figura 27: (A) Imagem de MEV da inclusão encontrada no aço inoxidável austenítico AISI 304 com aumento de 600x. (B) Espectro da análise de EDX na inclusão presente na superfície do corpo-de-prova.

Quando se compara as Figuras 26B e 27B é observado o aumento da composição química do carbono e o aparecimento de um pico referente ao oxigênio, e a composição química dos demais componentes da liga sem mantém. Com isso, pode-se sugerir que essa inclusão é composta por carbetos e óxidos dos materiais metálicos, sendo então inclusões metálicas.

Na Figura 28 é observada a micrografia da superfície do aço AISI 430, sem o ataque do ácido oxálico, onde também é possível observar a existência de inclusões.

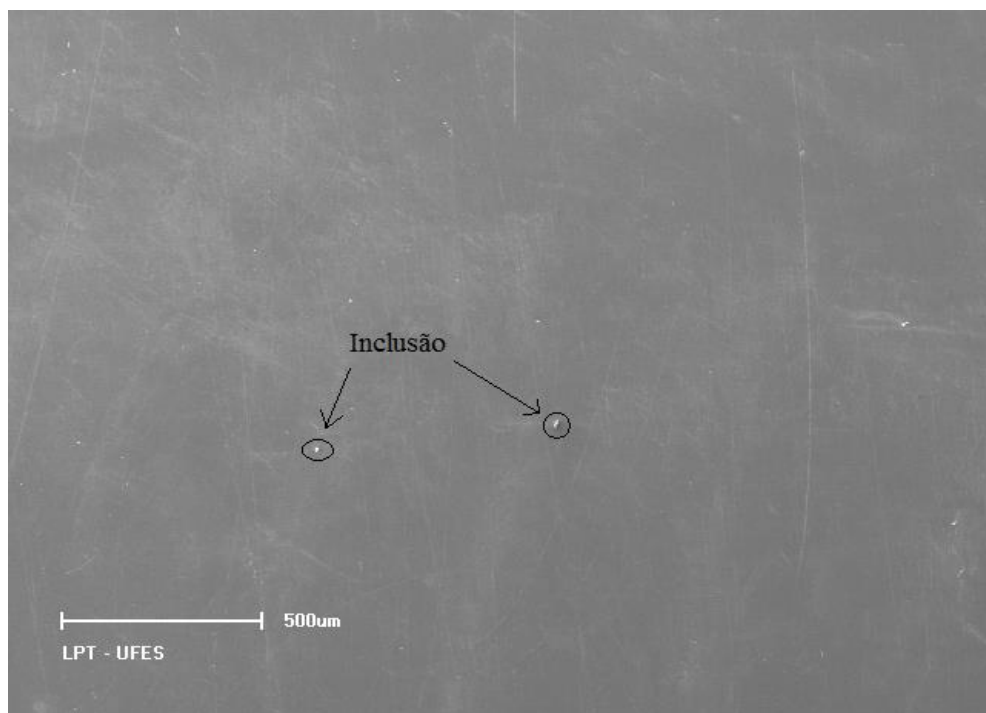


Figura 28: Imagem de MEV da distribuição das inclusões na superfície do aço inoxidável ferrítico AISI 430. Ampliação de 40x.

Para obter um parâmetro para comparar com outras micrografias foi selecionado um ponto aleatório na superfície do corpo-de-prova e foi realizada uma ampliação juntamente com uma análise de EDX, Figura 29, sendo que se certificou que a superfície escolhida não possuía nenhuma inclusão e assim gerando uma informação errônea, sendo ela chamada de matriz.

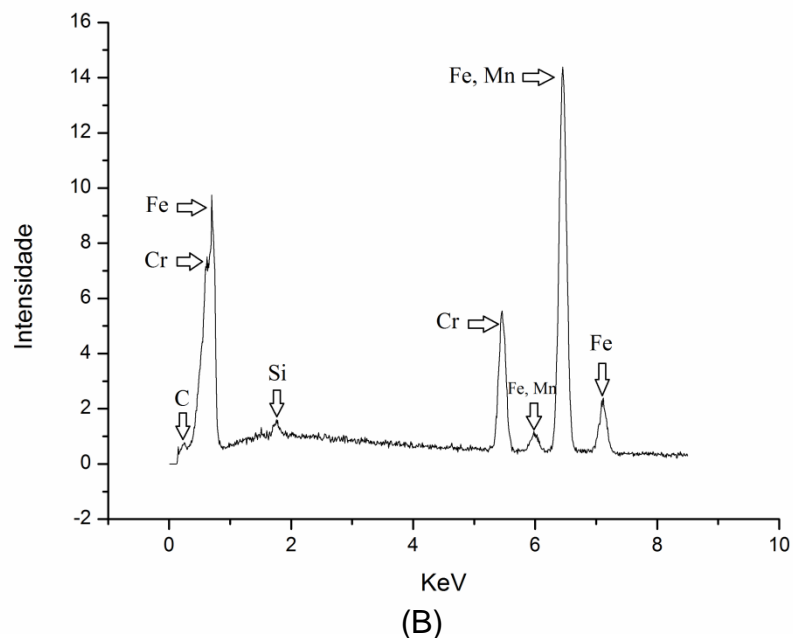
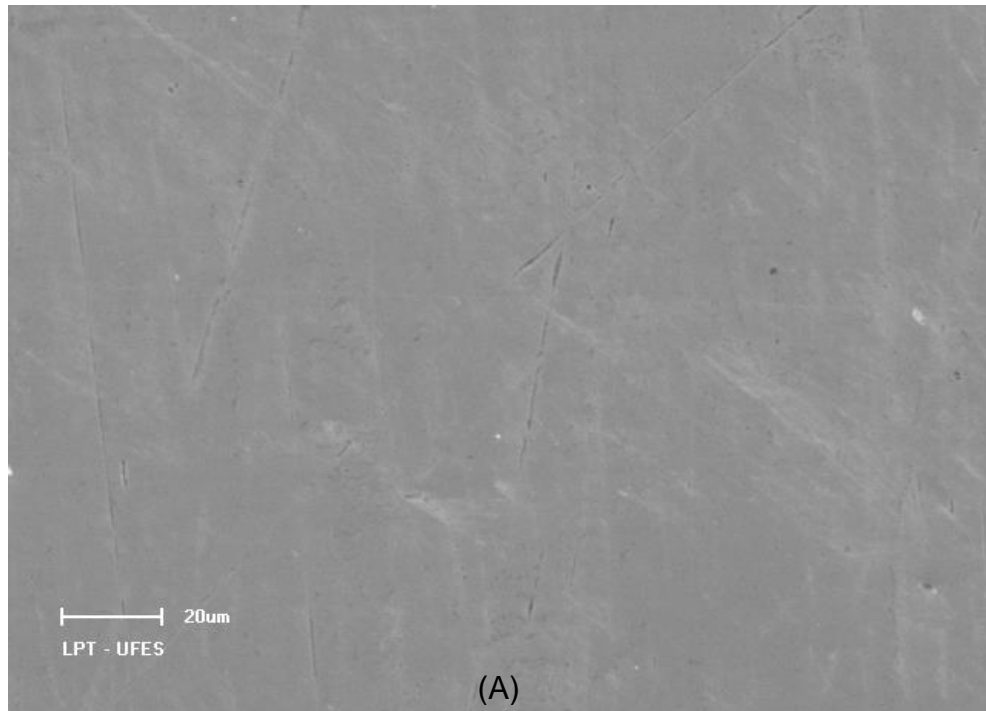


Figura 29: (A) Imagem de MEV da superfície do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com ampliação de 600x. (B) Espectro da análise por EDX da matriz.

Conforme mencionado anteriormente, as inclusões são importantes pontos a ser estudados. Quando comparadas as Figuras 26 e 29, é observado o desaparecimento dos picos de níquel, isso ocorre novamente devido a composição do mesmo ser 10x superior no aço AISI 304 comparado com o aço AISI 430.

Percorrendo a superfície do aço AISI 430 foram observadas algumas inclusões, no qual duas inclusões diferentes estão representadas nas Figuras 30 e 31.

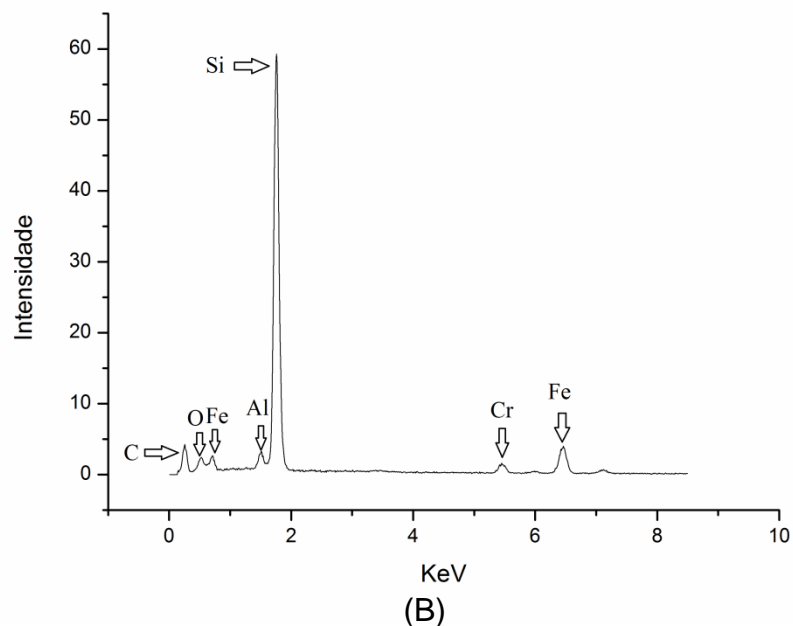
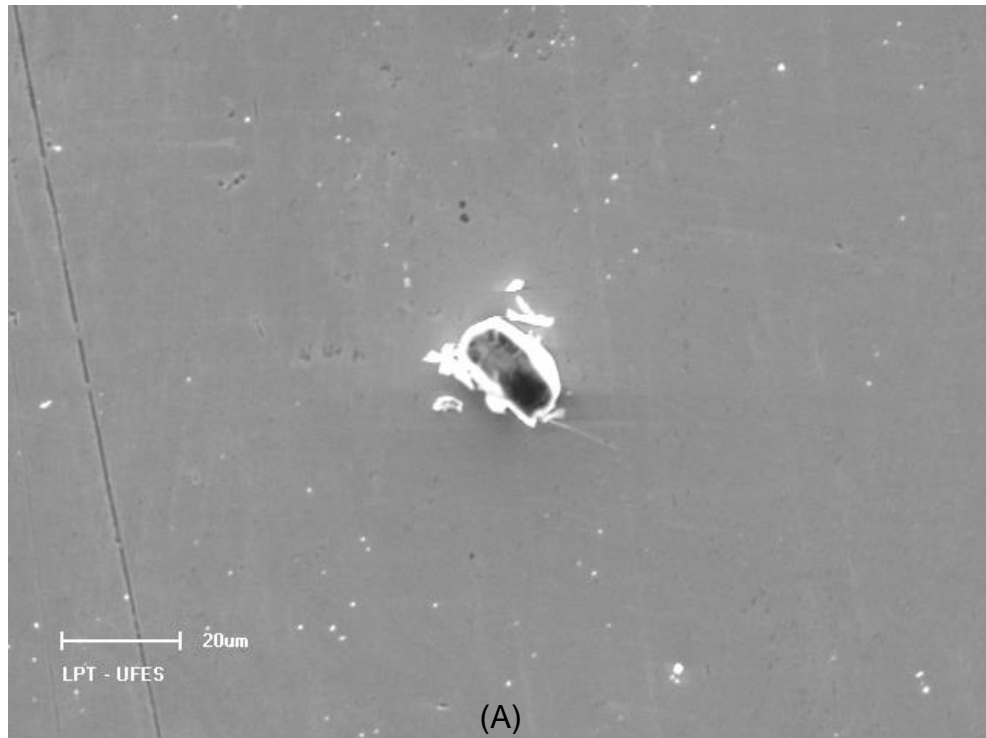


Figura 30: (A) Imagem de MEV da inclusão de silício encontrada no aço inoxidável ferrítico AISI 430 com aumento de 600x. (B) Espectro da análise de EDX na inclusão presente na superfície do corpo-de-prova.

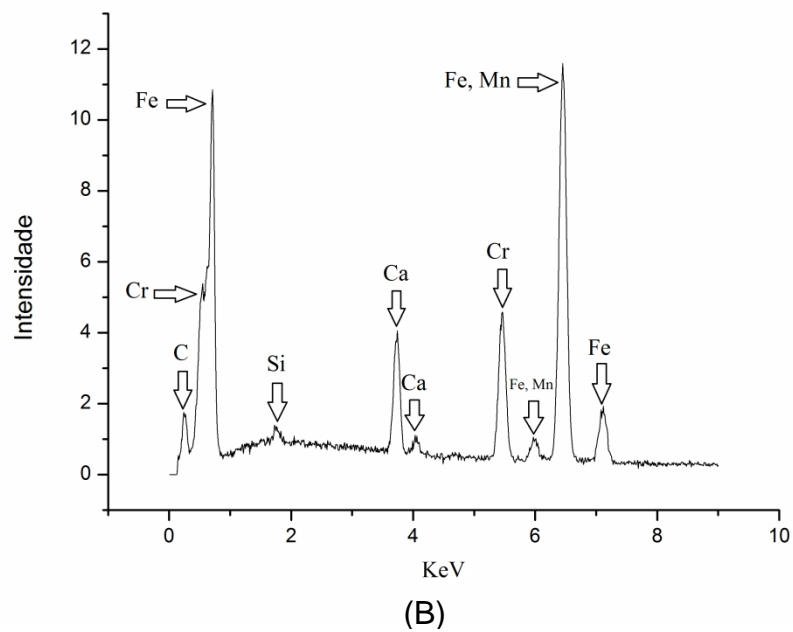
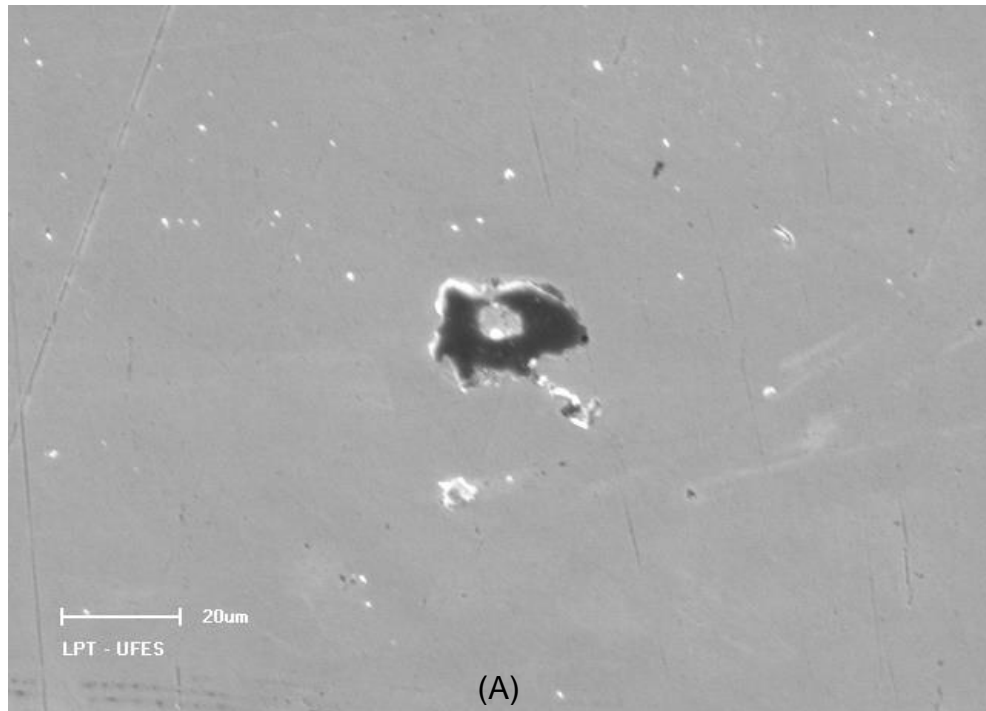


Figura 31: (A) Imagem de MEV da inclusão de cálcio encontrada no aço inoxidável ferrítico AISI 430 com aumento de 600x. (B) Espectro da análise de EDX na inclusão presente na superfície do corpo-de-prova.

Conforme demonstrado nas Figuras 30 e 31, respectivamente, foram encontradas inclusões de silício (devido ao grande pico de silício obtido) e do aparecimento de um pico de cálcio. Elementos como o cálcio, silício e também o

alumínio são adicionados na aciaria para realizar a desoxidação do metal líquido, pois nessa parte do processo esse material é altamente reativo frente a elementos como o oxigênio. Vale ressaltar que em aproximadamente 0,53 KeV encontra-se o pico de O, logo podendo estar encoberto pelo pico de Cr em 0,58 KeV. Assim as inclusões encontradas podem ser óxido de cálcio e óxido de silício.

4.2. Estudo da estrutura e morfologia das ligas metálicas com o ataque de cloreto

4.2.1. Análises de Polarização Potenciodinâmica

Inicialmente foi realizada uma técnica de potencial de circuito aberto para se descobrir a faixa de potencial que seria aplicada na polarização potenciodinâmica, no qual seria ± 250 mV a partir do potencial de circuito aberto.

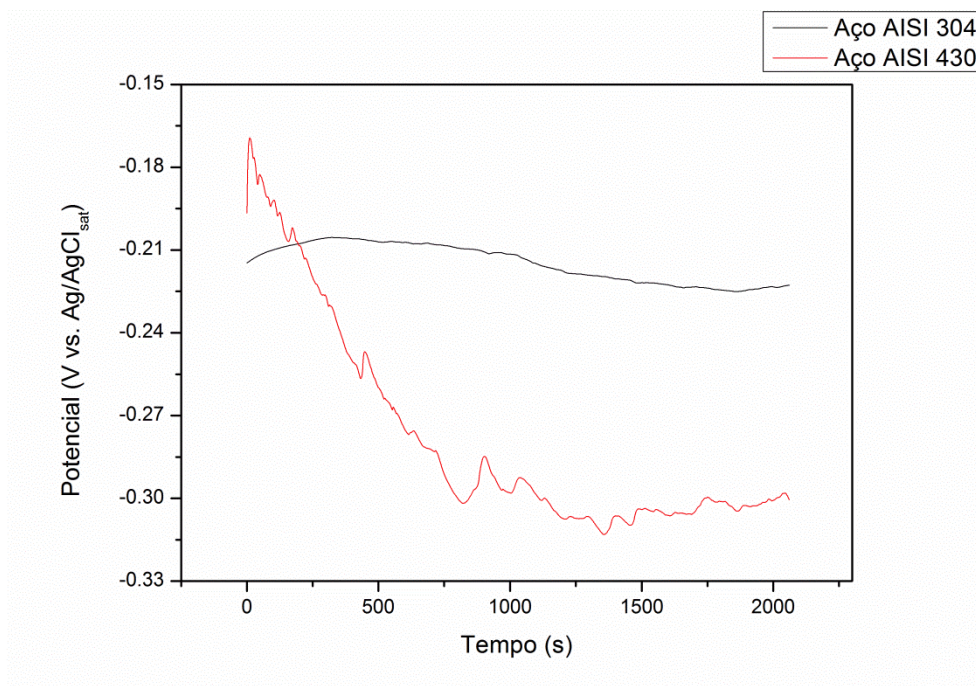


Figura 32: Curvas de potencial de circuito aberto para as ligas AISI 304 e AISI 430 em presença de 3,0 % de cloreto de sódio e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Na Figura 32 é possível observar que para o aço AISI 304 o potencial de circuito aberto ficou em torno de - 223 mV e do aço AISI 430 ficou em torno de - 300 mV, ambos contra Ag/AgCl(KCl_{sat}).

