



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Programa de Mestrado em Química

Instituto de Química

**Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de
Efluente – LAETE**

Diego Hernandes de Souza

**Avaliação em Comparação da Eficiência dos Inibidores (comercial e
DMcT) para Aço Carbono 1007 em meio de Água do Mar Sintética**

UBERLÂNDIA – MG

2013

Diego Hernandes de Souza

Avaliação em Comparação da Eficiência dos Inibidores (comercial e DMcT) para Aço Carbono 1007 em meio de Água do Mar Sintética

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito à obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Sheila Cristina Canobre

Co-Orientador: Fábio Augusto do Amaral

UBERLÂNDIA – MG

2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 160/COPGQ.

DATA: 18/02/2013

DISCENTE: Diego Hernandez de Souza

MATRÍCULA: 11112QMI004

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação eletroquímica dos inibidores, comercial e 2,5 Dimercapto-1,3,4 Tiadiazol (DMcT), em água do mar sintética sobre aço de baixo carbono.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese, caracterização e avaliação do desempenho do PDMcT como inibidor à corrosão do aço de baixo carbono das estruturas de exploração de petróleo.

Às quatorze horas do dia dezoito de fevereiro do ano dois mil e treze, no Auditório 50-A do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Isabel Correia Guedes, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, do Instituto de Química da UFU e Sheila Cristina Canobre, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

Avaliação e comparação da eficiência dos inibidores de corrosão (comercial e DMCt) para aço carbono em meio de água do mar sintética

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Isabel Correia Guedes – USP

Prof. Dr. Rodrigo A. A. Muñoz – IQUFU

Orientador(a): Profª Dra. Sheila Cristina Canobre – IQUFU

Dedico esta dissertação à minha família, em especial à minha mãe Ana Maria e a minha noiva Taína, por toda dedicação, carinho, confiança e estímulo que me deram durante minha luta para que eu pudesse realizar essa conquista. Por acreditarem que seria possível vencer os obstáculos mesmo quando eu não acreditava.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, por ter me abençoado em todos os momentos que passei durante essa caminhada. Por nunca deixar que minha fé acabasse mesmo em momentos difíceis e principalmente pela oportunidade de enriquecimento pessoal e profissional.

Agradeço aos professores Sheila e Fábio que mais do que orientadores foram e sempre serão meus amigos. Pessoas que possibilitaram essa conquista acreditando em meu potencial e comprometimento. Por me guiarem em toda minha caminhada até conquistar esse grande prêmio que poucos alcançam que é o conhecimento, a cumplicidade em momentos difíceis e principalmente o fortalecimento da amizade conquistada. São duas criaturas que, acredito eu, foram enviadas por Deus para me encorajar e me guiar nesse desafio. Um desafio que julgo tão grande e tão realizador que muitos passam e não absorvem o mínimo que lhes são proporcionados.

Agradeço aos amigos que fiz no laboratório, que estiveram presente em todos os momentos que vivi para realização de objetivo. Em especial ao Leonardo e Welique os quais sempre estiveram presente em momentos difíceis e que sempre pude contar com vossas amizades. Ao Guilherme com quem pude contar para realização desse trabalho, um aluno dedicado, atencioso e com vontade de adquirir conhecimento. Uma pessoa que confiei e confio para continuar esse projeto.

Ao José Pedro, quem eu chamo apenas de Thompson que juntos começamos essa incansável batalha de estudos e provas para que hoje estivéssemos realizando esse objetivo pessoal.

Agradeço imensamente ao prof. Sinésio e profa. Vera por abrirem as portas de seu laboratório permitindo que realizasse as análises e a todos do laboratório de tecnologia em atrito e desgaste (LTAD).

“A vida não dá e nem empresta, não se comove e nem se apieda. Tudo quanto ela faz é retribuir e transferir aquilo que nós lhe oferecemos.”

“Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado mas nada pode ser modificado até que seja enfrentado.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTAS DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIACÕES E SIMBULOS.....	iv
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 INTRODUÇÃO.....	4
1.1 ESTUDOS SOBRE CORROSÃO	5
1.1.1 Mecanismo de Corrosão	11
1.1.2 Potencial do Eletrodo	12
1.2 INIBIDORES DE CORROSÃO	15
2 OBJETIVOS	23
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	24
3.1.1. Eletrólito utilizado nas medidas de caracterizações eletroquímicas das amostras de aço na presença e ausência de inibidores.	24
3.2. Determinação da estrutura da amostra de aço por metalografia.	25
3.3. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	25
3.3.1 Determinação do Potencial de Corrosão (E_{corr}) por cronopotenciometria	27
3.3.2 Determinação de potencial de corrosão (E_{corr}) por polarização potenciodinâmica	27
3.3.3 Determinação dos valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	27
3.4. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura	28
4 Resultados e Discussão	29
4.1. Determinação da composição da amostra de aço por espectrometria de emissão óptica.	29
4.2 Caracterização do potencial de corrosão da amostra de aço de baixo carbono na presença de água do mar sintética contendo inibidores: comercial e DMcT	32
4.2.1 Determinação do Potencial de Circuito Aberto	32
4.2.3 Determinação dos valores de resistência à transferência de carga do aço de baixo carbono por espectroscopia de impedância eletroquímica na presença de inibidores ..	37

4.2.4 Circuito elétrico equivalente proposto para amostra de aço de baixo carbono na presença de inibidores (comercial e DMcT)	45
4.3 Micrografias de MEV dos filmes de inibidores sobre o aço de baixo carbono	50
5 CONCLUSÃO	57
6 REFERENCIAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um íon complexo (esquemas ovais: água)	6
Figura 2 - Estrutura da Dupla Camada Elétrica.....	12
Figura 3- Estrutura do DMcT e seu processo redox.	19
Figura 5 - Célula eletroquímica convencional de três eletrodos, eletrodo de trabalho, contra eletrodo e o eletrodo de referência.	26
Figura 5 - Gráfico de composição de elementos do aço investigado.....	29
Figura 6 - Fotos metalográficas das amostras coletadas do mesmo aço de baixo carbono em regiões diferentes após ataque com nital, a) amostra da região 1 (lateral da amostra) de aço carbono e b) amostra da região 2 (central da amostra) de aço carbono com ampliação de 50 vezes.	31
Figura 7 - Gráficos de monitoramento do potencial de circuito aberto das amostras de aço de baixo carbono em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores: a) comercial e b) DMcT	33
Figura 8 - Curvas de polarização potenciodinâmica para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores: a) comercial e b) DMcT	35
Figura 9 - Diagrama de <i>Nyquist</i> ideal.....	38
Figura 10 - Diagramas de <i>Nyquist</i> (a) inibidor comercial e (c) DMcT e diagrama de <i>Bode</i> (b) inibidor comercial e (d) DMcT para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética na presença de 50, 100 e 200 ppm dos inibidores em tempo de exposição de 20 horas.	40
Figura 11 - Diagramas de <i>Bode</i> para o inibidor comercial (a) e (b) DMcT para amostra de aço carbono em água do mar sintética na presença de 50, 100 e 200 ppm dos inibidores em tempo de exposição de 20 horas.	43
Figura 12 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.....	45
Figura 13 - Circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para amostra de aço de baixo carbono exposta em água do mar sintética com concentração de 100 ppm de inibidor (a) comercial e (b) DMcT para tempo de exposição de 20 h.....	46
Figura 14 - Diagramas de <i>Nyquist</i> e <i>Fitting</i> (a) inibidor comercial e (c) DMcT e Diagrama de <i>Bode</i> e <i>Fitting</i> (b) inibidor comercial e (d) DMcT para amostra de aço de baixo carbono exposta em água do mar sintética com adição de 100 ppm de inibidor em tempo de exposição de 20 horas.....	47

Figura 15 - Micrografias de MEV para amostras de aço de baixo carbono expostas em águas de mar sintética com inibidor comercial ou DMcT, a) sem adição de inibidor(500x); b) 100 ppm de inibidor comercial(500x); c) 100 ppm de DMcT(500x); d) 100 ppm de inibidor comercial(5.000x); e) com 100 ppm de DMcT(5.000x); f) 200 ppm inibidor comercial(5.000x); g) 200 ppm DMcT(5.000x). 52

Figura 16 - Gráfico de EDS para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética sem adição de inibidor. 53

Figura 17 - Gráfico de EDS para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética com adição de 100 ppm de inibidor comercial em tempo de exposição de 20 h. 54

Figura 18 - Gráfico de EDS para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética com adição de 100 ppm de DMcT em tempo de exposição de 20 h. 55

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de resistência à transferência de carga para amostra de aço carbono exposta em 50 ppm de derivado de imidazolina em solução de 5% de NaCl saturado com CO ₂ e sua eficiência.	17
Tabela 2 - Valores de resistência transferência de carga para amostra de cobre em solução de NaCl 3,5% na ausência e presença de inibidor.	21
Tabela 5 - Composição e porcentagem do inibidor comercial de acordo com a especificação técnica do fornecedor.	24
Tabela 4 - Valores da microdureza (Hardness Vickers) HV equivalentes a 1 kgf mm ⁻² de pressão sobre o aço carbono.....	32
Tabela 5 – Valores de potenciais de circuito aberto para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidores (comercial e DMcT).....	34
Tabela 6- Valores de potencial de corrosão e densidade de corrente anódica para amostras do aço de baixo carbono em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores, comercial e DMcT.....	37
Tabela 7 - Valores de R_{ct} e eficiência de proteção à corrosão da amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores: comercial e DMcT em um tempo de exposição de 20 h e em diferentes concentrações (50, 100 e 200 ppm).	42
Tabela 8 - Dados do ajuste para o diagrama de <i>Nyquist</i> e <i>Bode</i> da amostra de aço de baixo carbono em tempo de exposição de 20 horas em água do mar sintética com inibidor comercial e DMcT na concentração de 100 ppm.	49
Tabela 9 - Porcentagens dos elementos obtidas por EDS para amostra de aço carbono com 100 ppm de inibidor DMcT após 20 h de exposição em água do mar sintética.	55

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

A = ampère

ac = corrente alternada

C = capacitância

$C_{d,H}$ = capacidade

C_{GC} = camada difusa

C_H = capacidade rígida

CPE = elemento constante de fase

DMcT = 2,5 dimercapto – 1,3,4 tiadiazol

E' = potencial do metal no eletrólito

E_{corr} = potencial de corrosão

EIE = Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Eq = equivalente eletroquímico

ES = elétrons secundários

eV = Elétron Volts

F = constante de Faraday

g = grama

GCL = camada de *Gouy-Chapman*

GPES = *General Purpose Electrochemical System*

HDL = dupla camada de *Helmholtz*

Hz = Hertz

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão

kV = quilo Volts

m = massa

mA cm^{-2} = mili-Ampère por centímetro quadrado

MEV = microscopia eletrônica de varredura

MHz = Mega Hertz

MPa = Mega Pascal

nm = nanômetro

OCP = Potencial de circuito aberto (*open circuit potential*)

ppm = parte por milhão

R = resistência

R_{ct} = resistência transferência de carga

R_e = resistência solução

R_p = resistência polarização

t = tempo

TC = taxa de corrosão

V = Volts

X_H = distância de maior proporção das cargas

Z' ou Z_r = impedância real

Z'' ou Z_i = impedância imaginária

Z_w = impedância de Warburg

β_a = inclinação anódica

β_c = inclinação catódica

ΔE = polarização

η = sobretensão ou sobrepotencial

ρ = densidade

ω = frequência

$\Omega \text{ cm}^2$ = Ohms por centímetro quadrado

ϵ_0 = permissividade no vácuo

ϵ_r = permissividade relativa

RESUMO

Nesse trabalho, estudou-se a eficiência de proteção à corrosão do aço de baixo carbono em água do mar sintética contendo inibidores (comercial e 2,5-dimercapto-1,3,4 – tiadiazol-DMcT-) em diferentes concentrações. A partir das análises de espectrômetro de emissão óptica, metalografia e microdureza foi possível classificar a amostra de aço como sendo de baixo carbono. A partir dos resultados obtidos do diagrama de Nyquist, pôde-se concluir que há um aumento significativo do valor de resistência à transferência de carga (R_{ct}) do aço na presença de maiores concentrações de inibidores. Altos valores de R_{ct} foram obtidos para o aço em água do mar sintética contendo 200 ppm de ambos inibidores, quando submetido a um tempo de exposição de 20 h, indicando o revestimento do aço pelo filme de inibidor que foi comprovado pelo MEV. Além disso, nas curvas de polarização observou-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos para a concentração de 200 ppm quando comparado com as demais concentrações. Nesta concentração o desempenho do inibidor DMcT foi superior ao do inibidor comercial com valor de eficiência próximo a 99%. A partir desses resultados, é possível afirmar que o DMcT com concentração de 200 ppm é bastante promissor como inibidor à corrosão do aço de baixo carbono. Já para o inibidor comercial esta concentração não é recomendada devido a alta toxicidade apresentada pelos seus constituintes. Então para o inibidor comercial a concentração mais adequada é de 100 ppm. Os dados teóricos do circuito proposto se ajustaram aos experimentais obtidos por EIE para ambos inibidores, obtendo-se um chi quadrado de 10^{-2} para inibidor comercial e 10^{-3} para inibidor DMcT. Esses valores são considerados aceitáveis para um bom ajuste e o circuito apresentou significado físico coerente com as análises realizadas. O DMcT apresenta certas vantagens em relação aos demais inibidores comumente usados como: baixo custo, baixa toxicidade ao meio ambiente, além de ser fungicida e bactericida. Portanto, ele é um material bastante promissor como inibidor à corrosão do aço de baixo carbono, mesmo em concentração mais alta do que o inibidor comercial.

PALAVRAS CHAVE: Inibidores, corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica, DMcT, água do mar sintética e aço carbono.

ABSTRACT

In this work, we studied the corrosion protection efficiency of low carbon steel in synthetic sea water containing inhibitors (commercial and 2,5-dimercapto-1, 3,4 -thiadiazol-DMcT-) at different concentrations. From the analysis of optical emission spectrometer, metallography and microhardness, it was possible to classify the steel sample as low carbon. From the results obtained from the Nyquist diagram, it can be concluded that there is a significant increase in the charge transfer resistance (R_{ct}) values of steel in the presence of higher concentrations of inhibitors. High R_{ct} values were obtained for the steel in synthetic sea water containing 200 ppm of both inhibitors when subjected to an exposure time of 20 h, indicating the coating of the steel by inhibitor film which was confirmed by SEM. Furthermore, in the polarization curves was observed a shift of the corrosion potential to more positive values for the concentration of 200 ppm as compared to the other concentrations. At this concentration, DMcT inhibitor performance was superior to the commercial, obtaining a value of inhibitor efficiency around of 99%. From these results, we can say that the DMcT with concentration of 200 ppm is quite promising as inhibiting corrosion of low carbon steel. As for this commercial inhibitor concentration is not recommended due to high toxicity presented by their constituents. Then, the concentration for commercial inhibitor more suitable is of 100 ppm. The theoretical data of the proposed circuit is adjusted to the experimental data obtained by EIS for both inhibitors, yielding a chi square of 10^{-2} and 10^{-3} for the commercial inhibitor and DMcT, respectively. These values are considered acceptable for a good fit and the circuit presented a physical meaning consistent with the realized analyzes. The DMcT has certain advantages compared to other commonly used inhibitors such as low cost, low toxicity to the environment, besides, it is fungicide and bactericide. Therefore, it is a material promising as an inhibitor for corrosion of low carbon steel, even at higher concentration than those used for commercial inhibitor.

KEYWORDS: inhibitors, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, DMcT, synthetic sea water, carbon steel.

1. INTRODUÇÃO

Os processos corrosivos causam deteriorações de bens diversos nos quais além de gerar perdas materiais proporcionam desconforto e insegurança principalmente em instalações industriais¹.

A perda da resistência mecânica dos materiais devido à ação corrosiva de metais está atrelada aos prejuízos diretos e indiretos. Os prejuízos diretos estão associados aos custos de troca de equipamentos, estruturas ou peças danificadas, assim como os riscos de acidentes proporcionados. Em conjunto a esses custos, estão os valores designados à pesquisa de materiais mais resistentes à corrosão e/ou métodos de proteção. Os indiretos estão relacionados aos custos provocados pelas partes que não são danificadas diretamente pela corrosão, como a parada de produção nas plantas industriais, acidentes ou vazamentos de produtos tóxicos ou inflamáveis².

Os meios salinos favorecem a corrosão, o que causam grandes prejuízos como perfurações em tanques, paradas não programadas, vazamentos entre outros. Principalmente às indústrias de óleos. A salinidade é o meio essencial para produção de óleos e devido a esse meio, desencadeia a corrosão nas tubulações³. As pesquisas dos processos corrosivos estão vinculadas as necessidades de:

- ✓ Aumento da vida útil dos materiais, pela escolha adequada do material para uma determinada aplicação;
- ✓ Uso do material em diversos ambientes agressivos;
- ✓ Garantia de máxima segurança industrial minimizando os custos relacionados à acidentes, danos ao meio ambiente e paradas operacionais não programadas;
- ✓ Garantia de funcionalização dos equipamentos e instalações industriais.

As pesquisas não se limitam ao estudo do mecanismo de corrosão, mas também o desenvolvimento de novos materiais e métodos de proteção que sejam eficazes à resistência à corrosão. Os processos e métodos mais utilizados no aumento da resistência dos materiais são: a adição de elementos de ligas como Ni (Níquel) e Cr (Cromo), além de proteções como catódicas e anódicas, o uso de inibidores e agentes antioxidantes⁴. O mecanismo de corrosão, de forma simplificada, pode ser agrupado em duas categorias⁵:

- ✓ Mecanismo eletroquímico: reações químicas de materiais com diferentes potenciais de oxidação, onde ocorre a transferência de elétrons através de uma interface eletrodo/eletrólito, em que o eletrólito é água em temperatura ambiente formando uma pilha;
- ✓ Mecanismo químico: reações químicas entre o material metálico ou não-metálico, como meio corrosivo, de forma a ocorrer na ausência de água e em elevadas temperaturas.

