

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

ESTUDO DA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO ABNT 1006  
EM SOLUÇÕES AQUOSAS NEUTRAS DE  
METAVANADATO DE SÓDIO, À TEMPERATURA AMBIENTE

por

MARCOS JOSÉ HOFFMANN DE SENNA  
*Engenheiro Químico*

*Trabalho realizado no Departamento de Engenharia  
Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, den  
tro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.*

PORTO ALEGRE

- 1990 -

ESTUDO DA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO ABNT 1006  
EM SOLUÇÕES AQUOSAS NEUTRAS DE  
METAVANADATO DE SÓDIO, À TEMPERATURA AMBIENTE

DISSERTAÇÃO

*Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica  
e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para obtenção do tí-  
tulo de*

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

*por*

MARCOS JOSÉ HOFFMANN DE SENNA

*Engenheiro Químico*

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profª Drª Iduvirges Lourdes Müller  
- UFRGS/PPGEMM

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jupiter Palagi de Souza  
- UFRGS/DEQUI

Prof. Dr. Adão Mautone  
- UFRGS/PPGEMM

Profª. Drª. Iduvirges Lourdes Müller  
- UFRGS/PPGEMM

Coordenador do PPGEMM

Prof.Dr. Adão Mautone

## AGRADECIMENTOS

À Professora *IDUVIRGES LOURDES MULLER* pela dedicação, acompanhamento e estímulo prestados à realização deste trabalho.

Aos *AMIGOS do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC)* pelo apoio e companheirismo demonstrados.

Aos *PROFESSORES, FUNCIONÁRIOS e COLEGAS do PPGEMM/UFRGS*, e a *TODOS* que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À *BIBLIOTECA* da Escola de Engenharia da UFRGS pelo auxílio prestado.

Ao *CNPq* pela concessão da bolsa.

À Sra. *JANDYRA IRIARTE TERRA MOREIRA* pela dedicação quanto ao serviço de datilografia.

## R E S U M O

Estudou-se a atuação do metavanadato de sódio como inibidor da corrosão do aço ABNT 1006 em soluções aquosas neutras, arejadas e desarejadas, na presença e na ausência de íons cloreto, à temperatura ambiente.

Utilizou-se como parâmetros de avaliação ensaios de imersão em circuito aberto, curvas de polarização potencioestática, curvas cronogalvanométricas e curvas de variação do potencial de corrosão com o tempo.

Observou-se que o vanadato pode inibir a corrosão do aço em concentrações tão baixas quanto 20 ppm, porém sua ação é extremamente dependente de frestas e bordas do corpo de prova. O efeito inibidor está relacionado ao oxigênio dissolvido, em presença do qual o vanadato desloca o potencial de corrosão do aço para dentro da zona passiva. O íon cloreto pode provocar o rompimento localizado do filme passivo; quando isto ocorre, o potencial de pite torna-se mais anódico com o aumento na concentração de inibidor.

## A B S T R A C T

Sodium metavanadate was evaluated as a corrosion inhibitor to ABNT 1006 steel in neutral aqueous solutions, at room temperature.

Weight loss measurements, polarization curves, current-time transients and potential/time curves were made on specimens exposed to both aerated and deaerated containing vanadate solutions.

A concentration as low as 20 ppm sodium metavanadate can inhibit corrosion, but inhibition is extremely dependent on crevices and holes or borders of specimen. In order to be effective as inhibitor, vanadate requires the presence of oxygen in the solution to prevent corrosion. A potential in the passive region is observed when inhibition is achieved. Chloride ion causes pitting of steel in vanadate solutions; pitting potential increases as the inhibitor concentration is increased.

## SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO	-----
1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	-----
1.1 - <u>A Estrutura do Metal e sua Relação com a Corrosão</u>	-----
1.2 - <u>Composição da Solução</u>	-----
1.3 - <u>Dissolução do Ferro</u>	-----
1.3.1 - Mecanismos de Dissolução do Ferro	-----
1.3.2 - Agentes Oxidantes Levando à Corrosão	-----
1.4 - <u>Passividade de Metais</u>	-----
1.4.1 - Teoria da Adsorção:	-----
1.4.2 - Teoria do Filme de Óxido	-----
1.4.3 - Composição Química e Estrutura do Filme Passivo Sobre o Ferro	-----
1.5 - <u>Inibidores de Corrosão:</u>	-----
1.5.1 - Generalidades	-----
1.5.2 - Classificação dos Inibidores:	-----
1.5.3 - Vanadatos como Inibidores	-----
2 - MATERIAIS E MÉTODOS	-----
2.1 - <u>Materiais</u>	-----
2.1.1 - Corpos de Prova	-----
2.1.2 - Soluções	-----
2.1.3 - Equipamentos:	-----
2.2 - <u>Métodos</u>	-----
2.2.1 - Testes de Imersão em Circuito Aberto	-----

2.2.2	-	Curvas de Polarização	-----
2.2.3	-	Curvas Cronogalvanométricas:	-----
2.2.4	-	Curvas Potencial de Corrosão Versus Tempo:	--
3	-	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	-----
3.1	-	<u>Ensaaios de Imersão em Circuito Aberto</u>	-----
3.2	-	<u>Curvas de Polarização</u>	-----
3.2.1	-	Curvas com Platina	-----
3.2.2	-	Curvas em Eletrodos de Aço	-----
3.3	-	<u>Curvas Cronogalvanométricas</u>	-----
3.4	-	<u>Curvas Potencial de Corrosão em Função do Tempo:</u>	
4	-	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	-----
4.1	-	<u>Ensaaios de Imersão</u>	-----
4.2	-	<u>Curvas de Polarização</u>	-----
4.2.1	-	Curvas de Polarização da Platina	-----
4.2.2	-	Curvas de Polarização do Aço em Meio sem Adição de Cloreto	-----
4.2.3	-	Curvas de Polarização do Aço em Meio Contendo Cloreto	-----
4.3	-	<u>Curvas Cronogalvanométricas</u>	-----
4.4	-	<u>Curvas Potencial de Corrosão x Tempo</u>	-----
4.5	-	<u>Discussão Geral</u>	-----
		CONCLUSÕES	-----
		SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	-----
		BIBLIOGRAFIA	-----

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Imperfeições em superfícies sólidas policristalinas-
- Figura 2 - Diagramas de Evans: (a) curva anódica e duas possíveis reações catódicas; (b) controle por difusão da reação catódica; (c) controle por difusão da reação anódica; (d) polarização por resistência -----
- Figura 3 - Diagrama teórico de corrosão, imunidade e passivação do ferro, a 25°C. -----
- Figura 4 - Domínios teóricos de corrosão do ferro em presença de soluções 0,01M de inibidores oxidantes -----
- Figura 5 - Atuação de um inibidor oxidante sobre o ferro -----
- Figura 6 - Curva da velocidade média de corrosão em função do tempo para o aço ABNT 1006 em água bidestilada -----
- Figura 7 - Macrografia de corpo de prova de aço ABNT 1006 após 5 dias de imersão em solução contendo 50 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 8 - Curva de velocidade média de corrosão em função do tempo para o aço ABNT 1006 em soluções contendo 20 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 9 - Curva da velocidade média de corrosão em função do tempo para o aço ABNT 1006 em soluções contendo 50 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 10 - Macrografia de corpo de prova de aço ABNT 1006 após 20 dias de imersão em solução contendo 200 ppm de metavanadato de sódio -----

- Figura 11 - Dados de velocidade média de corrosão em função do tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 100 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 12 - Dados de velocidade média de corrosão em função do tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 200 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 13 - Curva velocidade média de corrosão versus tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 500 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 14 - Curva velocidade média de corrosão versus tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 15 - Curva velocidade média de corrosão versus tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 16 - Curva de polarização potencioestática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 17 - Curva de polarização potencioestática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 18 - Curva de polarização potencioestática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução arejada contendo 50 ppm de cloreto de sódio ----
- Figura 19 - Curva de polarização potencioestática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução arejada contendo 200 ppm de cloreto de sódio-----
- Figura 20 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para a platina em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio -----

- Figura 21 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para a platina em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio-----
- Figura 22 - Curva de polarização potencioestática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução desarejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 23 - Curva de polarização potencioestática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução desarejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 24 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em água bidestilada -----
- Figura 25 - Curvas de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em soluções arejadas contendo 5 e 10 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 26 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio ----
- Figura 27 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio
- Figura 28 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 29 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio -----

- Figura 30 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 31 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 32 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 33 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl -----
- Figura 34 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl -----
- Figura 35 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl -----
- Figura 36 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl -----
- Figura 37 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl -----
- Figura 38 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl -----

- Figura 39 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl -----
- Figura 40 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 41 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 42 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 43 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 44 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 45 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 46 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----

- Figura 47 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 48 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 49 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 50 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio.
- Figura 51 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 52 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 53 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio -----
- Figura 54 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 55 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----

- Figura 56 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 57 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução contendo 200 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 58 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 59 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 60 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl -----
- Figura 61 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado + 400 mV (ECS)---
- Figura 62 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio, sem redução do filme formado ao ar. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS) -----
- Figura 63 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: 0 mV (ECS) -----
- Figura 64 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS) --

- Figura 65 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS) --
- Figura 66 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS) --
- Figura 67 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS)--
- Figura 68 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS)-
- Figura 69 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS)-
- Figura 70 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para o aço ABNT 1006 em soluções arejadas contendo diferentes concentrações de metavanadato de sódio---

## INTRODUÇÃO

O uso de inibidores se constitui num dos mais difundidos métodos de controle da corrosão, sendo bastante comum encontrar atividades industriais que os empreguem em alguma etapa do processo.

Nos últimos anos tem havido uma incessante pesquisa do mecanismo de ação e das condições ideais de utilização dos inibidores, os quais muitas vezes estão interrelacionados, pois do mecanismo de atuação pode depender, por exemplo, a faixa de pH e a concentração onde o inibidor é eficaz.

Um dos sistemas em que mais frequentemente se empregam inibidores de corrosão é aquele constituído por estruturas de aço em contato com meios aquosos neutros, o que corresponde a inúmeras situações encontradas na prática. Meios aquosos neutros são, por exemplo, águas dos rios, da chuva, do mar, do solo, e soluções de sais usadas na indústria. A interação entre o aço e soluções aquosas neutras pode se dar em sistemas de geração de vapor, de água de resfriamento, em redes de distribuição de água potável e em soluções utilizadas no processo industrial; em todos esses casos, os inibidores são, comumente, adicionados ao meio, a fim de controlar a corrosão.

Embora existam vários inibidores reconhecidamente eficazes

zes para o aço, como cromatos e nitritos, diversas outras substâncias têm sido testadas, pois ao selecionar um inibidor vários parâmetros têm que ser levados em conta, tais como eficiência, toxidez, custo, a concentração a ser usada, a possibilidade do inibidor reagir quimicamente com outras substâncias presentes no meio, etc.

Os sais de vanádio, especialmente os de valência + 5, têm sido usados com sucesso no controle da corrosão de unidades petroquímicas e, segundo ROSENFELD<sup>(40)</sup>, os vanadatos são bons inibidores de corrosão em soluções eletrolíticas neutras. Muitas dúvidas persistem, no entanto, em relação ao mecanismo de atuação do inibidor.

Neste trabalho, procurou-se esclarecer alguns aspectos da inibição da corrosão do aço em soluções aquosas neutras, utilizando-se como inibidor metavanadato de sódio.

## 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 - A Estrutura do Metal e sua Relação com a Corrosão

A corrosão de metais invariavelmente envolve algum tipo de interação entre o metal e o ambiente, e, em muitos casos, ela é significativamente afetada, ou mesmo originada, por alguma característica estrutural do metal.

Os metais e ligas usados em aplicações industriais e para outros fins são, normalmente policristalinos e consistem de um grande número de cristais ou grãos.

Materiais policristalinos contêm uma série de heterogeneidades, que podem ser classificadas como atômicas (não observáveis por microscopia ótica) e microscópicas (observáveis por microscopia ótica). Podem ser considerados como heterogeneidades atômicas os defeitos puntiformes (vacâncias, pontos de "kink", átomos ou moléculas adsorvidos) e discordâncias. Heterogeneidades microscópicas englobam contornos de grão, fases metálicas e não metálicas e impurezas segregadas. A figura (1) mostra algumas das heterogeneidades presentes em metais e ligas.

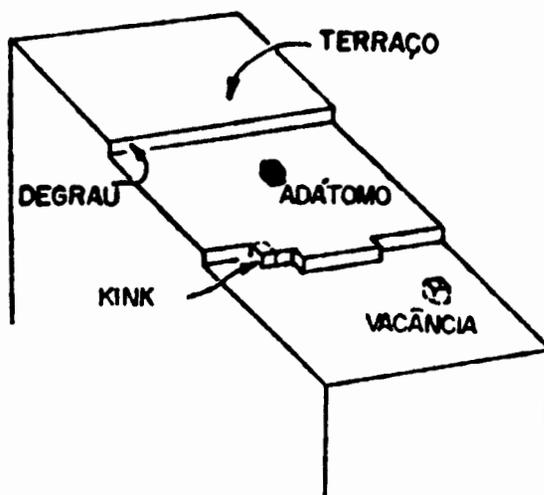


Figura 1 - Imperfeições em superfícies sólidas policristalinas.

FONTE: COHEN<sup>(1)</sup>.

A corrosão é essencialmente um fenômeno ocorrendo na superfície do material. A presença das imperfeições já mencionadas na superfície livre de um material metálico pode alterar significativamente o seu comportamento em relação à corrosão. Algumas impurezas superficiais, por exemplo, podem atuar como sítios preferenciais para a recombinação dos átomos de hidrogênio, intensificando a velocidade de dissolução do metal. Outras, ao contrário, atuam envenenando esta reação e o hidrogênio atômico, migrando para dentro da rede cristalina, formará hidrogênio molecular em microcavidades e "armadilhas" pré-existentes no interior do metal. A pressão exercida pelo  $H_2$  poderá provocar a fragilização e o rompimen

to do metal, ou levar ao empolamento.