A Figura 33 mostra as curvas de polarização do aço inoxidável austenítico AISI 304 e do aço inoxidável ferrítico AISI 430 em uma solução de NaCl 3% em massa. É possível observar que a densidade de corrente anódica entre 100 mV a 500 mV vs. Ag/AgCl ($K_{Cl_{sat}}$) é mais elevada para o aço AISI 430 do que para o aço inoxidável AISI 304. Pode ser observada nas curvas de polarização, a presença de um grande domínio de região passiva (por volta de 1300 mV para o aço AISI 304 e em torno de 1150 mV aço AISI 430). Além disso, ainda se pode ver que a densidade de corrente passiva é muito pequena em todo o intervalo de potencial, indicando assim uma boa eficiência de proteção da superfície dos materiais. No entanto, não pode ser visto o comportamento de transição ativo-passivo, o que é consistente com os resultados descritos antes.⁶⁴

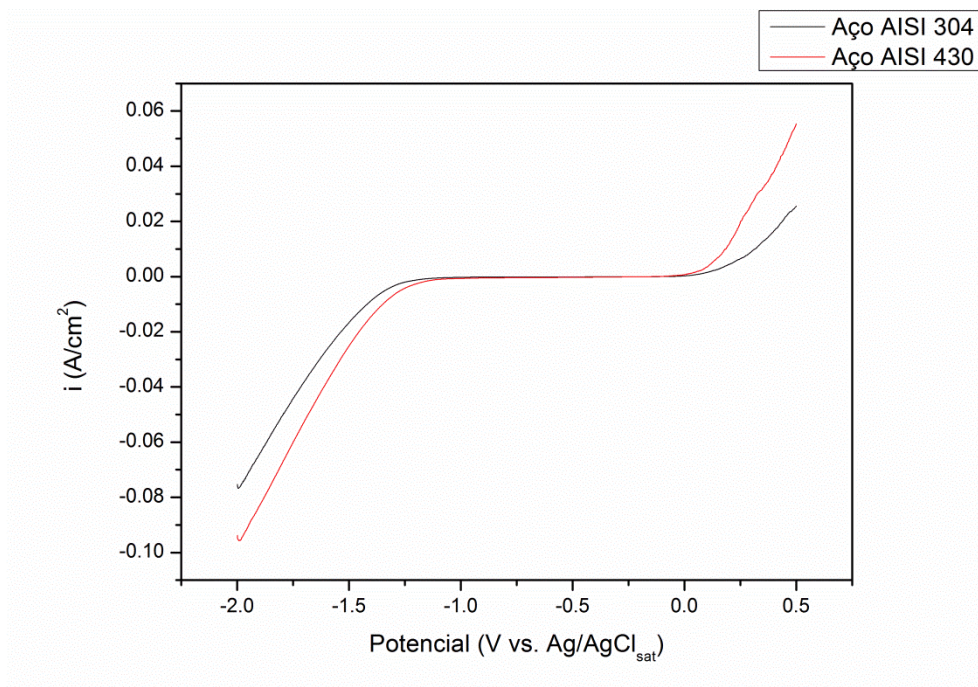


Figura 33: Curvas de polarização potenciodinâmica catódica e anódica para as ligas AISI 304 e AISI 430 em presença de 3,0 % de cloreto de sódio com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

A partir da Figura 34, quando os dados de corrente são submetidos ao tratamento com o logaritmo, são obtidas as curvas de Tafel. Pelas curvas de Tafel podemos retirar parâmetros importantes para o estudo como o potencial de corrosão (E_{corr}) e a resistência de polarização (R_p), como pode ser visto na Figura 33.

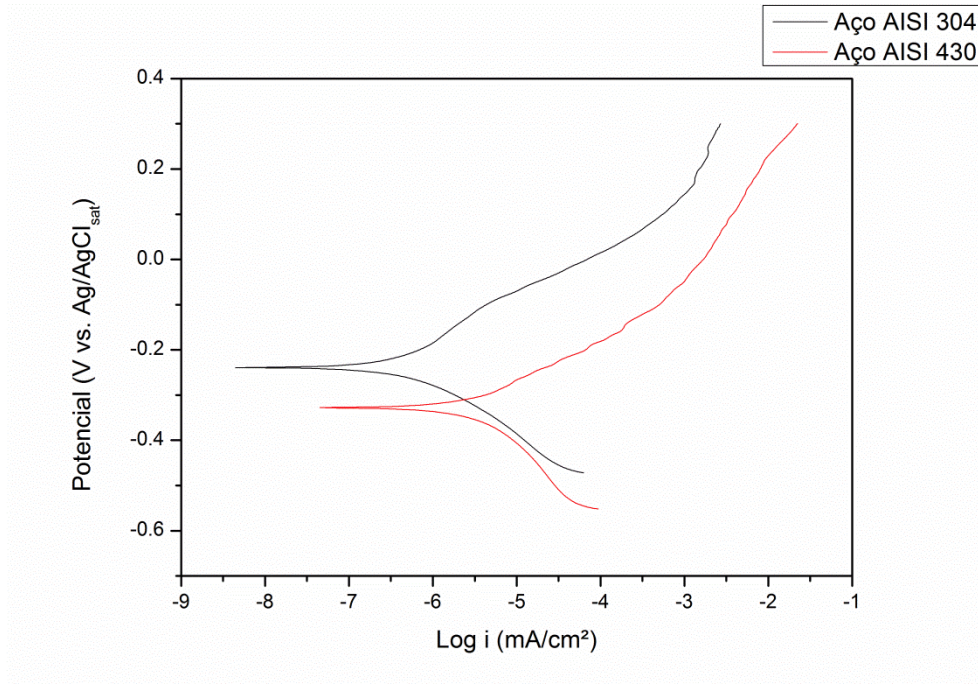


Figura 34: Curvas de Tafel das ligas AISI 304 e AISI 430 em presença de 3,0 % de cloreto de sódio com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

É evidente, Figura 34, que o potencial de corrosão da liga 304 ($E_{\text{corr}} = -239 \text{ mV vs. Ag/AgCl}(\text{KCl}_{\text{sat.}})$ e $R_p = 31,05 \text{ k}\Omega$) é inferior ao da liga 430 ($E_{\text{corr}} = -327 \text{ mV vs. Ag/AgCl}(\text{KCl}_{\text{sat.}})$ e $R_p = 1,94 \text{ k}\Omega$) indicando uma menor susceptibilidade à corrosão da liga 304 em comparação com a liga 430, como esperado, pois a liga 304 possui uma maior quantidade de cromo e também de níquel auxiliando para aumentar à resistência a corrosão.^{33,64}

4.2.2. Análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Outra técnica utilizada para auxiliar no estudo eletroquímico da corrosão causada pelos íons cloretos nos aços inoxidáveis é a espectroscopia de impedância eletroquímica. Na Figura 35 observam-se os diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode para as duas ligas em uma solução 3% em massa de cloreto de sódio na ausência de inibidores no potencial de corrosão obtido para cada aço.

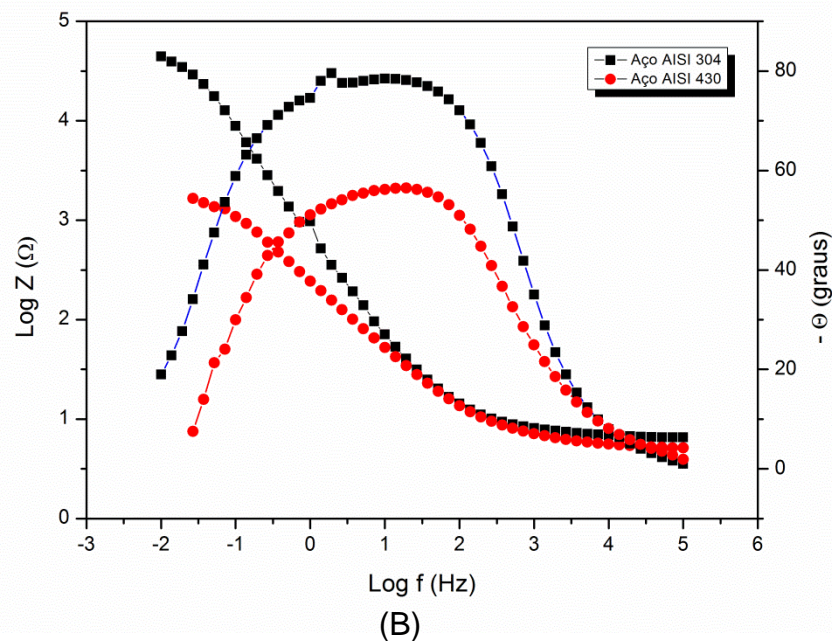
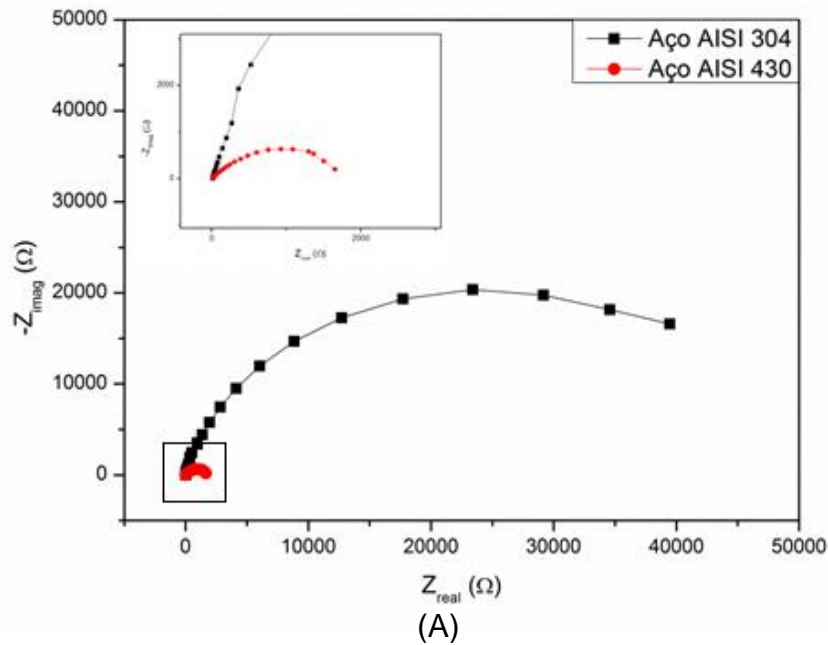


Figura 35: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode dos aços AISI 304 e AISI 430 em presença de 3,0 % em massa de cloreto de sódio com temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Como pode ser visto na Figura 35A o valor da impedância real é maior para o aço inoxidável AISI 304, devido ao diâmetro do arco capacitivo dele ser maior do que do aço inoxidável AISI 430. Pela Figura 35B nota-se que a camada passivadora da liga 304 é superior ao da liga 430 e as duas ligas apresentam

apenas uma única constante de tempo (máximo no valor do ângulo de fase) e abrangendo uma larga faixa de frequência, mas os ângulos se encontram, respectivamente, em $78,5^\circ$ e $56,5^\circ$. Assim, a partir do que foi mencionado, observa-se que o aço inoxidável AISI 304 possui uma menor susceptibilidade à corrosão em comparação com o aço inoxidável AISI 430. Por meio da simulação dos dados com um circuito equivalente, Figura 11, são obtidos outros dados de elevada relevância, que são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros obtidos pela simulação dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica usando o circuito equivalente para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 430. Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 430.

Aço	Rp (Ω)	Erro (%)	CPE-P	Erro (%)	Chi-Square
AISI 304	41321	1,345	0,88365	0,324	2,45E-3
AISI 430	2001	1,672	0,70751	0,338	7,27E-4

Na Tabela 4 é possível observar que a simulação está bem próxima aos dados, pois o Chi-Square encontrado está dentro do requerido. Os dois materiais possuem uma tendência capacitiva, principalmente a liga AISI 304, pois o elemento de fase constante encontra-se próximo a 1. Porém, o dado de maior relevância é o da resistência de polarização. Comparando a resistência de polarização da EIE com a da polarização potenciodinâmica observa-se que há uma pequena variação para liga 304, $41,32 \text{ K}\Omega$ e $31,05 \text{ k}\Omega$, respectivamente. Entretanto, para a liga 430 essa variação foi bem inferior ao observado anteriormente, obtendo uma $R_p = 2,00 \text{ K}\Omega$ para a EIE e uma $R_p = 1,94 \text{ K}\Omega$ para polarização potenciodinâmica. Logo, para ambas as técnicas mencionadas os valores obtidos para a resistência de polarização para as duas ligas possuem uma proximidade.

4.2.3. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram feitos estudos de microscopia eletrônica de varredura após os estudos de polarização potenciodinâmica para verificar o estado do material após essa investigação. As Figuras 36 e 37 mostram as imagens de MEV e as análises de EDX

obtidas na presença de 3% em massa de cloreto de sódio para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 430, respectivamente.

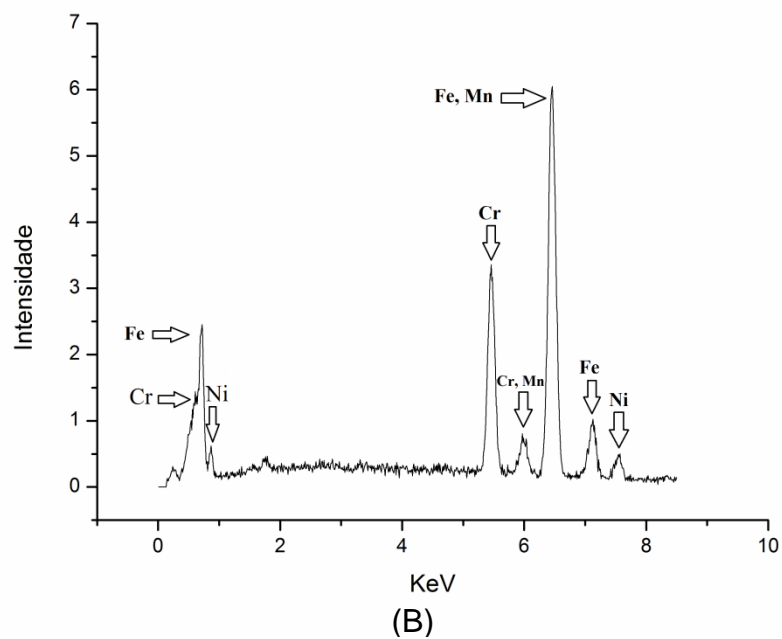
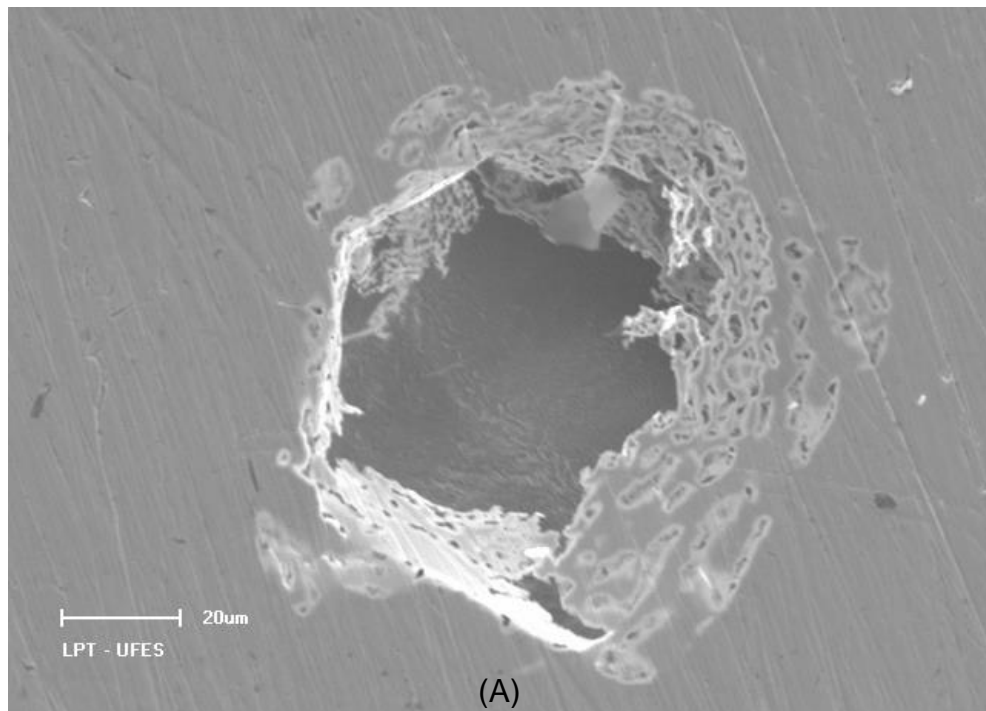


Figura 36: Imagem de MEV 600x para a duas ligas depois de serem atacadas por uma solução de NaCl 3% e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) Imagem do aço inoxidável austenítico AISI 304, (B) EDS do pite do aço inoxidável austenítico AISI 304.

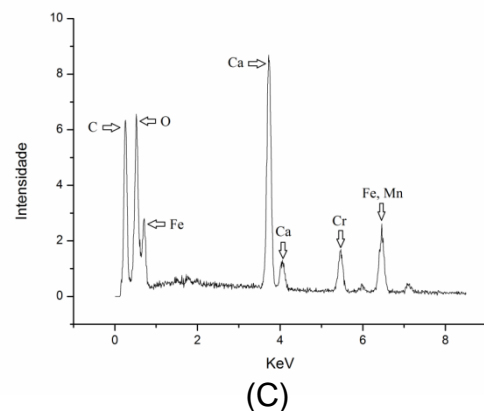
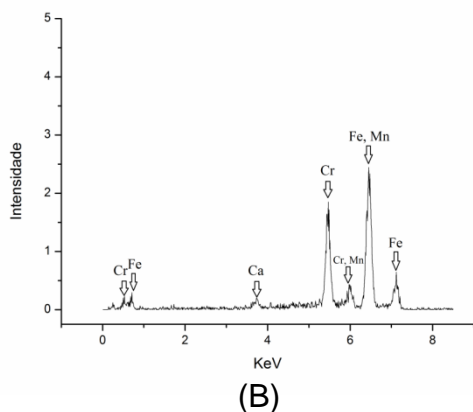
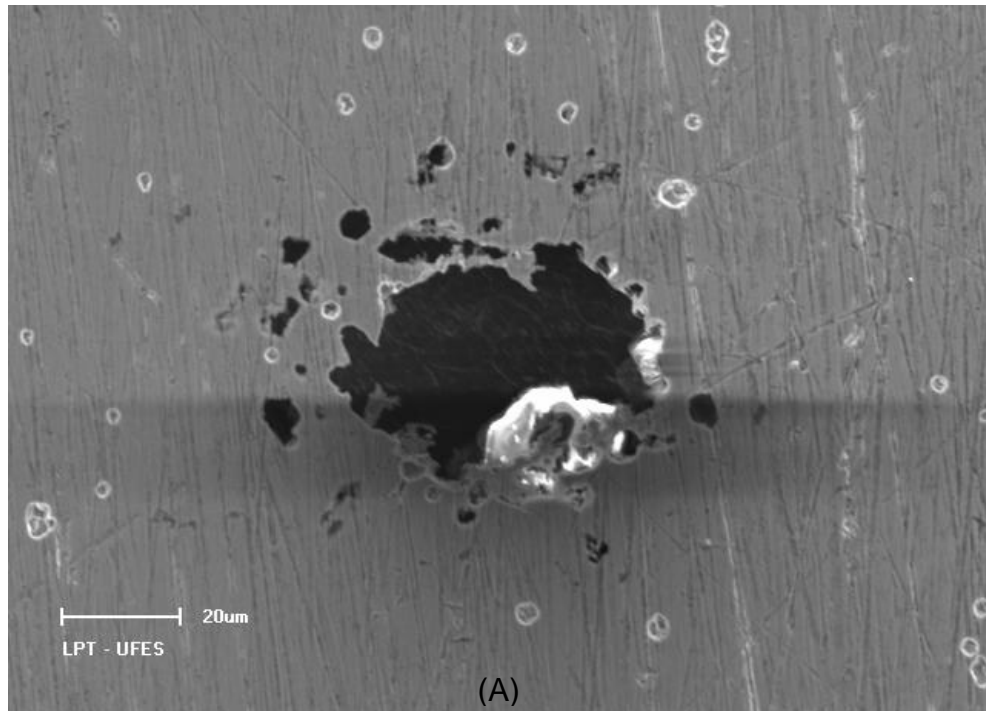


Figura 37: Imagem de MEV 600x para a duas ligas depois de serem atacadas por uma solução de NaCl 3% e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) Imagem do aço inoxidável ferrítico AISI 430, (B) EDS do pite sem a inclusão do aço inoxidável ferrítico AISI 430, (C) EDS da inclusão do aço inoxidável ferrítico AISI 430.