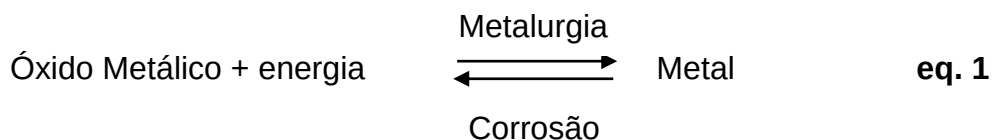
Durante um processo corrosivo, a interface eletrodo/eletrólito adquire estrutura conhecida como dupla camada elétrica responsável pela:

- ✓ Separação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução,
- ✓ Interação entre os íons da solução e moléculas de água,
- ✓ Adsorção de íons no eletrodo e processos difusionais e migracionais de espécies iônicas⁶.

1.1. ESTUDOS SOBRE CORROSÃO

Michael Faraday observou que a corrosão poderia ser minimizada com a adição de cromo ao ferro. Com o aumento da utilização de metais para evolução industrial consequentemente houve a necessidade de controle mais efetivo da corrosão, onde iniciou a utilização de protetores externos tais como tintas, proteção catódica e a utilização de elementos de ligas para produção dos aços resistentes à corrosão⁷.

Ao longo dos anos muitos termos para definição de corrosão foram utilizados. A equação 1 demonstra o processo de corrosão baseado em considerações energéticas, porém de forma simplificada demonstrando que a metalurgia é o processo não espontâneo, ou seja, o processo no qual o mineral é forçado através da adição de energia à formação do metal. No processo inverso, a corrosão é o processo espontâneo no qual ocorre a formação de óxido como é encontrado nos minerais de onde são extraídos⁸, logo toda energia é perdida.



A equação 2 representa o processo de dissolução do metal em meio aquoso gerando óxidos metálicos. Devido à água ser polar sua interação ao metal e de natureza eletrostática formando íons complexos, onde na Figura 1 mostra a interação da água com o íon metálico⁹.

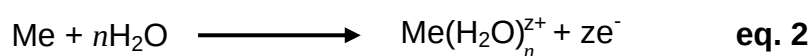
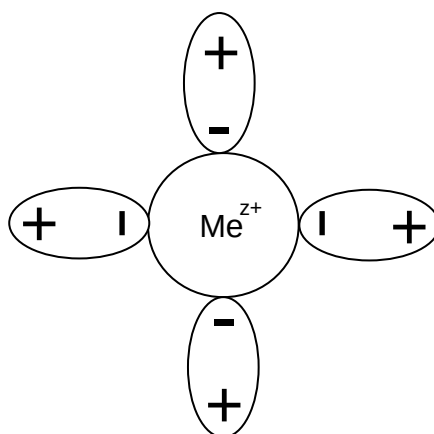


Figura 1 - Representação esquemática de um íon complexo (esquemas ovais: água)



Esse processo de transformação do metal em óxido altera as propriedades químicas e físicas do material. Tendo em vista as propriedades mecânicas como fragilidade, resistência à tração e fadiga, há a necessidade da compreensão dos princípios básicos do processo de corrosão como sendo o primeiro passo para a explicação qualitativa e quantitativa dos parâmetros cinéticos da corrosão. Em torno de 95% dos processos corrosivos são resultantes de processos eletroquímicos onde a transformação química do metal em óxido resulta na transferência de elétrons o que consequentemente gera eletricidade^{10;11}. Os fenômenos que caracterizam a corrosão estão divididos em quatro grandes grupos:

- ✓ Corrosão por meio aquoso o que corresponde a cerca de 90 %;

- ✓ Corrosão por temperaturas elevadas o que corresponde a cerca de 8 %;
- ✓ Corrosão por meio orgânico o que corresponde a cerca de 1,8 %;
- ✓ Corrosão por metais líquidos o que corresponde a cerca de 0,2 %.

Dentre os quatros grandes grupos que proporcionam a corrosão destaca-se a corrosão por meio aquoso devido a sua alta porcentagem de ocorrência (90%). Esta evidência é relevante visto que a maioria dos processos de corrosão está correlacionada à exposição ao ambiente onde contém taxa significativa de umidade. O processo de corrosão é considerado eletroquímico devido ao fato dos dois primeiros grupos estarem diretamente relacionados a meios eletrolíticos. Já nos dois grupos finais (corrosão por meio orgânico e por metais líquidos) o processo de corrosão ainda não foi definido devido à complexidade do mecanismo relacionado ⁹.

O mecanismo de corrosão que os agentes oxidantes proporcionam sobre a superfície do metal influencia no tipo de corrosão que surgirá. Existe uma classificação dos tipos, segue abaixo algumas nomenclaturas¹².

Corrosão Morfológica – É o processo pelo qual ocorre a corrosão. Sendo classificadas como: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráficas⁶¹.

Corrosão Uniforme – A corrosão acontece de forma homogênea por toda a superfície do metal. Sua profundidade média é igual em todos os pontos.

Corrosão em Placas - Os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam película inicialmente protetora, mas que ao se tornarem espessas fraturam e perdem aderência expondo o metal novamente ao ataque.

Corrosão Alveolar - A corrosão alveolar apresenta o fundo arredondado e sua profundidade geralmente é menor que seu diâmetro.

Corrosão Puntiforme (*pitting*) - Neste tipo de corrosão o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície do metal e sua profundidade muitas vezes chega a atravessar o material, ocasionadas por íons pequenos como: cloretos, brometos e etc.

Corrosão Intergranular - Este tipo de corrosão localiza-se entre os grãos da estrutura cristalina do metal (contorno de grãos), no qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos.

Corrosão Intragranular - Este tipo de corrosão acontece no interior dos grãos cristalinos do metal ocasionando perda de suas propriedades mecânicas, assim como no caso da corrosão intergranular.

Corrosão Filiforme - A corrosão filiforme acontece na forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorrem geralmente em superfícies metálicas revestidas com filmes poliméricos, tintas ou metais ocasionando o desprendimento do revestimento.

Corrosão por Esfoliação - A corrosão por esfoliação ocorre em diferentes camadas e o produto de corrosão formado se concentra entre as camadas ocasionando um inchamento do metal.

Fragilização por hidrogênio - A fragilização está associada à penetração do hidrogênio em áreas do material ocasionando a fragilidade. Este tipo de corrosão está associado à material de alta resistência mecânica que se torna quebradiço.

Corrosão sob tensão – Está associada à corrosão com influência de ações mecânicas em conjunto com ambientes corrosivos o que ocasiona a aceleração da corrosão. Alguns tipos de corrosão associados a esforços mecânicos: tensão, fadiga, atrito e erosão.

Os meios mais comuns que proporcionam a corrosão são: atmosfera, águas naturais, solo, produto químico, metais líquidos e solventes orgânicos, destacando que os dois últimos com menores frequências ^{7;8}.

Atmosfera – o meio atmosférico é o meio corrosivo mais comum em temperatura ambiente, devido à umidade do ar condensar-se sobre o metal formando uma fina camada de água. A umidade relativa do ar influencia no surgimento do processo corrosivo, no entanto, o surgimento de corrosão mecânica sofre influencia não só da umidade, mas também da poluição do ar atmosférico. Quanto maior a concentração de poluição e umidade maior probabilidade de surgimento de corrosão mecânica¹³. Ambientes com alta concentração de óxido de enxofre (SO_x), compostos nitrogenados, gás sulfídrico (H₂S), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂) em conjunto com umidade elevada torna o ambiente muito

agressivo proporcionando a corrosão de estrutura metálica^{14;15}. Em ambiente marinho encontra-se elevada concentração do cloreto de sódio (NaCl) que em contato com a água se dissocia liberando o íon cloreto (Cl⁻) que ataca o metal de forma agressiva. Um exemplo a ser citado pode ser o ataque ao ferro que tem como produto o cloreto de ferro (III). Por sua vez o cloreto de ferro (III) é solúvel em água dando origem ao ácido clorídrico como produto, conforme representado na equação 3. Como produto da reação do ácido com o ferro tem-se o cloreto de ferro básico, que é insolúvel em água e hidrogênio, conforme representados nas equações 3, 4 e 5⁸.

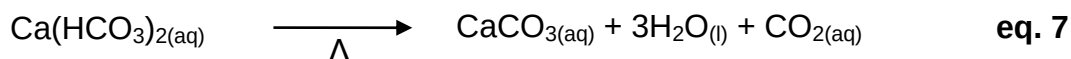


O ambiente atmosférico depende de alguns fatores que em conjunto tornam o meio propício à corrosão, sendo eles: clima, temperatura, umidade, frequência de chuvas, pH, velocidades dos ventos, ponto de orvalho, irradiação de luz, tempo de permanência da película de água (eletrólito)^{16;17}. Em águas naturais a corrosão ocorre devido à força eletrostática formada pela água com o metal gerando íons complexos. Além dessa atração algumas propriedades da água interferem no processo, como por exemplo, contaminantes. Os contaminantes podem ser: gases, sais minerais, matéria orgânica, bactérias, algas e sólidos em suspensão¹⁸. Os sais minerais podem atuar como agente de aceleração ou agente de retardamento. O que vai diferenciar a forma de atuação será o mecanismo de hidrólise que pode acontecer após a dissociação. Se o produto formado após a dissociação do sal for ácido o processo de corrosão acentuará, mas se o produto for outro sal insolúvel o mesmo pode se precipitar sobre a superfície metálica atuando como camada protetora. O sal Cloreto de Alumínio (AlCl₃), é um exemplo de sal que após

dissociado forma ácido e proporciona a corrosão, conforme demonstrado na equação 6⁸.



Em contra partida as água que contém íon de cálcio (Ca^{2+}) ou magnésio (Mg^{2+}) são consideradas águas duras e com aquecimento esses íons se depositam sobre a superfície do metal em forma de carbonatos. Esses carbonatos são compactos e atuam como protetor de corrosão, conforme representado na equação 7⁸.



Entre as água naturais destaca-se as marinhas como sendo as mais agressivas ao metal devido à concentração elevada de sais. As águas marinhas contêm elevadas concentrações de sal cloreto de sódio, que se dissocia em íon sódio e cloreto. Águas que contenham íons pequenos como cloretos, brometos proporcionam a corrosão localizada, *pitting* ou alveolar, sendo propícia a corrosão por *pitting*¹⁹. A variação de cloretos determina a formação de produtos distintos. Com baixa concentração de cloretos proporciona-se a formação de hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) devido às reações anódicas e catódicas²⁰. A influência do pH no processo de corrosão depende do material exposto ao meio, sendo que em pH ácido acentua-se, por exemplo, a corrosão de alumínio e ferro, mas em pH básico a corrosão acontecerá preferencialmente em materiais como zinco, estanho e chumbo. A temperatura atua de duas formas no processo corrosivo, sendo a primeira como agente de aceleração devido à diminuição da polarização e sobretensão. Em segundo atua como agente de retardamento, minimizando a solubilidade do oxigênio (O_2) no meio²⁰. No solo o conhecimento de corrosão é de grande importância visando que inúmeras empresas possuem algum tipo de tubulação ou reservatório enterrado, tais como gasoduto, oleoduto, cabos telefônicos e tanques de reservatório de combustíveis. Esses materiais necessitam de um controle para que

não ocorram acidentes por motivo de corrosão. Determinação do mecanismo de corrosão que atua no solo é complexo. São realizadas análises Físico-Químicas do solo previamente, porém ao coletar a amostra do solo a mesma pode sofrer alterações que não condizem com a realidade do local, dificultando a definição de qual metal melhor se adapta ao meio e que tipo de proteção que resultará em melhores resultados⁸. Este tipo de corrosão pode causar sérios danos como contaminação do solo ou lençóis freáticos, até mesmo riscos de explosões dependendo do produto vazado. A principal influência da velocidade de corrosão está associada ao tipo/composição do solo onde a estrutura metálica será enterrada. Os fatores a serem analisados do solo antes da escolha do material e local são: porosidade (aeração), condutividade elétrica, sais dissolvidos, umidade, pH, bactérias e corrente de fuga, onde a corrente de fuga torna-se a mais importante por proporcionar a corrosão eletrolítica^{21;22}. As proteções das tubulações que são enterradas podem sofrer ataques por bactérias presente no solo destruindo a proteção e permitindo que a corrosão aconteça no material exposto. A não homogeneidade do solo também proporciona a corrosão^{23;24}.

1.1.1. Mecanismo de Corrosão

A determinação do mecanismo de corrosão está relacionada ao meio corrosivo e ao tipo de material exposto, sendo apenas dois os processos básicos de corrosão: processo químico e eletroquímico. O processo eletroquímico é um processo oxi-redução onde há transferência de carga. Para que esse tipo de processo ocorra é necessário que os materiais estejam expostos ao meio eletrolítico podendo ser atmosférico, solo, eletrólitos solubilizados ou fundidos. A corrosão eletroquímica é comumente conhecida como corrosão em meio aquoso, devido à necessidade de presença de eletrólitos²⁵. O metal, quando presente no processo, é o condutor da transferência da corrente elétrica onde a passagem ou transferência é associada à movimentação de partículas carregadas podendo ser íons, elétrons ou até mesmo ambos. Processos eletroquímicos não ocorrem apenas em meios aquosos podem ocorrer também por meio de eletrólitos sólidos. O filme de óxido

formado sobre a superfície do metal é a camada protetora¹². Os processos químicos não ocorrem em presença de água, mas sim diretamente entre o material com o meio corrosivo não proporcionando a produção de corrente elétrica. Por esse processo ocorrer na ausência de água é conhecido como corrosão seca^{12;8}.

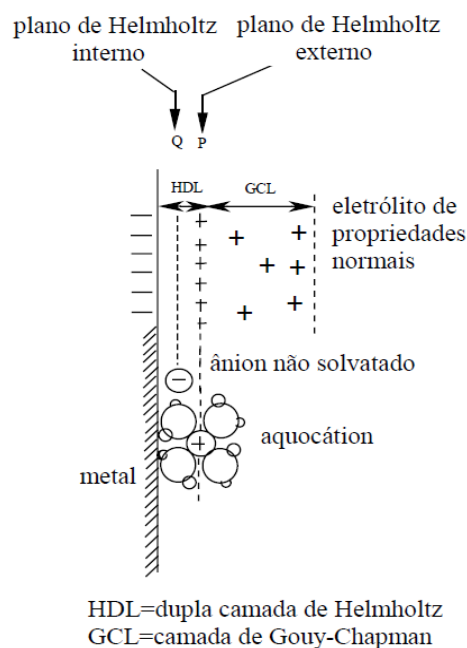
1.1.2. Potencial do Eletrodo

Neste tipo de processo, o metal que atua como ânodo é rapidamente oxidado, então, o processo de corrosão é favorecido em relação ao processo espontâneo. Devido o cátodo ficar protegido pode ser substituído por um material inerte como o de grafite atuando apenas para fechar o circuito elétrico^{5;8;26;27}.

Ao mergulhar um metal em uma solução em fração de segundos são gerados os íons. Eles atuam produzindo um campo elétrico de tal forma que ocorre a ordenação das cargas positivas na interface do metal-eletrólito. O equilíbrio é atingido através dos agrupamentos das cargas positivas e negativas de forma ordenada, essa ordenação dos íons na interface metal-eletrólito é chamada de dupla camada elétrica.

Na Figura 2 está representada a formação da dupla camada elétrica:

Figura 2 - Estrutura da Dupla Camada Elétrica.



Fonte: West, J. M. (1970).

Na Figura 2 encontram-se os planos internos e externos chamados de plano *Helmholtz* e uma camada difusa denominada camada de *Gouy-Chapman*. A dupla camada elétrica é responsável pelo potencial do eletrodo onde depende da solução em questão⁹. Foram criados quatro modelos para tentar explicar a função da dupla camada elétrica, onde esses modelos são: *Helmholtz*, *Gouy-Chapman*, *Stern* e *Grahame*, denominados como sendo os primeiros modelos da dupla camada.

O modelo de *Helmholtz* foi criado em 1879, dizia que os íons se ordenavam sobre a superfície do eletrodo de forma compacta em ambos os lados da interface, levando em consideração de que não haveria nenhuma interação dos íons além do eletrodo. Comparando a dupla camada como um capacitor de placas paralelas, podendo calcular a capacidade através da equação 8.

$$C_{d.H} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{X_H} \quad \text{eq. 8}$$

Onde ϵ_r é a permissividade relativa, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, X_H distância de maior proporção das cargas e $C_{d.H}$ capacidade da dupla camada. O modelo possui falhas, onde não levam em consideração as interações dos íons além da camada organizada sobre o eletrodo e também não considera relevante a variação da concentração do eletrólito em questão²⁶.

O modelo de *Gouy-Chapman* leva em consideração o potencial aplicado e a concentração do eletrólito na interferência da capacidade da dupla camada. Diferente do modelo de *Helmholtz*, *Gouy* e *Chapman* propuseram que os íons não formavam camadas compactas, mas que os íons estariam livres para se movimentar, denominada então de dupla camada difusa. A distância dos íons com o eletrodo obedece à lei de *Boltzmann* para esse modelo. Relacionando a equação de *Poisson* com a de *Boltzmann*, onde *Poisson* relaciona o potencial com a distribuição de carga obtém-se a equação 9²⁷.

$$\frac{\partial^2 \Phi_{\Delta}(x)}{\partial x^2} = \frac{-e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum n_i^0 z_i \exp\left(-\frac{z_i e \Phi_{\Delta}}{k_B T}\right) \quad \text{eq. 9}$$

A equação acima é igual à equação de *Debye-Hückel* para explicação da interação iônica de eletrólitos diluídos. O x difere da equação de *Dedye-Hückel* por se tratar da distância de um íon central, ou seja, carga pontual. Resolvendo a equação 9 chega-se na equação 10.

$$\left(\frac{\tan(ze\Phi_{\Delta}/4k_B T)}{\tan(ze\Phi_{\Delta,0}/4k_B T)} \right) = \exp [-x/x_{DL}] \quad \text{eq. 10}$$

Na equação 10 o X_{DL} significa a distância da espessura da dupla camada onde pode ser resolvida pela equação 11.

$$x_{DL} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{n_i z^2 e^2} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 11}$$

O valor da C_d é calculado pela equação 12, onde o coseno substitui a variação da capacidade com o potencial.

$$C_{d, GC} = \frac{\partial \sigma_M}{\partial \Phi_{\Delta,0}} = \left(\frac{2z^2 e^2 \epsilon_r \epsilon_0 n_i^0}{k_B T} \right)^{1/2} \cos \left(\frac{ze\Phi_{\Delta,0}}{2k_B T} \right) \quad \text{eq. 12}$$

Esse modelo é melhor aceito do que o anterior, porém também possui falhas. O modelo explica somente próximo do ponto de carga zero o que não condiz com a realidade²⁷. *Stern* observou que o modelo de *Helmholtz* explica os valores longe do ponto de carga zero e o modelo de *Gouy-Champman* explica os valores perto do ponto de carga zero. Ele então juntou os dois modelos para tentar explicar os valores da dupla camada elétrica. Argumentou que a dupla camada é formada por uma camada compacta dos íons seguida por uma camada difusa da solução. Matematicamente é representado como dois capacitores em série, onde C_H representa a camada rígida (compacta) e C_{GC} representa a camada difusa, observado pela equação 13.