A segregação de elementos e compostos intermetálicos nos contornos de grão, em certas ligas, tornam as regiões intergranulares mais suscetíveis ao ataque por certos agentes corrosivos, dando origem ao ataque intergranular. Mesmo em ligas formando soluções sólidas onde existam diferenças na composição de um ponto para outro, as partes da liga que contêm uma concentração maior do metal menos nobre corroerão preferencialmente. Da mesma forma, inclusões microscópicas, introduzidas em metais e ligas durante a sua fabricação, podem levar a uma acentuada corrosão localizada nessas regiões.

### 1.2 - Composição da Solução

Um dos reagentes na reação de dissolução ou corrosão é o meio em contato com o metal. Na maioria dos casos, o meio corrosivo consiste basicamente de água contendo substâncias dissolvidas que se ionizam em maior ou menor extensão, formando cátions e ânions. Essa solução aquosa pode conter também gases dissolvidos, tais como  $O_2$  e  $CO_2$ . As substâncias dissolvidas no meio podem afetar a velocidade de corrosão de várias maneiras. Quando presente em pequenas quantidades, o oxigênio pode aumentar a velocidade de corrosão; em concentrações suficientemente altas o oxigênio pode, no entanto, inibir a corrosão. Os íons de alguns metais, como o cobre, depositam-se sobre a superfície do ferro por uma reação de troca e aumentam a velocidade de corrosão por atuarem como despolarizadores da reação de hidrogênio. Agentes complexantes, bai-

xando a concentração efetiva dos íons ferrosos dissolvidos, levam a uma intensificação da reação de corrosão. Outros constituintes, tais como as aminas aromáticas, podem, quando presentes na solução, adsorver sobre a superfície e diminuir a velocidade de dissolução. Agentes oxidantes, como cromato e nitrito, ajudam a formar filmes protetores, inibindo a reação de dissolução.

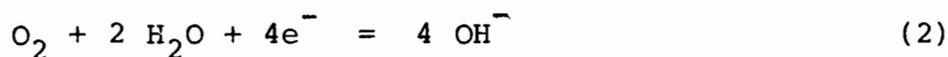
Em vista de todas as possíveis interações do metal com o meio em que se encontra, a velocidade de corrosão de um metal não pode ser especificada, sem se mencionar as condições precisas do meio que predominem durante a reação de corrosão. O meio pode variar em termos de vários parâmetros, tais como composição, pH, temperatura, pressão, velocidade.

### 1.3 - Dissolução do Ferro

Na maior parte dos sistemas corrosivos aquosos o ferro passa para a solução através de um processo eletroquímico no qual atuam ânodos e cátodos. Nos sítios anódicos se produz um processo de oxidação, e o metal se dissolve de acordo com, por exemplo, a reação:



Nos lugares catódicos ocorre um processo de redução. As duas reações catódicas mais comuns são a redução de oxigênio dissolvido e a liberação de hidrogênio gasoso. Estas reações podem ser escritas como:



O potencial eletroquímico do ferro em dissolução não será um potencial de equilíbrio, mas sim um valor situado entre os potenciais de equilíbrio das reações anódica e catódica. Este valor dependerá de fatores tais como a maneira com que os potenciais variam com a corrente, as várias resistências no sistema, e a difusão de reagentes e produtos da reação. Na figura (2) podem ser vistas alguns tipos de curvas de polarização, apresentadas na forma de diagramas de Evans. Em (2.a) são mostradas curvas para reações anódica e catódica controladas unicamente por polarização por ativação. A curva catódica superior refere-se à reação de redução do oxigênio dissolvido e a inferior à redução de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ .

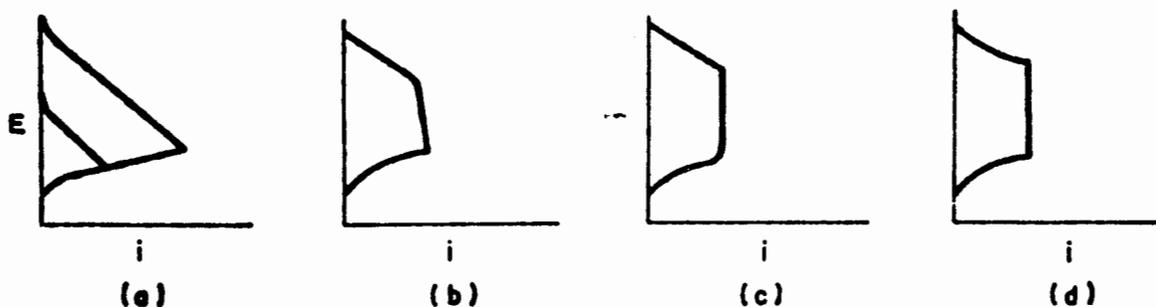


Figura 2 - Diagramas de Evans: (a) curva anódica e duas possíveis reações catódicas; (b) controle por difusão da reação catódica; (c) controle por difusão da reação anódica; (d) polarização por resistência.

FONTE: COHEN<sup>(1)</sup>.

Nas figuras (2.b) e (2.c) são mostrados os efeitos de polarização devida a um controle difusional. No primeiro caso a polarização catódica pode ser causada por uma baixa concentração de oxigênio na solução, enquanto que em (2.c) a alta polarização anódica pode ser atribuída à lenta difusão de íons ferrosos para longe do ânodo. Em ambos os casos as curvas de polarização e a velocidade de dissolução serão muito dependentes da concentração e da agitação do meio.

As curvas de polarização mostradas em (2.d) são típicas de sistemas nos quais ânodos e cátodos estão separados por produtos de corrosão e/ou soluções que apresentam considerável resistência ao fluxo eletrônico e/ou iônico. A magnitude da polarização por resistência não depende dos processos eletroquímicos, mas do arranjo experimental e da condutividade do eletrólito ou de algum filme superficial. Consequentemente, a polarização por resistência é grandemente dependente de constantes instrumentais, tais como a distância entre o capilar de Luggin e a superfície do eletrodo<sup>(2)</sup>, numa curva de polarização.

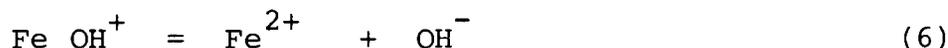
### 1.3.1 - Mecanismos de Dissolução do Ferro

Embora a reação anódica global de dissolução do ferro seja aquela dada pela equação (1), é pouco provável que essa reação ocorra em uma única etapa. Acredita-se que a reação envolvendo a passagem de um átomo de ferro da rede cristalina para a solução envolva uma série de etapas.

Estudos realizados em diferentes valores de pH, no mes-

mo potencial, mostraram que a velocidade de dissolução do ferro aparentemente aumenta com o aumento na concentração dos íons oxidrila<sup>(3)</sup>. Para explicar os dados experimentais sobre o efeito do pH da solução é melhor considerar que o íon  $\text{OH}^-$  participa ativamente da reação. Esta consideração, entretanto, não está muito de acordo com o fato de que, em soluções ácidas, a concentração de oxidrilas é muito baixa. Um modelo baseado nestas observações experimentais deve admitir, portanto, que na vizinhança imediata do eletrodo a concentração de  $\text{OH}^-$  é muito mais alta do que no seio da solução, devido à dissociação das moléculas de água sobre a superfície do ferro.

BOCKRIS et alii<sup>(4)</sup>, em 1961, propuseram o seguinte modelo cinético baseado na interação entre átomos de ferro e íons  $\text{OH}^-$ :



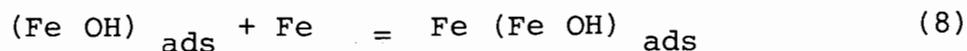
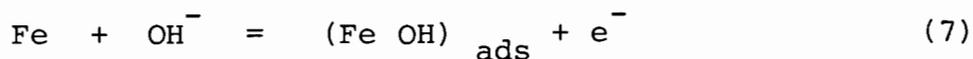
A equação (5) seria a etapa determinante da velocidade.

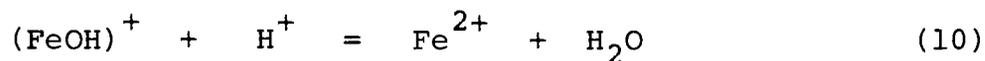
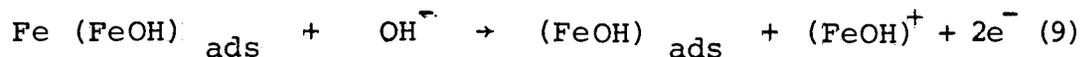
Mais tarde, BOCKRIS<sup>(5)</sup> propôs uma série de diferentes mecanismos para o processo de dissolução do ferro, baseados tanto na interação do ferro com íons oxidrila como na interação com moléculas de água.

HILBERT et alii<sup>(6)</sup> sugerem dois mecanismos diferentes para a dissolução do ferro, atribuindo-os à atividade catali-

tica ou não da superfície metálica. Desse modo, ferro de alta pureza com baixa densidade de imperfeições cristalinas dissolveria segundo o modelo não-catalítico, enquanto que uma amostra de idêntica composição química mas com alto grau de imperfeições cristalinas deve obedecer ao mecanismo catalítico.

Tentativas no sentido de relacionar as diferenças no modelo cinético à estrutura do ferro foram realizadas também por LORENZ & EICKORN<sup>(7)</sup>. Foram utilizadas amostras de ferro puro que haviam sido fortemente deformadas. Foi observado que um subsequente aquecimento ao vácuo, à 300°C, levou a uma grande diminuição nas distorções da rede cristalina. Um aquecimento a 55°C já era suficiente para se detectar uma diminuição na densidade de discordâncias nos contornos dos subgrãos. Quando as amostras eram aquecidas a 750°C, a densidade de discordâncias diminuía de 10<sup>9</sup> para 10<sup>7</sup> por cm<sup>2</sup>. Uma diminuição no número de discordâncias é equivalente a um decréscimo no número de sítios ativos sobre a superfície do metal. Os autores encontraram diferenças nos mecanismos de dissolução em amostras que haviam sido, antes do teste, submetidas a aquecimento em diferentes temperaturas. Eletrodos que haviam sido aquecidos a temperaturas não superiores a 300°C se adequavam ao seguinte modelo cinético:

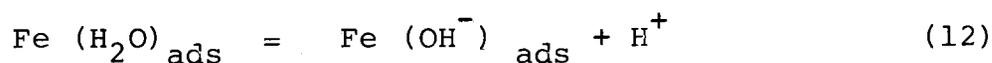
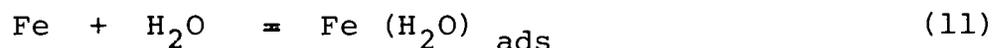


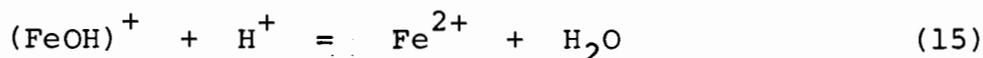
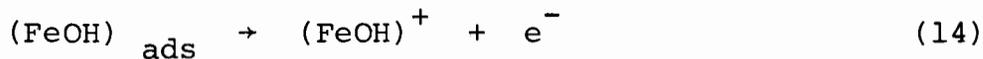
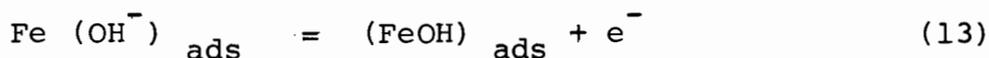


O complexo adsorvido  $\text{Fe(FeOH)}_{\text{ads}}$  seria rapidamente formado, e a etapa determinante da velocidade seria a decomposição deste complexo, ou seja, a equação (9). Quando as amostras são aquecidas a 750 - 900 °C, no entanto, a densidade de discordâncias e, conseqüentemente o número de sítios ativos, diminui acentuadamente, e a dissolução anódica ocorreria de acordo com as equações (4) a (6). Sob estas condições os complexos  $\text{Fe (FeOH)}_{\text{ads}}$  quase não seriam formados e a velocidade da reação é determinada pela transferência dos complexos FeOH através da dupla camada.

SKORCHELLETTI<sup>(3)</sup> sugere que a variação nas características cinéticas é possível não apenas quando a estrutura da superfície do eletrodo é alterada, mas também quando o pH e as condições de polarização variam. Em particular, pode ser considerado que, além de  $\text{OH}^-$ , outros ânions podem exercer um importante papel na reação.

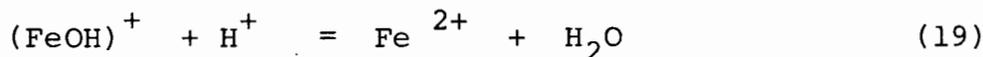
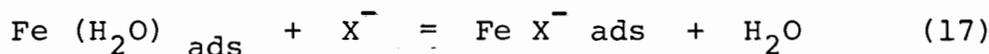
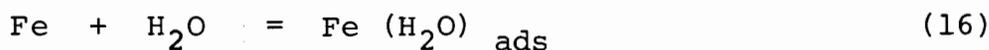
KELLY<sup>(8)</sup> propôs um mecanismo para a dissolução do ferro que é particularmente aplicável às soluções ácidas:





Este mecanismo postula que a etapa de transferência de carga ocorre em duas etapas, com a oxidação do  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$  sendo a etapa determinante da velocidade.

Segundo LORENZ<sup>(9)</sup>, em presença de íons halogeneto o mecanismo anterior seria alterado, passando a ter as seguintes etapas:



A concentração final de  $(\text{FeOH})^{+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  é fortemente dependente do pH. Os dois íons somente serão estáveis em sistemas ácidos ou livres de oxigênio. Em presença de oxidantes os íons  $\text{Fe}^{2+}$  serão oxidados a vários compostos férricos insolúveis, tais como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e os óxidos hidratados  $\alpha, \beta$  e  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ .

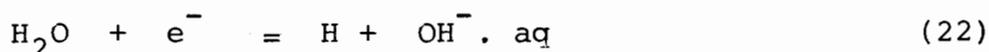
### 1.3.2 - Agentes Oxidantes Levando à Corrosão

A oxidação de metais é uma reação acompanhada pela redução de um ou mais agentes oxidantes. Sem isto, a oxidação espontânea de metais, ou seja, a corrosão, é impossível. Os oxidantes mais frequentemente encontrados em meios aquosos são os íons  $H^+$  e o oxigênio dissolvido.