As Figuras 36 e 37 mostra que os aços sofrem corrosão na presença de íons cloretos, e como podemos observar a corrosão ocorre com formação de pite. Quando comparadas as Figuras 26 e 36, e as Figuras 29 e 37, pode-se observar que há uma redução da intensidade dos picos dos elementos constituintes da liga, porém estes elementos se mantiveram. Isso ocorre devido ao íon cloreto possuir um pequeno tamanho, forte natureza aniônica ácida e também alta difusividade, lhe permitindo penetrar na camada passivadora através de forças elétricas.⁶⁴ Dentro da

camada passivadora ocorre à migração de íons cloreto, da solução, para que haja uma neutralidade elétrica fazendo por sua vez a hidrólise dos produtos de corrosão.⁶⁶ Devido ao aumento do pH esse processo torna-se autocatalítico. Outro fato interessante que pode ser observado, pela Figura 37, é que o pite está crescendo ao redor da inclusão não metálica de óxido de cálcio, o que acarretará posteriormente com a dissolução ou pela liberação da mesma para a solução, mas ela também poderá auxiliar no processo corrosivo acumulando solução dentro do pite e assim catalisando a corrosão, conforme tinha sido exposto anteriormente. Os pites, em ambas as ligas, possuem um formato circular bem similar e com um diâmetro não muito distinto, assim gerando corrosões relativamente uniformes nas duas ligas.

4.2.4. Análises de Espectroscopia de Força Atômica

Foram ainda realizados estudos de microscopia de força atômica após os estudos de polarização potenciodinâmica para verificar o estado do material posteriormente a essa investigação. Os resultados das medidas de MFA para a comparação da rugosidade superficial para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 430 são mostrados nas Figuras 39 e 39.

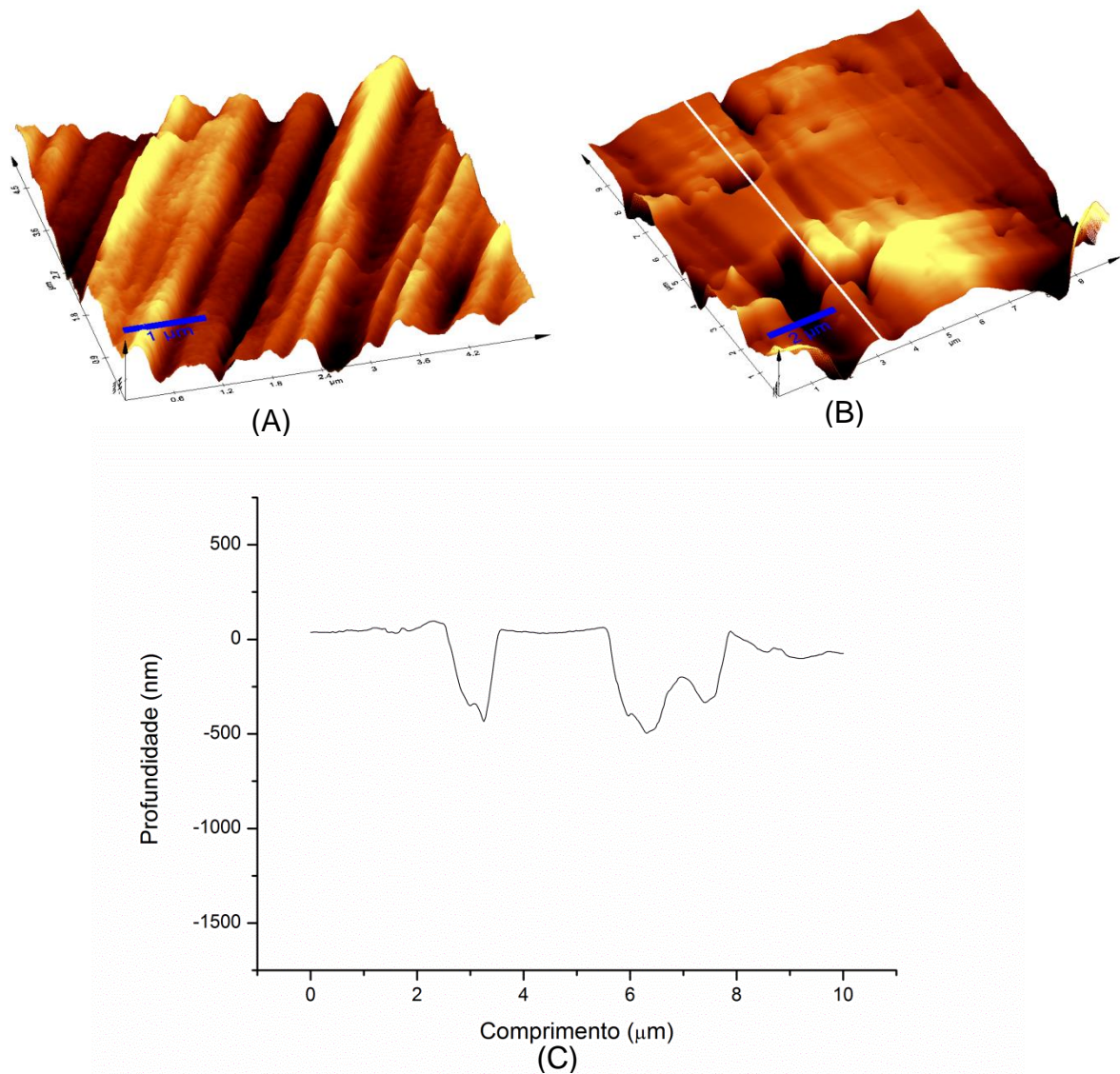


Figura 38: Imagem de MFA para a duas ligas depois de serem atacadas por uma solução de NaCl 3% e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) Imagem do aço inoxidável austenítico AISI 304 sem ataque, (B) Imagem do aço inoxidável austenítico AISI 304 com ataque, (C) Seção de cruzamento da seção selecionada do aço inoxidável austenítico AISI 304.

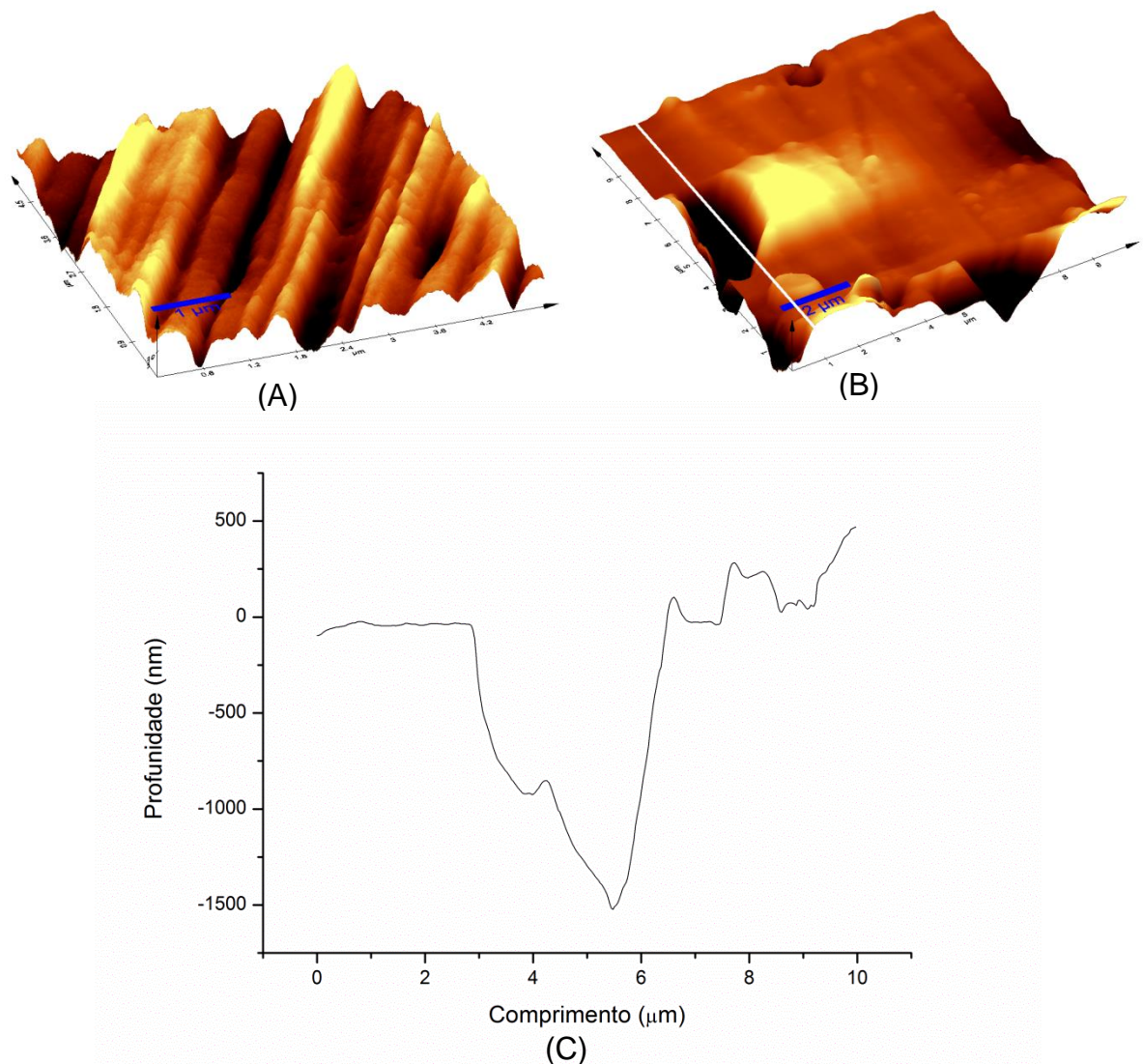


Figura 39: Imagem de MFA para a duas ligas depois de serem atacadas por uma solução de NaCl 3% e temperatura de $21 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (A) Imagem do aço inoxidável ferrítico AISI 430 sem ataque, (B) Imagem do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com ataque, (C) Seção de cruzamento da seção selecionada do aço inoxidável ferrítico AISI 430.

Nas Figuras 38A e 38B, e as Figuras 39A e 39B, é observado que posteriormente ao ataque com o íon cloreto ocorre uma modificação do perfil com o aparecimento de pites na superfície do corpo-de-prova. Pelas Figuras 38C e 39C é possível verificar que o perfil da profundidade do pite para o aço AISI 304 é muito diferente do aço AISI 430, que mostra uma profundidade de cerca de 500 nm para a liga 304 e de 1500 nm para a liga 430, respectivamente. Ainda é claramente visto

pelas Figuras 38 e 39 picos atribuídos a inclusões não metálicas, sendo observadas em torno dos pites. Yuan e colaboradores (2009)⁶⁷ investigaram o processo de corrosão do aço inoxidável AISI 304 e observaram o perfil de profundidade dos pites em torno de 500 nm.

4.3. Estudo eletroquímico das ligas metálicas com o ataque do cloreto e com os inibidores

4.3.1. Análises de Polarização Potenciodinâmica

Conforme foi realizado para o corpo-de-prova apenas com o ataque do cloreto de sódio, a avaliação da eficiência da piridina como inibidor foi feita com as mesmas técnicas. Inicialmente foram realizadas as polarizações potenciodinâmicas, em todas as 6 concentrações (5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 500 ppm e 1000 ppm) utilizadas do inibidor, para se quantificar a corrosão e posteriormente a eficiência da piridina. Os valores obtidos, na técnica mencionada acima, de resistência de polarização e potencial de corrosão são observados na Figura 40A e 40B para os aços 304 e 430, respectivamente. Para facilitar à visualização dos potenciais de corrosão e atribuir à eficiência de inibição de cada concentração os dados obtidos estão também apresentados na Tabela 5. Em que os valores da eficiência de inibição foram obtidos com o auxílio da equação 5.

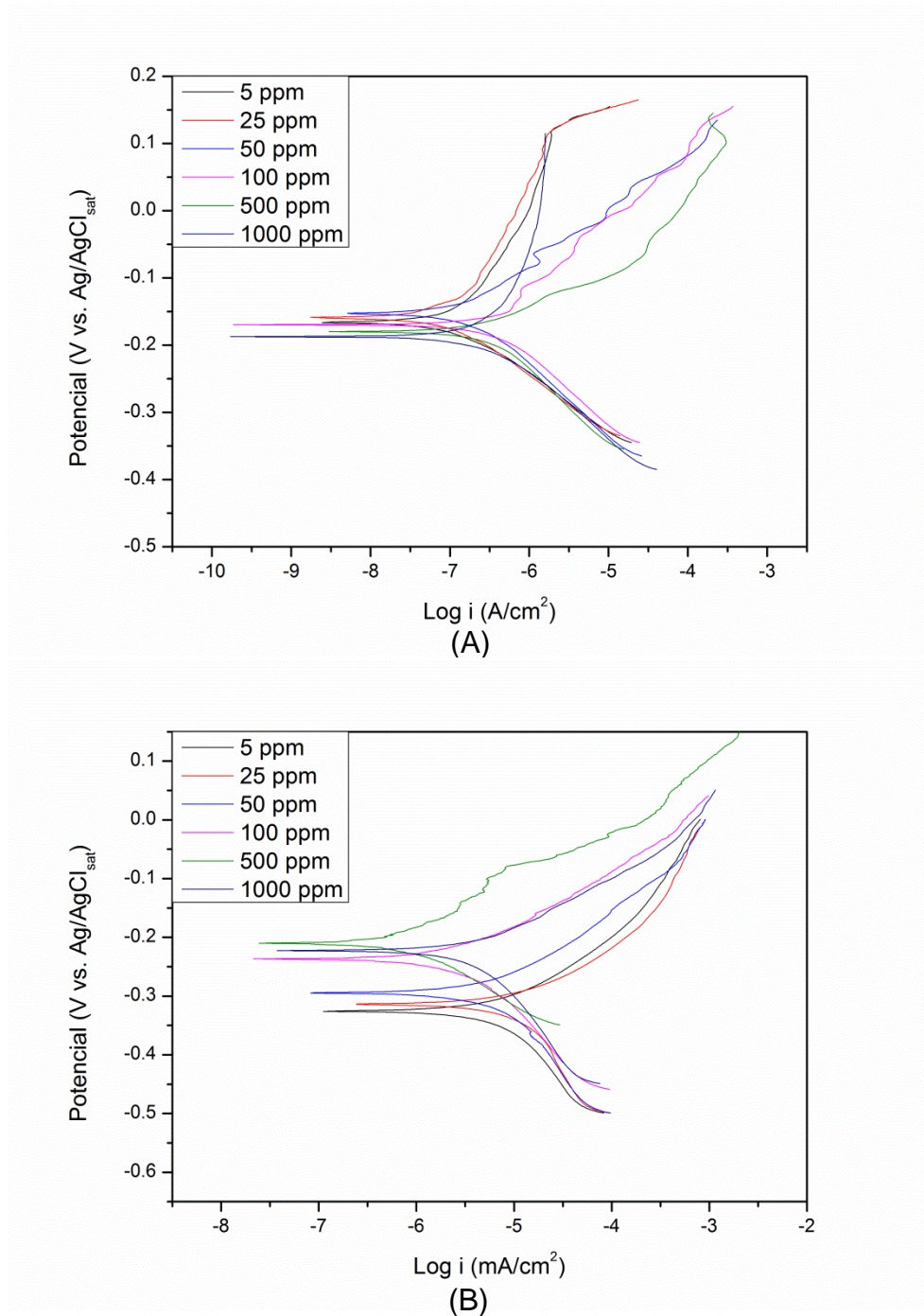


Figura 40: Curvas de Tafel para as ligas em 3,0% de cloreto de sódio e diferentes concentrações de piridina com velocidade de varredura de $0,5\text{mV s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$ (A) aço inoxidável austenítico AISI 304 e (B) aço inoxidável ferrítico AISI 430.

Tabela 5: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas com e sem o efeito da piridina.

Solução (NaCl 3%)	AISI 304			AISI 430		
	Ecorr (mV)	Rp (kΩ)	I (%)	Ecorr (mV)	Rp (kΩ)	n (%)
Sem inibidor	-239	31,05	-	-327	1,94	-
5 ppm	-166	83,48	62,8	-325	2,19	11,4
25 ppm	-159	94,65	67,9	-313	3,83	49,3
50 ppm	-152	105,80	70,7	-295	4,42	56,1
100 ppm	-169	79,00	61,0	-237	6,09	68,1
500 ppm	-179	62,54	50,4	-210	12,52	84,5
1000 ppm	-187	49,27	37,0	-224	8,87	78,1

Os resultados mostram que os valores de resistência de polarização aumentam na presença de inibidor, no entanto, este aumento possui um máximo em certa concentração do inibidor, que é diferente para cada liga. Esse aumento de Rp mostra que há um aumento na resistência do metal para a transferência de elétrons. Por outro lado, todas as concentrações de piridina investigadas podem ser utilizadas como inibidores. A melhor concentração de piridina obtida para o aço inoxidável AISI 304 foi de 50 ppm ($E_{corr} = -152$ mV vs $Ag/AgCl_{(KCl_{sat.})}$ e $R_p = 105,80$ kΩ), entretanto, a diferença de potencial entre 25 ppm e 50 ppm é pequena ($\Delta n = 2,8\%$). Para o aço inoxidável AISI 430 a melhor concentração da piridina encontrada foi de 500 ppm ($E_{corr} = -210$ mV vs $Ag/AgCl_{(KCl_{sat.})}$ $R_p = 12,52$ kΩ). Os dados obtidos para o aço AISI 430 podem ser comparados com o do trabalho de Finšgar e colaboradores (2009)³³ que estudaram o aço inoxidável ferrítico AISI 430 em meios de cloreto com a polietilenoiminas de diferentes tamanhos moleculares, como inibidores de corrosão. Os resultados mostraram que a eficácia da inibição variou entre 69,9-75,4% como função dos tamanhos moleculares das polietilenoiminas, variando entre 1300 e 750,000 $gmol^{-1}$. Em estudos realizados por Abd El-Maksoud e colaboradores (2005)³⁴ com a piridina como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio ácido foram obtidos valores de eficiência de inibição elevada, sendo que na sua melhor concentração obteve-se uma eficiência de 91%, e variando de 41% até 91%, assim

demonstrando, conforme foi obtido nesse trabalho, que esse composto possui uma grande capacidade para servir como um inibidor de corrosão.

A discussão da eficiência de inibição para o benzimidazol irá se iniciar com os dados de polarização potenciodinâmica. Conforme realizado para a piridina, inicialmente foram realizadas as polarizações potenciodinâmicas, em todas as 6 concentrações utilizadas do inibidor. As Figuras 41A e 41B mostram os valores de potencial de corrosão obtidos pela técnica mencionada acima, para os aços 304 e 430, respectivamente. Para auxiliar a visualização os dados obtidos estão também apresentados na Tabela 5.