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} = \frac{x_H}{\epsilon_r \epsilon_0} + \frac{1}{\left(\frac{2z^2 e^2 \epsilon_r \epsilon_0 n_i^0}{k_B T} \right)^{1/2} \cos \left(\frac{ze\Phi_{\Delta,0}}{2k_B T} \right)} \quad \text{eq. 13}$$

No modelo de *Gouy-Champman* a concentração influencia na camada difusa, assim quanto maior for a concentração do eletrólito menor será a espessura da camada difusa. Na distância x_H existe a passagem da camada compacta para camada difusa, essa passagem é denominada *Plano de Helmholtz* (OHP). Dentre os planos já estudados esse é o que melhor consegue explicar a dupla camada, no entanto existem algumas incógnitas a serem explicadas. Devido aos modelos apresentados usarem eletrodo de mercúrio líquido ao substituí-los por eletrodo sólido não se consegue explicar totalmente²⁷. O modelo de *Stern* explica duas regiões de íons: do eletrodo e da dupla camada, mas foi *Grahame* quem propõem uma terceira região de íons denominada região de adsorção específica. Os íons específicos perdem a solvatação o que permite que ele se aproxime da superfície do eletrodo independente da sua carga. O plano interno de *Helmholtz* passa pelo centro dos íons específicos, já o plano externo passa pelo centro dos íons solvatados e a região difusa está localizada na solução. Em ambos os modelos, *Stern* e *Grahame*, o potencial tem variações de acordo com o plano, variando linearmente no plano externo e exponencialmente na camada difusa²⁷.

1.2. INIBIDORES DE CORROSÃO

Os métodos de controle da corrosão consistem em criar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo, essas camadas podem ser naturais ou artificiais. Um tipo de proteção utilizado são os inibidores, espécies químicas que criam uma fina camada protetora sobre o metal minimizando a corrosão²⁸. Quando colocado em meio corrosivo, o inibidor atua criando uma película que tem como função diminuir os processos de corrosão, seja catódica, anódica ou ambas, nos quais se definem os inibidores respectivamente^{29;30}. As classificações dos inibidores se dividem em composição, orgânicos ou inorgânicos, e quanto à atuação química, anódica, catódica ou mista. Os inibidores anódicos atuam criando um filme insolúvel na área anódica do metal onde íons M^{n+} são formados no anodo e os inibidores atuam formando produtos insolúveis a partir desses íons. Algumas substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos atuam como inibidores anódicos^{31;32}. Os inibidores catódicos atuam

minimizando as reações catódicas através da adsorção de moléculas do inibidor em seus sítios ativos diminuindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons. Sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel são usados como inibidores catódicos, devido os íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Ni^{2+} formarem hidróxidos insolúveis a partir da ligação com as hidroxilas $(\text{OH}^-)^{32;33;34}$. Os inibidores mistos atuam nas áreas catódicas e anódicas. Dentre esses inibidores incluem substâncias orgânicas polares que criam uma camada aderente ao metal que minimiza a ação do meio corrosivo. As substâncias orgânicas que atuam como inibidores adsorventes necessitam conter grande quantidade de heteroátomos tais como oxigênio, nitrogênio e enxofre por serem polares e capazes de produzir uma película que será adsorvida na superfície do metal^{35;36;37}.

Existem estudos que investigam a formação do filme protetor do inibidor em condições drásticas, onde a pressão de CO_2 está em estado supercrítico com pressão de 7.382 MPa ou com acidificação pela adição do CO_2 . Além dos mecanismos de corrosão muitos estudos estão relacionados às formas de proteção^{38;39}. Um meio de proteger o aço é a adição de inibidores, mas as condições de temperatura, tipo de eletrólito e adição de CO_2 interferem na eficiência do inibidor. Derivado de imidazolina foi estudado como inibidor de corrosão em meio de CO_2 saturado com 5% de NaCl, variando-se as concentrações de 0 a 200 ppm e as temperaturas de 25 a 75 °C. Observou-se que com o aumento da concentração do inibidor de derivado de imidazolina a temperatura ambiente proporcionou o deslocamento dos potenciais para valores mais positivos e a redução das densidades de corrente de corrosão demonstrando que o filme de inibidor é eficiente à proteção à corrosão, com o melhor resultado com concentração de 200 ppm onde o valor do potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão (E_{corr} e i_{corr}) foram de -620,2 mV e 1,7 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente³⁹.

Pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica pode-se verificar que os valores de resistência à transferência de carga aumentaram com a variação do tempo de exposição conforme apresentado na Tabela 1. Esses valores estão relacionados com tempo de exposição sugerindo que a morfologia do filme inibidor torna-se mais compacta em tempos maiores de exposição devido ao aumento do valor de eficiência com o tempo de exposição³⁹.

Tabela 1 - Valores de resistência à transferência de carga para amostra de aço carbono exposta em 50 ppm de derivado de imidazolina em solução de 5% de NaCl saturado com CO₂ e sua eficiência.

<i>Tempo de exposição / h</i>	<i>Valor de R_{ct} / $\Omega \text{ cm}^2$</i>	<i>Eficiência / %</i>
4	2.989	88,73
36	4.569	92,62
72	5.519	93,89

Fonte: Zhang G. e colaboradores (2007).

Variação da forma de tratamento dos aços pela técnica de recozimento e temperado/revenido (R&T) também foram testadas em amostras de aço carbono em solução de NaCl 5% saturada com CO₂ a 40 °C, utilizando 100 ppm de Benzimidazol como inibidor. A técnica de recozimento proporcionou uma leve melhora na proteção contra corrosão sem adição do inibidor tornando estável após 72 horas com valor de R_{ct} 210 $\Omega \text{ cm}^2$. Adicionando o inibidor Benzimidazol observou que em tempo de exposição de 144 horas houve melhora na aderência da película do inibidor atingindo o valor de resistência à transferência de carga de 291 $\Omega \text{ cm}^2$. No entanto pela técnica de R&T proporcionou melhor desempenho na proteção contra corrosão sem adição do inibidor Benzimidazol com valor de resistência à transferência de carga de 260 $\Omega \text{ cm}^2$ após o tempo de exposição de 144 horas. Para o mesmo período de exposição do aço carbono com adição do inibidor Benzimidazol o valor de resistência à transferência de carga foi inferior alcançando o valor de 214 $\Omega \text{ cm}^2$.

Com essa comparação sugere-se que a técnica de R&T esteja sendo mais eficiente na melhoria da estrutura do aço, proporcionando uma maior proteção contra a corrosão sem o auxílio de inibidores. No entanto, com a adição do inibidor as amostras aplicadas à técnica de recozimento tem maior eficiência do que aquelas submetidas à R&T. Esses resultados sugerem que as moléculas de benzimidazol têm uma adsorção melhor na microestrutura do aço após o recozimento. Com o melhoramento da estrutura sugere-se que as moléculas de benzimidazol protonadas são reduzidas nos sítios ativos catódicos⁴⁰.

Há estudos dos efeitos de inibição contra corrosão dos derivados do tiadiazol em soluções ácidas. A literatura sugere que moléculas cíclicas são promissores como inibidores de corrosão^{41;42;43}. Dentre essas moléculas, os dimercaptanos têm

sido estudados como inibidores à corrosão do aço carbono em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). As técnicas utilizadas para determinação da eficiência contra à corrosão pelos dimercaptanos foram: espectroscopia de impedância eletroquímica e técnica computacional. Os resultados de impedância mostraram que essas moléculas tem efeitos de inibição efetivo em meio ácido atingindo a eficiência de 99,3 % na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de 5-MCTH(2,3,20,21-dibenzo-4,7,10,13,16,19-hexaoxa-25-tia-23,24diazabicyclo[20.2.1] pentacoza-21,24-dieno)⁴³.

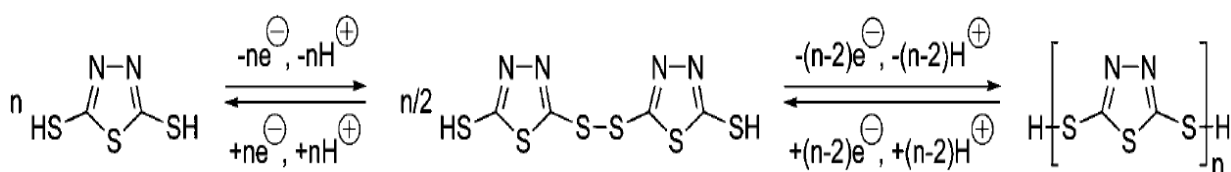
O efeito de outra molécula derivada do 1,3,4-tiadiazol, o composto 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol foi estudado como inibidor de corrosão utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Uma amostra de aço carbono foi colocada em meio de 1 mol L^{-1} ácido clorídrico e de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ácido sulfúrico, respectivamente. Verificou-se que o composto tem efeito inibidor em ambos os ambientes ácidos e que o aumento da concentração melhora o desempenho do inibidor no processo corrosivo, sendo que as eficiências máximas para concentração de $6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de inibidor foram de 95,8% e 77,6% para a solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico e 1 mol L^{-1} clorídrico, respectivamente. A partir do ajuste dos resultados a isoterma de Langmuir propôs que o processo de adsorção da molécula é espontâneo, irreversível e com a formação de monocamadas⁴⁴.

Estudo de novos compostos derivados do 2,5-disubstituintes 1,3,4-tiadiazol pelas técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e teoria quântica possibilitaram avaliar quais compostos derivados do tiadiazol seriam os mais eficientes como inibidores à corrosão. Utilizou-se seis compostos orgânicos derivados do tiadiazol: 2,5 Bis(4-dimetilaminofenil)-1,3-4 tiadiazol (4-DATH), 2,5 Bis(4-metoxfenil)-1,3-4 tiadiazol (4-MTH), 2,5 Bis(4-metilaminofenil)-1,3-4 tiadiazol (4-MPTH), 2,5 Bis(fenil)-1,3-4 tiadiazol (4-DPTH), 2,5 Bis(4-nitrofenil)-1,3-4 tiadiazol (4-NPTH), 2,5 Bis(4-clorofenil)-1,3-4 tiadiazol (4-CPTH). Desses compostos utilizados para realização do estudo, apenas dois não apresentaram eficiência a inibição da corrosão, foram os compostos 4-NPTH e o 4-CPTH. Esses compostos estimularam o processo corrosivo ao aço carbono em baixas concentrações. Já, os demais dimercaptanos estudados apresentaram um aumento da eficiência com o aumento da concentração. O tipo de adsorção para estes inibidores foi caracterizado

pela isoterma de adsorção de Langmuir. Portanto, concluiu-se que os compostos derivados de tiadiazol apresentaram adsorção química sobre a superfície do aço carbono⁴⁵.

Um composto orgânico muito estudado para diversas aplicações é o 2,5 dimecapto-1,3,4 tiadiazol (DMcT) devido à ligação -S-S-. Algumas áreas de pesquisas vêm investigando as propriedades do DMcT, visando uma maior intensificação dessas nos compósitos poliméricos sintetizados e suas diversas aplicações^{46;47;48}. A fórmula estrutural e o mecanismo de polimerização estão mostrados na Figura 3.

Figura 3- Estrutura do DMcT e seu processo redox.



Fonte: YASUYKI KIYA, 2006.

O DMcT possui propriedades promissoras no uso em catodos de baterias além de propriedades peculiares como baixo custo e toxicidade, bactericida e fungicida. A utilização do DMcT na síntese de compósitos condutores tem demonstrado excelente desempenho como catodos em baterias recarregáveis de íons lítio^{46;47;48}. Além desta aplicação, há estudos também como lubrificantes e aditivos. A adição de DMcT na proporção de 0,25% até 5% contribuiu para um melhor desempenho dos lubrificantes a longos tempos de exposição, minimizando assim os efeitos corrosivos no metal. Esses estudos do DMcT como aditivos e lubrificantes obtiveram resultados excelentes e essas pesquisas proporcionaram patentes devido ao alto desempenho do lubrificante na preservação do metal^{49;50}.

O DMcT também foi utilizado como inibidor de corrosão do cobre em meio ácido em 0,5 mol L⁻¹ de HCl, variando a concentração de 1 a 10 mmol L⁻¹. Utilizando as técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica conseguiu verificar que com o

aumento da concentração de inibidor há o aumento de R_{ct} atingindo uma eficiência de 84,2% com a concentração de 7,5 mmol L⁻¹ pelo período de 10 h de exposição. Pelas técnicas de infravermelho, Ramman e simulação molecular conseguiu pressupor que o processo de inibição acontece pela interação dos elétrons livres dos átomos de enxofre do DMcT com o orbital “d” do cobre. O estudo da isoterma de adsorção indicou que a forma de adsorção do inibidor na superfície do cobre é a química⁵¹.

Outro estudo com a utilização do DMcT como inibidor de corrosão utilizou 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ como meio agressivo e como eletrodo de trabalho utilizou aço carbono. Utilizando as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica também observou o aumento dos valores de R_{ct} com o aumento da concentração de inibidor, atingindo uma eficiência de 85,8% com a concentração de 5 mmol L⁻¹ de inibidor. Verificou-se que o processo de adsorção obedece à isoterma de adsorção de Langmuir. O efeito inibidor cresce com o aumento da concentração do DMcT, mas diminui com o aumento da temperatura devido ao processo ser exotérmico. Com a comparação de resultados experimentais e teóricos concluiu-se que no processo de adsorção na superfície do metal há interação tanto de doador-receptor de elétrons quanto interação eletrostática⁵².

A maioria dos estudos com DMcT estão relacionados a meios agressivos ácidos, porém o comportamento desse composto como inibidor atua de forma diferente em sistemas com cloreto. Estudou-se o DMcT como inibidor à corrosão do cobre em meio de íons cloretos (3,5% de NaCl) pelas técnicas eletroquímicas e variando-se o pH entre 6,5 – 9. O estudo utilizou a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar a eficiência do inibidor de DMcT na proteção contra corrosão do cobre em meio de íons cloreto⁵³.

Os resultados de impedância demonstraram que com o aumento da concentração do inibidor aumenta a eficiência de inibição. Os valores de R_{ct} , correspondentes aos tempos de exposição do cobre de 1 h e 24 h e os respectivos pHs investigados, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de resistência transferência de carga para amostra de cobre em solução de NaCl 3,5% na ausência e presença de inibidor.

pH	Concentração / ppm	Valor de R_{ct} / $\Omega \text{ cm}^2$	Eficiência / %
Tempo de exposição de 1 h			
6,5	0	18,76	84,26
6,5	60	119,16	
7,0	0	14,48	88,72
7,0	60	128,37	
9,0	0	13,26	90,60
9,0	60	141,06	
Tempo de exposição de 24 h			
6,5	0	12,32	87,26
6,5	60	96,70	
7,0	0	10,34	91,82
7,0	60	126,41	
9,0	0	09,82	93,22
9,0	60	142,73	

Fonte: Yadav, M e colaboradores (2010)

Os valores apresentados na Tabela 2 mostram que o DMcT proporciona a proteção em todos os valores de pHs estudados, porém sua eficiência maior é atingida em pH 9 devido a adsorção das moléculas de DMcT nos sítios ativos do cobre ser favorecida neste pH. Além disso, existe a influência do tempo de exposição que faz com que ocorra o aumento da eficiência na proteção do cobre. Sugere-se que o efeito de inibição do DMcT sobre a superfície do cobre é devido à formação de complexos e de cloretos cuprosos, não havendo a presença de óxidos⁵³.

Os fatores relevantes na escolha dos inibidores são: a causa da corrosão, o custo da sua utilização e a propriedade de ação. Para avaliação da eficiência do inibidor pode ser utilizado um potenciostato acoplado ao computador que contém o programa com as técnicas eletroquímicas, uma célula eletroquímica e o meio corrosivo de interesse. A partir das técnicas eletroquímicas utilizadas se obtêm como

resultados: a corrente de corrosão, potencial de corrosão e a resistência à transferência de carga^{54;55;56;57}.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi efetuar a comparação da eficiência de proteção à corrosão do aço de baixo carbono pelo inibidor comercial ou pelo composto orgânico 2,5-dimercapto 1,3,4-tiadiazol (DMcT) em água do mar sintética.

Portanto, de uma forma detalhada os objetivos foram:

- Determinar a composição química da amostra do aço por espectrometria de emissão óptica;
- Determinar a microestrutura da amostra do aço por metalografia;
- Determinação de microdureza pelo método de Handness Vickers;
- Determinar o potencial de corrosão (E_{corr}) por cronopotenciometria e polarização potenciodinâmica;
- Determinar os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) dos inibidores presentes na superfície do aço de baixo carbono por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Caracterizar a eficiência à proteção à corrosão dos inibidores pelas curvas de polarização e por EIE;
- Caracterizar a morfologia dos filmes de inibidores por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E REAGENTES

3.1.1. Eletrólito utilizado nas medidas de caracterizações eletroquímicas das amostras de aço na presença e ausência de inibidores.

Para o preparo da água do mar sintética foram usados os sais: Cloreto de Sódio (NaCl), Sulfato de Sódio (Na₂SO₄), Cloreto de Magnésio (MgCl₂), Cloreto de Estrôncio (SrCl₂), Cloreto de Potássio (KCl), Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃), Brometo de Potássio (KBr), Fluoreto de Sódio (NaF), H₃BO₃ e Cloreto de Cálcio (CaCl₂) controlando o pH em aproximadamente 8,0 de acordo com a norma ASTM D1141-98.