Em soluções ácidas, muitos metais são preferencialmente oxidados por íons hidrogênio. Dois diferentes mecanismos de reação têm sido considerados. O primeiro deles é o mecanismo de Volmer - Tafel, que consiste das seguintes etapas:



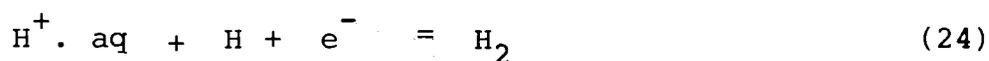
A equação (20) é a reação de Volmer, que consiste puramente numa reação de transferência de carga. Nesta reação, o íon hidrogênio hidratado, ou, mais geralmente, solvatado, é descarregado por um elétron do metal para formar hidrogênio atômico, que permanece adsorvido sobre a superfície metálica. Sob certas condições, particularmente em soluções alcalinas, a reação de Volmer pode ser modificada para:



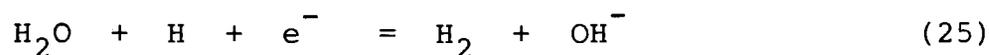
A segunda etapa deste mecanismo consiste na reação de recombinação dos átomos de hidrogênio formados na etapa ante-

rior. A equação (21), chamada de reação de Tafel, consiste de uma reação puramente química, e é a etapa controladora da velocidade<sup>(2)</sup>.

O segundo mecanismo importante para o eletrodo de hidrogênio é o mecanismo de Volmer - Heyrovsky, que consiste igualmente de duas etapas:



A primeira etapa é, também aqui, a reação de Volmer, a qual é seguida pela reação de Heyrovsky (equação 24). Nesta reação, ocorre a descarga de um íon hidrogênio hidratado ou solvatado com um átomo de hidrogênio que já se encontra adsorvido sobre a superfície metálica. Hidrogênio molecular é então formado e desorvido. A reação de Heyrovsky é, também, uma reação de transferência de carga e pode, da mesma forma que a reação de Volmer, se processar com moléculas de água. Isto acontecerá principalmente em soluções alcalinas, sendo então a reação escrita como:



A razão que determina qual dos dois mecanismos expostos irá atuar reside principalmente no eletrodo metálico usado, mas também são importantes várias outras condições experimentais<sup>(2)</sup>.

Em soluções ácidas, a concentração de íon  $H^+$ , que é dada pelo pH, é alta, e como este íon tem uma alta velocidade de difusão sua taxa de redução é normalmente controlada pela energia de ativação para a transferência de carga.<sup>(10)</sup> Além disso, a vigorosa evolução de hidrogênio que ocorre durante a corrosão em meios ácidos facilita o transporte de massa, de maneira que a difusão não é um fator significativo influenciando a velocidade de reação.

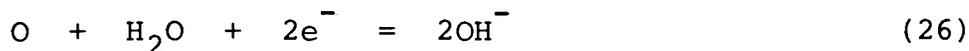
A situação é diferente, entretanto, em soluções neutras ou alcalinas, nas quais a concentração do íon  $H^+$  será pequena. Nestas soluções a molécula de água é que irá atuar como acceptor de elétrons e, embora a difusão ocorra rapidamente, sua redução é cineticamente mais difícil do que a do  $H^+$ , e portanto necessitará de um sobrepotencial de ativação mais alto.

O oxigênio dissolvido é, termodinamicamente, um acceptor de elétrons muito mais poderoso do que o íon  $H^+$ , em todas as faixas de pH. No caso do ferro, em uma solução neutra livre de oxigênio a tendência termodinâmica para a corrosão será muito pequena ( $E_{\text{reação}} \sim 0,02 \text{ V}$ ), se comparada com a tendência termodinâmica em água contendo oxigênio ( $E_{\text{reação}} \sim 1,2 \text{ V}$ ). Em vista disso, segue que a redução do oxigênio será mais significativa do que a evolução de hidrogênio em soluções aproximadamente neutras.

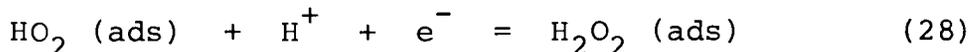
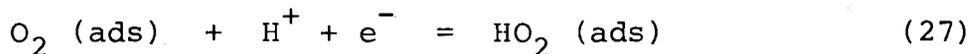
A reação de redução do oxigênio envolve as seguintes etapas, antes que a transferência de carga possa ocorrer<sup>(11)</sup>:

- a) Transferência de oxigênio através da interface atmosfera/solução.
- b) Transporte através da solução, por difusão e por convecção, até a camada de difusão.
- c) Transporte, por difusão, através da solução estática na interface metal/solução (a camada de difusão  $\delta$ ).

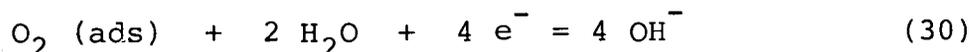
A reação pode, então, prosseguir através da adsorção das moléculas de  $O_2$ , seguida pela redução dos átomos de oxigênio dissociados<sup>(12)</sup>:



Um caminho mais fácil, no entanto, é provido através da formação de peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ , como um intermediário, sem a necessidade de rompimento da ligação oxigênio-oxigênio:



Sabe-se que a reação (27) é lenta e pode determinar a velocidade da reação global:



#### 1.4 - Passividade de Metais

É um fato bem conhecido que a velocidade de corrosão de muitos metais é mais lenta em soluções contendo agentes fortemente oxidantes do que em soluções de oxidantes fracos. Tais metais incluem ferro, alumínio, cromo, níquel, titânio, zircônio e muitos outros. A marcante diminuição na velocidade de corrosão em meios contendo oxidantes fortes, que parece contradizer as propriedades termodinâmicas do sistema formado por metal e oxidante, é denominada passivação.

Alguns metais estão no estado passivo mesmo em presença de oxidantes fracos, tais como a água. Devido a esse fato, alumínio, magnésio, titânio e outros metais podem ser usados como materiais estruturais.

A grande importância prática da passividade, a qual frequentemente determina a possível produção de ligas que são quimicamente estáveis em meios corrosivos, tem levado a uma intensa pesquisa sobre o estado passivo. Apesar de algumas diferenças obtidas quando se compara os dados experimentais, os resultados podem ser generalizados em duas teorias. Uma delas estabelece que o estado passivo é devido à formação de uma camada de óxido, muito fina, que constitui uma fase separada. A outra teoria atribui a passividade a uma camada quimisorvida de oxigênio ou íons passivantes.

#### 1.4.1 - Teoria da Adsorção:

A teoria da adsorção atribui a passividade à reduzida cinética de reação na interface metal/filme passivo (ou na interface filme passivo/eletrólito). UHLIG<sup>(13)</sup> propôs que um filme de oxigênio adsorvido, às vezes com espessura menor do que uma monocamada, é a principal causa da passividade nos metais de transição e suas ligas, com os subníveis eletrônicos "d" não-preenchidos favorecendo uma ligação de quimissorção. Um recobrimento mesmo parcial da superfície pode levar, segundo o autor, à passivação porque no processo de dissolução a distribuição de energia não é uniforme e os íons passam para a solução com diferentes velocidades. Isto significa que, se um determinado número de átomos, moléculas ou íons são adsorvidos apenas nos pontos onde o metal dissolveria preferencialmente, isto é, nos sítios ativos, o resultado global é que se observaria uma acentuada queda na velocidade de dissolução.

#### 1.4.2 - Teoria do Filme de Óxido

Esta teoria atribui o estado passivo à formação de um filme protetor sobre o substrato metálico, e que seria constituído por produtos de reação do metal com o meio que o cerca. Tal filme é uma nova fase, mesmo que ele seja tão delgado quanto uma monocamada. (14)

Autores que sustentam esta teoria têm diferentes opiniões a respeito do potencial no qual se forma o filme, sua espessura, o mecanismo de formação e, principalmente, a causa

da passividade. Alguns desses autores compartilham da idéia de que a passivação é uma etapa subsequente à formação de uma "camada primária", de pequena condutividade, com característica porosa, e que pode ser atribuída à precipitação de um sal do metal sobre o eletrodo<sup>(15)</sup>. Nos poros dessa película a corrente aumenta e, por polarização, ocorreria, em um dado potencial, a formação de uma camada realmente passiva. O filme passivo é livre de poros, eletronicamente condutor e dissolveria lentamente no meio em que se encontra. (2) (16). SATO & OKAMOTO<sup>(17)</sup> (18) sugeriram que, devido ao fato de a dissolução anódica em potenciais ativos ocorrer em altas velocidades, o "filme primário" seria formado por um mecanismo de dissolução-precipitação. BOCKRIS et alii<sup>(19)</sup>, estudando a passivação do níquel em soluções ácidas, chegaram à conclusão de que o óxido primário é formado por precipitação, é pouco condutor e que posteriormente é transformado em NiO não estequiométrico e bom condutor. Esta transformação seria, segundo os autores, a etapa essencial do processo de passivação.

A idéia de que a primeira etapa da passivação é a formação de uma "camada primária" de óxido não é, todavia, aceita sem restrições. HOAR<sup>(20)</sup> ressalva que alguns dos melhores filmes passivantes, como aqueles formados sobre alumínio ou tântalo, são condutores eletrônicos muito fracos, enquanto que filmes pouco passivantes, tais como os de CuO e PbO<sub>2</sub>, são excelentes condutores de elétrons. DE GROMOBOY & SHREIR<sup>(21)</sup> argumentam, em seu estudo do níquel em ácido sulfúrico, que óxidos mais altos podem ser formados diretamente a partir do

metal e na superfície metálica; os potenciais de passivação observados são muito próximos dos potenciais calculados para as reações  $\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$ ,  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$ , e  $\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}_2$ .

Segundo VETTER<sup>(2)</sup>, as propriedades significativas de um metal passivo são a existência ainda de uma densidade de corrente de corrosão  $i_{\text{COR}}$ , interpretada como a velocidade de dissolução do filme passivo no eletrólito, e a condutividade iônica e eletrônica do filme.

FRANKENTHAL<sup>(22)</sup> descreve a diminuição da corrente anódica como um decréscimo da área livre de filme ou o bloqueio dos sítios mais ativos, causados pela formação do filme e sua influência sobre a cinética da reação anódica.

Alguns autores entendem que as teorias da adsorção e do filme de óxido não se contradizem mas, ao contrário, se complementam. Na formação de um filme de óxido a adsorção pode exercer um importante papel.<sup>(23)</sup> A adsorção é a primeira etapa do processo; em uma atmosfera contendo oxigênio, moléculas de  $\text{O}_2$  são adsorvidas e dissociadas, ocorrendo então uma quimissorção. Em uma solução aquosa, moléculas de água ou oxidrilas serão adsorvidas e quimissorvidas. O segundo estágio do processo é a intrusão de íons metálicos da rede cristalina na camada adsorvida, a qual pode, num terceiro estágio, crescer em três dimensões.

### 1.4.3 - Composição Química e Estrutura do Filme Passivo Sobre o Ferro

Em virtude da pequena espessura e, conseqüentemente, das pequenas quantidades de material disponível, algumas dificuldades são encontradas na determinação da composição química e da estrutura dos filmes passivos.

Uma variedade de métodos químicos, óticos, eletroquímicos e eletro-óticos tem sido usada para determinar a composição dos filmes passivos. Estes métodos apresentam certas limitações, e nem sempre apresentam resultados muito semelhantes, mesmo quando aplicados a idênticas condições experimentais em relação ao metal e ao meio reacional. Essas possíveis disparidades podem ser atribuídas ao próprio método utilizado. Por exemplo, técnicas tais como a espectroscopia Auger, envolvem a retirada do filme do meio em que ele se encontra; isto pode significar, no entanto, que o material sob investigação não é mais o mesmo.

A composição do filme passivo sobre um metal é uma função do potencial ao qual foi formado e do meio, se a velocidade de dissolução e de reformação do filme é grande o suficiente para estabelecer o estado estacionário<sup>(24)</sup>.

OGURA<sup>(25)</sup>, estudando a passivação do ferro em soluções-tampão com valores de pH compreendidos entre 6 e 9,5, concluiu que a passivação do ferro depende consideravelmente da natureza do eletrólito.

O filme passivante sobre o ferro em soluções ácidas con

siste, segundo SATO<sup>(24)</sup>, de um óxido constituído por duas camadas, uma interna, adjacente ao metal, de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e outra externa de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Em soluções neutras, o autor concluiu que os ânions do eletrólito afetam a composição da camada de óxido; em uma solução de borato o filme seria de um óxido de ferro (III), mas em solução de fosfato seria de um óxido misto de ferro (II) e ferro (III).

NAGAYAMA & COHEN<sup>(26)</sup> propõem que, em meio neutro, quando um potencial anódico é aplicado ao ferro livre de filmes ocorre oxidação, com formação de magnetita no metal e íons ferrosos na solução. Quando o potencial do eletrodo atinge a região dentro da qual o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é estável, ocorre a formação deste óxido na superfície da magnetita, ao mesmo tempo em que ocorre a oxidação a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de algum íon ferroso presente na solução.

### 1.5 - Inibidores de Corrosão:

#### 1.5.1 - Generalidades

O termo inibidor de corrosão aplica-se a substâncias que, adicionadas em pequenas quantidades ao meio corrosivo, retardam, e em alguns casos interrompem quase que completamente, a corrosão de metais e ligas. Essas substâncias podem ser consideradas como se fossem catalisadores negativos em relação aos processos de corrosão.<sup>(27)</sup>

Existem muitos sistemas nos quais o uso de inibidores é a maneira mais econômica de controlar a corrosão<sup>(28)</sup>. Há um

número substancial de diferentes tipos de inibidores de corrosão, que são utilizados nas mais variadas aplicações, entre as quais se incluem: águas de refrigeração industrial, produção e refino de petróleo, limpeza ácida de superfícies metálicas, sistemas de geração de vapor, acondicionamento de produtos, sistemas de distribuição de água potável, etc.

O mecanismo de inibição é, às vezes, pouco compreendido. Na maioria dos casos, entretanto, se tem um conhecimento pelo menos qualitativo de como o inibidor funciona.

#### *1.5.2 - Classificação dos Inibidores:*

Devido a grande diversidade na natureza química dos inibidores de corrosão e nas condições sob as quais eles são usados, é difícil encontrar uma classificação racional que tenha uma aceitação geral.