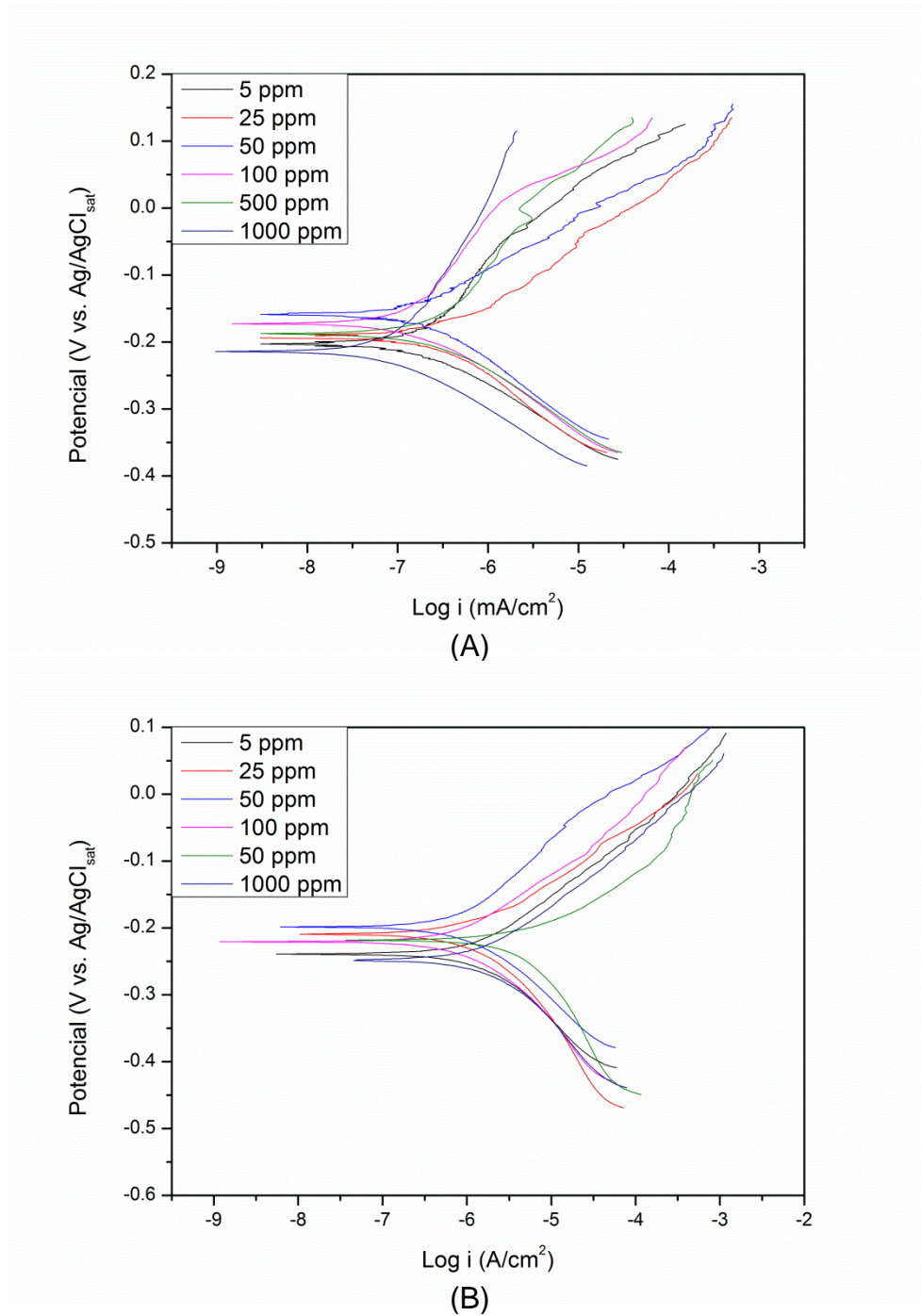


Figura 41: Curvas de Tafel para as ligas em 3,0% de cloreto de sódio e diferentes concentrações de benzimidazol com velocidade de varredura de $0,5\text{mV s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$ (A) aço inoxidável austenítico AISI 304 e (B) aço inoxidável ferrítico AISI 430.

Tabela 6: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas com e sem o efeito do benzimidazol.

Solução (NaCl 3%)	AISI 304			AISI 430		
	Ecorr (mV)	Rp (kΩ)	I (%)	Ecorr (mV)	Rp (kΩ)	n (%)
Sem inibidor	-239	31,05	-	-327	1,94	-
5 ppm	-200	66,73	53,5	-239	5,32	63,5
25 ppm	-166	105,80	70,7	-209	13,83	86,0
50 ppm	-159	167,20	81,4	-198	18,13	89,3
100 ppm	-173	84,40	63,2	-220	9,62	79,8
500 ppm	-187	79,25	60,8	-218	10,06	80,7
1000 ppm	-214	59,31	47,6	-248	3,77	48,5

Novamente observou-se uma redução na densidade de corrente anódica e catódica utilizando benzimidazol como um inibidor, esta redução foi mais pronunciada que a observada para a piridina. Pode ser visto pela Tabela 9 que qualquer a concentração de benzimidazol aumenta a resistência de polarização. Os valores mais elevados de Rp foram obtidos na concentração de 50 ppm de benzimidazol para os dois aços inoxidáveis (para o aço inoxidável AISI 304 foi Rp = 167,20 kΩ a 159 mV vs Ag/AgCl_(KCl_{sat.}), e para o aço inoxidável AISI 430 aço era Rp = 18,13 kΩ em -198 mV vs Ag/AgCl_(KCl_{sat.})). O resultado de eficiência de inibição obtido para o aço inoxidável austenítico AISI 304 foi 81,40 % e para o aço inox ferrítico AISI 430 foi 89,30 %, este resultado sugere que o benzimidazol poderia ser usando como inibidor de corrosão. Estudos computacionais realizados por Obot e colaboradores (2010)⁶⁸ mostraram uma eficiência de inibição de 73,4% para o benzimidazol como inibidor para o aço carbono, em meio ácido, o que demonstra que este composto possui uma boa capacidade de servir como um inibidor de corrosão.

Os resultados mostram claramente maior eficiência na inibição do benzimidazol em relação à piridina, além disso, a piridina tem uma toxicidade relativamente mais elevada do que benzimidazol, mas a concentração utilizada no presente estudo é

muito baixa (variando de 50 a 1000 ppm) . Dados DL_{50} mostram que em ratos a ingestão oral máxima é de 4000 mg/kg, que é muito superior à concentração máxima utilizando neste trabalho (1000 ppm).⁶⁹ No entanto, um ponto positivo é o menor custo da piridina, em comparação com o benzimidazol. Essa melhor eficiência da inibição do benzimidazol contra a piridina era esperada, conforme foi mencionado anteriormente. A inibição de corrosão usando compostos orgânicos ocorre pela adsorção ou interação dos heteroátomos destes compostos na superfície do material, assim o benzimidazol possui duas possibilidades de interação contra apenas uma possibilidade da piridina, como pode ser observado na Figura 42, e ambos possuem um impedimento estérico próximo, sendo a piridina um pouco menos impedida estericamente.

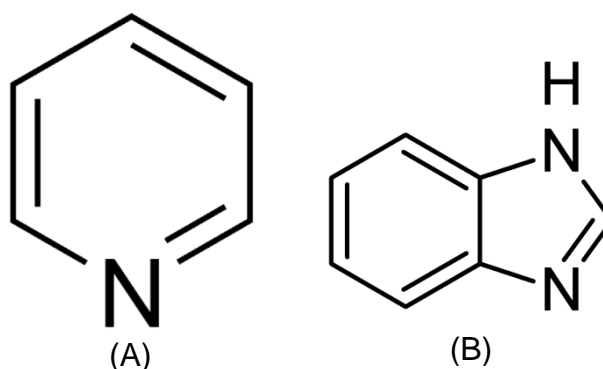


Figura 42: Representação planar das estruturas das moléculas dos inibidores orgânicos de corrosão (A) Piridina, (B) Benzimidazol.

4.3.2. Análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Novamente a impedância foi utilizada para verificar os dados obtidos pela polarização potenciodinâmica. Logo, observa-se pela Figura 43 o diagrama de Nyquist e Bode para o aço inoxidável AISI 304 na presença de cloreto e da piridina em diferentes concentrações (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm e 500 ppm) para o aço inoxidável AISI 304, no potencial de corrosão de cada concentração do inibidor.

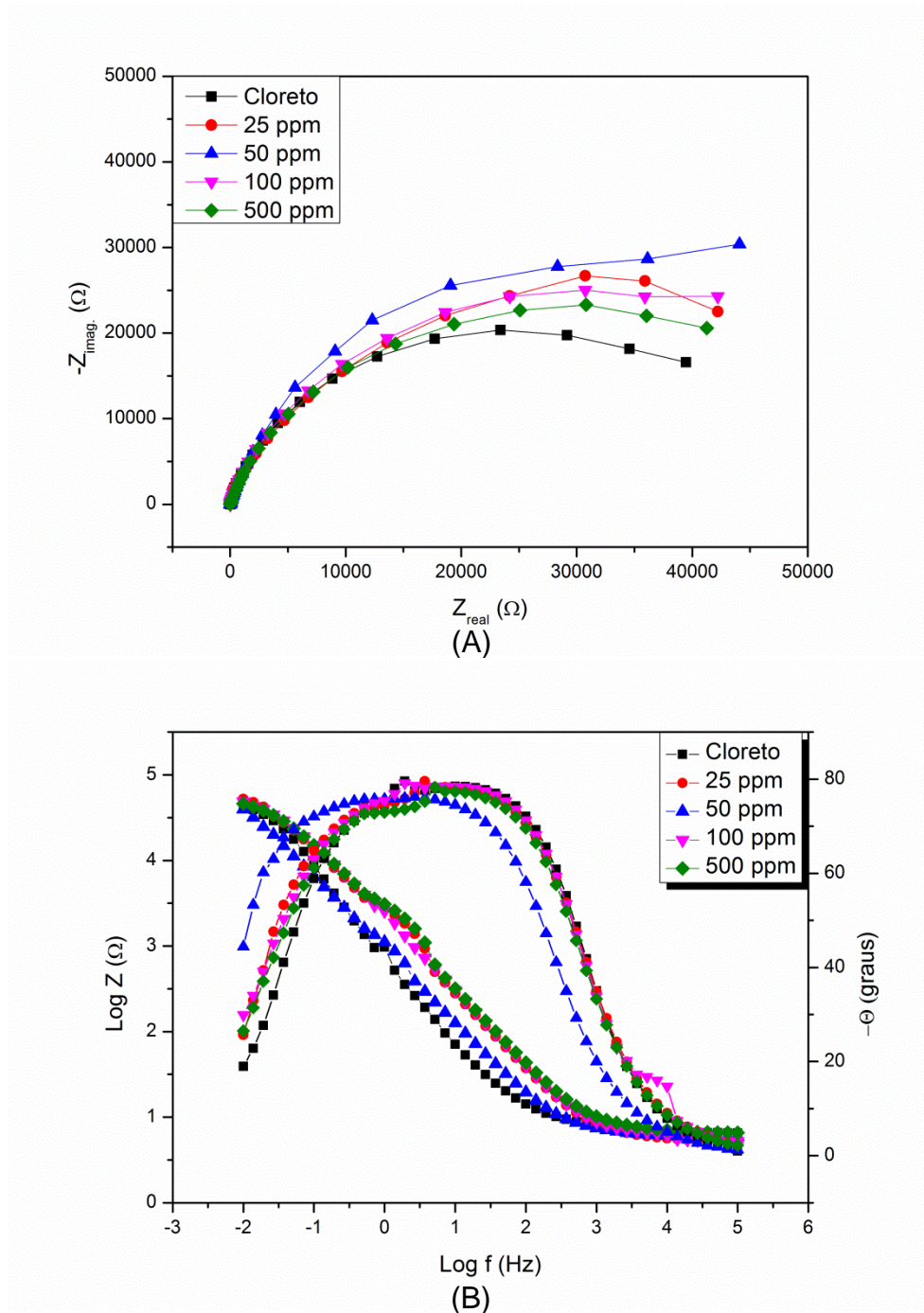


Figura 43: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode do aço inoxidável AISI 304 em presença de 3,0% em massa de cloreto de sódio e diferentes concentrações de piridina com temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Na Figura 43A, observa-se que para todas as concentrações da piridina utilizadas há um aumento na impedância real, quando comparada com a impedância do aço na ausência da piridina. Ainda é possível observar que para a concentração de 50 ppm foi obtida a maior impedância entre todas as concentrações estudadas do

inibidor. Pela Figura 43B, diagrama de Bode, é observado que há somente uma constante de tempo para cada concentração da piridina utilizada. Entretanto, é interessante notar que se verificou um alargamento da frequência e também um deslocamento do ângulo de fase para frequências mais baixas, para a concentração de 50 ppm, quando comparada ao aço sem inibição. Esta constante está associada a fenômenos interfaciais e a presença da camada passivadora melhorada, para o aumento do ângulo de fase, retarda o processo corrosivo. Para as demais concentrações da piridina o ângulo de fase ficou próximo ao encontrado para o aço na ausência do inibidor. A Tabela 7 auxiliará a realizar uma discussão sobre a eficiência dos inibidores, a partir dos dados gerados pela simulação dos dados obtidos pela impedância.

Tabela 7: Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 304 com e sem o efeito da piridina.

Concentração	Rp (Ω)	Erro (%)	CPE-P	Erro (%)	Chi-Square
Sem inibidor	40321	1,345	0,88365	0,324	2,45E-3
25 ppm	65096	5,066	0,86305	0,493	6,32E-3
50 ppm	80532	5,566	0,87176	0,284	1,78E-3
100 ppm	61830	3,135	0,87079	0,328	2,67E-3
500 ppm	56946	4,645	0,86721	0,536	6,77E-3

Pela Tabela 7 nota-se que o Chi-Square para as concentrações do inibidor ficaram próximos a 10^{-3} , assim demonstrando que a simulação, pelo circuito da Figura 11, foi boa. Analisando o elemento de fase constante (CPE) observa-se que em todas as concentrações do inibidor há uma tendência capacitiva, mas há uma redução do valor desse parâmetro quando se compara o valor na ausência do inibidor com os valores na presença do inibidor. É observado que, conforme mencionado anteriormente, o maior valor para a resistência de polarização foi para a concentração de 50 ppm da piridina. Utilizando a equação 5, equação usada para calcular a eficiência de inibição, obteve-se para o aço inoxidável AISI 304 uma eficiência em torno de 50%. Comparando com a eficiência obtida na polarização potenciodinâmica, 70,7%, nota-se que há uma redução na eficiência, mas o inibidor ainda pode ser considerado um bom inibidor.

A Figura 44 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode, no potencial de corrosão, para o aço inoxidável AISI 430 na presença e ausência da piridina em diferentes concentrações (50 ppm, 100 ppm, 500 ppm e 1000 ppm).

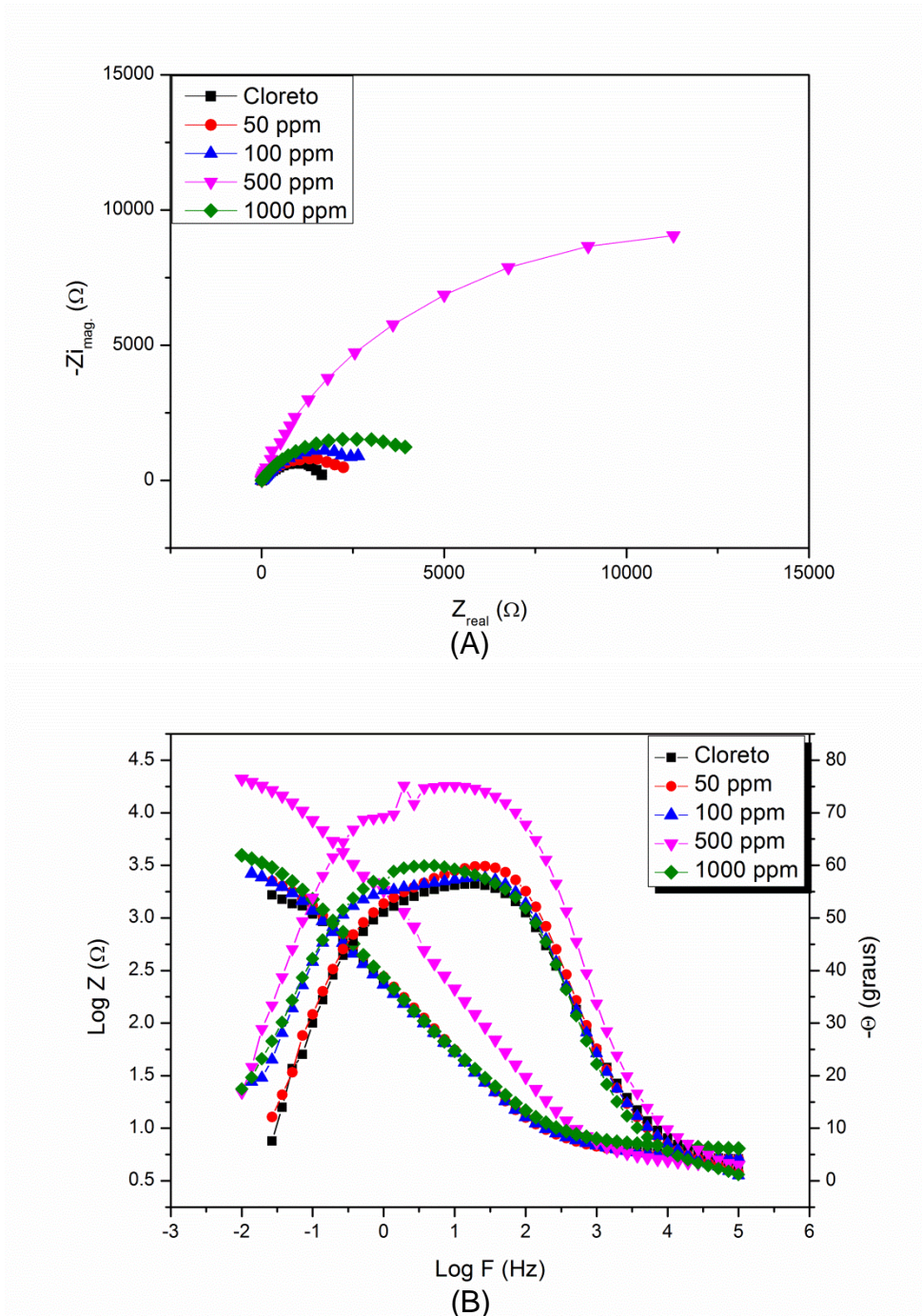


Figura 44: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode do aço inoxidável AISI 430 em presença de 3,0% em massa de cloreto de sódio e diferentes concentrações de piridina com temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Na Figura 44A observa-se, novamente, que para todas as concentrações de piridina há um aumento da impedância real quando comparada com a impedância na ausência do inibidor, logo reduzindo a corrosividade do material. Nela ainda nota-se que a maior impedância foi obtida para a concentração de 500 ppm para a piridina. Pela Figura 44B, também é observado que em todas as concentrações do inibidor o ângulo de fase obtido ($59,8^\circ$, $57,7^\circ$, $75,1^\circ$ e $59,9^\circ$, respectivamente para as concentrações 50 ppm, 100 ppm, 500 ppm e 1000 ppm) é maior que o notado na ausência da piridina ($56,5^\circ$), sendo mais pronunciado para 500 ppm. Vale ainda ressaltar que na concentração de 500 ppm há um alargamento da frequência do ângulo de fase, assim demonstrando uma melhor camada protetora na superfície do material metálico. Pela Tabela 8 é possível verificar os dados de resistência de polarização obtidos pela simulação como o circuito equivalente da Figura 11.

Tabela 8: Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 430 com e sem o efeito da piridina.

Concentração	Rp (Ω)	Erro (%)	CPE-P	Erro (%)	Chi-Square
Sem inibidor	2001	1,672	0,70751	0,338	7,27E-4
50 ppm	3071	2,119	0,69123	0,395	1,12E-3
100 ppm	4033	1,741	0,71023	0,305	7,69E-4
500 ppm	15703	2,965	0,74659	0,409	2,35E-3
1000 ppm	5920	0,988	0,71054	0,179	4,89E-4

Pela Tabela 8 nota-se que a simulação dos dados, pelo circuito da Figura 11, foi boa devido ao Chi-Square das amostras ficarem próximo a 10^{-3} . Pelo elemento de fase constante todas as concentrações do inibidor possuem uma tendência capacitiva, entretanto, essa tendência foi mais pronunciada para as soluções na presença do inibidor do que na ausência. A maior resistência de polarização para as foi encontrada para a concentração de 500 ppm, conforme obtido na polarização potenciodinâmica. Assim, a eficiência de inibição obtida para a concentração de 500 ppm, é de 87,3% relativamente próxima ao que foi encontrada na Tabela 6, pela polarização potenciodinâmica, que é de 84,5%.

Por meio da Figura 45 é possível observar os diagramas de Nyquist e Bode para o aço inoxidável AISI 304. Esses diagramas auxiliaram no estudo da corrosão

na ausência e presença de benzimidazol, em diferentes concentrações (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm e 500 ppm) conforme foi realizado acima para a piridina em ambas as ligas metálicas.