Foi adicionado à água do mar sintética os inibidores, comercial fornecido pela Petrobrás e a solução de DMcT em etanol previamente preparado em laboratório. O inibidor comercial utilizado é uma mistura de compostos orgânicos. Sua composição e porcentagens estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 3 - Composição e porcentagem do inibidor comercial de acordo com a especificação técnica do fornecedor.

Composição do Inibidor Comercial	Porcentagem / %
Metanol	30-60
Derivado de Amina	10-30
Ácido policarboxílico	5-10
Composto de Amônio Quaternário	5-10
Isopropanol	1-5
Composto de Sulfato	1-5
Nafta Aromática pesada	1-5
Naftaleno	0,1-1

Fonte: empresa fornecedora do inibidor

3.2. Determinação da estrutura da amostra de aço por metalografia.

Para realização das metalografias, as amostras de aço foram lixadas com granulometrias de #320, #400, #600 e #1200 μm . Após o lixamento, as amostras de aço foram lavadas com água deionizada e secas por jato de ar comprimido. Em seguida, foram polidas utilizando pasta de diamante como abrasivo com granulometrias de 3 μm e 1 μm e panos de polimento contendo a mesma granulometria. As amostras de aço já polidas foram colocadas em acetona P.A e submetidas a banho ultrassônico por 3 minutos para remoção de resíduos de lubrificantes. Para realizar as imagens metalográficas, as amostras de aço sofreram ataque químico utilizando o nital 2% como reagente por 15 segundos. O nital é constituído de ácido nítrico (HNO_3) em etanol (2% v/v). As imagens metalográficas foram geradas por microscópio óptico Olympus BX 41.

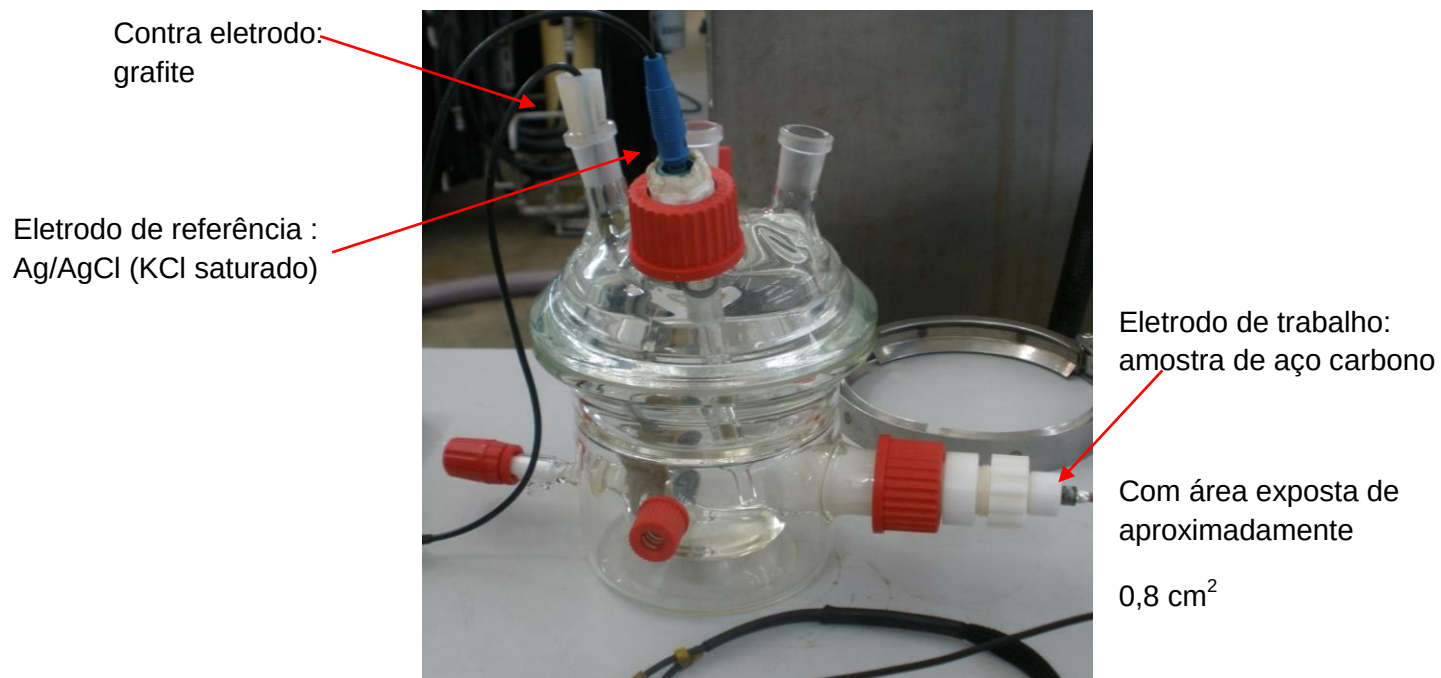
Para realização da microdureza Vicker o processo de preparação da amostra é o mesmo utilizado para metalografia. Após o polimento e o ataque químico com nital, a amostra foi colocada em um equipamento durômetro da marca Reichert stiefelmayer modelo KL-4 e programado o software para usar a pressão de 1 kgf mm^{-2} . Com o auxílio de um microscópio óptico (próprio do equipamento) com lentes de 50 e 100x, calculou-se a deformação plástica provocada pelo diamante e o valor de microdureza foi dado em kgf / mm^2 .

3.3. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 acoplado a uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos com capacidade de volume de 200 mL, eletrodo de trabalho constituído da amostra do aço, eletrodo de referência de Ag/AgCl com KCl saturado e o contra eletrodo de grafite. A Figura 4 demonstra a disposição dos eletrodos na célula.

As amostras de aço carbono foram pré-polidas com lixas de granulometria de #320, #400 e #600 μm , em seguida colocou-se em banho de ultrassom em acetona P.A.

Figura 4 - Célula eletroquímica convencional de três eletrodos, eletrodo de trabalho, contra eletrodo e o eletrodo de referência.



3.3.1. Determinação do Potencial de Corrosão (E_{corr}) por cronopotenciometria

As medidas de potencial de circuito aberto (*OCP*) “open circuit potential” foram realizadas por métodos cronopotenciométricos (intervalo de tempo > 1 s e corrente zero) utilizando-se o software GPES (*General Purpose Eletrochemical System*). A medida de *OCP* foi realizada pelo período de tempo de 1.800 s para todas as medidas de polarização e de espectroscopia de impedância eletroquímica realizadas no aço de baixo carbono exposto em meio de água do mar sintética com e sem a adição dos inibidores (comercial e DMcT).

3.3.2. Determinação de potencial de corrosão (E_{corr}) por polarização potenciodinâmica

As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas variando-se em 10 mV do potencial de corrosão (E_{corr}), ou seja, o potencial de *OCP*. Para polarizações catódicas varreu-se até o potencial de – 1,35 V. Para polarizações anódicas varreu-se o potencial até +0,2 V vs. Ag/AgCl com KCl saturado com velocidade de varredura de 2,44 mV s⁻¹ ⁶¹. Sendo as amostras polarizadas em seu potencial inicial por 60 s, antes da realização da medida.

3.3.3. Determinação dos valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em potencial de *OCP* aplicando-se uma amplitude de perturbação de ±10 mV com intervalo de frequência de 10⁻³ a 10⁺⁵ Hz. A medida de EIE foi realizada em 20 h de exposição do aço de baixo carbono ao meio de água do mar sintética com e sem adição de inibidor ⁶¹.

3.4. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura

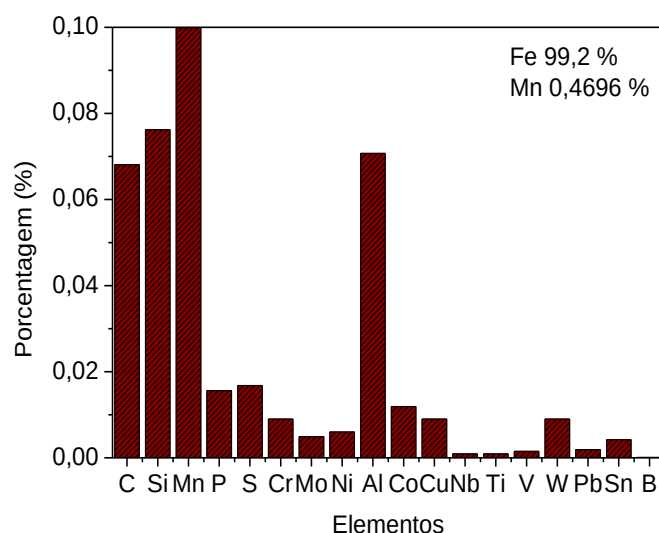
As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss modelo supra 40, acoplado a um espectrômetro EDS. As ampliações utilizadas para avaliação da morfologia foram de 500x, 1000x, 2500x, 5000x e 10000x.

4. Resultados e Discussão

4.1. Determinação da composição da amostra de aço por espectrometria de emissão óptica.

A determinação da composição da amostra de aço a ser utilizada foi realizada por uma técnica que permitisse descobrir as porcentagens dos elementos constituintes. Avaliando tal necessidade optou-se pela utilização da técnica de espectrômetro de emissão óptica de queima em argônio devido à alta sensibilidade e precisão na determinação da composição e a rapidez com que o resultado é apresentado. Pela interpretação do gráfico apresentado na Figura 5 verificou-se que a porcentagem de carbono foi de aproximadamente 0,07%, além de outros elementos como cromo, molibdênio, manganês, enxofre e silício em que suas porcentagens foram muito baixas. Podendo-se assim caracterizar a amostra como sendo aço de baixo teor de carbono de acordo com, a norma ASTM A27.

Figura 4 - Gráfico de composição de elementos do aço investigado.



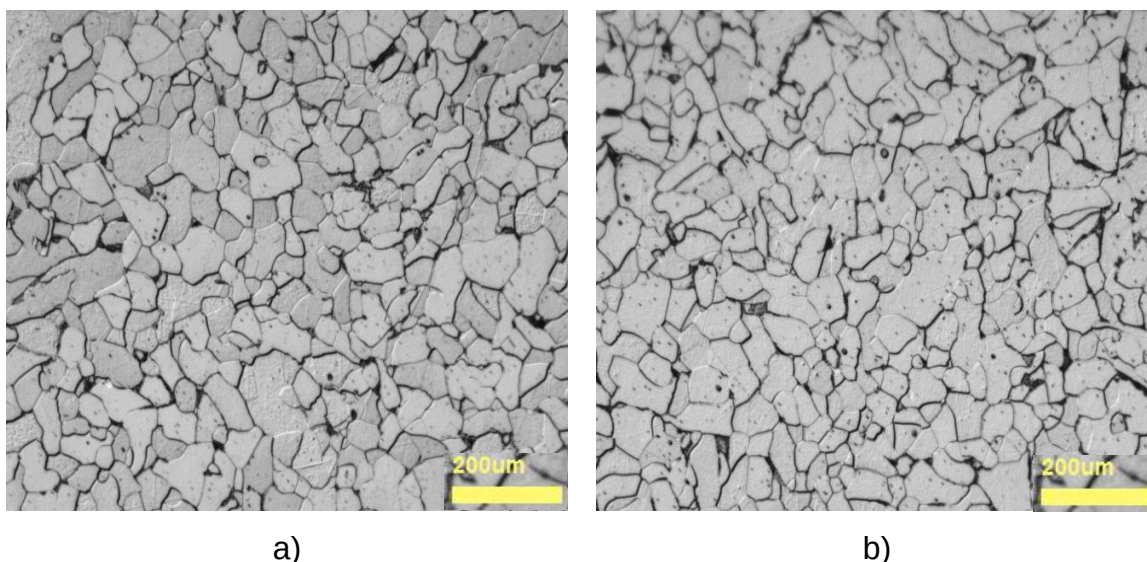
Na Figura 5 estão representadas as porcentagens dos elementos, onde cada elemento contribui na propriedade final do aço. O elemento que é bastante

significativo na produção de ligas é o carbono (C). Ele influencia em características fundamentais para as ligas e sua concentração atua de forma direta com algumas propriedades tais como a dureza, ductilidade e soldabilidade do material. A concentração desse elemento aumenta a resistência mecânica da liga, porém altera propriedades importantes para o manuseio do mesmo, pode-se citar um exemplo de efeito contrário como quanto maior for sua concentração maior será sua resistência mecânica em contra partida maior será a dificuldade de soldabilidade desse aço.

A metalografia foi realizada visando complementar o resultado obtido pela espectrometria de emissão óptica à respeito da estrutura do aço investigada. Este tipo de análise permite visualizar a microestrutura devido à dissolução seletiva ou da coloração seletiva via ataque químico. O ataque químico permite a corrosão nos contornos de grãos facilitando a visualização. A Figura 6 apresenta imagens da amostra de aço de baixo carbono utilizando a técnica de metalografia. A microestrutura do aço está ligada a composição química e sofre grande influência de tratamentos térmicos ou mecânico, além do processo de fabricação da liga.

Existem constituintes que determinam os tipos dos aços, tais como: Ferrita, constituída de baixos teores de carbono e α -Ferro, Perlita constituída de lamelas intercaladas de α -Ferro, Cementita constituída de carbeto de ferro (Fe_3C), Martensita resultado devido ao tratamento térmico e têmpera e finalmente a Austenita que consiste na microestrutura de aços inoxidáveis⁵⁸. Com o propósito de averiguação da homogeneidade da estrutura do aço foi coletado duas amostras do mesmo aço carbono, porém de regiões diferentes e realizou-se a técnica de metalografia. Na Figura 6 são apresentadas as imagens das regiões distintas do mesmo aço que foi utilizado para realização desse estudo.

Figura 5 - Fotos metalográficas das amostras coletadas do mesmo aço de baixo carbono em regiões diferentes após ataque com nital, a) amostra da região 1 (lateral da amostra) de aço carbono e b) amostra da região 2 (central da amostra) de aço carbono com ampliação de 50 vezes.



Verificando a Figura 6 podemos observar que o ataque com nital proporcionou o realce dos grãos. O ataque possibilitou a distinção das regiões, em cinza e preto e a visualização da homogeneidade da liga. A região cinza é denominada de ferrita e a região preta de perlita que são características de aços de baixo carbono⁵⁸. Além dessas, a técnica de microdureza de Hardness Vickers também foi realizada visando à determinação do tipo de aço de carbono. Os valores de microdureza de Hardness Vickers estão apresentados na Tabela 6.

A realização dessa técnica de microdureza está de acordo com a norma ASTM E92 que estabelece o processo de realização de dureza e microdureza. O valor de microdureza para aço carbono é de aproximadamente 114 HV conforme norma NBR NR 146-1. Observa-se na Tabela 4 que o valor médio de microdureza obtido para amostra ($113,22 \text{ HV} \pm 1,88$) está próximo ao especificado pela norma. Portanto, o aço investigado caracteriza-se como aço de baixo carbono⁵⁹ e esta análise complementou os resultados obtidos pelas técnicas de metalografia e espectrometria de emissão óptica.

Tabela 4 - Valores da microdureza (Hardness Vickers) HV equivalentes a 1 kgf mm⁻² de pressão sobre o aço carbono.

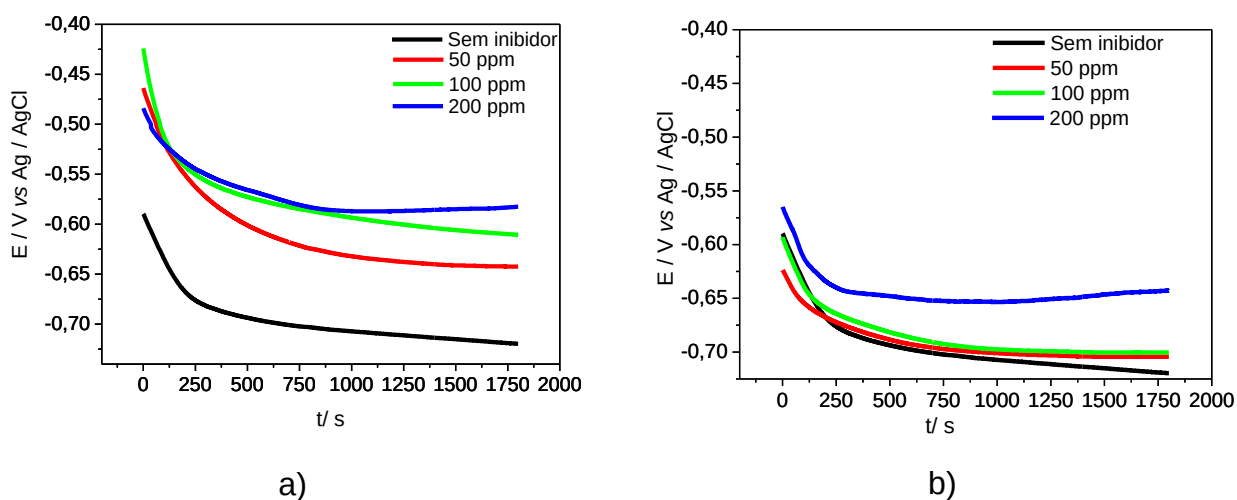
Pontos	Microdureza Vickers / kgf/mm ²	Média de Microdureza e erro absoluto
1	113,6	113,22 ± 1,88
2	112,2	
3	114,9	
4	114,9	
5	110,5	

4.2. Caracterização do potencial de corrosão da amostra de aço de baixo carbono na presença de água do mar sintética contendo inibidores: comercial e DMcT

4.2.1. Determinação do Potencial de Circuito Aberto

As medidas eletroquímicas proporcionaram a avaliação do desempenho dos inibidores em água do mar sintética variando-se a concentração em 50, 100 e 200 ppm. Primeiramente, a medida de potencial de circuito aberto (*OCP*) da amostra de aço de baixo carbono foi realizada em água do mar sintética contendo as respectivas concentrações dos inibidores de estudo. A técnica de *OCP* permite uma prévia interpretação da eficiência do inibidor e do potencial de corrosão⁶⁰. A medida de variação do potencial com o tempo é importante na definição do potencial de estabilização que pode indicar o crescimento do filme de inibidor sobre a superfície do aço devido ao deslocamento deste potencial a valores mais positivos do que aquele obtido para o aço sem inibidor. Esse potencial de estabilização também é denominado de potencial de corrosão. Na Figura 7 está apresentado o gráfico de *OCP* das amostras de aço de baixo carbono expostas em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores.