Uma das classificações mais aceitas é a que agrupa os inibidores de acordo com o seu mecanismo de ação. Com base neste critério, DEAN et alii<sup>(28)</sup>, em um artigo de revisão, classificam os inibidores em quatro categorias: formadores de camada, neutralizadores, desativadores, e outros.

##### *1.5.2.1 - Inibidores Formadores de Camada:*

Inibidores de corrosão que formam camadas sobre a superfície do metal constituem a categoria mais numerosa. Estas substâncias têm a habilidade de se depositar sobre a superfície metálica e interferem com a reação de corrosão, diminuindo

do sua velocidade até um valor aceitável. Dentro desta categoria há diferentes tipos de inibidores.

a) *Formadores de camada adsorvida*

A reação de corrosão pode ser inibida por materiais que se adsorvem fortemente à superfície metálica e interferem com as reações anódica e/ou catódica que ocorriam nos sítios de adsorção. Se o processo de adsorção é relativamente completo e a cobertura superficial é substancial, então a reação de corrosão pode ter sua velocidade reduzida por várias ordens de grandeza.

Substâncias tais como os álcoois acetilênicos atuam desta maneira sobre o aço em ácido clorídrico. Outros compostos orgânicos nitrogenados, como a quinolina, algumas aminas aromáticas e certos sais quaternários são muito efetivos em soluções fortemente ácidas. (29) (30)

Aminas aromáticas e alifáticas (compostos N), tiouréia e tiouréias substituídas (compostos S) e vários aldeídos (compostos O) existem no estado carregado ou, embora neutros como um todo, possuem uma tendência inerente de mover seus elétrons da periferia para dentro da molécula de modo que, à medida em que a molécula se aproxima da superfície metálica, o átomo "ativo" N adquire uma carga líquida positiva e os átomos S e O uma carga negativa.

Isto significa que, à parte da grande adsorbabilidade dos compostos do tipo S, resultante da alta polarizabilidade do átomo de enxofre, é possível prever a influência da car

ga da superfície do metal ( $q_m$ ). Por exemplo, quando o potencial do metal é positivo em relação ao potencial de carga zero ( $E > E^{q=0}$ ), a adsorção de compostos S e O serão favorecidos e quando  $E < E^{q=0}$ , será a vez das aminas. (12)

Vários estudos do mecanismo inibidor por adsorção têm sido realizados. Segundo HACKERMAN<sup>(31)</sup>, o estágio inicial da adsorção é fortemente influenciado pela carga na dupla camada, de maneira que efeitos cooperativos de inibidores podem ocorrer; a adsorção prévia de ânions tais como  $HS^-$  ou  $Cl^-$  abaixam o potencial no plano interno de Helmholtz e encorajam a adsorção de aminas positivamente carregadas. Isto explica o sucesso das aminas em inibir o ataque por HCl; em ácido sulfúrico as aminas não são tão eficientes, a menos que pequenas quantidades de compostos do tipo-S estejam presentes simultaneamente. Desde que seja possível para uma molécula orgânica penetrar na parte interna da dupla camada, ela adsorve em uma extensão determinada em parte por sua polarizabilidade ou densidade de carga e em parte pela configuração da molécula. As tiouréias ligam-se fortemente ao metal compartilhando elétrons com os átomos da superfície, fazendo isso indiscriminadamente sobre toda a superfície metálica. Em consequência elas tendem a ser inibidores de corrosão muito efetivos, pois interferem com as reações anódica e catódica. A interferência no processo corrosivo é pensada ser principalmente um simples efeito estérico, em que moléculas de água solvatantes são impedidas de alcançar a superfície e íons hidrogênio descarregando são impedidos de se unir para formar moléculas.

Os compostos dos tipos N e O tendem, em geral, a serem fracamente adsorvidos e são, assim, mais específicos em sua ação. De fato, existem evidências que mostram que estes compostos confinam suas atividades aos sítios anódicos, possivelmente por causa da configuração mais favorável da superfície metálica em contornos de grão, "kinks", etc. A efetividade da inibição dependeria do tamanho da molécula do inibidor<sup>(32)</sup>. Aminas aromáticas e poliaminas tendem a ficar "deixadas" sobre a superfície, de modo que a efetividade da inibição é uma função da área dos anéis de carbono na molécula. Os anéis são fracamente ligados ao metal por meio de forças residuais de valência.

Algumas substâncias inorgânicas, tais como arsênio, antimônio, e halogenetos podem também funcionar como inibidores de camada adsorvida em soluções fortemente ácidas. Arsênio, geralmente utilizado na forma de  $As_2O_3$ , é provavelmente o mais eficaz entre os elementos do grupo V, que inibem a reação de redução do íon hidrogênio. O arsênio atua impedindo a combinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do metal. O mecanismo exato é incerto, mas pode-se supor que o íon arsenioso  $AsO^+$  é suficientemente ativo superficialmente para adsorver nos pontos onde os átomos de hidrogênio normalmente podem se unir (contornos de grão, por exemplo).

A inibição em meios fortemente ácidos é importante em várias áreas, incluindo prospecção de petróleo, decapagem metálica e limpeza ácida.

Em soluções neutras, inibidores de camada adsorvida são também disponíveis, embora seu uso não seja tão difundido. Sob estas condições, a principal reação catódica é geralmente a redução de oxigênio dissolvido, ao invés da redução de íons hidrogênio, como é o caso para soluções fortemente ácidas. A força motriz (sobrepotencial) para a reação de redução de oxigênio dissolvido é tão maior do que aquela para a redução de íons hidrogênio, que a inibição através de simples adsorção é mais difícil. Também neste caso, compostos orgânicos contendo nitrogênio, tais como o benzotriazol, são efetivos para ligas de cobre e, em extensão limitada, para o aço. Outros compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio, como o benzoato de sódio, são também efetivos. Existem alguns poucos cátions inorgânicos, como os de zinco e cádmio, que também são efetivos como inibidores catódicos em soluções neutras e levemente ácidas.

*b) Inibidores oxidantes*

Inibidores oxidantes, também chamados passivadores, constituem um importante grupo de formadores de camada. Eles são úteis em soluções aquosas, dentro da faixa de pHs neutros, que inclui valores compreendidos entre 5 e 9<sup>(27)</sup>. Esses inibidores funcionam deslocando o potencial eletroquímico do metal para uma região onde ocorre a formação de um óxido ou hidróxido estável, insolúvel e aderente, que protege a superfície metálica. Os passivadores são especialmente efetivos para aços, embora eles também sejam eficazes para algumas outras ligas.

A grande sensibilidade do ferro à corrosão é devida principalmente à existência, no diagrama de Pourbaix, de um grande domínio de corrosão de forma triangular, como pode ser visto na figura (3). No caso de soluções em presença das quais o óxido de ferro é efetivamente protetor (o que implica, em geral, a ausência de cloreto), a corrosão poderá ser evitada pela introdução, na solução, de um inibidor suficientemente oxidante para que o potencial de eletrodo de todos os pontos da superfície do ferro seja levado para dentro do domínio de passivação do metal. A proteção será particularmente eficaz se, para as circunstâncias de potencial e pH correspondentes aos domínios de corrosão do ferro, o inibidor oxidante possa se reduzir com formação de algum corpo sólido; ao se depositar sobre os "pontos fracos" do óxido sobre a superfície do ferro, este corpo sólido aumentará o poder protetor do filme de óxido passivante.

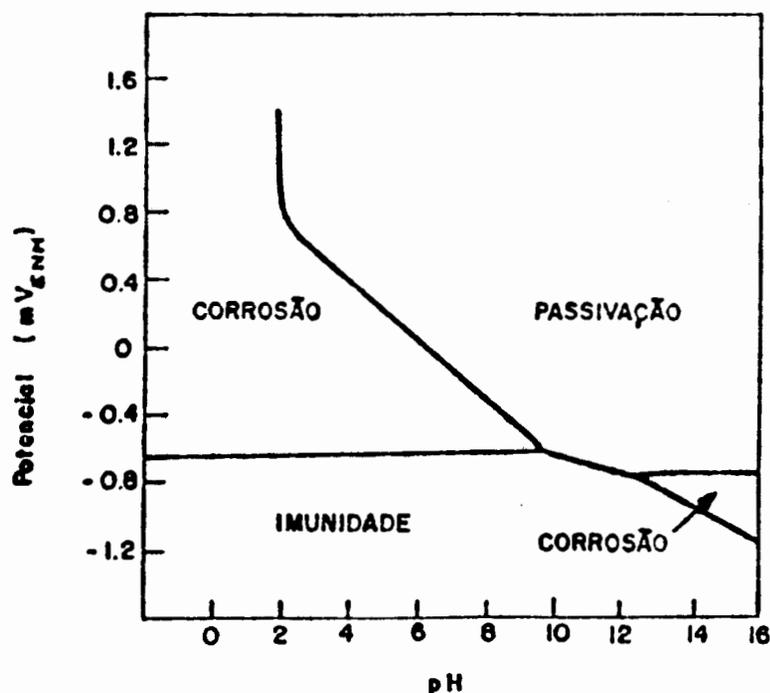


Figura 3 - Diagrama teórico de corrosão, imunidade e passivação do ferro, a 25°C.

Pode-se obter algumas indicações no que concerne às possibilidades de eficácia de um inibidor oxidante superpondo ao diagrama teórico de corrosão, imunidade e passivação do ferro, o diagrama de equilíbrio potencial-pH que indica as circunstâncias de estabilidade de corpos sólidos que podem se formar por redução do inibidor. A figura (4) apresenta estes diagramas superpostos para alguns inibidores oxidantes, a saber: hiperosmiatos, pertecnetatos, cromatos, molibdatos, tungstatos e vanadatos. A linha mais larga (em preto) indica os potenciais abaixo dos quais o inibidor pode se reduzir; as áreas hachuradas indicam os domínios de corrosão do ferro onde os produtos de redução do oxidante não são corpos sólidos. Se, em primeira aproximação, se admite que as reações de redução do oxidante são reversíveis e que os depósitos sólidos produzidos pela reação de redução constituem um filme protetor, as áreas hachuradas da figura (4) indicam as condições teóricas de corrosão, e as outras zonas indicam as circunstâncias teóricas de não-corrosão.

De acordo com a figura, os hiperosmiatos e os pertecnetatos seriam inibidores de corrosão do ferro de uma eficácia extraordinariamente forte; os cromatos, apesar de menos eficazes, seriam também bons inibidores; molibdatos e tungstatos seriam menos eficazes e os vanadatos não seriam praticamente eficazes, sempre quando se atribuisse esta eficácia à capacidade de formação dos corpos sólidos respectivos.

Além dos já citados, os nitritos, nitratos, seleniats, arseniats e antimoniats são também classificados como ini-

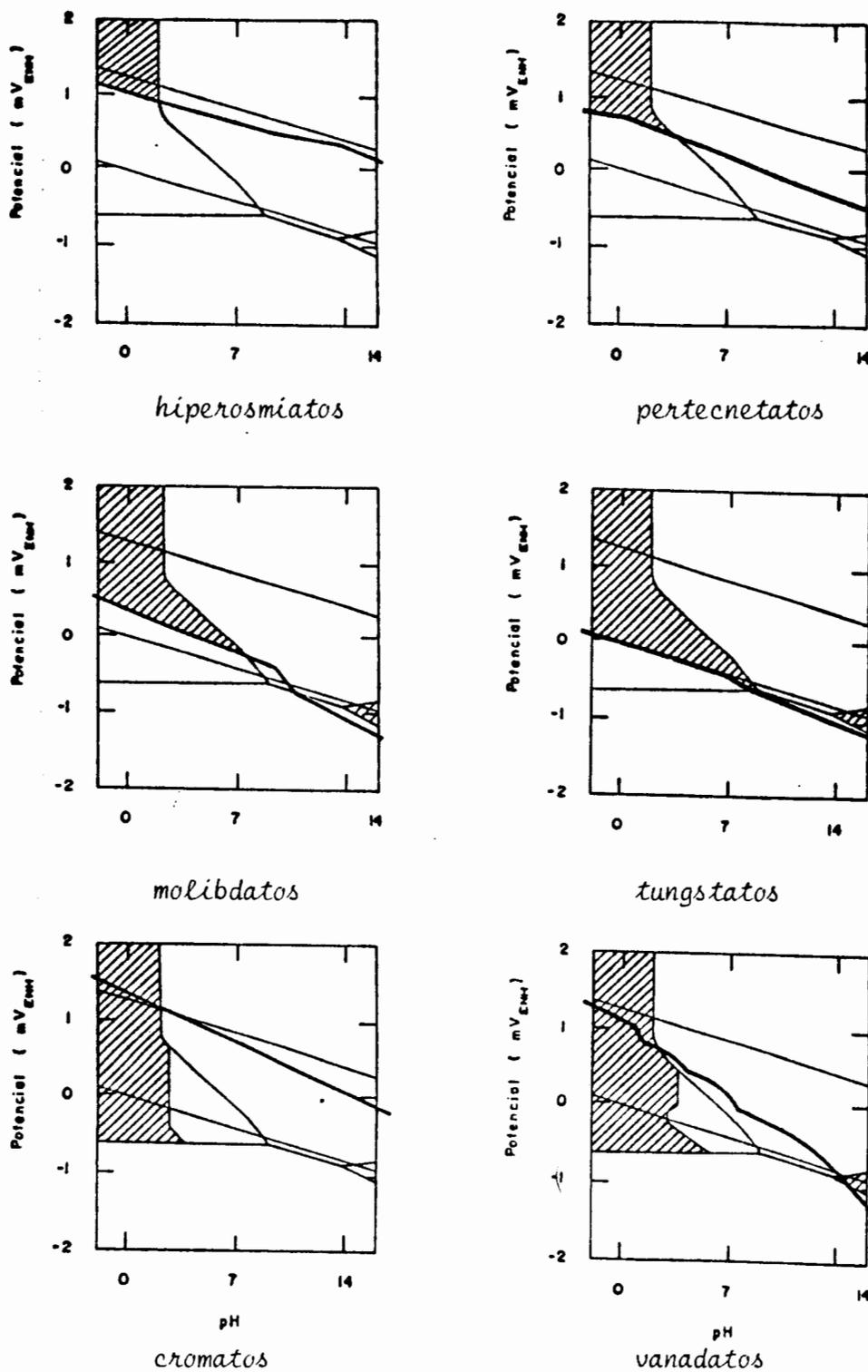


Figura 4 - Domínios teóricos de corrosão do ferro em presença de soluções 0,01M de inibidores oxidantes.