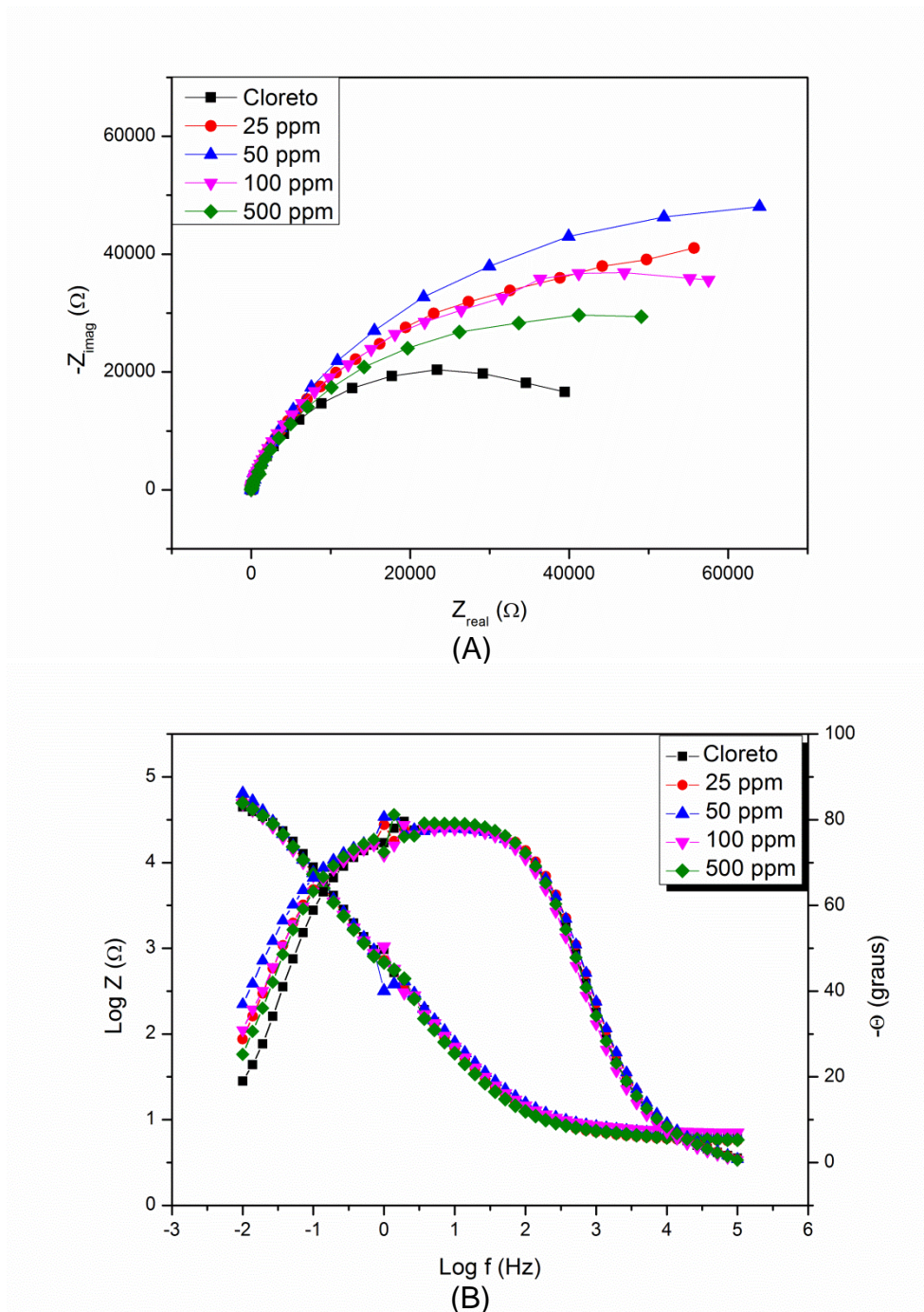


Figura 45: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode do aço inoxidável AISI 304 em presença de 3,0% em massa de cloreto de sódio e diferentes concentrações de benzimidazol com temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Pela Figura 45A, é observado que há um aumento da impedância real para todas as concentrações do benzimidazol quando comparada com a impedância na ausência do inibidor. A maior impedância encontrado para o benzimidazol como inibidor foi para a concentração de 50 ppm. Na Figura 45B, nota-se que há somente uma constante de tempo, como observado na piridina, e pouca modificação no ângulo de fase das amostras na ausência e presença dos inibidores, sendo que o ângulo de fase variou entre 79,2° e 78,3° para as diversas concentrações. Na concentração de 50 ppm obteve-se o maior alargamento da frequência, mesmo que de forma pouco pronunciada. Assim, como foi obtido na polarização potenciodinâmica, a melhor concentração do inibidor obtida foi 50 ppm. Pela Tabela 9, com o auxílio do tratamento dos dados com pela simulação com o circuito equivalente da Figura 11, é possível observar a resistência de polarização das amostras.

Tabela 9: Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 304 com e sem o efeito da piridina.

Concentração	Rp (Ω)	Erro (%)	CPE-P	Erro (%)	Chi-Square
Sem inibidor	40321	1,345	0,88365	0,324	2,45E-3
25 ppm	97406	2,949	0,87003	0,335	2,54E-3
50 ppm	117160	2,979	0,88509	0,242	1,64E-3
100 ppm	89813	4,997	0,88002	0,634	7,91E-3
500 ppm	77830	2,884	0,86949	0,291	2,09E-3

Pela Tabela 9 observa-se que o circuito equivalente utilizado foi bem adequado ao sistema estudado devido ao Chi-Square encontrado na simulação estar próximo a 10^{-3} . Com o auxílio do elemento de fase constante (CPE) nota-se que para todas as amostras há uma tendência capacitiva e que pouco variou na ausência e presença do inibidor. Os dados da Tabela 9 demonstram que a melhor concentração do inibidor foi em 50 ppm, devido a possuir a maior resistência de polarização. Comparando os dados da Tabela 9 com os dados da Tabela 6 observa-se que há uma pequena redução da eficiência de inibição, no qual, para a EIE a eficiência foi de 65,6% e para a polarização potenciodinâmica que foi de 81,4%. Entretanto, o benzimidazol ainda pode ser considerado um bom inibidor de corrosão para o aço

inoxidável AISI 304. Por fim, os diagramas de Nyquist e Bode para o aço inoxidável AISI 430 em meios contendo diferentes concentrações de benzimidazol (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm e 500 ppm) são apresentados na Figura 46.

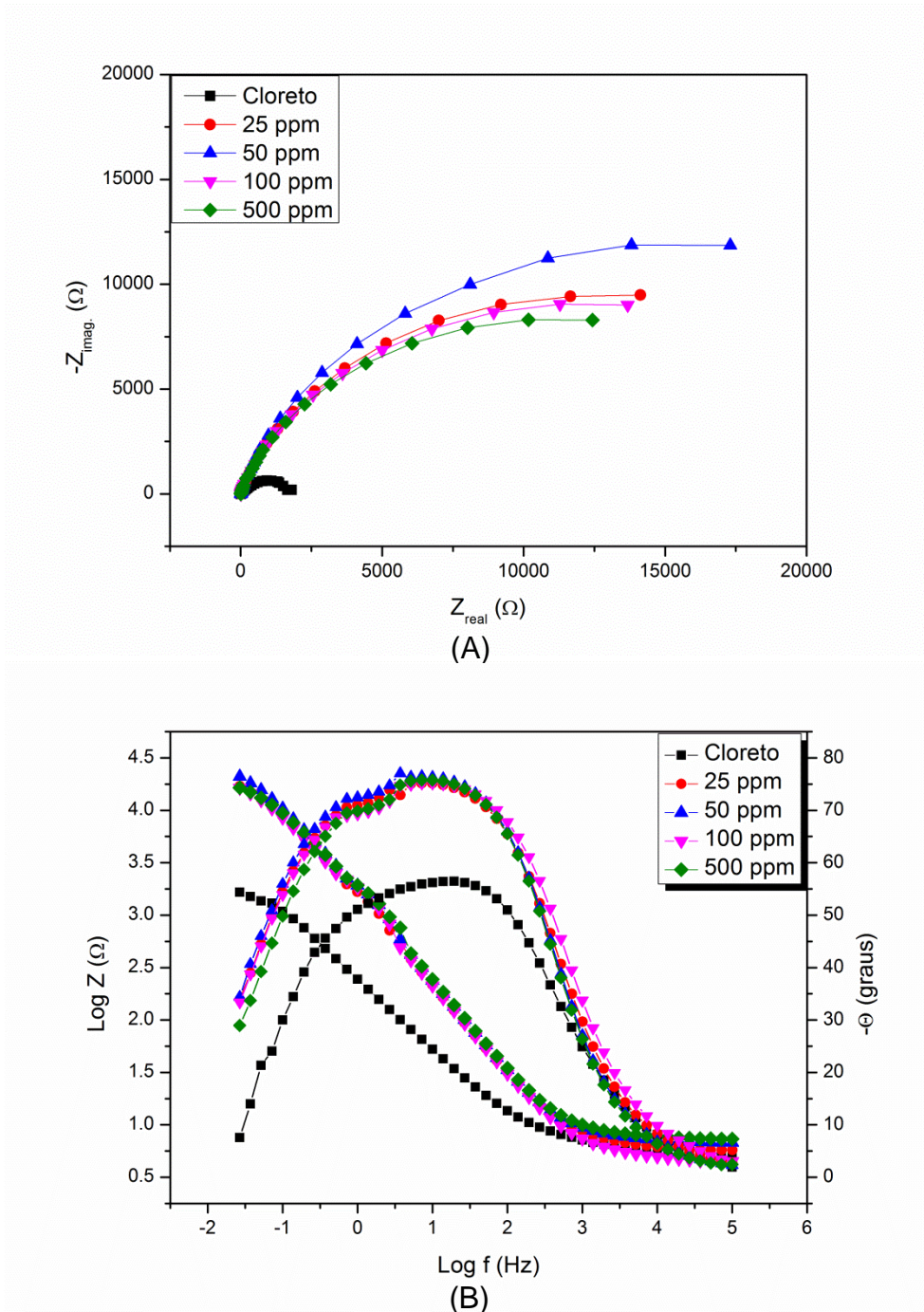


Figura 46: Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode do aço inoxidável AISI 430 em presença de 3,0% em massa de cloreto de sódio e diferentes concentrações de benzimidazol com temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$

A Figura 46A mostra que há um aumento da impedância real para todas as concentrações do benzimidazol quando comparado com a impedância na ausência do inibidor, assim o material ficou menos corrosivo nesses meios. Pela Figura 46B, observa-se que há apenas uma constante de tempo, para cada uma das concentrações, e uma modificação bem pronunciada no ângulo de fase de todas as concentrações (variando entre $76,5^\circ$ e $75,1^\circ$) quando comparadas com o meio sem o inibidor ($56,5^\circ$). Porém, pouca diferença do ângulo de fase foi notada entre as concentrações, com o maior ângulo de fase para a concentração de 50 ppm. Outro fato a ser observado é que há um alargamento das frequências, assim proporcionando uma melhor proteção da camada passivadora. Assim, como foi obtido na polarização potenciodinâmica, a melhor concentração para o benzimidazol foi de 50 ppm para o aço inoxidável AISI 430. A resistência de polarização para cada uma das concentrações, pela simulação com o circuito equivalente da Figura 11, pode ser observada na Tabela 10.

Tabela 10: Valores dos parâmetros eletroquímicos no potencial de corrosão para os aços inoxidáveis AISI 430 com e sem o efeito da piridina.

Concentração	Rp (Ω)	Erro (%)	CPE-P	Erro (%)	Chi-Square
Sem inibidor	2001	1,672	0,70751	0,338	7,27E-4
25 ppm	15005	2,227	0,84645	0,311	1,81E-3
50 ppm	17715	2,496	0,86181	0,340	2,25E-3
100 ppm	14705	3,025	0,84434	0,417	3,74E-3
500 ppm	13065	2,737	0,85591	0,444	3,43E-3

O circuito equivalente utilizado para o tratamento dos dados foi bem adequado devido a proporcionar um Chi-Square próximo a 10^{-3} . Analisando os dados do elemento de fase constante nota-se que a presença do inibidor aumenta a tendência capacitiva do metal/solução, comparado com a solução na ausência do inibidor. Pela da resistência de polarização, na Tabela 10, observa-se há uma proximidade com os dados obtidos pela polarização potenciodinâmica demonstrados na Tabela 6 e que a maior resistência de polarização foi para a concentração de 50 ppm. Ainda comparando com a Tabela 10, observa-se que há uma pequena redução na eficiência de inibição, no qual pela EIE ficou em torno de 88,7% e pela polarização

potenciodinâmica foi de 89,3%. Logo, é visto que o benzimidazol é um bom inibidor de corrosão para o aço inoxidável AISI 304.

4.4. Estudo da perda de massa

A avaliação da perda de massa dos corpos-de-prova no meio contendo cloreto e na presença e ausência de cada um dos inibidores em sua melhor concentração demonstraram, conforme já tinha sido provado, que tanto a piridina quanto o benzimidazol atuaram como bons inibidores e reduziram a taxa de corrosão. Com o auxílio da equação 20 é possível obter os dados de taxa de corrosão por meio da análise de perda de massa. Logo, os dados de taxa de corrosão podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11: Taxa de corrosão dos corpos-de-prova na presença de cloreto juntamente com a ausência e presença dos inibidores.

	Aço AISI 304	Aço AISI 430
	Taxa de corrosão (mm/ano)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Cloreto	0,01000	0,01384
Cloreto + Piridina	0,00553	0,01096
Cloreto + Benzimidazol	0,00540	0,00735

Pela Tabela acima é percebido que ocorreu uma redução mais pronunciada na taxa de corrosão para o aço inoxidável AISI 304 em ambos os inibidores, ficando em torno de 45%, enquanto que para o aço inoxidável AISI 430 a redução com a piridina como inibidor ficou em torno de 21 % e para o benzimidazol a redução foi de aproximadamente 47 %. Para os dois inibidores, em ambos os aços inoxidáveis, é observado que a taxa de corrosão para o benzimidazol foi inferior ao encontrado para a piridina, assim demonstrando que esse inibidor é mais efetivo. Outro fato interessante é que novamente, como já era esperado, o aço inoxidável AISI 430 é mais corrosivo no meio contendo cloreto do que o AISI 304. Este fato pode ser melhor observado pela Figura 47, que apresenta uma imagem dos recipientes onde ocorreram as medidas de perda de massa para os dois materiais em um meio contendo somente cloreto de sódio. A solução corrosiva ficou turva para o aço AISI

430 enquanto que a do aço AISI 304 pouco se modificou, sendo que um dos motivos para isso pode estar relacionado à maior quantidade de ferro na composição química do aço 430, já que a coloração amarelada é característica do Fe^{3+} .

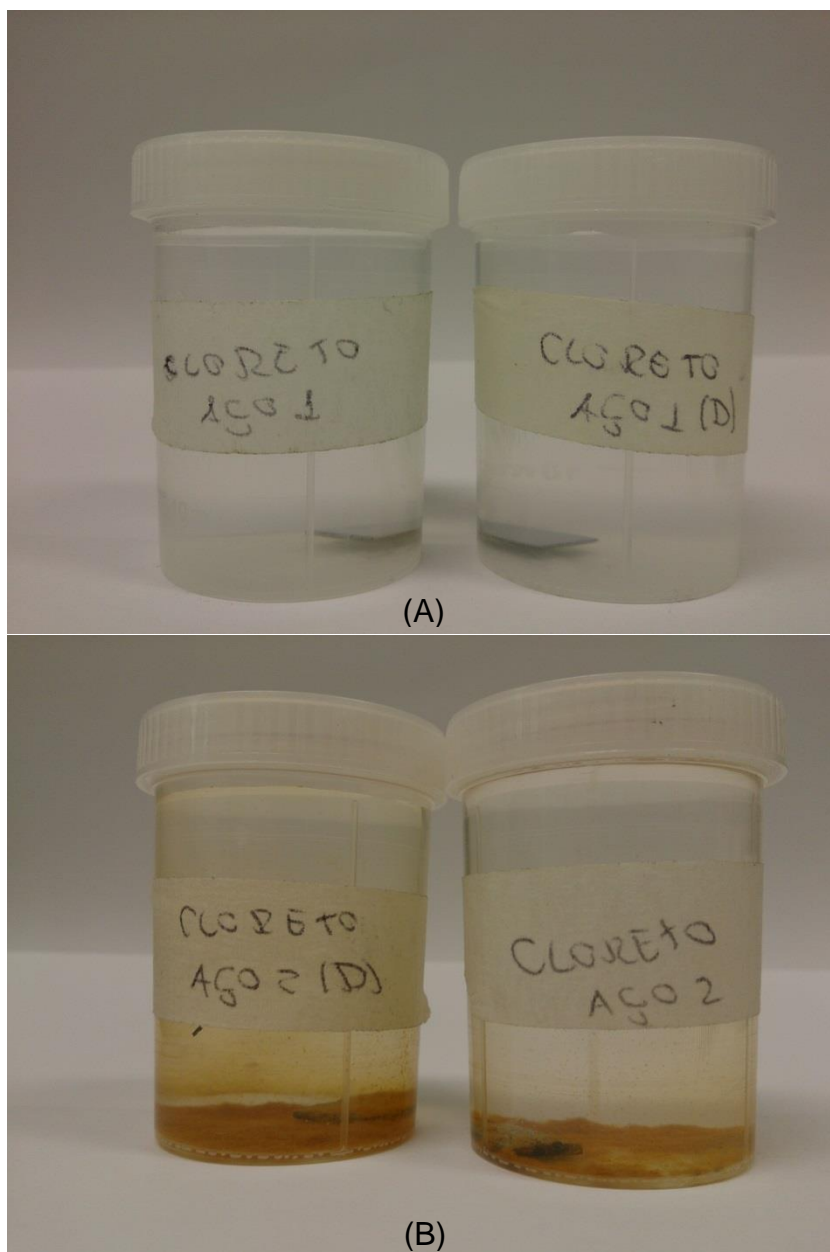


Figura 47: Análise da perda de massa (A) Aço inoxidável austenítico AISI 304 e (B) Aço inoxidável ferrítico AISI 430.

4.5. Estudo da morfologia das ligas metálicas com o ataque do cloreto e com os inibidores

4.5.1. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram ainda realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura depois dos estudos de polarização potenciodinâmica para investigar o estado dos materiais. A Figura 48 mostra imagens de MEV da superfície do corpo-de-prova na ausência e presença da piridina, para o aço inoxidável AISI 430.