Figura 6 - Gráficos de monitoramento do potencial de circuito aberto das amostras de aço de baixo carbono em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores: a) comercial e b) DMcT



Observando o gráfico de potencial de circuito aberto do aço carbono da Figura 8 pode-se observar que com o aumento da concentração dos inibidores de 50 a 200 ppm houve um deslocamento do potencial de estabilização para potenciais mais positivos de forma gradativa. Já para o mesmo aço na presença de 50 e 100 ppm de DMcT não houve uma variação significativa do potencial de estabilização mas para 200 ppm de DMcT observou um deslocamento acentuado para maiores valores de potenciais, conforme observado na Tabela 5. Esse deslocamento do potencial de estabilização do aço na presença de inibidores está associado à formação de um filme de inibidor sobre a superfície do aço carbono impedindo a dissolução do metal, conforme verificado nos MEVs da Figura 15(b) para o inibidor comercial e Figura 15(c) para o inibidor DMcT.

Tabela 5 – Valores de potenciais de circuito aberto para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidores (comercial e DMcT).

Tipos de inibidores	Concentração do inibidor /	Potencial de circuito
	ppm	aberto / V
Sem inibidor	-	-0,74
Comercial	50	-0,61
Comercial	100	-0,64
Comercial	200	-0,58
Sem inibidor	-	-0,74
DMcT	50	-0,70
DMcT	100	-0,70
DMcT	200	-0,64

4.2.2. Determinação do Potencial de corrosão pela polarização potenciodinâmica

Para entender o mecanismo de corrosão é necessário conhecer o potencial de equilíbrio e a variação desse potencial. Como relatado anteriormente, a formação da dupla camada elétrica é gerada durante o processo de oxi-redução, onde se estabelece a densidade de corrente de troca e consequentemente o potencial de equilíbrio. A sobretensão ou sobrepotencial (η) é o deslocamento do potencial de equilíbrio para valores mais negativos ou positivos. Se a variação for positiva é denominada polarização anódica e se a variação for negativa é denominada polarização catódica. Assim é possível variar o potencial em relação ao eletrodo de referência e verificar a variação da corrente de polarização obtendo o resultado da variação de corrente em função do potencial. Os resultados obtidos são chamados de curvas de polarização experimentais. A curva de polarização permite a interpretação das reações que ocorrem no material exposto ao eletrólito. A relação

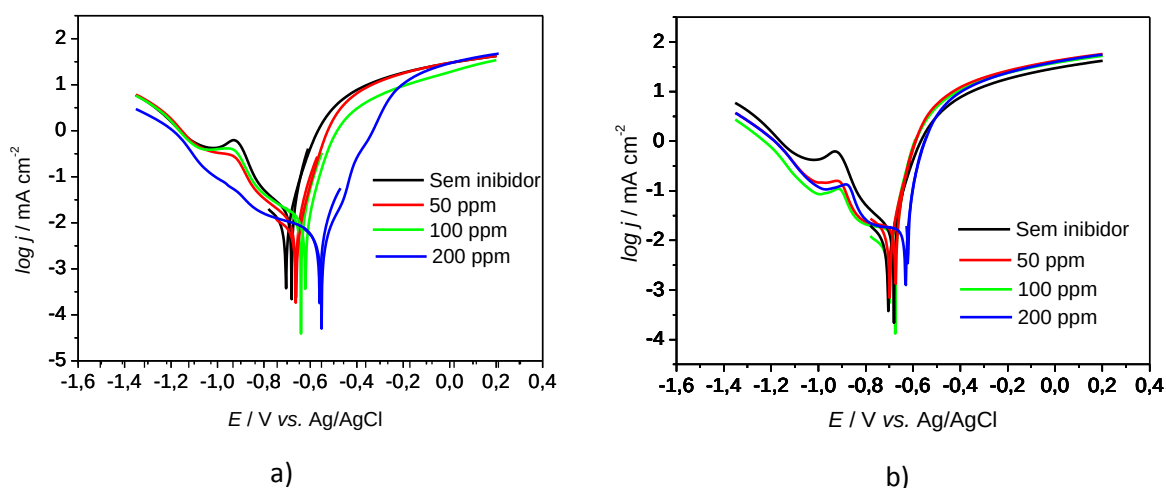
entre a polarização de um metal e a densidade de corrente elétrica correspondente foi estabelecida por Tafel (lei de Tafel). A lei é representada pela equação 16.

$$E' - E_{\text{corr}} = \Delta E = a + b \log i \quad \text{eq. 16}$$

Onde E' é o potencial do metal no eletrólito, em Volts (V), E_{corr} é o potencial de corrosão, em V, ΔE é a polarização, que pode ser anódica ou catódica, também em Volts, a e b são constantes e i é a densidade de corrente elétrica, em mA cm^{-2} .

Após as realizações das cronopotenciometrias do aço de baixo carbono na presença e ausência de inibidores, as curvas de polarizações potenciodinâmicas das amostras de aço de baixo carbono foram realizadas em diferentes concentrações dos inibidores (comercial e DMcT) para determinar qual o tipo do inibidor e sua respectiva concentração que promove a melhor proteção contra corrosão do aço de baixo carbono de forma mais efetiva. Na Figura 8 estão mostradas as curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras de aço de baixo carbono em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores (comercial e DMcT)^{9:61}.

Figura 7 - Curvas de polarização potenciodinâmica para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores: a) comercial e b) DMcT



Na Figura 8 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras de aço de baixo carbono em água do mar sintética na presença de inibidores (comercial (a) e DMcT (b)). Pela extrapolação das curvas do gráfico de

polarização do aço em direção ao eixo do potencial, para o inibidor comercial é possível observar que há um leve deslocamento do potencial de corrosão em sentido mais positivo. Além do deslocamento do potencial houve também a redução da densidade de corrente de corrosão do aço carbono de $1,2 \text{ mA cm}^{-2}$ sem inibidor para $7,2 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ com 100 ppm de inibidor comercial. Já, para a concentração de 200 ppm houve uma maior redução da densidade de corrente de corrosão ficando em torno de $3,5 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$, sugerindo então que o inibidor comercial atua nas regiões anódicas nas concentrações de 50 e 100 ppm devido ao deslocamento do potencial para valores mais positivo e a redução da densidade de corrente de corrosão (Tabela 8). No entanto para concentração de 200 ppm sua atuação é mista devido a maior redução da densidade de corrente de corrosão, tanto no sentido anódico quanto no catódico, quando comparado com o perfil do aço sem inibidor. Já para amostra do aço carbono em água do mar sintética contendo DMcT como inibidor, observa-se um leve deslocamento no potencial de corrosão e não houve uma redução significativa na densidade de corrente de corrosão. Sugere-se que a atuação do DMcT, como inibidor em água do mar sintética em pH de aproximadamente 8 em todas as concentrações utilizadas são de atuação catódica com o valor de densidade de corrente de corrosão mantido praticamente constante em torno de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$, conforme apresentado na Tabela 6^{58,62,63}.

Tabela 6- Valores de potencial de corrosão e densidade de corrente anódica para amostras do aço de baixo carbono em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores, comercial e DMcT.

<i>Concentração / ppm</i>	<i>E_{corr} / V</i>	<i>j_{corr} / mA cm⁻²</i>
Inibidor Comercial		
0	-0,70	1,2 x 10 ⁻²
50	-0,66	7,5 x10 ⁻³
100	-0,61	7,2 x10 ⁻³
200	-0,58	3,5 x10 ⁻³
Inibidor DMcT/Etanol		
0	-0,70	1,2 x 10 ⁻²
50	-0,68	1,0 x 10 ⁻²
100	-0,68	1,1 x 10 ⁻²
200	-0,62	1,0 x 10 ⁻²

4.2.3. Determinação dos valores de resistência à transferência de carga do aço de baixo carbono por espectroscopia de impedância eletroquímica na presença de inibidores

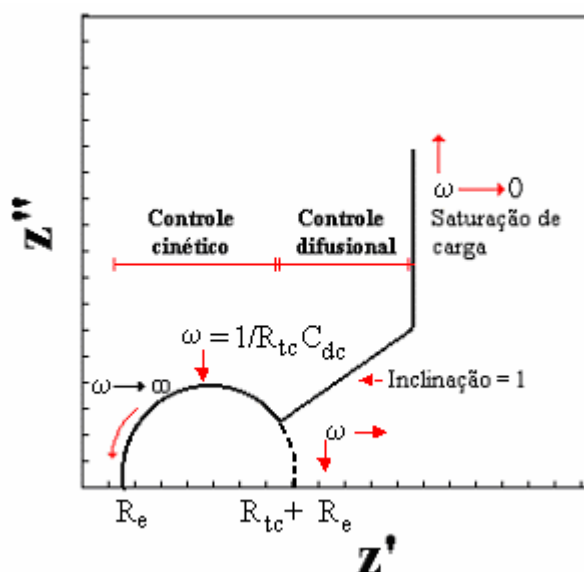
A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) permite visualizar todas as reações que ocorrem simultaneamente entre o eletrodo e a solução. Essa técnica é aplicada em muitos estudos na determinação e entendimento das reações. Os estudos variam do transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos. A resposta da aplicação de um pequeno sinal de corrente alternada (ac) que altera o potencial que está polarizando o eletrodo de trabalho, permite diferenciar os momentos de relaxação característicos dos processos em cada respectiva frequência^{64;9}. Para se linearizar as respostas é necessário que a amplitude do sinal seja pequena por volta de 5 mV. A espectroscopia de impedância

eletroquímica é uma técnica complementar o que permite comparações dos resultados obtidos pelas diversas técnicas eletroquímicas.

A impedância é dada através da aplicação de perturbação senoidal de potencial $E(\omega)$ ao eletrodo de trabalho em uma determinada frequência (ω) expressa em radiano, frequência (ω) é igual a $2\pi f$ e f representa frequência do sinal aplicado em Hz. A resposta a essa perturbação de potencial em determinada frequência é a corrente $i(\omega)$ que também pertence à onda senoidal, mas com certa defasagem do ângulo de fase (Φ) em comparação à perturbação. Então, a impedância eletroquímica $Z(\omega)$ é representada pela equação 17 que assemelha-se a lei ôhmica.

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad \text{eq. 17}$$

Figura 8 - Diagrama de *Nyquist* ideal.



A representação do diagrama de *Nyquist* apresentado na Figura 9 é referente ao comportamento ideal para filmes poliméricos. As regiões estão separadas e bem definidas possibilitando a análise dos processos facilmente.

O diagrama de *Nyquist* ideal representado na Figura 9 se divide em três regiões distintas e bem definidas de acordo com a diminuição da frequência:

- Em limites de altas-médias frequências (KHz) o diagrama apresentado é referente aos processos nas interfaces eletrodo/eletrólito. Esse processo representa o controle cinético envolvido na transferência de carga que está representada por um semicírculo na regiões de altas frequências. A primeira interseção com o eixo real de impedância realizada em altas frequências é denominado de resistência do eletrólito (R_s), extrapolando o eixo real de impedância de altas em direção a baixas frequências é a chamada resistência de transferência de carga (R_{ct}). Essa região que corresponde à limitação dos processos através da cinética de transferência de elétrons.

- Em limites de médias frequência (Hz), apresenta uma linha reta com inclinação igual a 45° em relação ao eixo real, chamada de impedância de Warburg. Nesta região a impedância é controlada por um processo difusional linear semi-infinito.

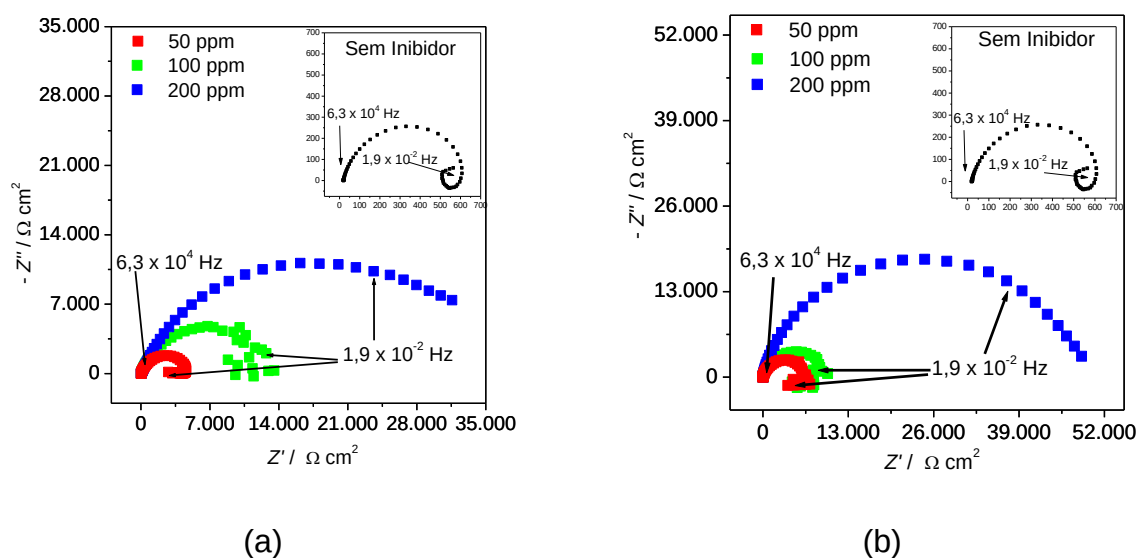
- Em limites de baixas frequências (mHz), o transporte de matéria (difusão) é limitado devido ao acúmulo de carga. A impedância do sistema torna-se semelhante ao de um processo capacitivo, apresentando, portanto características pseudo-capacitivas⁶⁵.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas para a determinação da eficiência de proteção à corrosão do aço de baixo carbono na presença de inibidores em diferentes concentrações. As medidas foram realizadas por período de 20 horas de exposição do aço em água do mar sintética na ausência e presença de inibidor. O tempo de exposição foi escolhido devido ao estudo relacionado à eficiência à corrosão do aço de baixo carbono na presença de inibidores até um tempo de exposição de 144 horas. Observou-se que a partir de 20 horas de exposição do aço à água do mar sintética, não houve uma modificação significativa do arco capacitivo. Sendo assim, o tempo de exposição de 20 h foi escolhido devido aos arcos capacitivos de ambos inibidores não possuírem dispersões excessivas em baixas frequências e por apresentarem um valor de R_{ct} significativo ao longo do tempo de exposição do aço à água do mar sintética.

Foram realizadas medidas de EIE do aço de baixo carbono na presença de inibidores com o objetivo de avaliar os valores de R_{ct} quando aumenta a concentração do inibidor. Os diagramas de *Nyquist* são apresentados na Figura 10

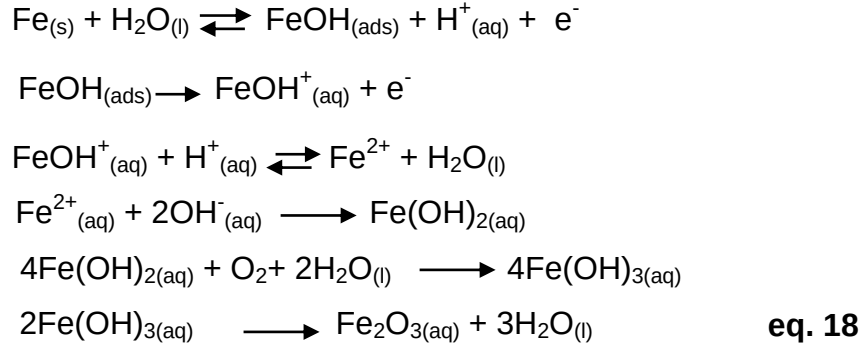
para o tempo de exposição de 20 h para amostra de aço carbono em água do mar sintética com ambos inibidores nas diferentes concentrações (50, 100 e 200 ppm).

Figura 9 - Diagramas de *Nyquist* (a) inibidor comercial e (c) DMcT e diagrama de *Bode* (b) inibidor comercial e (d) DMcT para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética na presença de 50, 100 e 200 ppm dos inibidores em tempo de exposição de 20 horas.



As Figuras 10 (a) e (b) apresentam os diagramas de *Nyquist* da amostra de aço exposta à água do mar sintética na ausência e presença de inibidores (comercial e DMcT). A altas frequências é atribuído o valor de resistência da solução (R_s) que é a interface da solução com a superfície do metal. Pela extrapolação do arco capacitivo de altas frequências para baixas frequências em direção ao eixo real de impedância, obtém-se os valores de resistência transferência de carga (R_{ct}) que é atribuído à resistência à oxidação do metal pela formação de um filme de inibidor⁶⁶. Verifica-se que com o aumento da concentração, independentemente do inibidor utilizado há o aumento do arco capacitivo resultando em maiores valores de R_{ct} . Na amostra de aço exposta durante 20 h em água do mar sintética há um processo indutivo tanto na ausência de inibidor quanto na presença de 50 ppm de inibidor, independente do tipo de inibidor utilizado, correspondente ao início da dissolução do

metal, ou seja, início do processo corrosivo. O mecanismo sugerido de formação do óxido em água está representado pela equação 18^{67,39}.