FORTE: POURBAIX<sup>(34)</sup>

bidores de corrosão oxidantes, sendo um fato bem conhecido a grande eficácia dos nitritos em proteger o ferro contra a corrosão, aliás sem a formação de um corpo sólido correspondente.

As maiores vantagens dos inibidores oxidantes são o seu custo relativamente baixo, a sua eficiência em baixas concentrações, e o fato de que eles reduzem a corrosão do aço a valores bastante pequenos (menores que 4  $\mu\text{m}/\text{ano}$ ).

A figura (5) mostra um diagrama típico de polarização do aço em um sistema aquoso, no qual se pode ver a curva de polarização anódica com o desenvolvimento da passividade. O uso de um inibidor oxidante (no caso o nitrito de sódio) desloca a curva de polarização catódica na direção positiva, estabilizando o potencial de corrosão na região passiva.

A despeito de sua grande eficácia, cromatos e nitritos têm tido o seu uso restringido por razões ambientais. Consequentemente, tem havido um renovado interesse em outros inibidores oxidantes, tais como molibdatos e tungstatos.<sup>(28)</sup> Estas substâncias não são tão fortemente oxidantes, e são de custo consideravelmente mais elevado.

c) *Inibidores formadores de camada de conversão*

Os inibidores passivantes se baseiam no desenvolvimento de um óxido ou hidróxido insolúvel que se forma "*in situ*" sobre a superfície metálica, como resultado de um processo de oxidação. Esta camada constitui a barreira ao processo de corrosão. Uma outra abordagem pode ser usada, no entanto, a

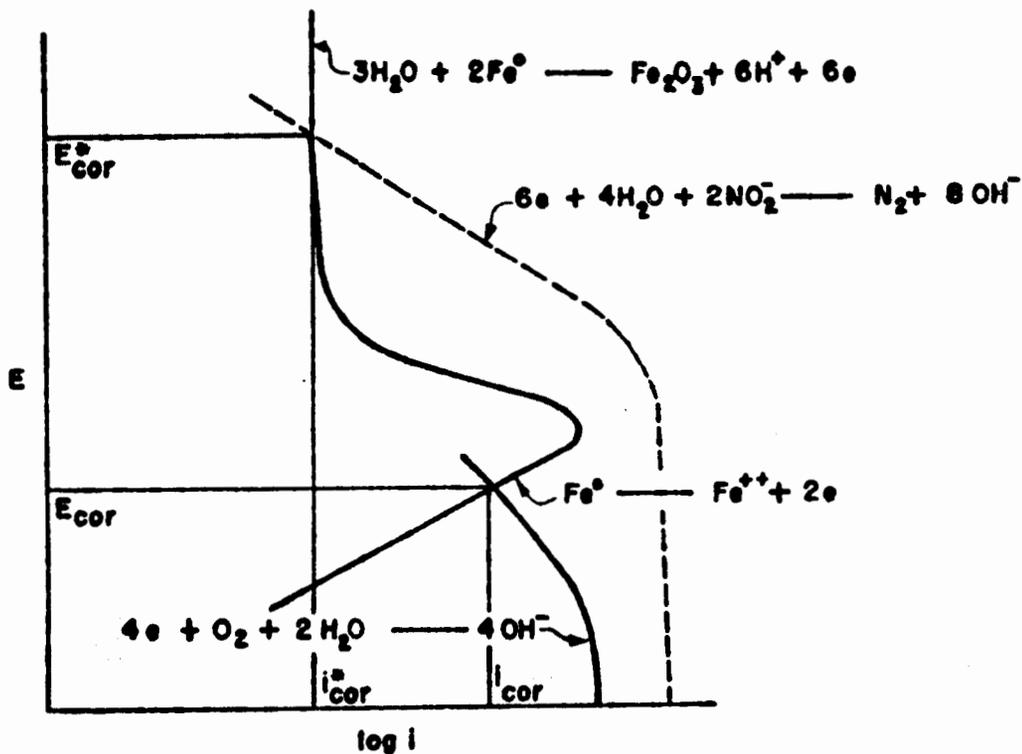


Figura 5 - Atuação de um inibidor oxidante sobre o ferro.

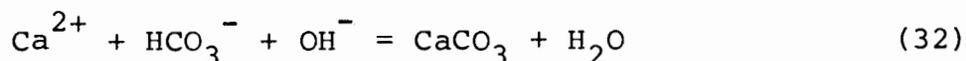
qual consiste na adição de substâncias ao meio, que formam compostos insolúveis sobre a superfície do metal.

Os fosfatos constituem, provavelmente, as substâncias mais largamente usadas dentro desta categoria de inibidores. Eles são extensamente usados em sistemas de refrigeração de água. Seu princípio de operação se baseia na formação de um fosfato férrico insolúvel sobre a superfície metálica e esta camada aumenta até uma espessura suficiente para prover uma aparente passividade. Devido ao fato de o fosfato férrico ter alguma solubidade em água, a reação de corrosão não é totalmente eliminada, mas é reduzida a um grau aceitável.

Silicatos são também utilizados para algumas aplicações, especialmente para ligas de alumínio. Sulfato ferroso tem sido usado para inibir a corrosão de ligas de cobre em trocadores de calor usando água natural como meio de resfriamento; neste caso, o sulfato ferroso reage com oxigênio na superfície da liga de cobre para formar um filme de FeOOH que, por sua vez, provê uma melhor resistência à corrosão erosão<sup>(35)</sup>.

Um fato a ser observado é que os inibidores do tipo camada de conversão são frequentemente auxiliados pela presença de cátions divalentes, tais como zinco, cálcio e magnésio. Esses cátions tendem a diminuir a solubilidade de compostos de ferro bem como a interferir com a reação catódica de redução de oxigênio na superfície metálica.

Em soluções neutras, a presença de íons cálcio e magnésio também inibe a corrosão pela formação de uma camada calcárea insolúvel sobre a superfície. As reações controladoras são as seguintes:



O estabelecimento de uma camada calcárea efetivamente bloqueia a difusão do oxigênio para as áreas catódicas e gradualmente reduz a velocidade de corrosão. Este mecanismo ocorre frequentemente em águas "duras" e em água do mar e, em razão disso, às vezes não é necessário o uso de quaisquer outros inibidores.

Em geral, os inibidores do tipo camada de conversão são menos efetivos e mais propensos a problemas de controle do que os inibidores oxidantes, mas têm se tornado muito atrativos devido a suas características não-tóxicas.

#### 1.5.2.2 - Inibidores Neutralizadores

Em muitos sistemas o processo corrosivo é promovido pela redução de íons hidrogênio a gás hidrogênio. Em sistemas aquosos neutros à temperatura ambiente, a concentração de íons hidrogênio é relativamente baixa, especialmente se comparada à concentração de oxigênio dissolvido, de maneira que a redução a  $H_2$  não é geralmente considerada significativa. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, a difusividade do íon hidrogênio aumenta e, frequentemente, sua concentração também, de modo que a reação pode se tornar um fator significativo. Além disso, mesmo à temperatura ambiente, podem ocorrer processos químicos localizados, que liberam íons hidrogênio e podem contribuir para o processo de corrosão. Em razão disso têm sido usados inibidores cuja função primária é reduzir a concentração de íons hidrogênio no meio.

Esta abordagem tem sido especialmente útil no tratamento de águas de caldeira. Neste caso, ácidos fracos, tais como o ácido carbônico, que normalmente não constituem um problema em temperatura ambiente, tornam-se extremamente corrosivos. Por isso, substâncias tais como morfolina, ciclohexilamina e amônia são adicionadas a caldeiras a fim de diminuir a concentração de íon hidrogênio. Essas substâncias rea

gem com o íon hidrogênio na caldeira de acordo com uma reação similar a:



A morfolina, a ciclohexilamina e a amônia são, além do mais, bases fracas e, conseqüentemente, não formam altas concentrações de oxidrilas, o que poderia ser corrosivo e levar o aço à fratura cáustica.

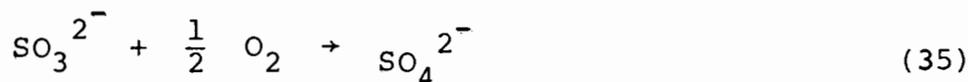
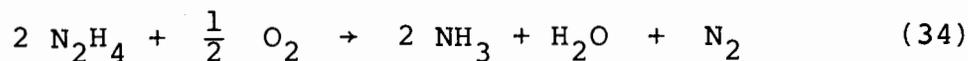
Inibidores neutralizadores são também usados em campos de produção de petróleo. Petróleo produzido a partir de poços no solo frequentemente contém salmoura que, por sua vez, contém sulfeto de hidrogênio. Esta salmoura é extremamente corrosiva para o aço carbono. A fim de controlar a corrosão que acompanha o processo de extração do petróleo, se utiliza aminas, que reagem com o  $H_2S$  removendo o íon hidrogênio e também atuando como um inibidor de camada adsorvida, conforme já foi discutido.

Substâncias básicas tais como carbonato de sódio, amônia e hidróxido de sódio são comumente usadas em indústrias químicas e no refino do petróleo, para controlar a corrosão causada por pequenas quantidades de substâncias ácidas tais como ácido clorídrico, ácidos carboxílicos, dióxido de carbono, fenóis e outros compostos, que estão normalmente presentes em pequenas quantidades. Entretanto, devido a processos de separação, como destilação, essas substâncias ácidas podem ter sua concentração aumentada em áreas específicas e

causar severa corrosão. A adição de, por exemplo, soda cáustica e amônia tende a remover os íons hidrogênio, além de alterar a volatilidade relativa das substâncias de natureza ácida e, assim, impedir a acumulação localizada, dentro da unidade de separação.

#### 1.5.2.3 - Inibidores Desativadores (Scavengers)

Os inibidores neutralizadores descritos acima são adicionados para remover ou reagir com íons hidrogênio. Entretanto, em muitos sistemas existem outras substâncias corrosivas, presentes em pequenas quantidades ou concentrações, que podem da mesma forma causar problemas graves. Inibidores que removem tais substâncias são chamadas desativadores do meio ou "scavengers". Talvez os desativadores mais largamente usados sejam aqueles empregados para remover oxigênio da água de alimentação de caldeiras. Técnicas tais como purga de vapor podem remover a maior parte do oxigênio dissolvido na água. O custo de tais técnicas, no entanto, aumenta muito quando os últimos traços de oxigênio devem ser removidos da água de alimentação da caldeira. Nestes casos, métodos químicos para remoção de oxigênio tornam-se mais atrativos. Os dois desativadores mais largamente utilizados para essa finalidade são a hidrazina e o sulfito de sódio. As reações químicas que ocorrem em ambos os casos são mostradas abaixo:



O processo usando hidrazina é uma reação mais "limpa" no sentido de que os produtos de reação são voláteis e úteis em termos de controlar o pH; a hidrazina é, no entanto, de custo mais alto do que o sulfito e, por isso, o seu uso é geralmente restrito a caldeiras de alta pressão.

Outros inibidores desativadores são usados no trabalho com compostos orgânicos que tendem a romper, formando produtos de decomposição de natureza ácida. Hidrocarbonetos clorados são largamente usados como solventes em indústrias metalúrgicas e na limpeza a seco. Esses compostos podem se decompor em presença de água e alta temperatura, levando à formação de HCl em pequenas quantidades, que provoca corrosão no aço, alumínio e outros materiais estruturais. Este problema é contornado pela adição de pequenas concentrações de inibidores que reagem com o HCl formado ou interferem com o processo de decomposição. Para essa finalidade têm sido usadas aminas voláteis, que reagem com o HCl, e produtos químicos tais como metil-butinol, que impedem o processo de decomposição.

#### 1.5.2.4 - Outros Tipos de Inibidores

Há uma variedade de outros inibidores que têm sido desenvolvidos para interferir com processos que resultam, em última instância, em corrosão. Em muitos casos, os processos envolvidos também levam a outras conseqüências indesejáveis, de maneira que os inibidores não são apenas inibidores de corrosão mas têm também outras finalidades. Um exemplo são os

biocidas que são usados em sistemas de resfriamento de águas industriais. Existem várias bactérias que podem crescer em sistemas aquosos, que promovem corrosão localizada do aço e outros materiais de construção<sup>(36)</sup>. O uso de biocidas, tais como compostos quaternários de amônio<sup>(37)</sup>, pode controlar a corrosão e também o "fouling" que resulta do crescimento biológico excessivo.

Outro tipo de inibidor que é usado em sistemas de resfriamento de água são os inibidores de incrustação, que são substâncias adicionadas ao meio para impedir o crescimento de depósitos sobre superfícies de transferência de calor, formados devido a precipitação de espécies insolúveis, como o carbonato de cálcio. Essas substâncias funcionam interferindo com o crescimento normal do cristal e formam precipitados moles, não aderentes e que ficam em solução, ao invés de sobre a superfície metálica. Compostos usados para este propósito incluem fosfonatos, gluconatos e ácidos poliacrílicos.

Há ainda um grupo de inibidores de corrosão cujo mecanismo não é completamente compreendido. Eles são usados em aplicações específicas e são muito efetivos. Por exemplo, água é adicionada à amônia líquida comercial para inibir a corrosão-sob-tensão de vasos de aço carbono<sup>(38)</sup>. A adição de 0,2% de água à amônia líquida praticamente elimina o risco de corrosão-sob-tensão em aços estruturais. A função da água neste caso não é bem compreendida; entretanto, ela parece atuar como um inibidor passivante e encoraja a formação de um produto de corrosão mais protetor sobre o aço.

### 1.5.3 - Vanadatos como Inibidores

Os vanadatos já foram citados anteriormente, na parte referente aos inibidores oxidantes. Analisando-se o gráfico que mostra a superposição ao diagrama teórico de corrosão, imunidade e passivação do ferro, do diagrama de equilíbrio potencial - pH que indica as circunstâncias de estabilidade de corpos sólidos que podem se formar por redução do vanadato, pode-se ver que ele não seria um inibidor de corrosão muito eficaz para o ferro. Deve-se ressaltar, no entanto, que esta é apenas uma análise termodinâmica do sistema, e onde se leva em conta que os produtos da redução do inibidor são corpos sólidos que melhorariam o poder protetor do filme de óxido. Alguns inibidores oxidantes são, porém, muito eficazes, mesmo sem formarem, como produtos de sua redução, corpos sólidos. Tal é o caso do nitrito, por exemplo, que forma, como produto de redução,  $\text{NH}_3$ .