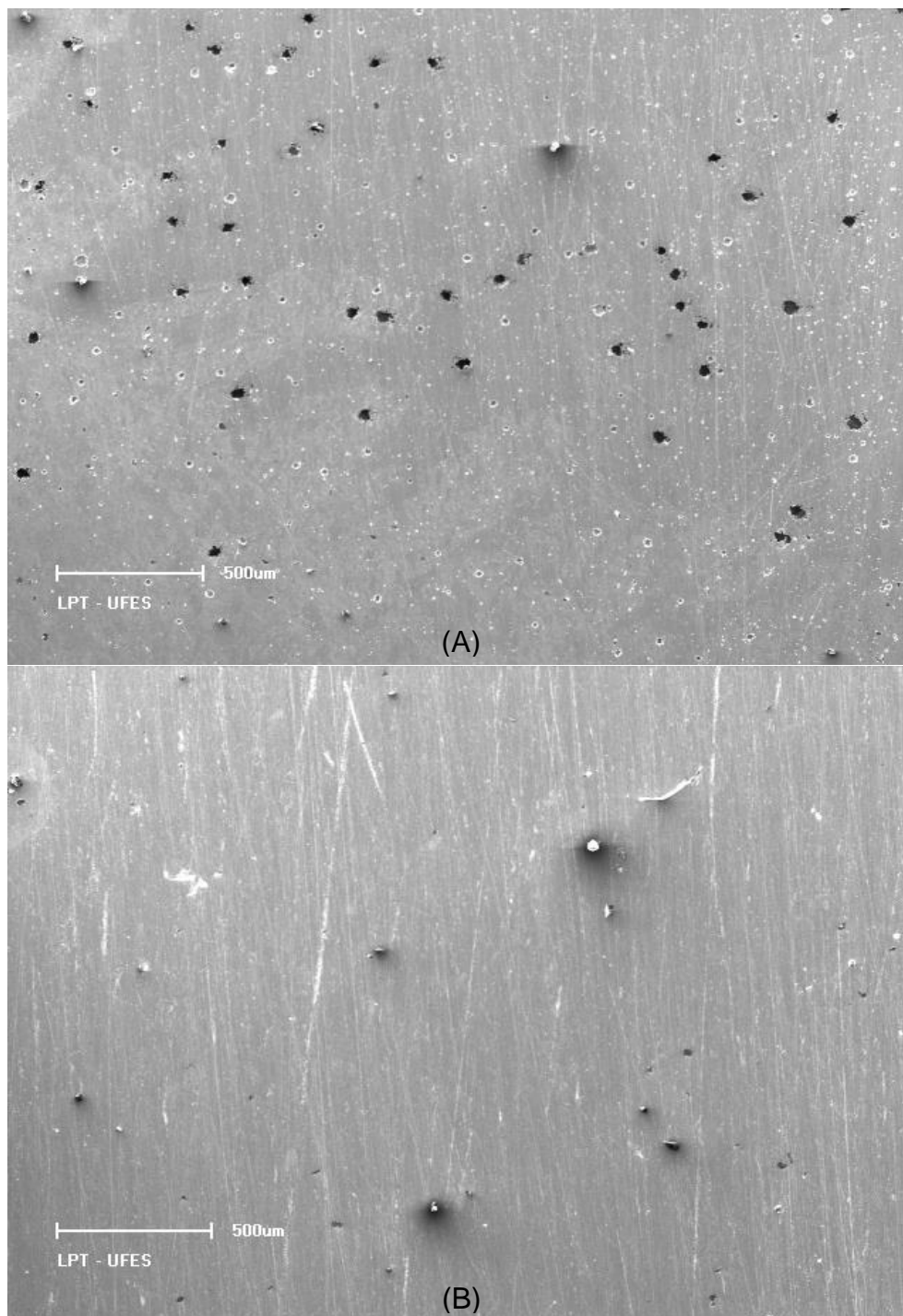


Figura 48: Imagem de MEV do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com aumento de 40x (A) Com o ataque do cloreto de sódio 3,0 mol/L (B) Com o ataque do cloreto de sódio 3,0 mol/L + 500 ppm de piridina.

Por meio da Figura 48 é possível observar que ocorreu uma grande redução da quantidade de pites na superfície dos corpos-de-prova quando a piridina, na concentração de 500 ppm, foi adicionada na solução de cloreto de sódio 3,0 mol/L.

Além da quantidade dos pites, ainda é possível verificar que o tamanho do perfil dos pites também foi reduzido, em relação a circunferência, para dimensões bem inferiores ao encontrado na Figura 48A.

Conforme realizado para a piridina, a Figura 49 mostra imagens de MEV da superfície do corpo-de-prova para o aço inoxidável AISI 430 na ausência e presença do benzimidazol, para a melhor concentração do inibidor observada pelas técnicas eletroquímicas.

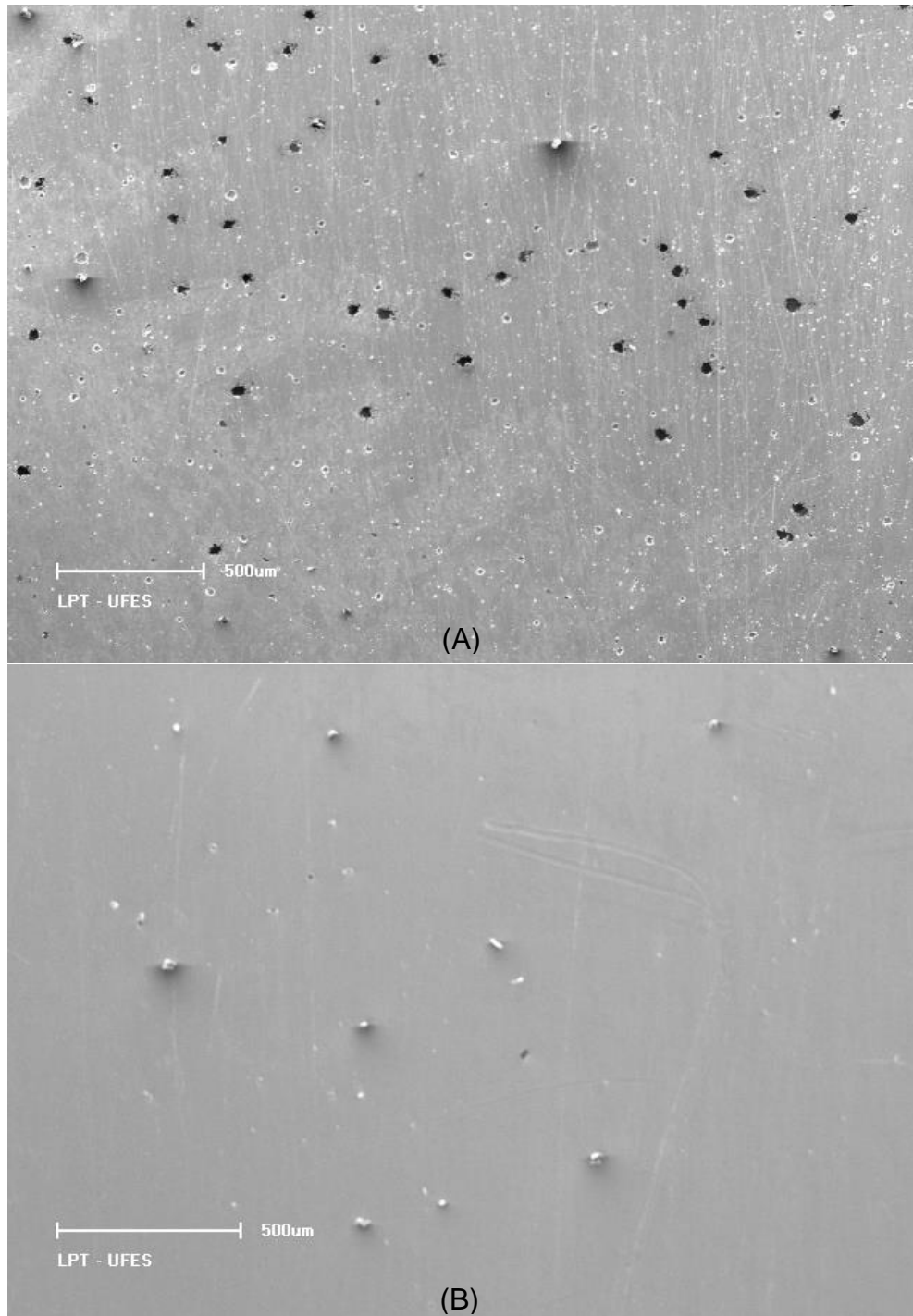


Figura 49: Imagem de MEV do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com aumento de 40x (A) Com o ataque do cloreto de sódio 3,0 mol/L (B) Com o ataque do cloreto de sódio 3,0 mol/L + 50 ppm de benzimidazol.

Com o auxílio da Figura 49 é possível observar um desaparecimento quase que completo dos pites, logo formando uma redução da quantidade de pites na superfície dos corpos-de-prova. Além da quantidade dos pites, novamente

observado que o tamanho dos pites também foi reduzido em relação à circunferência, bem inferiores ao encontrado na Figura 49A.

4.5.2. Análises de Espectroscopia de Força Atômica

O perfil dos pites, por meio da profundidade, podem ser melhor verificado com o auxílio da microscopia de força atômica, sendo que foi somente realizado para a melhor concentração do inibidor para cada uma das ligas. Os resultados das medidas de MFA para a comparação da rugosidade superficial para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 430 são mostrados nas Figuras 50 e 51 na presença da piridina.

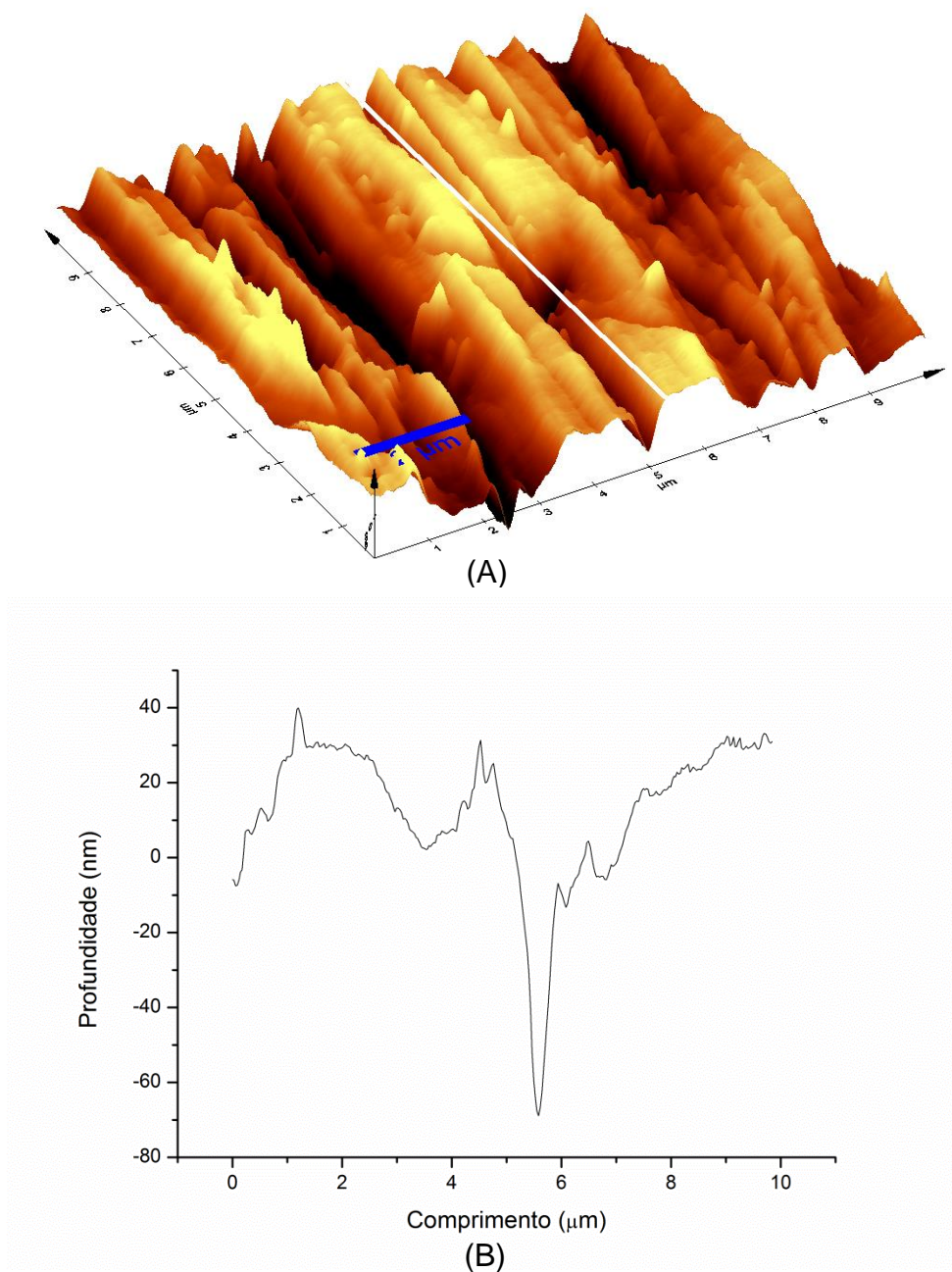


Figura 50: Imagem de MFA do aço inoxidável austenítico AISI 304 com a piridina como inibidor (A) Imagem do corpo-de-prova (B) Seção de cruzamento da região selecionada no corpo-de-prova.

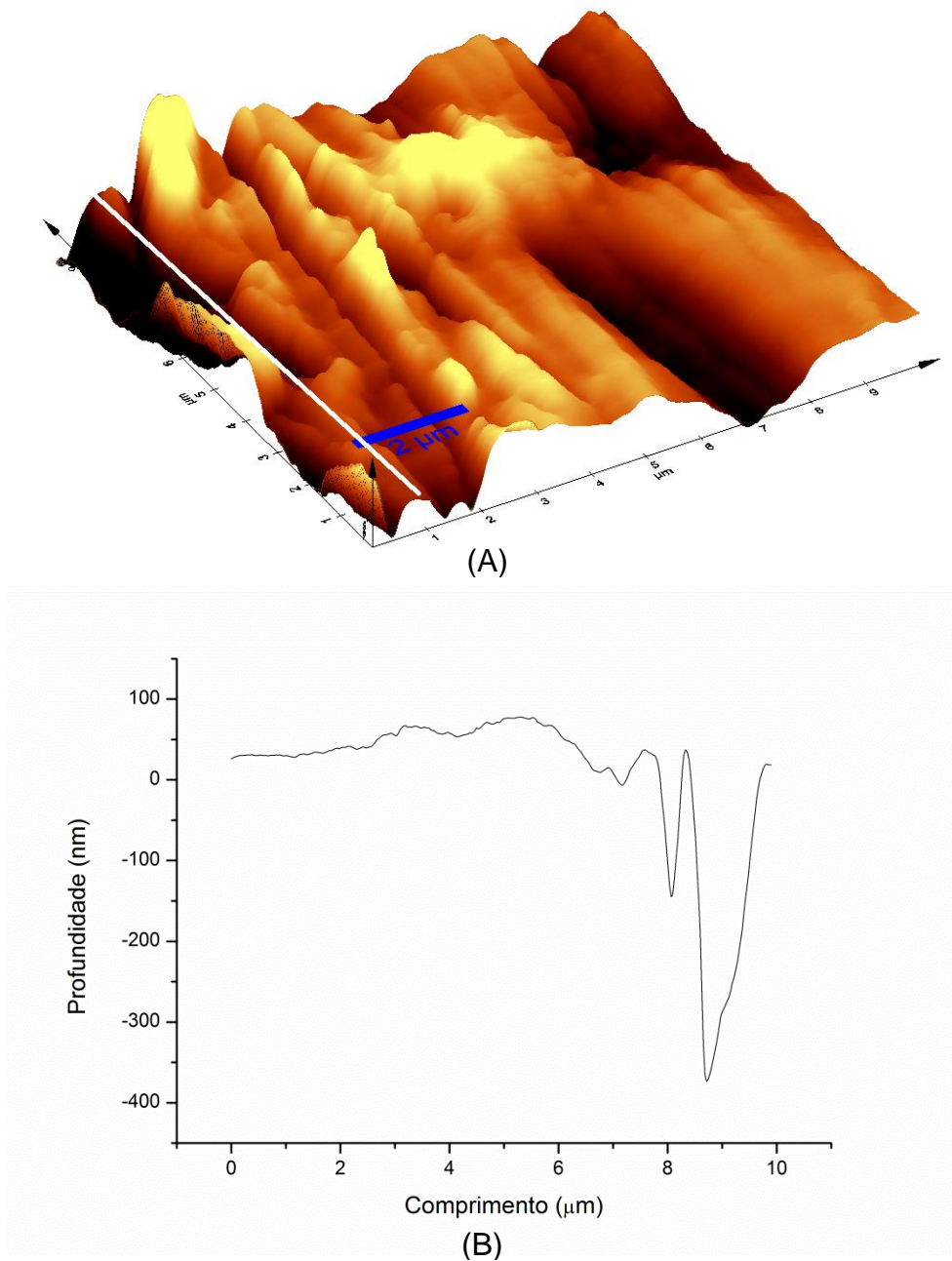


Figura 51: Imagem de MFA do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com a piridina como inibidor (A) Imagem do corpo-de-prova (B) Seção de cruzamento da região selecionada no corpo-de-prova.

Nas Figuras 50A e 51A é observado que posteriormente ao ataque com o íon cloreto e com a piridina como inibidor ocorreu o aparecimento de pites na superfície do corpo-de-prova. Por meio das Figuras 50B e 51B é possível observar que o perfil da profundidade do pite para o aço AISI 304 é diferente do aço AISI 430. Para o aço

inoxidável AISI 304 a profundidade do pite ficou em torno de 75 nm. Já para o aço inoxidável AISI 430 a profundidade do pite ficou em torno de 375 nm. Comparando as Figuras 38 e 50 é observado que ocorreu uma modificação no perfil da superfície do corpo-de-prova, sendo que, a presença da piridina, como inibidor, provocou um ataque não uniforme talvez devido à interação do inibidor com a superfície do material, assim ajudando na inibição de processos de corrosão. Também pode ser visto que o perfil de profundidade do pite foi diminuído para ambas as ligas. Os valores de profundidade do pite, para ambas a ligas, foram reduzidos em torno de 4 vezes, assim demonstrando que a piridina agiu como um inibidor de corrosão.

Conforme foi realizado para a piridina, novamente a microscopia de força atômica será utilizada para verificar o perfil dos pites, sendo que foi somente realizado para a melhor concentração do benzimidazol para cada uma das ligas. As Figuras 52 e 53 mostram os resultados das medidas de MFA, com o benzimidazol como inibidor para a comparação da rugosidade superficial para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 430.

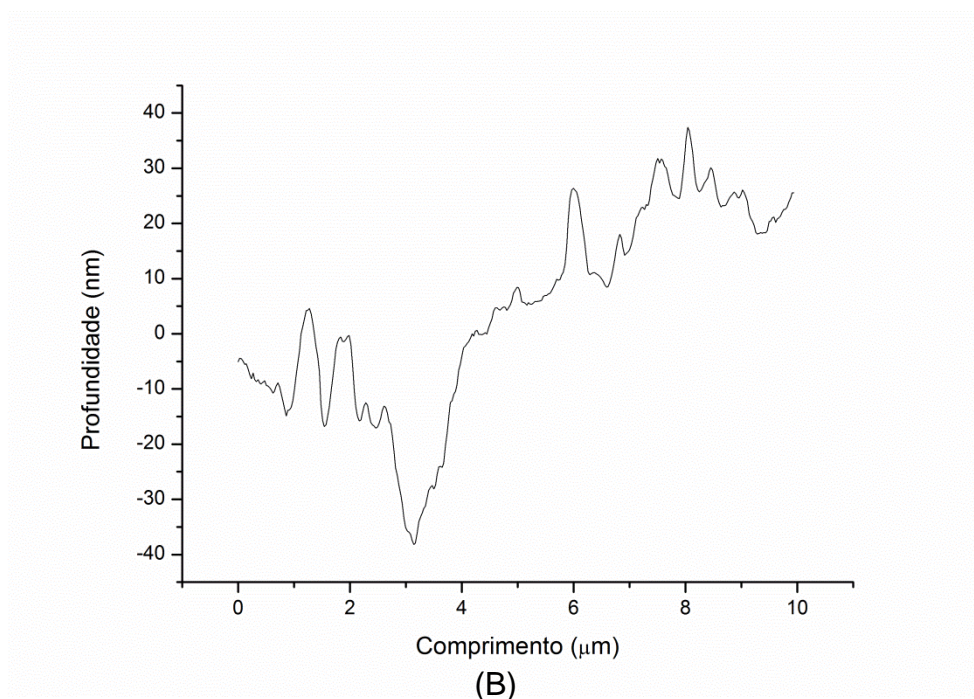
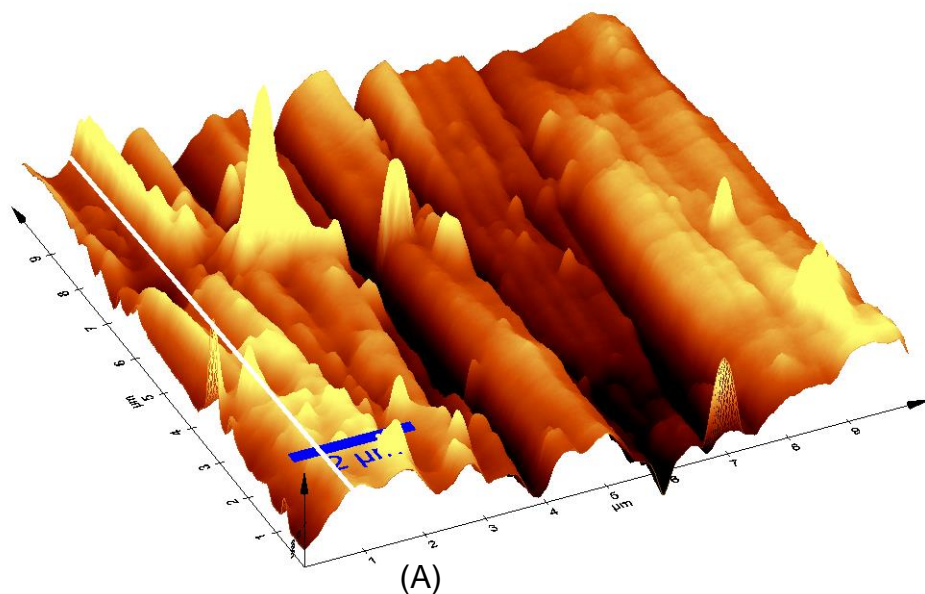


Figura 52: Imagem de MFA do aço inoxidável austenítico AISI 304 com o benzimidazol como inibidor (A) Imagem do corpo-de-prova (B) Seção de cruzamento da região selecionada no corpo-de-prova.