No entanto, para o aço exposto ao eletrólito contendo 200 ppm de inibidores (comercial e DMcT) observa-se o desaparecimento da indutância em baixas frequências, além do aumento significativo do arco capacitivo resultando em valores de R_{ct} maiores do que aqueles obtidos para 50 ppm de inibidor durante o mesmo tempo de exposição em água do mar sintética. Observando as Figuras 10 (a) e (b) verifica-se que aumentando a concentração dos inibidores de 100 ppm para 200 ppm há um aumento significativo do arco capacitivo. Em concentração de 200 ppm o crescimento do filme de inibidor DMcT sobre o aço de baixo carbono proporcionou o aumento do valor de R_{ct} para aproximadamente $53.000 \, \Omega \, \text{cm}^2$ tornando superior ao do inibidor comercial (próximo a $40.000 \, \Omega \, \text{cm}^2$). Com aumento da concentração o valor da eficiência à proteção à corrosão para o inibidor comercial foi de aproximadamente 98% e para o inibidor DMcT foi de aproximadamente 99%. O inibidor DMcT apresenta eficácia superior ao inibidor comercial nesta concentração. Os valores de R_{ct} e de eficiência à proteção à corrosão estão mostrados na Tabela 9. A eficiência de proteção à corrosão do aço foi calculada conforme a equação 20.

$$\text{IE\%} = \left(\frac{R_{ct,i} - R_{ct,0}}{R_{ct,i}} \right) \times 100
 \tag{eq. 20}$$

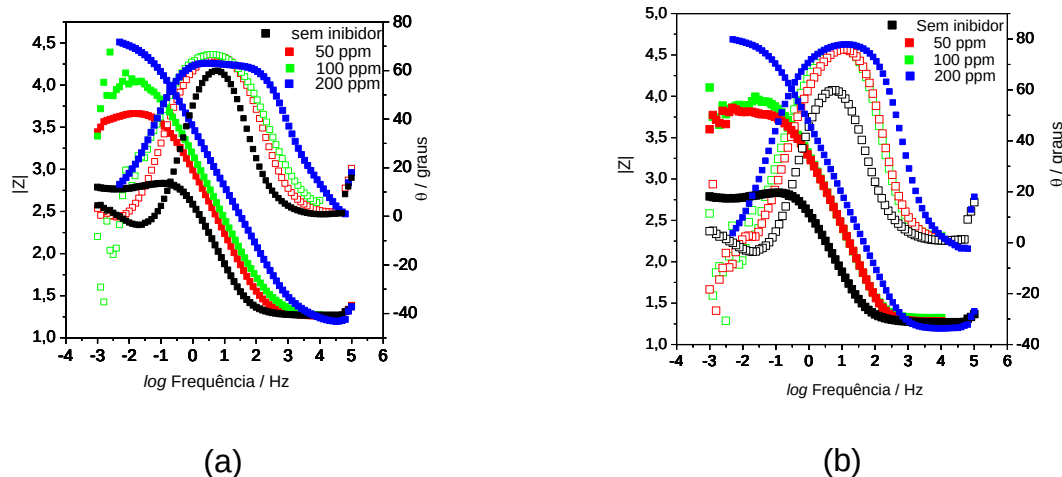
Onde $R_{ct,i}$ e $R_{ct,0}$ são resistência transferência de carga na presença e na ausência de inibidor, respectivamente³⁹.

Tabela 7 - Valores de R_{ct} e eficiência de proteção à corrosão da amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética com e sem adição dos inibidores: comercial e DMcT em um tempo de exposição de 20 h e em diferentes concentrações (50, 100 e 200 ppm).

<i>Concentração / ppm</i>	<i>$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$</i>	<i>Eficiência / %</i>
Inibidor comercial		
0	700	----
50	5.300	86,7
100	13.700	94,9
200	40.000	98,3
DMcT / Etanol		
0	700	----
50	7.400	90,5
100	10.100	93,1
200	53.000	98,7

Na Tabela 7, observa-se para a concentração de 50 ppm de inibidores, o DMcT apresentou uma eficácia à proteção à corrosão do aço maior que o do inibidor comercial em torno de 90%. Já para 100 ppm de inibidor, a eficácia do inibidor comercial foi superior à do DMcT (em torno de 95%). Em 200 ppm de inibidor o DMcT apresentou a eficiência próxima de 99% sendo superior ao inibidor comercial que obteve a eficiência próximo de 98%. Portanto, os inibidores com uma concentração de 200 ppm apresentaram os maiores valores de R_{ct} e consequentemente a melhor eficácia à proteção à corrosão do aço de baixo carbono em um tempo de exposição de 20 h. Analisando-se esses dados pode-se inferir que o DMcT é um material bastante promissor como inibidor à corrosão do aço de baixo carbono, mesmo em concentração mais alta do que os inibidores comumente usados.

Figura 10 - Diagramas de Bode para o inibidor comercial (a) e (b) DMcT para amostra de aço carbono em água do mar sintética na presença de 50, 100 e 200 ppm dos inibidores em tempo de exposição de 20 horas.



Na Figura 11 (a) e (b) estão apresentados os diagramas de *Bode* para amostra do aço de baixo carbono com adição do inibidor comercial e DMcT, respectivamente. Esse diagrama apresenta os valores de impedância em módulo e os de ângulo de fase em função dos valores de frequência, o que permite a interpretação de processos que se relaxam em diferentes momentos que não são perceptíveis no diagrama de *Nyquist*. Observando o diagrama de *Bode* é possível visualizar que o ângulo de fase das amostras expostas em água do mar com concentrações de 50, 100 e 200 ppm de inibidor comercial são mais largas que a amostra exposta em água do mar sem inibidor. Esse alargamento é devido à presença de dois momentos de relaxação sobrepostos resultantes da presença de duas interfaces do filme de aço/inibidor/eletrolito: uma compacta na interface com o aço e outra porosa na interface com o eletrólito, conforme observado no MEV da Figura 15 (d)^{52,68}. O mesmo comportamento foi observado nos diagramas de *Bode* do aço na presença do inibidor de DMcT. Observa-se no MEV do aço na presença de DMcT uma camada compacta e algumas regiões revestidas com aglomerados de cristais de DMcT (Figura 15(e)). A presença de dois momentos de relaxação sobrepostos também foi observada no estudo de EIE do cobre em solução ácida contendo DMcT como inibidor à corrosão. Nesse estudo, constatou-se que a morfologia de DMcT proporciona mudanças drásticas à superfície do cobre pela

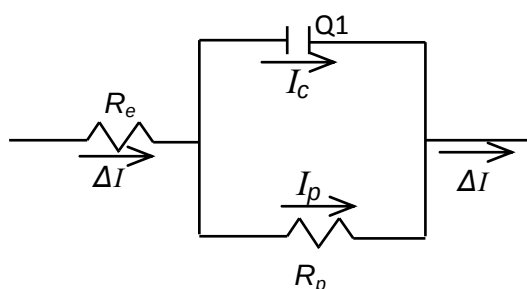
aderência aleatória de grânulos nanométricos de DMcT, ou seja, o DMcT se depositou sobre a superfície de cobre provavelmente em forma de monocamada. Após a realização das medidas de EIE, o cobre na presença de DMcT exibiu uma superfície sem fissuras ou rachaduras após 5 h em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl, indicando que a monocamada de DMcT foi eficiente à proteção à corrosão⁵¹.

4.2.4. Circuito elétrico equivalente proposto para amostra de aço de baixo carbono na presença de inibidores (comercial e DMcT).

Após a realização das análises de EIE, é necessário o ajuste do sistema, filme de inibidor/substrato, por meio de um circuito elétrico equivalente que se utiliza de elementos elétricos que sejam compatíveis com os significados físicos para o sistema estudado.

Para propor um circuito elétrico é necessário ter algumas precauções como: os componentes do circuito elétrico devem possuir um significado físico e estarem de acordo com as propriedades físicas do sistema estudado. Os resultados dos ajustes devem ser plotados em gráficos e comparados com os dados experimentais. As diferenças entre os valores ajustados e os dados experimentais devem ser inferiores a 10^{-2} ⁶⁹. O circuito equivalente da interface metal/eletrólito mais simples utilizado em estudo sobre corrosão está representado pela Figura 12 ^{9;27;48}.

Figura 11 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.

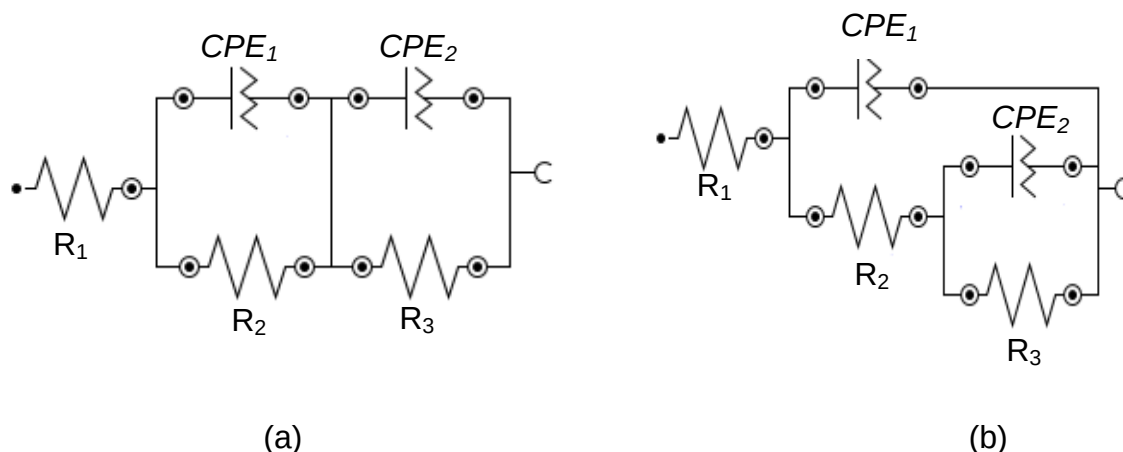


Fonte: Bentiss, F. e colaboradores (2009).

Na realização do ajuste do circuito elétrico equivalente, utilizou-se como parâmetro a concentração de 100 ppm para ambos inibidores para efeito comparativo. A recomendação de utilização do inibidor comercial é de concentração máxima de 100 ppm (Derivativa comunitária para preparações perigosas 1999/45/EC - ecotoxicológicas) devido ao inibidor comercial conter compostos

orgânicos muito tóxicos como por exemplo nafta aromática pesada e naftaleno. Os circuitos elétricos utilizados para os ajustes estão apresentados na Figura 13.

Figura 12 - Circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para amostra de aço de baixo carbono exposta em água do mar sintética com concentração de 100 ppm de inibidor (a) comercial e (b) DMcT para tempo de exposição de 20 h.



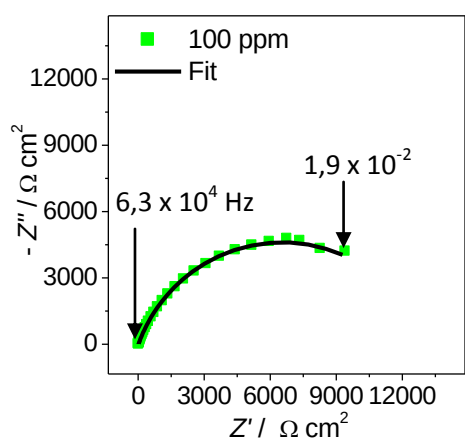
O elemento constante de fase (CPE) utilizado no circuito proposto tem o propósito de se comportar como um capacitor não ideal. Normalmente o CPE é empregado em circuitos de modo substituir um capacitor ideal para representar um sistema não homogêneo e rugoso. Portanto, o CPE é o resultado de uma variação de características físicas da superfície da amostra contendo rugosidade, saliências e espécies adsorvidas caracterizando-se microeletrodos⁷⁰.

O circuito é composto por R_1 que é referente à resistência da solução, que está situado em altas frequências. O elemento constante de fase (CPE_1) situado em médias frequências que está em paralelo a um R_2 que é referente à interface da película compacta / eletrólito. O segundo elemento constante de fase (CPE_2) em paralelo com R_3 estão relacionados à interface da película porosa / metal. Essas camadas do filme de inibidor sobrepostas foram observadas nas micrografias de MEV da Figura 15 (d).

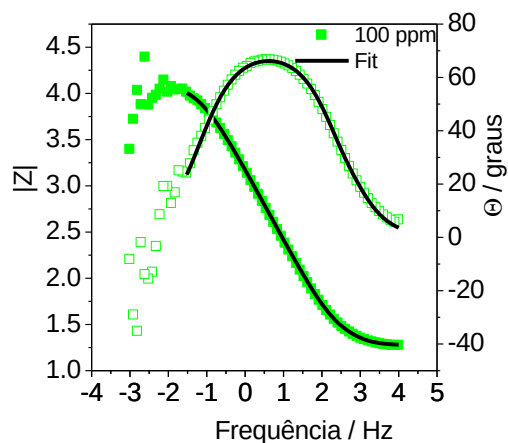
A Figura 14 (a) e (b) apresenta os diagramas de *Nyquist* e *Bode* para amostra de aço baixo carbono em água do mar sintética contendo o inibidor comercial exposta em 20 h e o ajuste feito pelo circuito apresentado pela Figura 13(a).

O circuito proposto está relacionado com os fenômenos que ocorrem na interface superfície do metal/inibidor/eletrolito. A partir do valor de χ^2 em torno de 10^{-2} , pôde-se afirmar que esse circuito está coerente com os aspectos físicos do sistema, tornando-o válido para interpretação dos resultados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os valores dos parâmetros elétricos utilizados no circuito estão mostrados na Tabela 8.

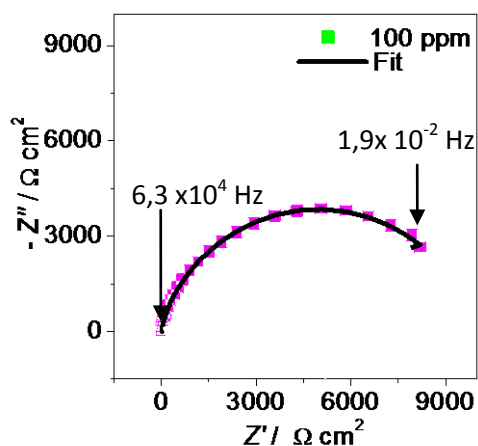
Figura 13 - Diagramas de Nyquist e *Fitting* (a) inibidor comercial e (c) DMcT e Diagrama de Bode e *Fitting* (b) inibidor comercial e (d) DMcT para amostra de aço de baixo carbono exposta em água do mar sintética com adição de 100 ppm de inibidor em tempo de exposição de 20 horas.



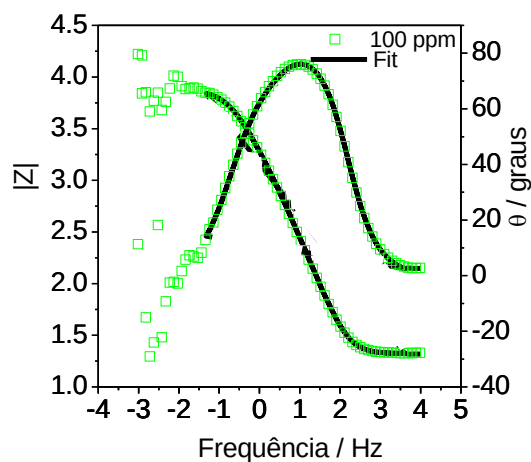
(a)



(b)



(c)



(d)

Na Figura 14 (c) e (d) são apresentas os diagramas de *Nyquist* e *Bode* para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética contendo DMcT exposta à 20 h. Os dados experimentais foram ajustados de acordo com o circuito elétrico mostrados na Figura 13 (b). O circuito é composto por R_1 que é referente à resistência da solução situado em altas frequências. O elemento constante de fase (CPE_1) situado em médias frequências que está em paralelo a um R_2 situado em baixas frequências refere-se ao crescimento de aglomerados de DMcT sobre a camada compacta que revestiu o aço de carbono. O segundo elemento constante de fase (CPE_2) situado em médias frequências em paralelo com R_3 em baixas frequências está relacionado à resistência à transferência de carga do filme protetor compacto.

Pelo Diagrama de *Bode* é possível a interpretação do surgimento de dois momentos de relaxação ao mesmo tempo o que justifica o alargamento da curva do ângulo de fase. O primeiro momento de relaxação em altas frequências pode estar relacionado com formação do filme protetor compacto. O segundo momento de relaxação muito próximo em baixas frequências sugere estar relacionada com a formação de aglomerados de DMcT sobre a superfície do filme compacto. Como o filme é mais compacto o intumescimento do aço pelo eletrólito torna-se mais difícil o que minimiza o processo de dissolução metálica, dificultando a corrosão, conforme apresentado pelas micrografias de MEV da Figura 15 (c) e (e).

O ajuste dos dados do circuito aos experimentais do aço revestido com DMcT resultou no valor do chi quadrado (χ^2) em torno de 10^{-3} . A partir deste valor pôde-se afirmar que o circuito proposto está coerente com os aspectos físicos do sistema, tornando-o válido para interpretação dos resultados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica. Este circuito elétrico proposto vem sendo muito utilizado para justificar o crescimento do filme protetor para inibidores orgânicos como no caso do DMcT⁷¹.

Tabela 8 - Dados do ajuste para o diagrama de *Nyquist* e *Bode* da amostra de aço de baixo carbono em tempo de exposição de 20 horas em água do mar sintética com inibidor comercial e DMcT na concentração de 100 ppm.

100 ppm	R_1 / Ω	$Q_1 / \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}$	n_1	R_2 / Ω cm	$Q_2 / \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}$	n_2	R_3 / Ω cm	X^2
Inibidor Comercial								
20 h	18,63	$1,54 \cdot 10^{-4}$	0,781	13.059	$1,55 \cdot 10^{-4}$	0,988	1.688	$1,79 \cdot 10^{-2}$
DMcT como inibidor								
20 h	20,70	$7,06 \cdot 10^{-5}$	0,952	3.020	$8,37 \cdot 10^{-5}$	0,699	6.995	$6,06 \cdot 10^{-3}$

Os valores ajustados aos experimentais pelo circuito elétrico proposto estão apresentados na Tabela 10 foram extraídos pelo programa Nova 1.7 para o inibidor comercial e do Nova 1.8 para o DMcT.

Na Tabela 8 observa-se que o aço na presença do inibidor comercial apresentou baixos valores de Q_1 e valores de resistência R_2 maiores do que R_3 . Este alto valor de R_2 está relacionado à ocupação dos sítios ativos do metal pela molécula de inibidor comercial, formando uma camada compacta do inibidor. Analisando os valores de CPE_2 e R_3 , observa-se que houve a diminuição do valor da resistência quando comparado com a do R_2 , indicando que provavelmente algumas regiões do metal ficaram sem a adsorção de moléculas de inibidor ou que houve o crescimento de um filme poroso o qual favorece o intumescimento do aço pelo eletrólito, diminuindo a proteção do aço⁷². Já para o inibidor DMcT observa-se os valores baixos de Q_1 em conjunto com o alto valor de R_3 indica que há o crescimento de um filme compacto sobre a superfície do aço de carbono. O valor mais baixo de R_2 sugere há o crescimento de forma aleatória dos aglomerados de DMcT ou esses aglomerados apresentam uma pobre aderência (Figura 18 (e))⁷¹.