Os vanadatos são, segundo RACHEV & RAICHEVA<sup>(39)</sup>, bons inibidores de corrosão. Entretanto, os autores comentam que relatos muito contraditórios podem ser encontrados na literatura, concernentes ao mecanismo de sua ação protetora.

Segundo ROSENFELD<sup>(40)</sup>, o metavanadato é um inibidor em soluções eletrolíticas neutras; o autor não observou a existência de uma porção ativa nas curvas de polarização e o potencial de eletrodo não variava com o aumento na concentração de inibidor.

Os vanadatos são frequentemente usados como inibidores em soluções aquosas de alcanolaminas (por exemplo, monoetano

lamina). Essas substâncias são normalmente usadas para absorver substâncias ácidas tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  e  $\text{HCN}$  contidas em correntes gasosas. As soluções de alcanolaminas não são, elas próprias, corrosivas para o equipamento de aço. Entretanto, elas tornam-se altamente agressivas quando gases ácidos estão dissolvidos nelas, particularmente quando a solução é quente. Nesses casos, se tem constatado que pode ocorrer corrosão generalizada e localizada. Superfícies onde ocorre troca térmica, tais como trocadores de calor e referveadores, parecem ser especialmente vulneráveis ao problema. O uso de inibidores é o método mais econômico e eficiente para controlar este problema. Vanadatos, geralmente introduzidos como metavanadato de sódio ou amônio, são muito eficazes para esse propósito. (41)

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 - Materiais

#### 2.1.1 - *Corpos de Prova*

Os corpos de prova consistiam de chapas de 5,0 cm x 2,0 cm ou de 2,5 cm x 2,0 cm, obtidas a partir de uma mesma chapa de aço, de 1,2 mm de espessura, com a seguinte composição química (em peso): 0,050% C; 0,210% Mn; 0,0086% P; 0,011% S.

As chapas maiores foram utilizadas nos ensaios de imersão. Para essa finalidade elas foram perfuradas em uma das extremidades, a fim de poderem ser suspensas por um fio de náilon, e tiveram os cantos arredondados, para evitar efeitos de concentração de tensões. Os corpos de prova eram então lixados com lixa d'água até número 600, após o que eram desengraxados com tricloroetileno, acetona e álcool, e secos com ar quente.

As chapas menores, utilizadas para os ensaios eletroquímicos, foram embutidas em resina acrílica e curadas à temperatura ambiente. A superfície de cada corpo de prova era, a seguir, lixada até lixa 600 e desengraxada. O contato elétrico foi obtido com um fio de cobre embutido num fino tubo de vidro; a área de contato entre o fio e o corpo de prova foi

recoberta com resina epóxi, que também foi utilizada para recobrir parcialmente a superfície do aço, deixando exposta uma área de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$ .

### 2.1.2 - Soluções

As soluções foram preparadas a partir da dissolução de metavanadato de sódio ( $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) em água bidestilada. Nos ensaios em que se usou cloreto, este foi adicionado na forma de cloreto de sódio. Todos os reagentes utilizados foram P. A.

Foram preparadas soluções com sete diferentes concentrações de vanadato, acrescidas ou não de 10 e 50 ppm de cloreto de sódio. As concentrações de vanadato utilizadas, bem como o pH e a condutividade das respectivas soluções, estão dados na tabela 1. Não se fez nenhuma correção do pH das soluções.

Tabela 1 - Concentrações de vanadato utilizadas e seus respectivos valores de pH e condutividade

CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO (ppm $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	pH	CONDUTIVIDADE ( $\mu\text{S/cm}$ )
20	7,2	20
50	7,5	50
100	7,9	100
200	8,0	200
500	8,4	500
1000	8,5	>500
2000	8,5	>500

### 2.1.3 - Equipamentos:

Foram utilizados nos diversos ensaios os seguintes equipamentos:

- medidor de pH Digimed modelo DMPH 2, com eletrodo de vidro combinado Ingold, modelo PN-181.

- Condutivímetro Metronic.

- Potenciostato Tacussel PRT-20-2x e registrador x-t ECB, modelo 101, que foram utilizados para o traçado das curvas de polarização e cronogalvanométricas.

- Eletrodo de referência de calomelano saturado, de dupla junção, marca Analion.

- Milivoltímetro de fabricação própria.

Utilizou-se como contra-eletrodo um fio de platina.

## 2.2 - Métodos

### 2.2.1 - Testes de Imersão em Circuito Aberto

Os ensaios de imersão foram realizados em sete diferentes concentrações de vanadato e sem a adição de cloreto. Para fins de comparação, foram feitos ensaios também com água bidestilada.

As velocidades de corrosão foram determinadas gravimetricamente, pesando-se os corpos de prova antes e após o tempo de imersão adequado, e dividindo-se a diferença de massa obtida pela área superficial geométrica do corpo de prova. A

retirada dos produtos de corrosão foi realizada empregando-se solução de Clarke (1ℓ ácido clorídrico,  $d = 1,19$  + 20g de trióxido de antimônio + 50g de cloreto estanoso), de acordo com a norma G1-72 da ASTM. (42)

Os ensaios de imersão duraram um tempo máximo de 30 dias. Para o levantamento da curva velocidade média de corrosão versus tempo foram utilizados sete diferentes intervalos de tempo. Os testes foram realizados pelo menos em triplicata.

Utilizou-se um volume de aproximadamente 500 ml de solução para cada ensaio de imersão. Os frascos, de material plástico, continham cada um uma única chapa imersa, e eram mantidos fechados durante o tempo que durava o ensaio. Não se introduziu ar ou qualquer outro gás antes ou durante o teste. O potencial de corrosão foi medido antes e ao final de cada ensaio.

### 2.2.2 - Curvas de Polarização

#### a) Curvas em eletrodos de aço

Foram realizadas curvas de polarização potenciostática em meio arejado e desarejado com soluções de metavanadato de sódio, sem e com a adição de 10 e 50 ppm de cloreto de sódio.

Antes do início dos ensaios, os corpos de prova eram deixados permanecer durante 30 minutos no potencial de -1200 mV (ECS), para que fossem reduzidos filmes de óxido previamente formados durante exposição ao ar livre. A partir daí,

foram aplicados potenciais cada vez mais positivos, a uma taxa de 20 mV por minuto. As curvas foram conduzidas até ocorrer a reação de evolução de oxigênio ou ser atingido o potencial de pite.

Nas curvas em meio desarejado, as soluções foram submetidas a borbulhamento de nitrogênio, pré-purificado pelo método de GILROY & MAYNE <sup>(43)</sup>, durante duas horas, antes de ser mergulhado o corpo de prova. Após o início do teste, o nitrogênio continuava sendo introduzido na célula, mas apenas sobre a solução, e não mais através dela.

#### b) *Curvas com platina*

Para fins de comparação, foram feitas algumas curvas de polarização anódica e catódica sobre um eletrodo de platina, em meio arejado e desarejado, nas concentrações de 50 e 1000 ppm de metavanadato de sódio. Também foram realizadas curvas sobre platina em soluções contendo 50 e 200 ppm de cloreto de sódio, em meio arejado. Todas as curvas feitas com platina seguiram a mesma metodologia daquelas realizadas com eletrodos de aço, com a diferença de que, nas curvas catódicas, iniciou-se o ensaio no potencial de corrosão, e a partir daí fazia-se os incrementos de 20 mV por minuto no sentido catódico.

#### 2.2.3 - *Curvas Cronogalvanométricas:*

Nestes ensaios foram medidas as densidades de corrente obtidas nos corpos de prova a partir da aplicação de certos

potenciais previamente escolhidos. Os corpos de prova eram submetidos ao mesmo processo de redução efetuado nos ensaios de polarização anteriormente descritos e deixados no potencial escolhido por um período de 90 minutos, enquanto era registrada a corrente.

Os potenciais selecionados foram 0 e + 400 mV (ECS), aplicados nos corpos de prova em soluções arejadas e sem a adição de íons cloreto.

#### 2.2.4 - *Curvas Potencial de Corrosão Versus Tempo:*

Para estes ensaios os corpos de prova, sem sofrer redução do filme formado ao ar, eram deixados durante 24 horas em soluções de metavanadato de sódio, arejadas, e durante esse período era feito o acompanhamento do potencial de corrosão. Foram utilizados para estes ensaios os corpos de prova menores embutidos em resina acrílica.

### 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 - Ensaaios de Imersão em Circuito Aberto

Os ensaios de imersão apresentaram diferentes tipos de comportamento com relação à forma de corrosão que se manifestou.

Nos ensaios realizados em água bidestilada a velocidade de corrosão foi aproximadamente constante ao longo do período estudado (figura 6). Os corpos de prova apresentavam produtos de corrosão de cor alaranjada, provavelmente hidróxido férrico, pouco aderentes e distribuídos de maneira uniforme ao longo da superfície. O potencial de corrosão do aço ao final dos ensaios situou-se abaixo de -600 mV (ECS).

Nas concentrações de 20 e 50 ppm de vanadato o aço apresentou dois tipos distintos de comportamento. Na maior parte dos ensaios realizados, o corpo de prova sofreu corrosão generalizada, com velocidades médias de corrosão da mesma ordem de grandeza ou um pouco maiores que as obtidas em água bidestilada pura. A corrosão iniciou, geralmente, no furo e nas bordas da chapa (figura 7). Os produtos de corrosão eram, no entanto, diferentes daqueles observados nos ensaios em água bidestilada, pois apresentavam-se com coloração preta e

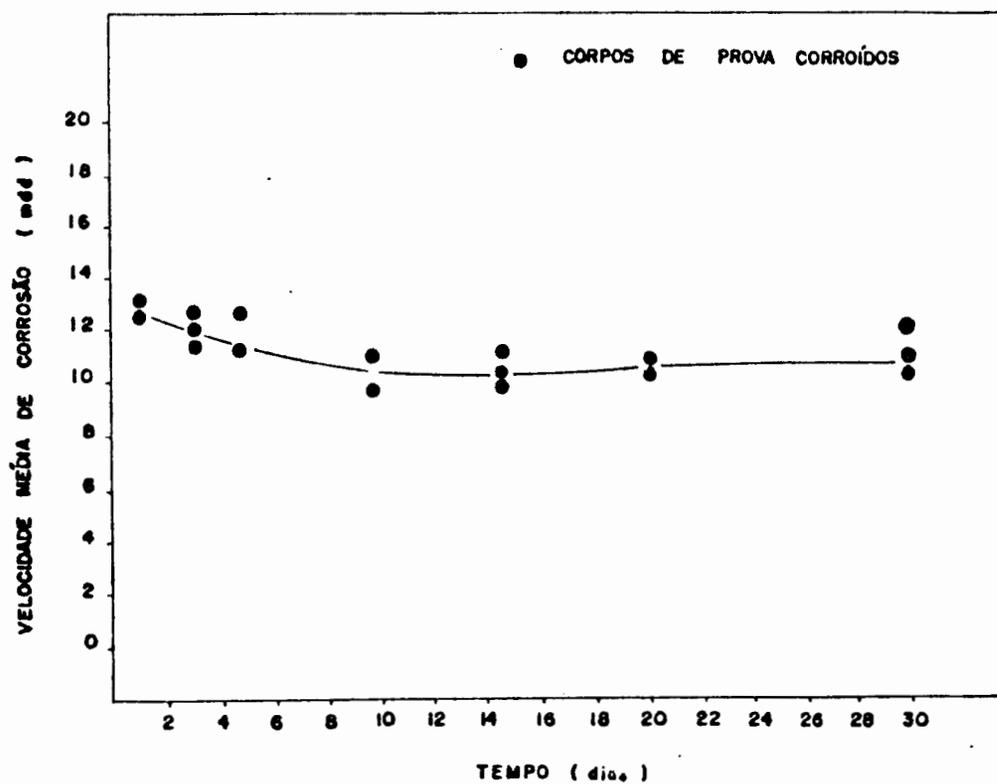


Figura 6 - Curva da velocidade média de corrosão em função do tempo para o aço ABNT 1006 em água bidestilada.

mais aderentes à superfície metálica. O potencial de corrosão apresentava igualmente valores baixos, em torno de -550 mV (ECS).



*Figura 7 - Macrografia de corpo de prova de aço ABNT 1006 após 5 dias de imersão em solução contendo 50 ppm de metavanato de sódio.*

Em alguns ensaios realizados nestas concentrações observou-se, entretanto, que não houve corrosão, permanecendo o corpo de prova com o aspecto metálico inalterado. Não foi detectada perda de massa e o potencial de corrosão se deslocou para valores mais anódicos, em torno de  $-150$  a  $-80$  mV. As curvas para estas concentrações estão mostradas nas figuras (8) e (9).

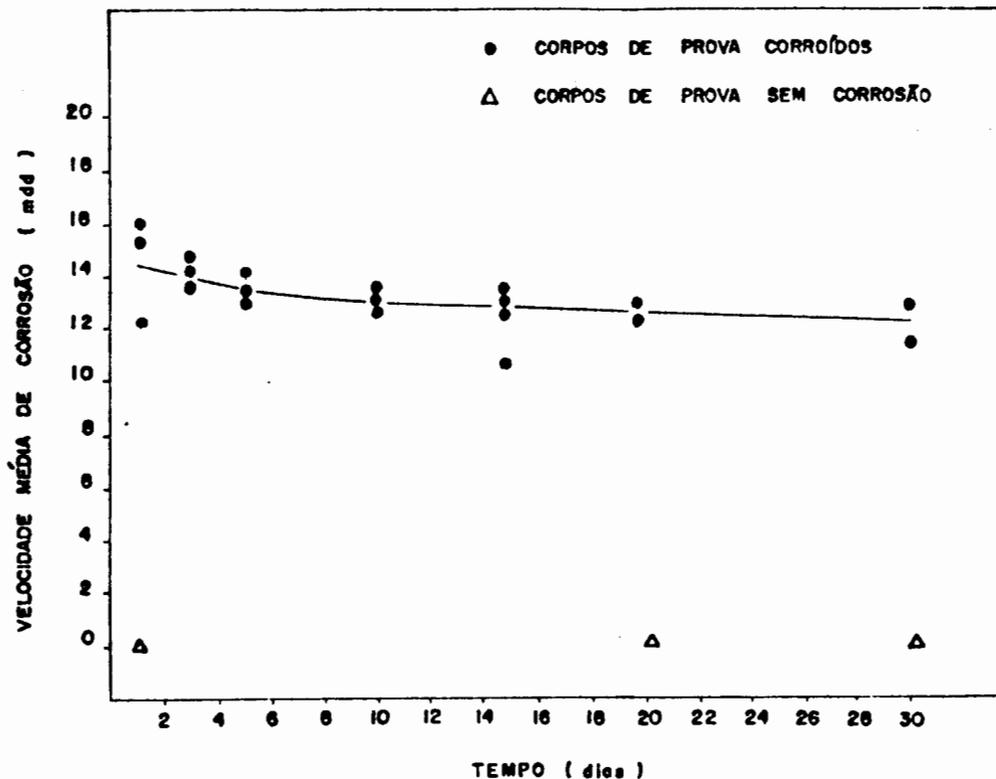


Figura 8 - Curva de velocidade média de corrosão em função do tempo para o aço ABNT 1006 em soluções contendo 20 ppm de metavanadato de sódio.