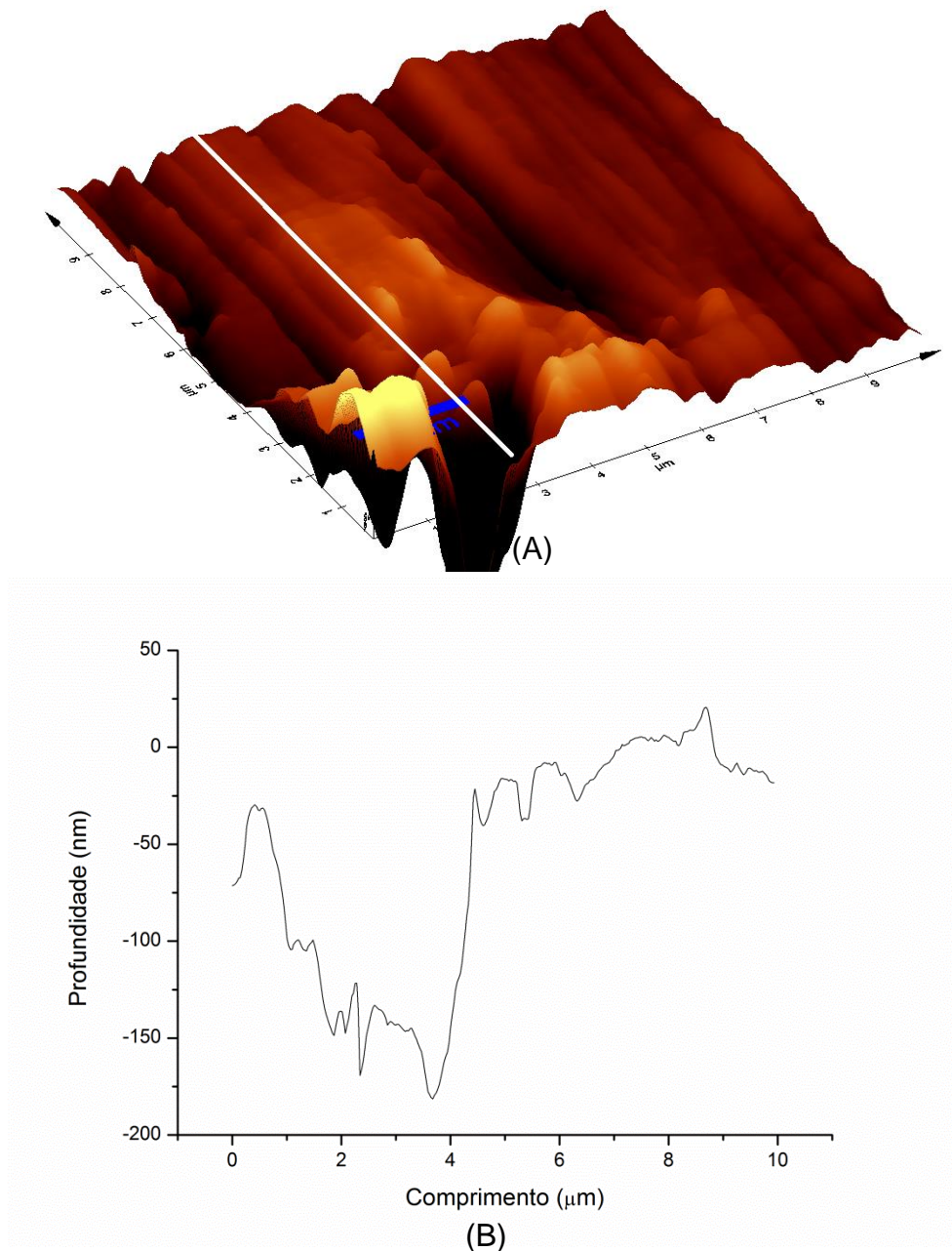


Figura 53: Imagem de MFA do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com o benzimidazol como inibidor (A) Imagem do corpo-de-prova (B) Seção de cruzamento da região selecionada no corpo-de-prova.

Conforme foi discutido para a piridina, observa-se que utilizando o benzimidazol novamente houve uma modificação no perfil da superfície do aço inoxidável AISI 304, Figuras 38 e 52, e AISI 430, Figuras 39 e 53, e o ataque do íon cloreto não foi uniforme devido à interação do inibidor com o material. Em ambas as

ligas podem ser notadas que há uma redução no perfil de profundidade do pite. Para a liga 304 a profundidade do pite ficou em torno de 35 nm, e para a liga 430 ficou a profundidade do pite ficou em torno de 174 nm. Os valores de profundidade do pite observado para as duas ligas foram reduzidos em torno de 8 vezes quando comparado com o ataque do íon cloreto na ausência do benzimidazol, assim demonstrado que este é um bom inibidor de corrosão.

4.6. Estudo eletroquímico das ligas metálicas no meio contendo água do mar

Para testar a eficiência dos inibidores utilizados neste trabalho foram coletadas amostras de água do mar e assim utilizou-se a melhor concentração de cada inibidor, previamente encontrada no estudo. Este teste foi realizado pela polarização potenciodinâmica das amostras de água do mar, com e sem os inibidores. Os dados obtidos pela polarização potenciodinâmica na ausência dos inibidores para as seis amostras são apresentados na Figura 54, para o aço inoxidável AISI 304.

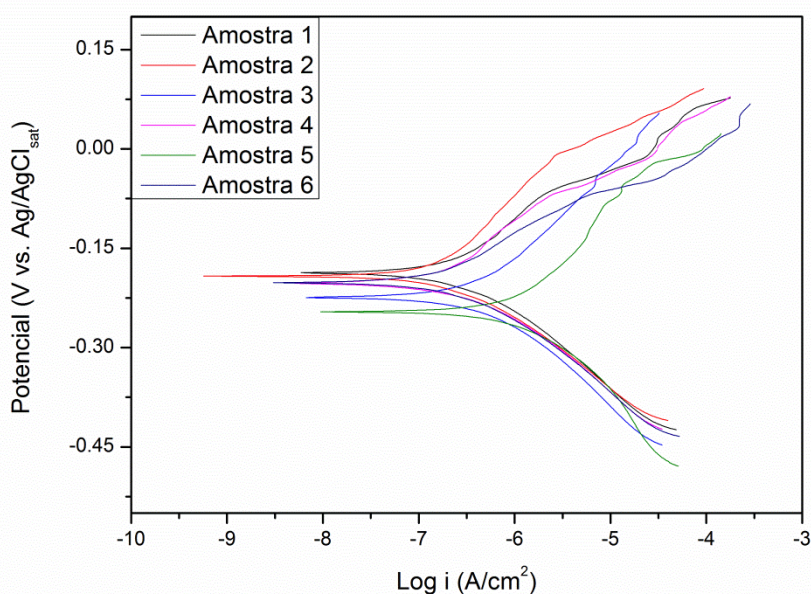


Figura 54: Curvas de Tafel do aço inoxidável austenítico AISI 304 em presença de água do mar e na ausência dos inibidores com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Na Figura 54 observa-se que há uma variação do potencial de corrosão entre as diferentes amostras, variando de -190 a -250 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat.}). Diferentes potenciais de corrosão eram esperados devidos que as amostras foram coletadas em dias diferentes. Os valores de potencial de corrosão encontrados estão próximos ao valor encontrado para a solução de 3% em massa de cloreto de sódio ($E_{corr} = -239$ mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat.})). As densidades de correntes no potencial de corrosão das amostras ficaram em torno de 10^{-8} A/cm², exceto para a amostra 5, e novamente notou-se uma semelhança com o valor encontrado para a solução preparada de cloreto de sódio.

Conforme realizado anteriormente, a Figura 55 apresenta os dados de polarização potenciodinâmica para as seis amostras na presença dos dois inibidores, piridina ou benzimidazol, para o aço inoxidável austenítico AISI 304.

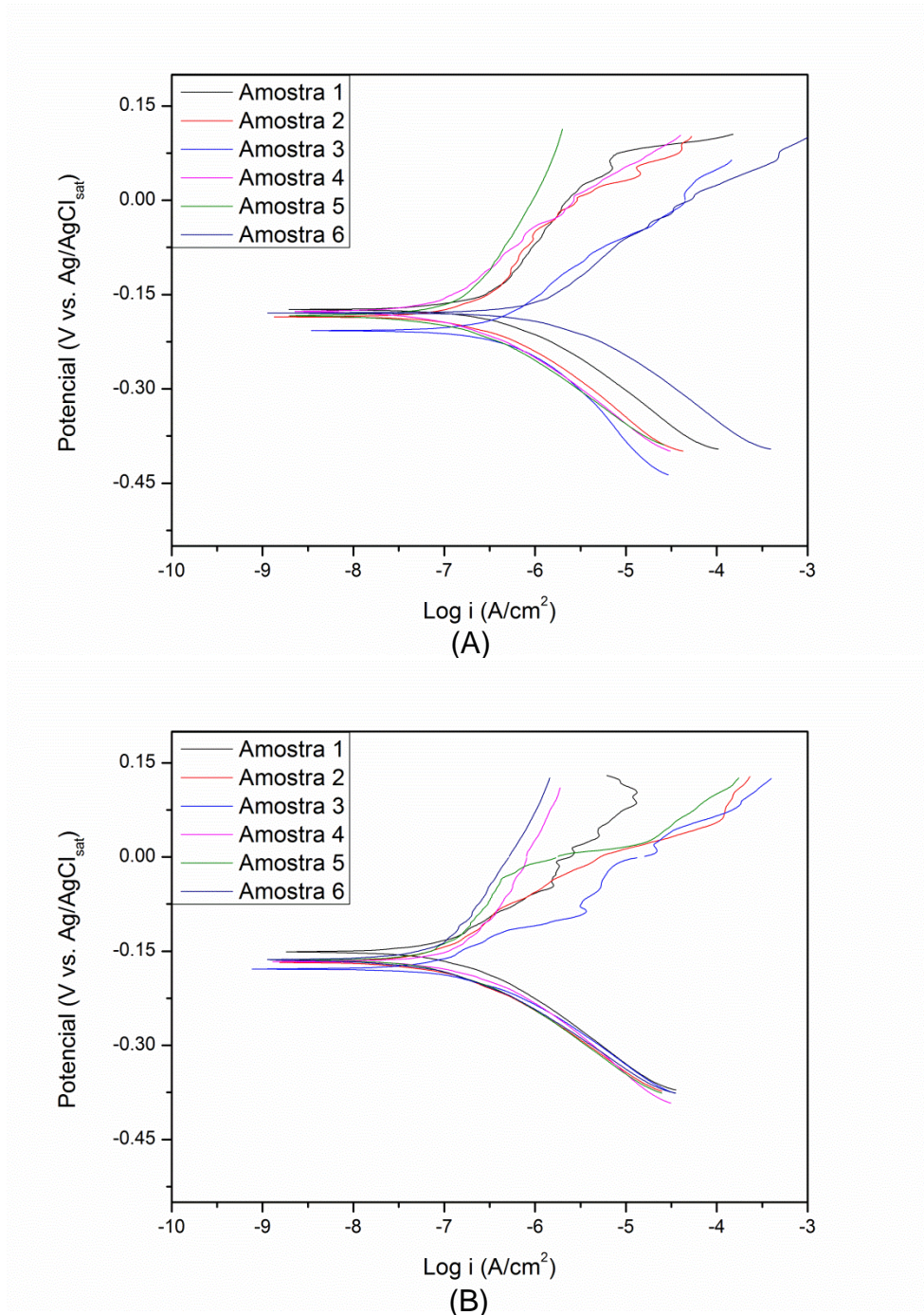


Figura 55: Curvas de Tafel do aço inoxidável austenítico AISI 304 em presença de água do mar e na presença dos inibidores (A) Piridina e (B) Benzimidazol, com velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹ e temperatura de 21 ± 1,5°C.

A Figura 55A apresenta os potenciais de corrosão das seis amostras utilizando a piridina como inibidor de corrosão para o aço inoxidável AISI 304. A partir dela observa-se que os potenciais de corrosão variaram entre -170 e -205 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}). Comparando com o potencial de corrosão obtido para a solução de

cloreto de sódio + 50 ppm de piridina ($E_{\text{corr}} = -152 \text{ mV vs. Ag/AgCl(KCl}_{\text{sat.}})$), nota-se que para as amostras de água do mar os potenciais de corrosão são superiores. Na Figura 55B a variação dos potenciais de corrosão foi menos pronunciada, ficando em torno de -150 a -180 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat.}). Comparando com o potencial de corrosão encontrado para a solução de cloreto de sódio + 50 ppm de benzimidazol ($E_{\text{corr}} = -159 \text{ mV vs. Ag/AgCl(KCl}_{\text{sat.}})$) observa-se que os potenciais das seis amostras ficaram próximos. Novamente era esperada essa variação nos potenciais das amostras, devido a elas serem coletadas em dias diferentes. Conforme foi observado para a solução de cloreto de sódio na presença dos dois inibidores, piridina ou benzimidazol, a densidade de corrente para as seis amostras ficaram próximas ao encontrado, em torno de 10^{-9} A/cm^2 .

A Tabela 12 apresenta de uma forma mais clara os potenciais de corrosão e também apresenta as resistências de polarização para as seis amostras de água do mar na presença e ausência dos inibidores.

Tabela 12: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas em presença de água do mar para o aço inoxidável austenítico AISI 304.

Amostra	Sem inibidor		Piridina			Benzimidazol		
	E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p	n	E_{corr}	R_p	n
1	-186	84,50	-173	150,90	44,0	-150	179,40	53,0
2	-192	90,82	-185	151,10	39,9	-167	233,50	61,1
3	-225	65,72	-207	114,10	42,4	-178	158,50	58,5
4	-203	92,21	-176	149,3	38,2	-166	224,6	58,9
5	-246	62,16	-183	141,6	56,1	-164	198,6	68,7
6	-202	90,39	-179	184,6	51,0	-163	259,0	65,1

Pela Tabela 12 nota-se que há uma variação na resistência de polarização de uma amostra para outra, essa variação é devido que as amostra foram coletadas em dias diferentes, logo são amostras diferentes. Comparando com o dado obtido na resistência de polarização para a solução de cloreto de sódio, $R_p = 31,05 \text{ k}\Omega$, nota-se que há um aumento da resistência para as amostras, na ausência de inibidores. Fazendo uma média para a eficiência de inibição apresentada pela as seis amostras,

obtem-se que a eficiência da piridina como inibidor ficou em torno de 45,3% e para o benzimidazol ficou em torno de 60,9%. Novamente foi observado que o benzimidazol foi um inibidor de corrosão mais eficaz que a piridina. Comparando os dados obtidos nas amostras de água do mar com a solução de cloreto + inibidores é observado que há uma redução na eficiência dos inibidores, pois para a piridina a eficiência foi de 70,7% e para o benzimidazol foi de 81,4% para o aço inoxidável AISI 304. Essa redução pode estar correlacionada com o aumento da complexidade da matriz, quando mudou do cloreto de sódio para a água do mar, já que a mesma possui outros íons e compostos em sua composição. Apesar da redução na eficiência de inibição nas amostras de água do mar, a piridina e o benzimidazol ainda podem ser considerados bons inibidores de corrosão para o aço inoxidável AISI 304.

Conforme foi realizado para a liga AISI 304, testes de polarização potenciodinâmica das amostras de água do mar, na ausência e na presença dos inibidores, foram feitos. A Figura 56 apresenta os dados obtidos pela polarização potenciodinâmica na ausência dos inibidores para o aço inoxidável AISI 430.

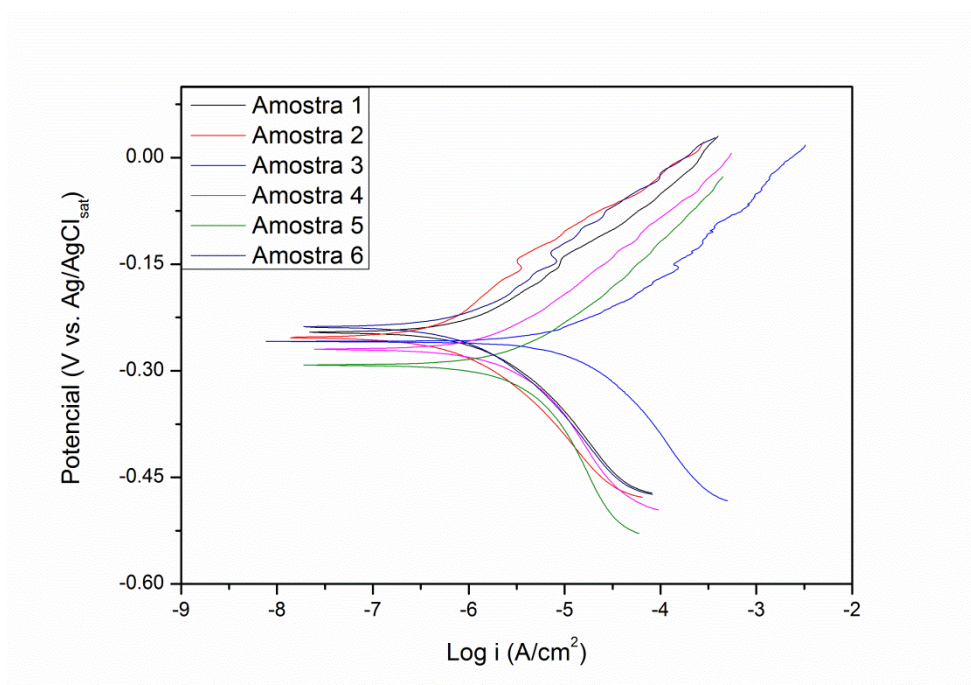


Figura 56: Curvas de Tafel do aço inoxidável austenítico AISI 304 em presença de água do mar e na ausência dos inibidores com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Pela Figura 56 é possível observar que há uma variação no potencial de corrosão obtido para as seis amostras coletadas. A variação do potencial ficou em torno de, -240 a -290 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat.}). Quando comparado com potencial de corrosão obtido para a solução 3% em massa de cloreto de sódio, $E_{corr} = -327$ mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat.}), nota-se que os potenciais encontrados para as amostras são inferiores e isso pode ser correlacionado com a complexidade da matriz da água do mar, já que possui outros íons e compostos em sua composição. Pode-se observar também que a densidade de corrente para as amostras coletadas foi um pouco inferior a 10^{-8} A/cm², ficando uma unidade menor em comparação com a obtida para a solução de cloreto de sódio.

A Figura 57 apresenta os dados de polarização potenciodinâmica, na presença dos dois inibidores, para as seis amostras, para o aço inoxidável ferrítico AISI 430.