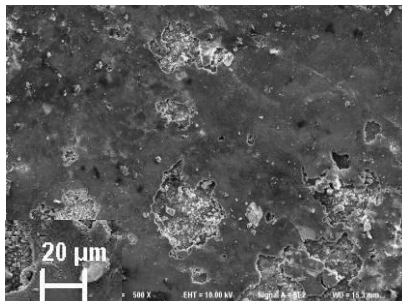
4.3. Micrografias de MEV dos filmes de inibidores sobre o aço de baixo carbono

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza feixe de elétrons com diâmetro pequeno, que com o auxílio de bobinas de deflexão direciona o feixe sobre a amostra. Grande parte dos instrumentos utilizam filamentos de tungstênio (W) aquecido como fonte de elétrons e a aceleração varia de 1 a 50 Quilos Volts (kV). Essa aceleração é conseguida através da alta tensão gerada entre o filamento e o anodo. O feixe é então focalizado sobre a amostra devido a uma sequência de três lentes eletromagnéticas com abertura (spot) menor que 4 nm (nanômetro). Quando o feixe incide sobre a amostra ocorre interação de alguns dos elétrons, denominado de volume de interação. Os elétrons e as ondas eletromagnéticas geradas pelo volume de interação são responsáveis pelas imagens ou para análises físico-químicas. A formação das imagens está diretamente relacionada com a energia de retorno dos elétrons para que sejam capturados pelos detectores. Esses elétrons de retorno são divididos em retro-espalhados e secundários, onde os elétrons retro-espalhados possuem energia superior aos de elétrons secundários, dessa mesma forma os detectores terão que trabalhar em energias equivalentes para que possam captura-los^{73;74;75}.

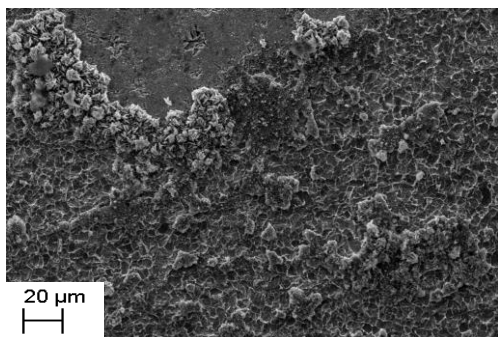
A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para visualizar a morfologia dos filmes de inibidores formados sobre o aço de baixo carbono e assim fundamentar a interpretação das análises eletroquímicas realizadas. Na Figura 15 são mostradas as micrografias de MEV tanto de aço de baixo carbono exposto à água do mar sintética contendo inibidor comercial quanto para aquele em presença de DMcT. Na Figura 15 (a) está mostrada a micrografia de MEV do aço exposto à água do mar sintética sem adição de inibidor. É observada uma morfologia característica de óxido de ferro e também a presença de pequenos orifícios resultantes da corrosão por pite provocada pelos íons cloreto. Já na Figura 15 (b) é apresentada a micrografia do aço exposto à água do mar sintética com adição do inibidor comercial com ampliação de 500 vezes que possibilita verificar a formação de um filme do inibidor na forma de camadas sobre a superfície do aço. Ampliando-se uma região dessa amostra para 5.000 vezes (Figura 15 (d)) pode-se observar

que a adsorção desse inibidor comercial foi na forma de camadas sobrepostas. Na Figura 15 (c) é apresentado o mesmo aço exposto em água do mar sintética com adição de DMcT como inibidor. Sendo possível observar que há o crescimento de cristais de DMcT sobre a superfície do aço de baixo carbono. Na Figura 15 (e) é apresentado uma ampliação de uma região da amostra para 5.000 vezes que possibilita observar que há uma camada de filme de DMcT compacta e há também regiões com pequenos aglomerados de DMcT. Pôde-se concluir isso a partir da realização de EDS nesta região de aglomerados de cristais de DMcT, conforme observado no MEV da Figura 15 (e). Na Figura 15 (f) está apresentada a amostra de aço com 200 ppm de inibidor comercial. Observa-se a mesma morfologia obtida para o de 100 ppm de inibidor comercial. Já na Figura 15(g) está apresentado o MEV da amostra de aço com adição de 200 ppm de inibidor DMcT. Nota-se que há o crescimento de um filme heterogêneo com a presença de pequenos cristais de DMcT.

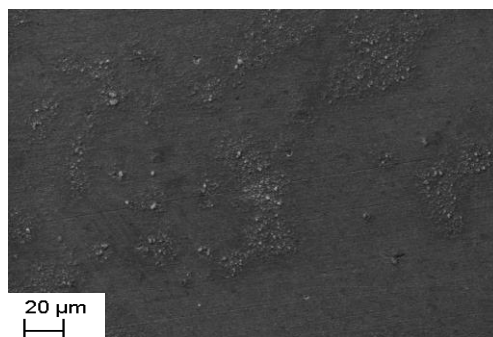
Figura 14 - Micrografias de MEV para amostras de aço de baixo carbono expostas em águas de mar sintética com inibidor comercial ou DMcT, a) sem adição de inibidor(500x); b) 100 ppm de inibidor comercial(500x); c) 100 ppm de DMcT(500x); d) 100 ppm de inibidor comercial(5.000x); e) com 100 ppm de DMcT(5.000x); f) 200 ppm inibidor comercial(5.000x); g) 200 ppm DMcT(5.000x).



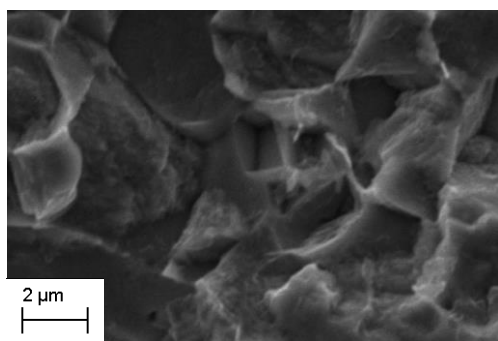
a)



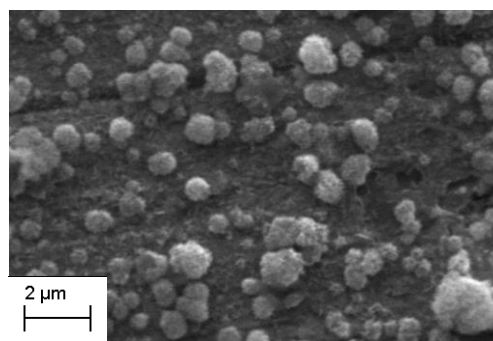
b)



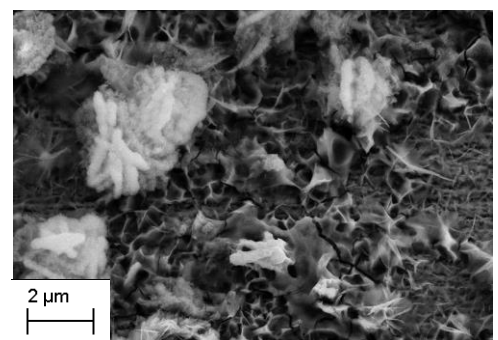
c)



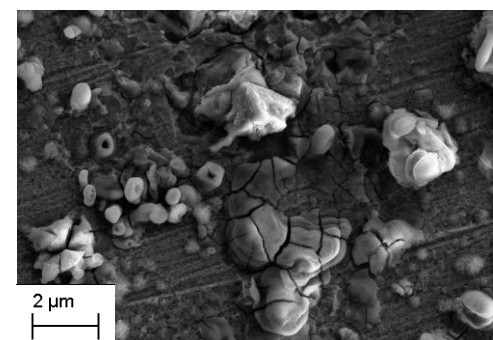
d)



e)



f)



g)

Os gráficos de EDS das amostras de aço de baixo carbono na ausência e presença dos inibidores (comercial e DMcT) estão mostrados nas Figuras 16, 17 e 18. Os valores das porcentagens dos elementos obtidos por EDS estão mostrados na Tabela 9.

Figura 15 - Gráfico de EDS para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética sem adição de inibidor.

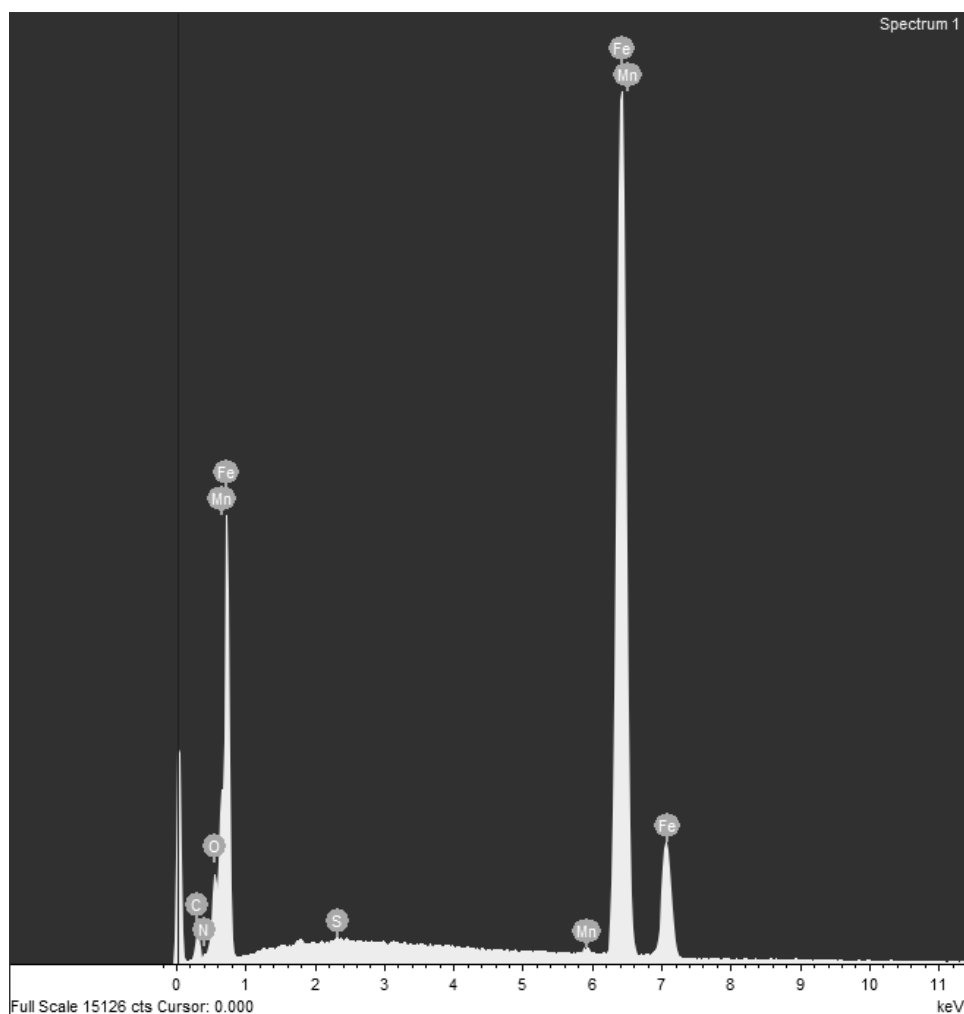


Figura 16 - Gráfico de EDS para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética com adição de 100 ppm de inibidor comercial em tempo de exposição de 20 h.

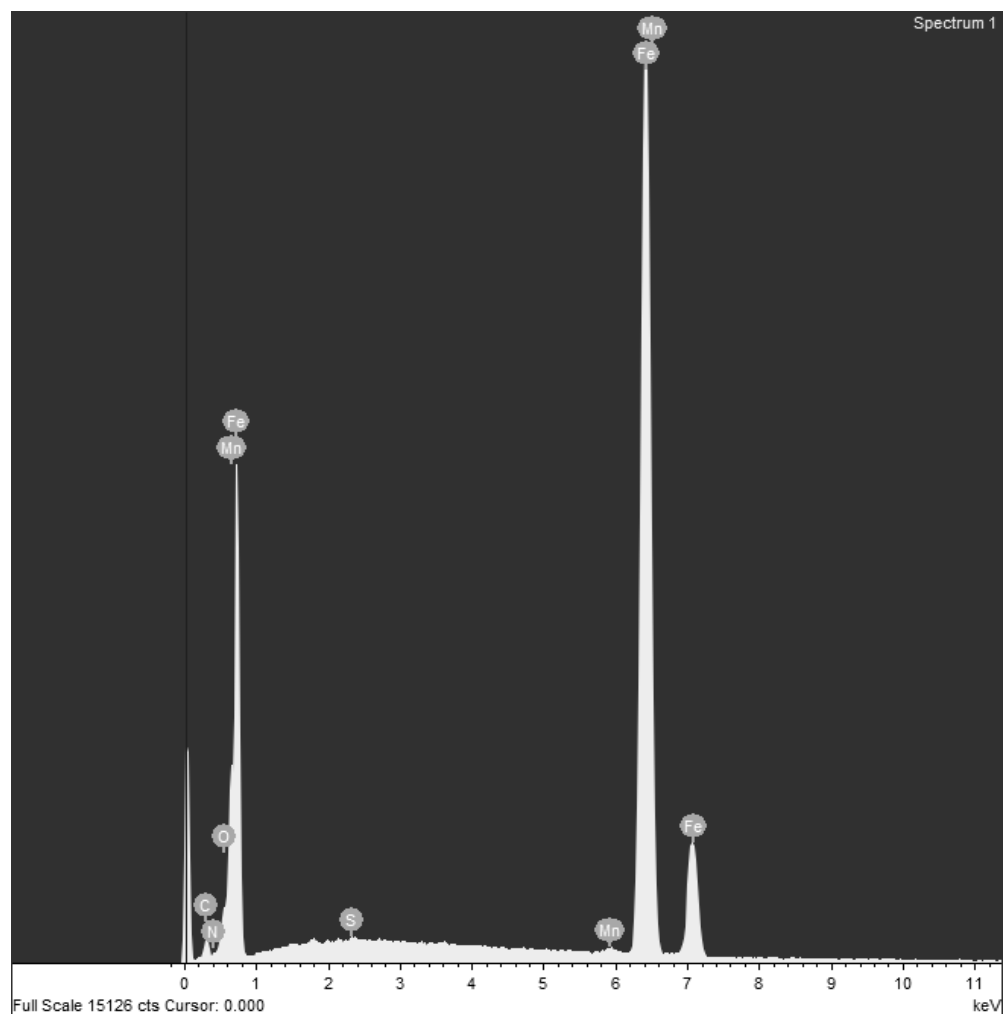


Figura 17 - Gráfico de EDS para amostra de aço de baixo carbono em água do mar sintética com adição de 100 ppm de DMcT em tempo de exposição de 20 h.

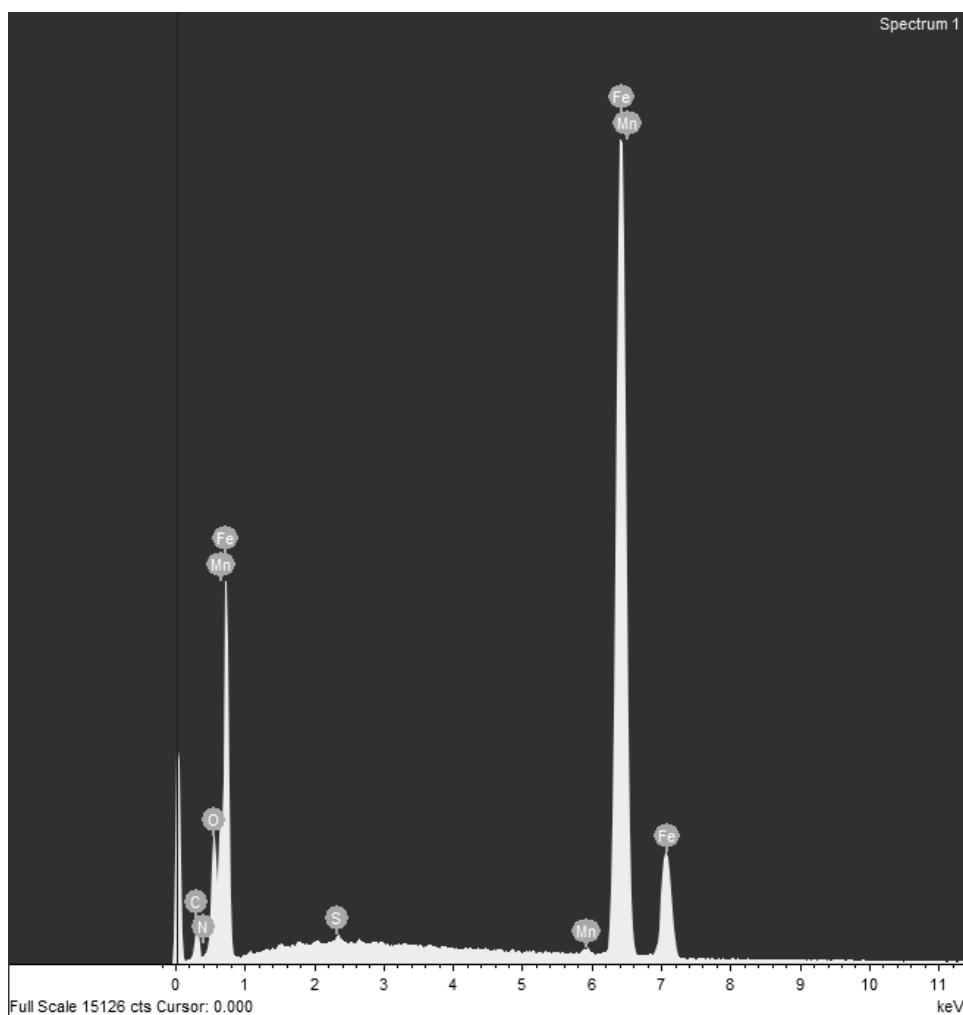


Tabela 9 - Porcentagens dos elementos obtidas por EDS para amostra de aço carbono com 100 ppm de inibidor DMcT após 20 h de exposição em água do mar sintética.