Em soluções de 100 e 200 ppm de vanadato, o aço apresentou velocidades de corrosão mais elevadas do que em água bidestilada. Produtos de corrosão pretas cobriam a maior parte da superfície, embora se observasse a existência de pequenas regiões não atacadas. O ataque corrosivo muitas vezes iniciava a partir do furo por onde a chapa ficava suspensa. A gravidade exerceu um efeito importante nestes ensaios, com os produtos de corrosão escoando para baixo, a partir do furo, e abrindo um canal relativamente profundo e estreito (figura 10).

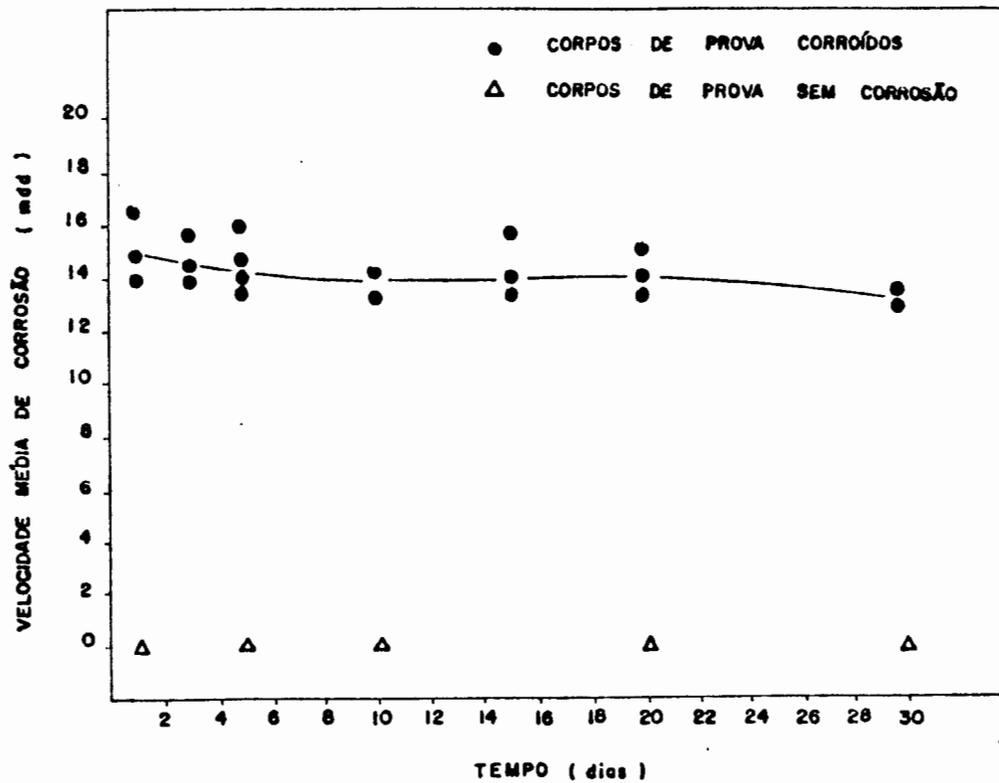


Figura 9 - Curva da velocidade média de corrosão em função do tempo para o aço ABNT 1006 em soluções contendo 50 ppm de metavanadato de sódio.

Devido a grande dispersão dos dados, estão mostrados apenas os pontos das curvas velocidade média de corrosão versus tempo para estas concentrações (figuras 11 e 12).



*Figura 10 - Macrografia de corpo de prova de aço ABNT 1006 após 20 dias de imersão em solução contendo 200 ppm de metavanadato de sódio.*

Nas soluções contendo 500 ppm de vanadato o aço não apresentou, em muitos ensaios, corrosão de espécie alguma; em outros, no entanto, sofreu ataque corrosivo, que iniciava preferencialmente nas bordas e furo da chapa, semelhantemente ao que ocorria em soluções mais diluídas. A intensidade e a velocidade de propagação do ataque corrosivo eram, porém, menores, embora a chapa se apresentasse, ao final de 30 dias, coberta em grande parte por produtos de corrosão. Esses eram, provavelmente, originados pelo avanço do ataque corrosivo a partir do furo e das bordas. À medida em que aumentava o tempo de imersão, podia-se observar que a corrosão aumentava, a

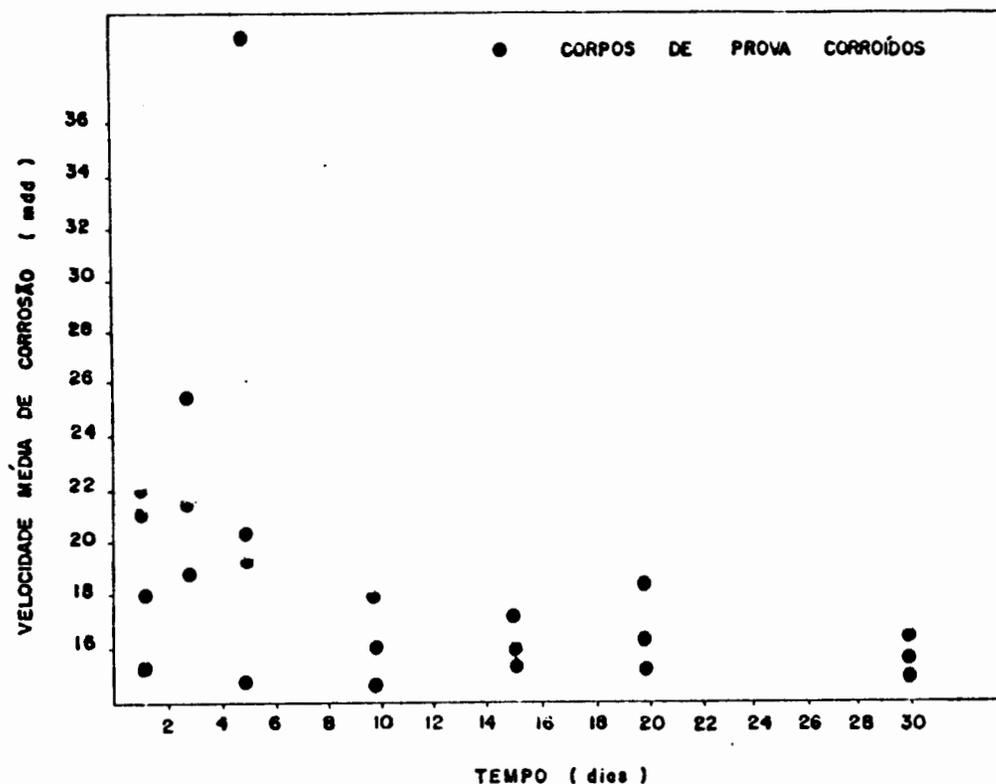


Figura 11 - Dados de velocidade média de corrosão em função do tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 100 ppm de metavanadato de sódio.

partir dos focos iniciais, lateralmente e para baixo, mas sem a formação de canais ou sulcos. A figura (13) mostra a curva velocidade média de corrosão em função do tempo para a concentração de 500 ppm.

Os ensaios realizados em soluções contendo 1000 ppm de vanadato mostraram-se semelhantes aos de 500 ppm no que concerne às formas de corrosão observadas, com a diferença de que o ataque foi menos freqüente e menos intenso. A chapa de aço manteve-se, na maior parte dos ensaios, sem corrosão alguma, com o potencial se situando na zona passiva, em torno

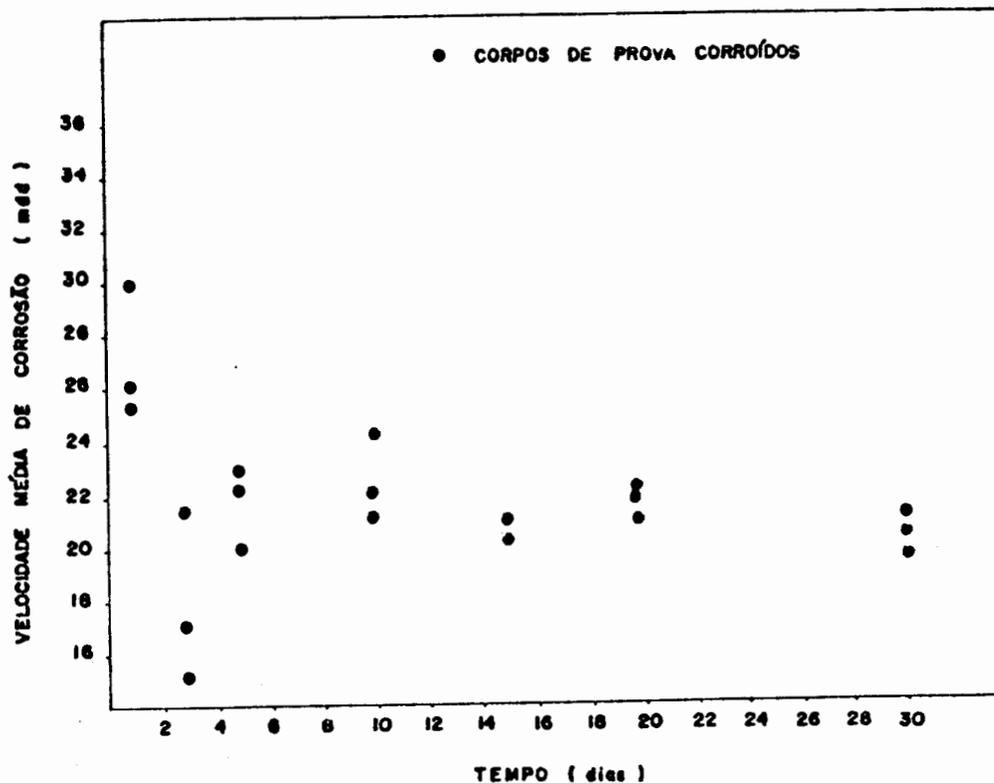


Figura 12 - Dados de velocidade média de corrosão em função do tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 200 ppm de metavanadato de sódio.

de + 100 mV. A figura (14) mostra os dados referentes a esta concentração.

Os corpos de prova ensaiados em 2000 ppm mantiveram, em geral, o aspecto metálico inalterado, com o potencial de corrosão se deslocando para valores em torno de +300 mV (ECS). Em 2 dos 21 ensaios realizados ocorreu o surgimento de uma pequena zona atacada, coberta com um produto de corrosão preto. O ataque não ocorria a partir do furo ou das bordas da chapa, e a área atacada aparentemente não se alastrava, ou o fazia muito lentamente; corpos de prova observados após 1 dia de

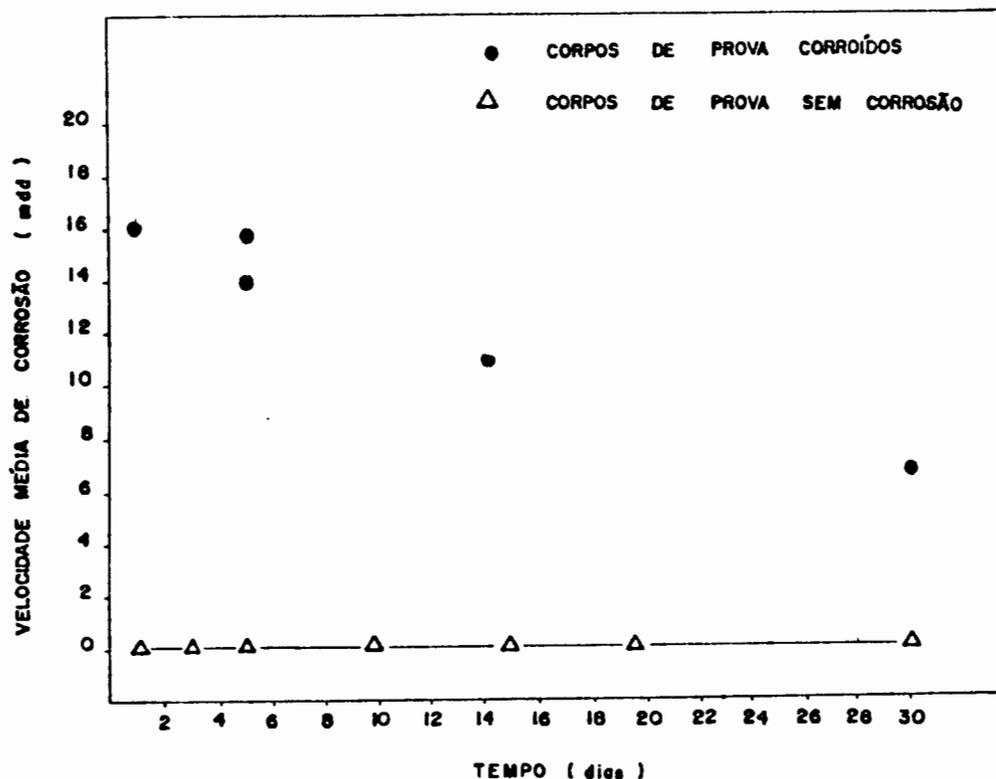


Figura 13 - Curva velocidade média de corrosão versus tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 500 ppm de metavanadato de sódio.

imersão, novamente imersos e então retirados após quinze dias mostravam a região atacada praticamente sem alteração. A existência desse pequeno foco de corrosão era suficiente, porém, para deslocar o potencial para valores abaixo de -600 mV (ECS). A curva para esta concentração está mostrada na figura (15).