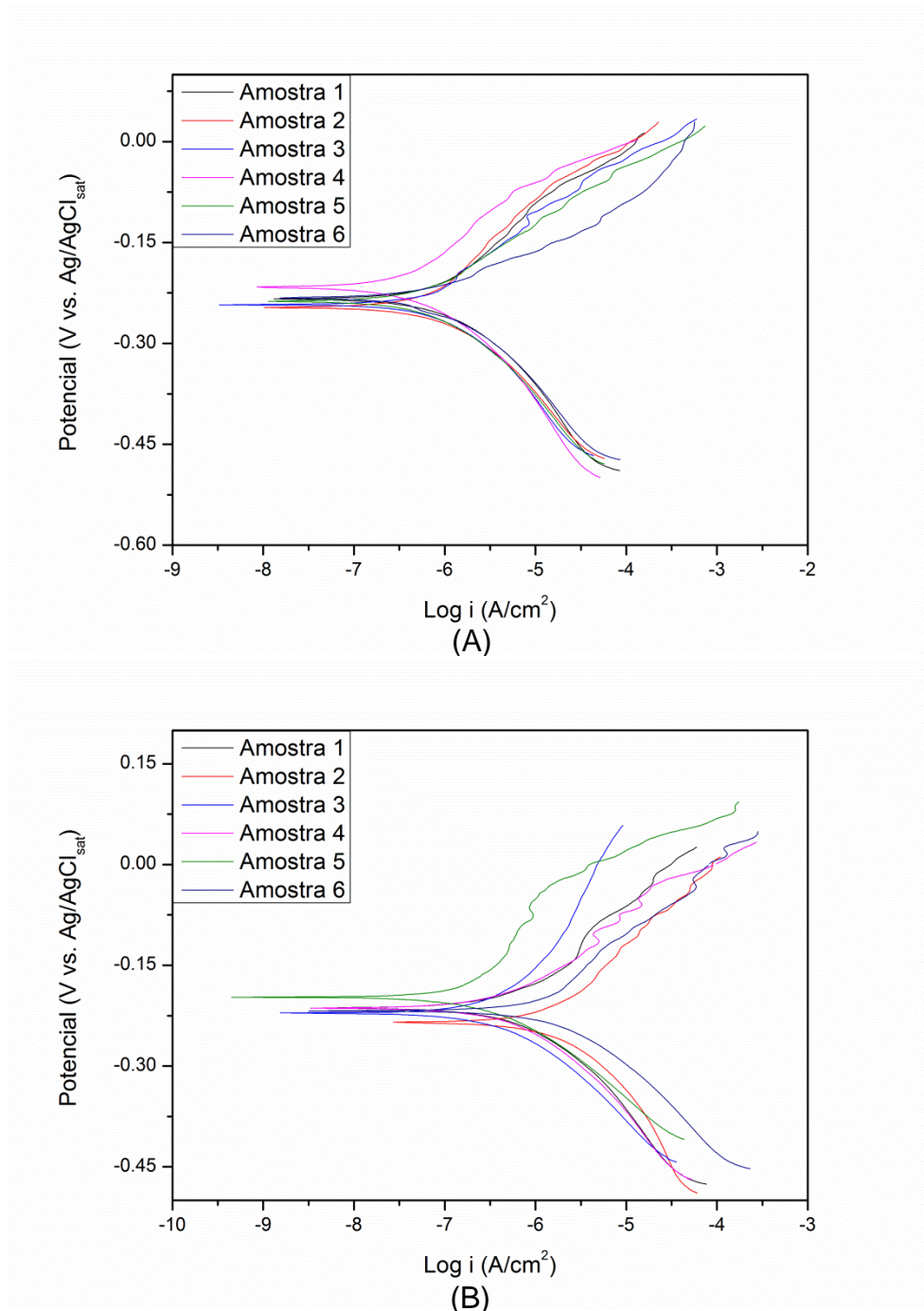


Figura 57: Curvas de Tafel do aço inoxidável austenítico AISI 304 em presença de água do mar e na presença dos inibidores (A) Piridina e (B) Benzimidazol, com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de $21 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Na Figura 57A os potenciais de corrosão para as seis amostras coletadas, utilizando a piridina como inibidor, variam em torno de -215 a -245 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}), para o aço inoxidável AISI 430. Quando comparado ao potencial de corrosão obtido para a solução de cloreto de sódio + 500 de piridina (-210 mV vs.

Ag/AgCl(KCl_{sat.})) nota-se que há uma pequena diferença, mas os potenciais ainda estão próximos. Pela Figura 57B observa-se que os potenciais de corrosão para as amostras, utilizando o benzimidazol como inibidor, variaram entre -200 e -235 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat.}). Comparando com o potencial de corrosão da solução de cloreto de sódio + 50 ppm de benzimidazol (-198 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat.})) nota-se que novamente, como foi observado para a piridina, o potencial das amostras ficaram próximos ao observado para a solução de cloreto. Novamente foi observado que as densidades de corrente das amostras coletadas ficaram próximas ao do cloreto de sódio + inibidor, piridina ou benzimidazol, e que também a densidade de corrente para o benzimidazol foi uma ordem de grandeza superior em comparação com a da piridina, 10^{-9} A/cm² e 10^{-8} A/cm², respectivamente.

Na Tabela 13 os dados de potencial de corrosão e também as resistências de polarização para as seis amostras de água do mar na presença e ausência de inibidores estão apresentados de forma mais clara.

Tabela 13: Resultados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica para as duas ligas metálicas em presença de água do mar para o aço inoxidável ferrítico AISI 430.

Amostra	Sem inibidor		Piridina			Benzimidazol		
	E _{corr}	R _p	E _{corr}	R _p	n	E _{corr}	R _p	n
1	-245	18,82	-233	35,61	47,1	-213	50,70	62,9
2	-253	14,02	-246	26,60	47,3	-235	36,67	61,8
3	-258	12,32	-242	22,60	45,5	-220	28,40	56,6
4	-269	11,23	-216	30,42	63,1	-213	36,16	68,9
5	-290	21,10	-237	42,94	50,9	-197	56,47	58,5
6	-238	13,01	-232	25,45	48,8	-217	29,68	56,2

Conforme observado anteriormente para o aço inoxidável AISI, na Tabela 13 as resistências de polarização variaram de uma amostra para a outra para o aço inoxidável AISI 430. Ainda pode ser observado que as resistências de polarização obtidas para as amostras são maiores que a obtida para a solução de cloreto de sódio (R_p = 1,94 kΩ), na ausência dos inibidores. Devido que as amostras possuem outros íons e compostos em sua composição, auxiliando na elevação deste

parâmetro. Obtendo a média para a eficiência de inibição apresentada pela as amostras, 50,5% para a piridina e 60,8% para o benzimidazol, nota-se que novamente há uma redução na eficiência de inibição quando comparada com a solução de cloreto de sódio + inibidores (84,5% para a piridina e 89,3% para o benzimidazol). Entretanto, a redução da eficácia não foi tão brusca e os inibidores ainda podem ser considerados como bons inibidores de corrosão para o aço inoxidável AISI 430.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, os aços inoxidáveis AISI 304 e 430 foram estudados morfológicamente e eletroquimicamente em uma solução de cloreto de sódio 3,0 % em massa na ausência e na presença de concentrações diferentes dos inibidores piridina e benzimidazol. Resultados de DRX revelaram que o aço inoxidável AISI 304 tem picos de difração em 2θ : $44,59^\circ$, $50,79^\circ$, $74,71^\circ$ e $90,62^\circ$, que podem ser associado com a fase composto de ferro-níquel (FeNi). Além disso, os dados de difração de raios X mostraram que o aço inoxidável AISI 430 possui picos de difração em 2θ : $44,53^\circ$, $64,79^\circ$, $82,07^\circ$ e $98,57^\circ$ que podem ser associado à fase ferro-crômio.

Os resultados obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica e por mostraram que o austenítico AISI 304 é mais resistente do que o AISI 430 aço inoxidável ferrítico. A eficácia de inibição foi avaliada em seis concentrações diferentes (5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 500 ppm e 1000 ppm) para cada inibidor, e em todas as concentrações foram observados um aumento do potencial de corrosão. Todas as análises obtidas mostram que a maior resistência à corrosão para o para o aço inoxidável AISI 304 foi de 50 ppm com benzimidazol e para o aço inoxidável AISI foi de 50 ppm também com o benzimidazol. Pela espectroscopia de impedância eletroquímica foi observado que para todas as concentrações dos inibidores ocorreu uma redução da corrosão, e para o aço inoxidável AISI 304 o melhor inibidor foi o benzimidazol na concentração de 50 ppm e para o aço inoxidável AISI 430 o melhor inibidor também foi o benzimidazol na mesma concentração.

Na perda de massa foi observado, para a melhor concentração de cada inibidor, que houve uma redução da taxa de corrosão quando comparada com a taxa na ausência do inibidor. Tanto para a piridina quanto para o benzimidazol, para ambas as ligas, essa redução ficou em torno de 2 vezes o valor da taxa de corrosão na ausência do inibidor.

As medidas de MFA mostraram que os valores de profundidade do poço com inibidor eram pelo menos 4 vezes menor do que os valores obtidos na ausência da

piridina para ambas as ligas. No caso do benzimidazol, os valores de profundidade do poço foram, pelo menos, 8 vezes inferior.

Nas amostras de água do mar a melhor eficiência de inibição foi para o benzimidazol na concentração de 50 ppm, para os dois materiais utilizados neste trabalho. Apesar da redução da eficácia de inibição das amostras de água do mar, quando comparadas com a solução de cloreto de sódio, os dois inibidores podem ser considerados como bons inibidores de corrosão devido a possuírem uma eficiência entre 45 a 60%.

6. REFERÊNCIAS

1. MELCHERS, R. E. A new interpretation of the corrosion loss processes for weathering steels in marine atmosphere, *Corros. Sc.*, **50**, 3446-3454, 2008.
2. BHASKARAN, R.; PALANISWAMY, N.; RENGASWAMY, N. S.; JAYACHANDRAN, M.; ASM Handbook, vol. 13B, ASM International Metals Park, Ohio, 2005. 619p.
3. ROSLIZA, R.; WAN NIK, W. B.; IZMAN, S.; PRAWATO, Y. Anti-corrosive properties of natural honey on Al-Mg-Si alloy in seawater, *Current Applied Physics*, **10**, 923-929, 2010.
4. SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting Corrosion of Metals, Houston: National Association of Corrosion Engineers, (NACE), 1986.
5. RAMÍRIZ, A. H. Influência dos íons brometo e cloreto sobre a resistência à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. Teses (doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
6. LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties. *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 2221-2295, 1916.
7. KLEIN, J. J. **O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva de aços inoxidáveis ferrítico e austeníticos sob diferentes tratamentos superficiais.** Teses de doutorado, Departamento de Engenharia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. 5-11p.
8. CORVO, F.; MINOTAS, J.; DELGADO, J.; ARROYAVE, C. Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime, *Corros. Sc.*, **47**, 883–892, 2005.
9. DENG, B.; JIANG, Y.; XU, J.; SUN, T.; GAO, J.; ZHANG, L.; ZHANG, W.; LI, J. Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101, *Corros. Sc.*, **52**, 969-977, 2010.
10. GENTIL, V. Corrosão. 3ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 39-67, 212-219p.
11. Corrosão – Um quadro geral do principal fator de deterioração de metais e suas ligas. Disponível em: <https://sites.google.com/site/scientiaestpotenciaplus/corrosão>. Acessado em 08 de Fevereiro de 2013.

12. Corrosão Metálica. Disponível em: www.rijeza.com.br/pesquisas/artigos-tecnicos/corrosao-metalica. Acessado em 08 de Fevereiro de 2013.
13. MARCUS, P. Corrosion Mechanism in theory and practice. 2ª Ed. New York: Marcel Dekker, 2002. 171-188p.
14. FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion Engineering. 3ª Ed. New York: McGraw-Hill, 1986. 87-156p.
15. Associação Brasileira de Aço Inoxidável (ABINOX). Disponível em: <http://www.abinox.org.br/aco-inox-estatisticas-anuais.php>. Visualizado em 31 de Novembro de 2013.
16. ZEINALOV E. B., ABBASOV V. M., ALIEVA, L. I. Petroleum Acids and Corrosion. *Petrol. Chem.*, **49**, 185–192, 2009.
17. LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. Welding Metallurgy of Stainless Steel, New York: Wiley-Interscience, 2005. 87-137p.
18. ASM International, Handbook Committee. Metallography and Microstructures – Prepared Under the Direction on the ASM Handbook Committee, 9ª Ed., Materials Park: ASM, 1985, p.
19. A new European 200 series standard to substitute 304 austenitics. Disponível em: www.arcelormittal.com/stainlesseurope/.../European_200_Sereies_EN_10p_28_7Ko_Helsinki2008.pdf. Acessado em 13 de Fevereiro de 2013.
20. SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels, 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 89-111p.
21. IBRAHIM, M. A. M., ABD EL REHIM, S. S., HAMZA, M. M. Corrosion behavior of some austenitic stainless steel in chloride environments, *Mat. Chem. and Phys.*, **115**, 80-85, 2009.
22. SCHWEITZER, P. A. Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals, 2ª Ed. Florida: CRC Press, Corrosion Engineering Handbook, 2007. 42-54p.
23. NEVILLE, A.; HODGKIESS, T. Study of passive film on stainless steels and high grade nickel base alloy using X-ray photoelectron spectroscopy, *Brit. Corros. J.*, **35**, 183-187, 2000.

24. PARDO, A.; MERINO, M. C.; COY, A. E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. *Corros. Sc.*, **50**, 1796-1806, 2008.
25. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. Disponível em: <http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=30>. Visualizado em 09 de setembro de 2013.
26. RODRIGUES, P. R. P., AOKI I. V., DE ANDRADE, A. H. P., AGOSTINHO, S. M. L. Effect of benzotriazole on the electrochemical and corrosion behaviour of type 304 stainless steel in 2 M sulphuric acid solution. *Brit. Corros. J.*, **31**, 305-308, 1996.
27. 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. *Mat. Sc. For.*, **289**, 1299-1310, 1998.
28. CALLISTER Jr., W. D. Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução. 5ª Ed. São Paulo: LTC, 2002. 387-414p.
29. MENNUCI, M. M. **Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto. Dissertação de mestrado**, Departamento de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. 33-38p.
30. LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão – Avaliação da eficiência frente à corrosão de armaduras provocadas por cloreto**. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Civil da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996. 43-55p.
31. GUEDES, I. C. **Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, n-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quartenário para ferro puro, aço carbono e aço arbl em meio de ácido sulfúrico**. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996. 35-47p.
32. TAMIL SEVIL, S., RAMAN, V., RAJENDRAN, N. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. *J. of Appl. Electrochem.*, **3**, 1175-1182, 2003.

33. FINŠGAR, M., FASSBENDER, S., HIRTH, S., MILOŠOV, I. Electrochemical and XPS study of polyethyleneimines of different molecular sizes as corrosion inhibitors for AISI 430 stainless steel in near-natural chloride media, *Mat. Chem. and Phys.*, **116**, 198-206, 2009.
34. ABD EL-MAKSoud, S. A., FOUda, A. S. Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium, *Mat. Chem. and Phys.*, **93**, 84-90, 2005.
35. CAPELOSSI, V. R. **Filmes finos à base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra corrosão de aço “galvannealed”**. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia da Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2011. 40-71p.
36. GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. 1ª Ed. Rio de Janeiro, LTC, 2001. 5-65p.
37. FERREIRA, L. R. M. **Avaliação da corrosão por fluxo do aço AISI 1020 em solução de NaHCO₃ saturada de CO₂**. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. 34-45p.
38. WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: EDUSP, 2003.
39. DE SOUZA, P. R. **Avaliação do desempenho de pré-tratamento à base de bissilanos sobre aço carbono e aço galvanizado utilizados na indústria automotiva**. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia da Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2010. 55-60p.
40. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2ª Ed., New York: Wiley, 2001. 150-220, 368-410p.
41. ASTM. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, G 59 – 97, 1997.
42. AMIRUDIN, A., THIERRY, D. Applications of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of the polymer-coating metals. *Prog. in Org. Coat.*, **26**, 1-28, 1995.
43. AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e**

- físico-químicas.** Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. 33-44p.
44. MELO, H. G. **Estudo por impedância eletroquímica do mecanismo de crescimento/dissolução da película de óxido de alumínio em solução de ácido cítrico.** Tese de doutorado, Departamento de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. 41-63p.
 45. FRATEUR, I., L-ROJAS, L. MÉTHIVIER, C., GALTAYRIES, A., MARCUS, P. Influence of bovine serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of iron-chromium alloy, *Electroc. Acta*, **51**, 1550-1557, 2006.
 46. KAHN, H., Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: São Paulo, 2005. 1-11p.
 47. SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. Princípios de Análises Instrumental. 6ª Ed., Porto Alegre: Bookman, 2009. p.
 48. MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. Laboratório de Materiais e Laboratório de Análises Microestrutural e Análises de Imagem, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Santa Catarina, Curitiba, 2005. 6-24p.
 49. STERN, J. E., TERRIS, B. D., MAMIM, H. J., RUGAR, D. Deposition and Imaging of Localized Charge on Insulator Surfaces Using a Force Microscope, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2717-2719, 1988.
 50. COSTA, C. A. R., RIPPLE, M. M., GALEMBECK, F. Heterogeneidade da Capacidade Dissipativa e do Módulo de Young em Superfícies Poliméricas: Contraste de Fase em AFM com Contato Periódico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **12**, 188-192, 2002.
 51. BRECH, F., CROSS, L., Optical microemission simulated by a Ruby laser. *Appl. Spect.*, **16**, 59-73, 1962.
 52. MOMEN, A. A., ZACHARIADIS, G. A., ANTHEMIDIS, A. N., STRATIS, J. A., Investigation of digestion producers of multi-element determination of toxic and nutrient elements in legumes by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Analyt. Chim. Acta*, **565**, 81-88, 2006.

53. DE SOUZA, P. F. **Determinação direta de silício em folhas de cana-de-açúcar por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)**. Tese de doutorado, Departamento de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. 29-33p.
54. REITZ, J. R., MILFORD, F., CHRISTY, R. W., SANDERS, R. B. Fundamentos da teoria eletromagnética, 6ª Ed., Rio de Janeiro: Editora Campos, 1982. 18-42p.
55. SJOHOLM, M. WEIBRING, P., EDNER, H., SVANBERG, S. Atomic mercury flux monitoring using and optical parametric oscillator based lidar system. *Opt. Exp.*, **12**, 551-556, 2004.
56. SANTOS JUNIOR, D., KRUG, J. F., TARELHO, L. V. G., VIERA JUNIOR, N. D., MILORI, D. M. B. P., MARTIN NETO, L. Quality and metrology concepts in analytical Chemistry, *Analyt.*, **24**, 72-81, 2006.
57. ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto de Trombetas**. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 18-24p.
58. ASTM. Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, A262, 2008.
59. Climatempo. Disponível em: <http://www.climatempo.com.br/>. Visualizado em 10, 12, 17, 19, 24, 26 de Setembro de 2013.
60. ASTM. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, G 31 – 72, 2004.
61. NTP, Avaliação da corrosão interna através de cupom instalado, N – 2364, 1991.
62. DAVIS, J. R. Metallurgy and Properties of Cast Stainless Steel. ASM Specialty Handbook, 1994. 66-88p.
63. Powder Diffraction File: 3-1209, 1-1261, and 3-1050. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, vol. PDF-3, Pennsylvania, Pa, USA, 2010.
64. AMEER, M. A., FEKRY, A. M., EL-TAID HEAKEL, F. Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions, *Electrochim. Acta*, **50**, 43-49, 2004.

65. GALVELE, J. R. Transport processes in passivity breakdown—II. Full hydrolysis of the metal ions, *Corros. Sc.*, **21**, 551-579, 1981.
66. ABD EL MEGUID, E. A., MAHMOUD, N. A., ABD EL REHIM, S. S. The effect of some sulphur compounds on the pitting corrosion of type 304 stainless steel, *Mat. Chem. Phys.*, **63**, 67-74, 2000.
67. YUAN, S. J., PEHKONEN, S. O. AFM study of microbial colonization and its deleterious effect on 304 stainless steel by *Pseudomonas NCIMB 2021* and *Desulfovibrio desulfuricans* in simulated seawater, *Corros. Sc.*, **51**, 1372, 2009.
68. OBOT, I. B., OBI-EGBEDI, N. O. Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corros. Sc.*, **52**, 657-660, 2010.
69. Ficha técnica de produto química – Piridina. Disponível em: http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=PIRIDINA. Visualizado em 09 de Setembro de 2013.