Inibidor	C (%)	O (%)	S (%)	Mn (%)	Fe (%)
Ausência	6,61	5,23	0,07	0,43	87,57
DMcT	7,69	8,37	0,18	0,42	83,20
Comercial	4,72	2,65	0,11	0,30	85,14

Observou-se uma semelhança entre os gráficos de EDS do aço de baixo carbono e aqueles aços na presença de ambos os inibidores (DMcT e comercial). Conforme já constatado pela espectrometria de emissão óptica, o aço de baixo carbono contém 0,07% de C, 99,2% de Fe e 0,47 % de Mn, além de outros

elementos como: cromo, molibdênio, enxofre, sílicio, etc. Portanto, já era esperado identificar tais elementos pelo EDS na amostra de aço. Na Tabela 9 observa-se que para o aço na presença do inibidor de DMcT houve um aumento da percentagem de enxofre e carbono e uma diminuição da de ferro em relação às percentagens obtidas para esses mesmos elementos no aço de baixo carbono sem inibidor, indicando que provavelmente ocorreu o revestimento de um filme fino de DMcT sobre o aço de baixo carbono que minimizou a dissolução metálica em solução.

5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho pôde-se concluir pelas técnicas de espectrometria de emissão óptica, metalografia e microdureza que a amostra do aço utilizada é de baixo teor de carbono. Utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica, pode-se inferir que o inibidor comercial atua tanto nas reações catódicas quanto nas anódicas. Já o DMcT atua somente nas regiões catódicas. Os resultados de EIE apresentam altos valores de resistência à transferência de carga para o aço de baixo carbono na presença da água do mar sintética com o aumento da concentração de ambos inibidores, quando submetido a um tempo de exposição de 20 h. Analisando os valores da eficiência de proteção à corrosão de 50 ppm de inibidor, percebe-se que o DMcT apresentou uma eficácia maior que o do inibidor comercial em torno de 92%. Já para 100 ppm de inibidor, a eficácia do inibidor comercial foi superior à do DMcT (em torno de 96%). Em 200 ppm de inibidor o DMcT apresentou a eficiência próximo de 99% sendo superior aos 100 ppm inibidor comercial que obteve a eficiência próximo de 98%. A concentração de 100 ppm do inibidor comercial foi utilizada em virtude de sua alta toxicidade sendo essa concentração recomendada pela Derivativa comunitária para preparações perigosas 1999/45/EC – ecotoxicológicas.

Os dados teóricos do circuito se ajustaram aos experimentais obtidos por EIE para o inibidor comercial, obtendo-se um chi quadrado de 10^{-2} . Esse valor é aceitável como um bom ajuste e foi evidenciado pelas micrografias de MEV que o circuito proposto está coerente com a formação de camadas sobrepostas do filme de inibidor. O valor de eficiência de proteção à corrosão do inibidor de DMcT foi semelhante ao do comercial em concentração de 100 ppm. O circuito proposto para o inibidor DMcT também se ajustou bem aos dados experimentais (chi quadrado de 10^{-3}) e está coerente com o significado físico deste sistema analisado. Cabe ressaltar a alta eficiência de proteção à corrosão do aço de baixo carbono pelo inibidor DMcT em concentração de 200 ppm em torno de 99%. Além disso, o DMcT apresenta certas vantagens em relação aos demais inibidores comumente usados como: baixo custo, baixa toxicidade ao meio ambiente, além de ser fungicida e bactericida. Portanto, ele é um material bastante promissor como inibidor à corrosão do aço de baixo carbono, mesmo em concentração mais alta do que o inibidor comercial.

6. REFERÊNCIAS

-
- ¹ Strobel, E. F. Efeito do Tratamento Térmico na Resistência a Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM em Meio Marinho Sintético. 2005. 98f. Dissertação (Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade São Francisco, Itatiba, 2005.
- ² Chiaverini, V. Aços-Carbono e Aços-Liga: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos. 2. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1965. 465 p.
- ³ Rossi, C.G.F.T. Inibição à Corrosão do Aço AISI 1020, em Meios Ácidos e Salinos, por Tensoativos e Substâncias Nitrogenadas Microemulsionadas. 2007. 162 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- ⁴ Elachouri, M., Infante, M. R., Izquierdo, F., Kertit, S., Gouttaya, H. M., Nciri, B., Synthesis of Some Cationic Gemini Surfactants and Their Inhibitive Effect on Iron Corrosion in Hydrochloric Acid Medium. Corrosion Science, v. 43, p. 19-35, 2001.
- ⁵ Nunes, L. P.; LOBO, A. C. O., Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. 330p.
- ⁶ Marek, M.I. Fundamentals of Corrosion: Introduction, ASM Handbook. 4. ed. Corrosion, v. 13, 1992.
- ⁷ Cecchini, M. A. G. Meios Corrosivos, In: Simpósio Sul-Americano de Corrosão Metálica, 2. Anais. ABRACO-IBP, Rio de Janeiro. 1971.
- ⁸ Gentil, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Livro Técnicos e Científicos, 1996. p. 332.
- ⁹ Wolyneć, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, Ed. EdUSP, 2003. 176p.
- ¹⁰ Cosham, A., Hopkins, P., Macdonald, K. A., Best Practice for Assessment of Defects in Pipelines – Corrosion, Engineering Failure Analysis, 14, p. 1245-1265, 2007.
- ¹¹ Moraes, A. R., Eletrodeposição e Caracterização de Sistemas Granulares Híbridos Metal Ferromagnéticos – Semicondutor – ZnSE:Fe e ZNSE:Co. 2002. f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.
- ¹² Pannoni, F. D., Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio, Coletânea do Uso do Aço 2., Ed. Açominas, 2004. 92p.
- ¹³ Phull, B. S., Krik, W. W., Monitoring the Corrosivities of Atmospheric Exposure site, In: SSPC Conference On Coating Performance Evolution and Durability, Journal of Protective Coating & Linings, 8, p. 152-162, 1991.

-
- ¹⁴ Vilca, M., Silva, R. S., Lilian, R. F. C., Idalina, V. A., Corrosão Atmosférica do Cobre por Ácidos Orgânicos - Influência do Ácido Acético, In: 2º Colóquio Nacional de Corrosão Atmosférica, 1994, São Paulo. Anais... São Paulo : ABRACO, 1994, p. 63-73.
- ¹⁵ Araújo, M. M., Fragata, F. L., Estudos de Corrosão Atmosférica no Brasil, 3º Congresso Ibero-Americano de Corrosão, 1989, Rio de Janeiro, Anais... Rio de Janeiro: ABRACO, 1994, p. 427-438.
- ¹⁶ Arroyave, C., Lopez, F. A., Morcillo, M., The Early Atmospheric Corrosion Stages of Carbon Steel in Acidic Fogs, Corrosion Science, 37, p. 1751-1761, 1995.
- ¹⁷ Yamashita, M., Miyuki, H., Matsuda, Y., Nagano, H., Misawa, T., The Long Term Growth of the Protective Rust Layer Formed on Weathering Steel by Atmospheric Corrosion During a Quarter of a Century, Corrosion Science, 36, p. 283-299, 1994.
- ¹⁸ Fofano, S., Avaliação de Técnicas Eletroquímicas na Monitoração de Corrosão por Sulfetos em Sistema de Água de Resfriamento Industrial, 1999. 273f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.
- ¹⁹ Brubaker, G. R., Philppis, P. B. P., Corrosion Chemistry, Ed. American Chemical Society, Washington, 1979. 424p.
- ²⁰ Page, C. L., Treadaway, K. W. J., Bamforth, P.B., Corrosion of Reinforcement in Concrete, Elsevier Applied Science, London, 1990. 96p.
- ²¹ Li, W. B., Chu, W. B., Zhuang, M., Hua, J., Catalytic Oxidation of Toluene on Mn-containing Mixed Oxides Prepared in Reverse Microemulsions. Catalysis Today, 93, p. 205-209, 2004.
- ²² Oguzie, E. E., Agochukwu, I. B., Onuchukwu, A. I., Monitoring the Corrosion Susceptibility of Mild Steel in Varied Soil Textures by Corrosion Product Count Technique. Materials Chemistry and Physics, 84, p. 1-6, 2004.
- ²³ Videla, H. A., Characklis, W. G., Biofouling and Microbially Influenced Corrosion, International Biodeterioration & Biodegradation, 29, p. 195-212, 1992.
- ²⁴ Bento, F. M., Gaylarde, C. C., Biodeterioration of Stored Diesel Oil: Studies in Brazil, International Biodeterioration & Biodegradation, 47, p. 107-112, 2001.
- ²⁵ Ramanathan, L. V., Corrosão e seu Controle, Ed. Hermus, São Paulo, 1986. 244p.
- ²⁶ Uosaki, K., Kita, H., Modern Aspects of Electrochemistry, Vol 18, Ed. R. E. White, New York, 1986. 60 p.

-
- ²⁷ Brett, A. M. O., Brett, C. M. A., *Electroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações*, Ed. Almadina, Coimbra, 1996. 471p.
- ²⁸ Mainier, F. B., *Curso de Corrosão e Inibidores*, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Abraco, Porto Alegre, 2005.
- ²⁹ Serra, E. T., *Corrosão do Aço, um Risco para as Estruturas*, Revista IBRACON, v.3, p.57-62, 1992.
- ³⁰ Elachouri, M., Hajji, M. S., Salem, M., Kertit, S., Aride, J., Coudert, R., Essassi, E. M., *Some Nonionic Surfactants as Inhibitors of the Corrosion of Iron in Acid Chloride Solutions*, *Corrosion*, 52, p. 103-108, 1996.
- ³¹ Drazic, D.M. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; Conway, B. E.; Bockris, J. O. M.; White, R. E., eds.; Plenum Press: New York, 1989, Vol. 19, 69p.
- ³² TrabANELLI, G., *Corrosion Mechanism*, Marcel Dekker, Ed. F. Mansfeld, New York, 1987. 119p.
- ³³ Freire, K. R. R., *Avaliação Do Desempenho de Inibidores de Corrosão em Armaduras de Concreto*, 2005. 211f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- ³⁴ Dutra, A. C., Nunes, L. P., *Proteção Catódica: Técnicas de Combate a Corrosão*, Ed. Técnica, São Paulo, 1987. 208p.
- ³⁵ Rawajfeh, A. E. A., Shamaileh, E. M. A., *Inhibition of Corrosion in Steel Water Pipes by Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate (APDTC)*, *Desalination*, 206, p. 169-178, 2007.
- ³⁶ Sathiyarayanan, S., Jeyaprabha, C., Muralidharan, S., Venkatachari, G., *Inhibition of Iron Corrosion in 0,5 M Sulphuric Acid by Metal Cations*, *Applied Surface Science*, 252, p. 8107-8112, 2006.
- ³⁷ Migahed, M. A., Raouf, M. A. E., Sabagh, A. M. A., Bary, H. M. A. E., *Effectiveness of Some non Ionic Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel Pipelines in Oil Fields*, *Electrochimica Acta*, 50, p. 4683-4689, 2005.
- ³⁸ Wu, S.L., Cui, Z.D., Zhao, G.X., Yan, M.L., Zhu, S.L., Yang, X.J., *EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion*, *Applied Surface Science*, 228, p 17–25, 2004.
- ³⁹ Zhang G., Chen C., Lub M., Chai C., Wu Y., *Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO₂-containing aqueous solution*, *Materials Chemistry and Physics* 105, p.331–340, 2007.

-
- ⁴⁰ López D. A., Simison S. N., Sánchez S. R., The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, *Electrochimica Acta*, 48, p.845-854, 2003.
- ⁴¹ Quraishi, M. A., Rawat, J., Ajmal, M., Macrocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors. *Corrosion*, 54 (12), p. 996-1002, 1998.
- ⁴² Hettiarachchi, S., Chan, Y. W., Wilson Jr. R. B., Agarwala, V. S., Macrocyclic Corrosion Inhibitors for Steel in Acid Chloride Environments. *Corrosion*, 45(1), p. 30-34, 1989.
- ⁴³ Bentiss F., Lebrini M., Vezin H., Chai F., Traisnel M., Lagrené M., Enhanced corrosion resistance of carbon steel in normal sulfuric acid medium by some macrocyclic polyether compounds containing a 1,3,4-thiadiazole moiety: AC impedance and computational studies, *Corrosion Science*, 51, p. 2165-2173, 2009.
- ⁴⁴ Tang Y., Yang X., Yang W., Chen Y., Wan R., Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, *Corrosion Science*, 52, p. 242-249, 2010.
- ⁴⁵ Bentiss F., Lebrini M., Lagrenée M., Traisnel M., Elfarouk A., Vezin H., The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach, *Electrochimica Acta*, 52, p. 6865-6872, 2007.
- ⁴⁶ Varela, H., Huguenin, F., Malta, M., Torresi, R. M., Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. *Quím. Nova* [online]. vol.25, n.2, pp. 287-299. 2002.
- ⁴⁷ Davoglio, R. A., Eletrossíntese, Caracterização e testes de Compósitos de Polipirrol e Poli(DMcT) sobre Fibra de Carbono como Catodos de Baterias Secundárias e Eletrodos de Supercapacitores, 2009, 105f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- ⁴⁸ CANOBRE, S. C., Fonseca, C. P., Neves, S., 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia - SP. Influência da adição de DMcT nas propriedades eletroquímicas do compósito Pani(LiMnNiOx)/Pt. Águas de Lindóia - SP: Sbq, 2006. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1591-1.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2012.
- ⁴⁹ Thomas, K. J., R. T.Vanderbilt Company, INC. US Pat. 0209730B1, 11 de dez. 1991. 11p.
- ⁵⁰ Fields, K. E., Standart Oil Company. US Pat. 2910439. 27 Out. 1959. 6p.

-
- ⁵¹ Qin T. T., Li J., Luo H. Q., Li M., Li N. B., Corrosion Inhibition of Copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole Monolayer in Acidic Solution, *Corrosion Science*, 53, p. 1072-1078, 2011.
- ⁵² Chen W., Luo H. Q., Li N. B., Inhibition Effects of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole on the Corrosion of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution, *Corrosion Science*, 53, p. 3356-3365, 2011.
- ⁵³ Yadav, M., Sharma, D., Inhibition of Corrosion of Copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole in 3,5% NaCl solution., *Indian Journal of Chemical Technology*, 17, p. 95-101. 2010.
- ⁵⁴ Kissi, M., Bouklah, M., Hammouti, B., Benkaddour, M., Establishment of Equivalent Circuits from Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Corrosion Inhibition of Steel by Pyrazine in Sulphuric Acidic Solution, *Applied Surface Science*, 252, p. 4190-4197, 2006.
- ⁵⁵ Larabi, L., Harek, Y., Benali, O., Ghalem, S., Hydrazide Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl, *Progress Organic Coatings*, 54, p. 256-262, 2005.
- ⁵⁶ Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S., Christov, M., AC and DC Study of the Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives, *Corrosion Science*, 45, p. 33-58, 2003.
- ⁵⁷ Talati, J. D., Modi, R. M., Inhibition of Corrosion of Aluminium-copper Alloy in Sodium Hydroxide, *The Journal of Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology*, 11, p. 259-271, 1986.
- ⁵⁸ Zimer, A. M., Estudo da corrosão de Aço Carbono em Meio de Sulfeto, 2010, 241f. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- ⁵⁹ Eckhardt, M., Relação entre processo, microestrutura e propriedades mecânicas na furação por escoamento de aço de baixo carbono, 2003, 218f. Tese (Doutorado em engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- ⁶⁰ Natarajara, S.E, Venkatesha T. V., Manjunatha K., Poojary B., Pavithra M. K., Tandon H. C., Inhibition of the corrosion of steel in hydrochloric acid solution by some organic molecules containing the methylthiophenyl moiety, *Corrosion Science*, 53, p 2651-2659, 2011.
- ⁶¹ Gomes, A. C. T., Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em meio com NaHCO₃ e CO₂, 2005, 137f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

-
- ⁶² Lebrini, M., Lagraneé, M., Vezin, H., Gengembre, L., Bentiss, F., Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium, *Science Corrosion*, 47, p. 485-505, 2005.
- ⁶³ Bueno, G. V., Formulação e Otimização de uma Mistura de Inibidores de Corrosão para Aço Carbono em Meio de Água de Resfriamento Industrial Usando Planejamento Estatístico. 2008. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- ⁶⁴ Carvalho, L. A., Andrade, A. R., Bueno, P. R., Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Anodos Dimensionalmente Estáveis, *Química Nova*, Vol. 29, No. 4, p. 796-807, 2006.
- ⁶⁵ Luz, J. A. P., Síntese, Caracterização e Aplicação de Compósitos de Polipirrol / Acetato de Celulose em Dispositivos Eletroquímicos, 2006, 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade São Francisco, Itatiba, 2006.
- ⁶⁶ Hassan, H. H., Abdelghani, E., Amin, M. A., Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part I. Polarization and EIS studies, *Electrochimica Acta*, 52, p. 6359–6366, 2007.
- ⁶⁷ Souza, E. A., Avaliação de Inibidores de Corrosão para Sistema de Resfriamento Industrial Operando com Ciclo Elevado de Concentração, 2007, 124f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- ⁶⁸ Custódio, J.V, Estudos das Interfaces Eletroquímicas Envolvendo Aço-Carbono, Aço Galvanizado e Zinco em Meios Eletrolíticos, na Ausência e Presença de Benzotriazol. 2010. 198f. Tese (Doutorado em Ciências, área Físico-Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ⁶⁹ Bonora, P.L; DEFLORIAN, F.; FREDRIZZI, I. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigation Underpaint Corrosion., *Electrochimica Acta*, New York, 41, p. 1073-1082, 1996
- ⁷⁰ Melo, H.G., Uso de Circuitos Elétricos para a Interpretação dos Resultados de Impedância. São Paulo: PQI/EPUSP, 2004. Apostila da disciplina PQI – Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo da Corrosão e de Processo de Proteção, 2004.11-17p.
- ⁷¹ Chen, W.; Hong, S.; Li, B. H.; Luo, Q. H.; Li, M.; Li, B. M., Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer. *Science Corrosion*, Vol 61, p 53-62. 2012.

⁷² Gomes, A. W.M, Inibidores naturais de corrosão extraídos em vegetais tropicais. 1999. 127f. Tese (Doutorado em Ciências, área Físico-Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

⁷³ Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado, G., Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação de amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores, Ed. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007, 60p.

⁷⁴ Thornton, P. R., Scanning Electron Microscopy, Applications to materials and device science, London, Ed. Chapman and Hall Ltd, 1968. 368p.

⁷⁵ Reimer, L., Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis, Berlin Heidelberg, Ed. Springer-Verlag, 1985. 534p.