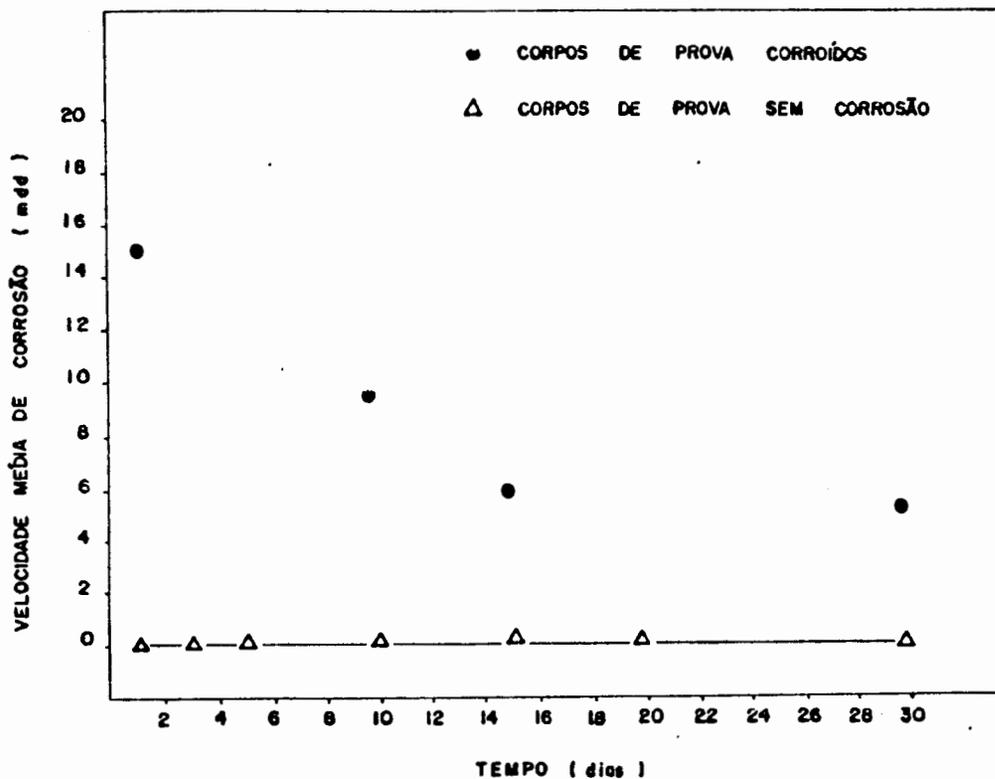


Figura 14 - Curva velocidade média de corrosão versus tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio.

### 3.2 - Curvas de Polarização

#### 3.2.1 - Curvas com Platina

As curvas catódicas realizadas com o eletrodo de platina em soluções arejadas de 50 e 1000 ppm de vanadato e de 50 e 200 ppm de NaCl são bastante semelhantes, conforme pode ser visto nas figuras (16) a (19), apresentando todas elas uma zona nítida de corrente limite de cerca de 70 a 80  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , e que se estende aproximadamente de -400 a -800 mV (ECS). A zona de corrente limite também pode ser observada nas curvas

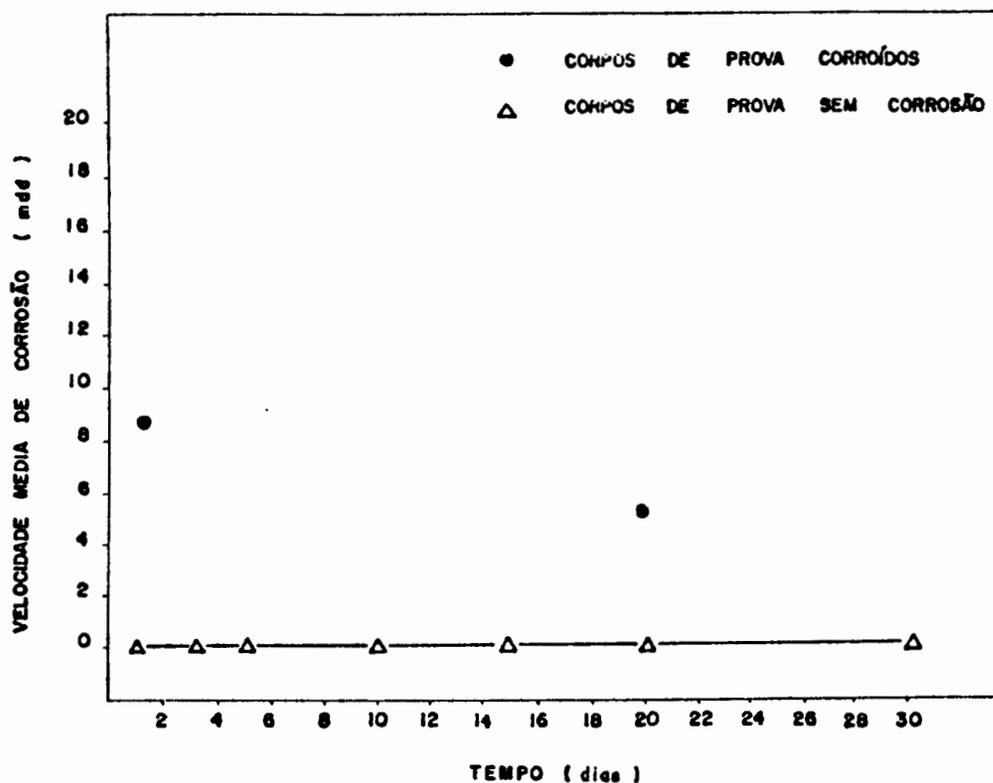


Figura 15 - Curva velocidade média de corrosão versus tempo do aço ABNT 1006 em soluções contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio.

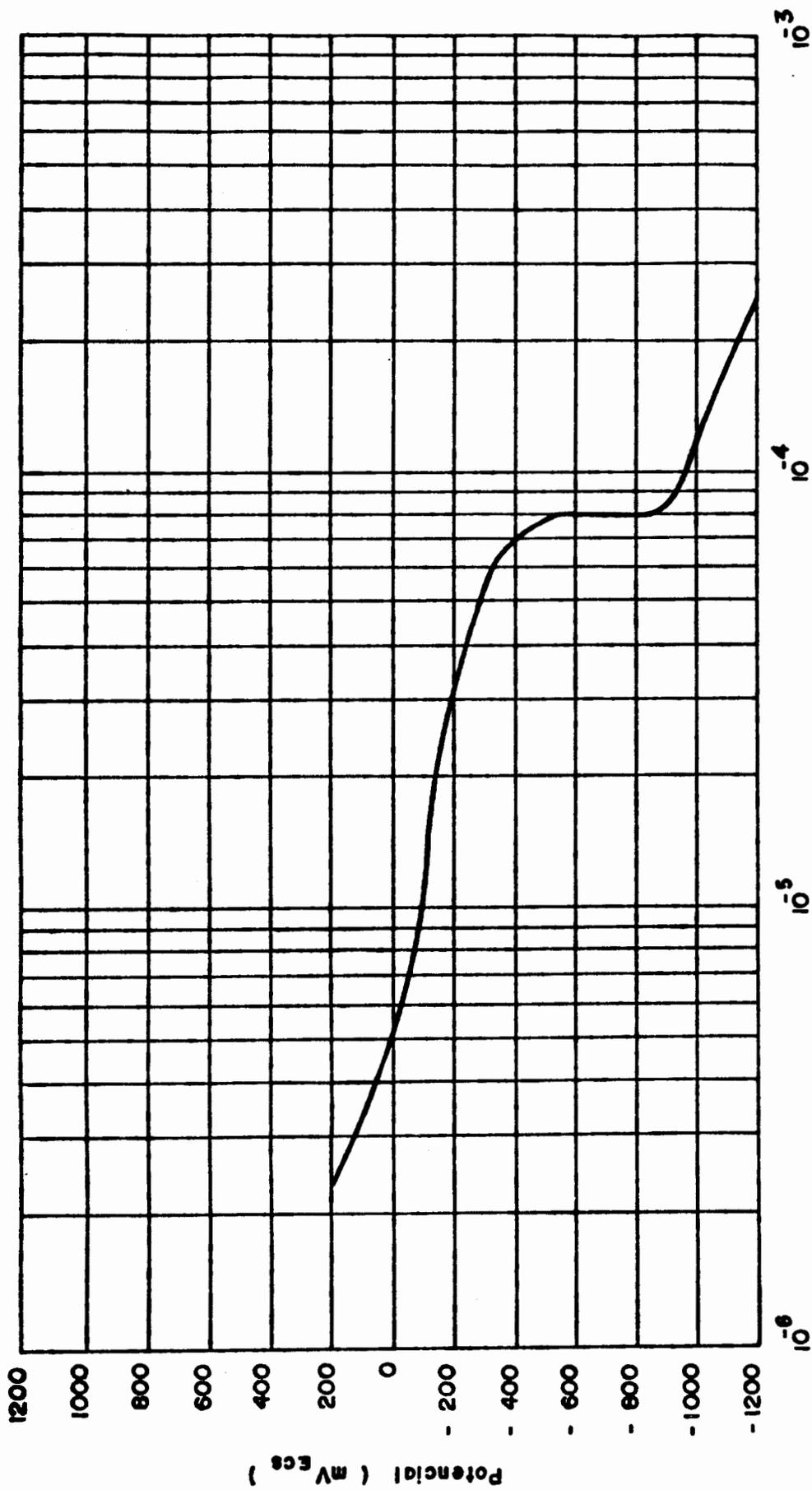
de polarização anódica realizadas com platina em soluções de 50 e 1000 ppm de vanadato (figuras 20 e 21). Por outro lado, as curvas catódicas obtidas em soluções desarejadas de 50 e 1000 ppm de vanadato não exibem uma zona tão nítida de corrente limite, como pode ser observado nas figuras (22) e (23).

### 3.2.2 - Curvas em Eletrodos de Aço

a) Curvas em meio arejado.

a.1) Sem adição de cloreto.

A figura (24) mostra a curva de polarização potencioestã



### DENSIDADE DE CORRENTE ( A / cm<sup>2</sup> )

Figura 16 - Curva de polarização potenciostática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio.

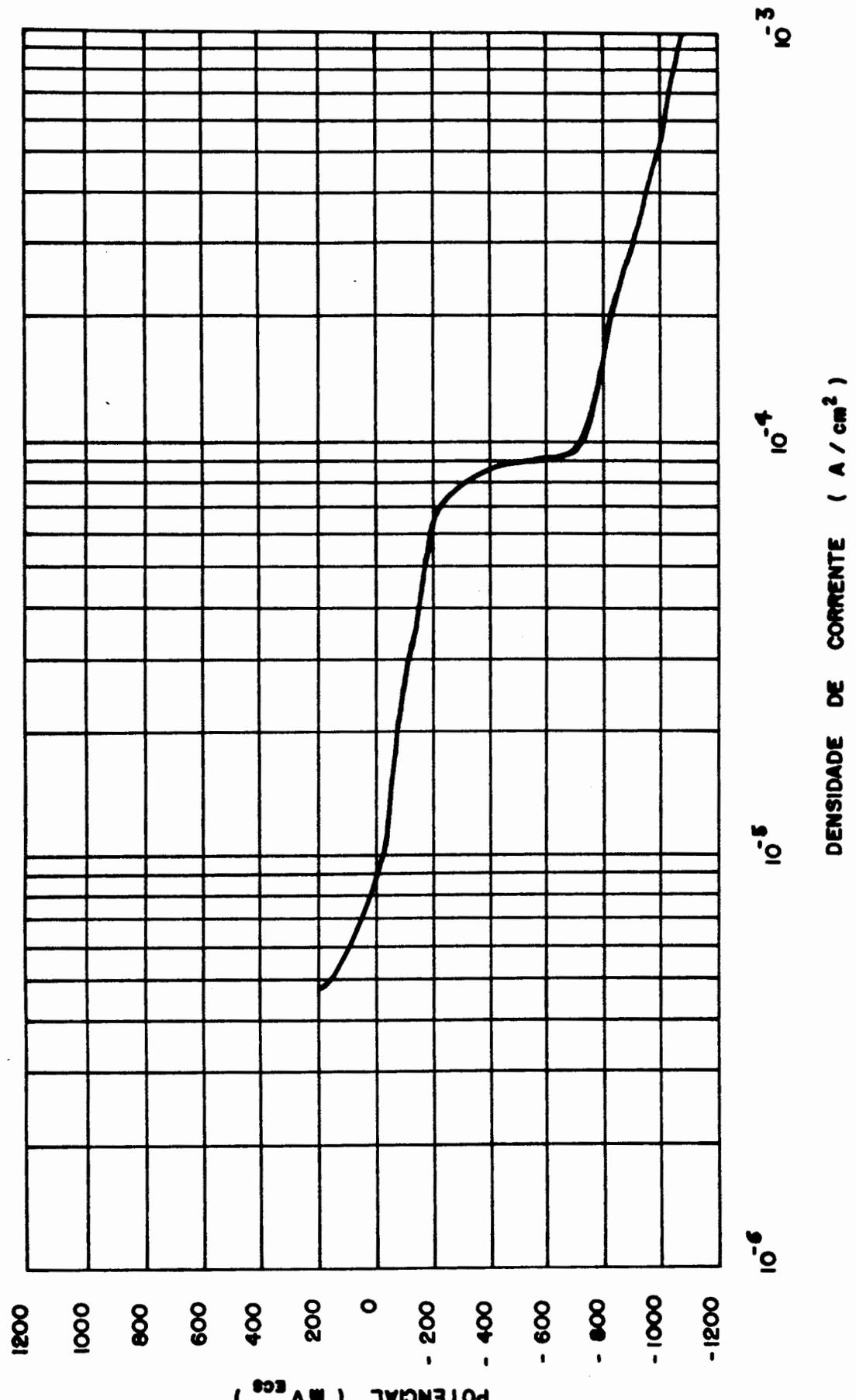


Figura 17 - Curva de polarização potenciostática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio.

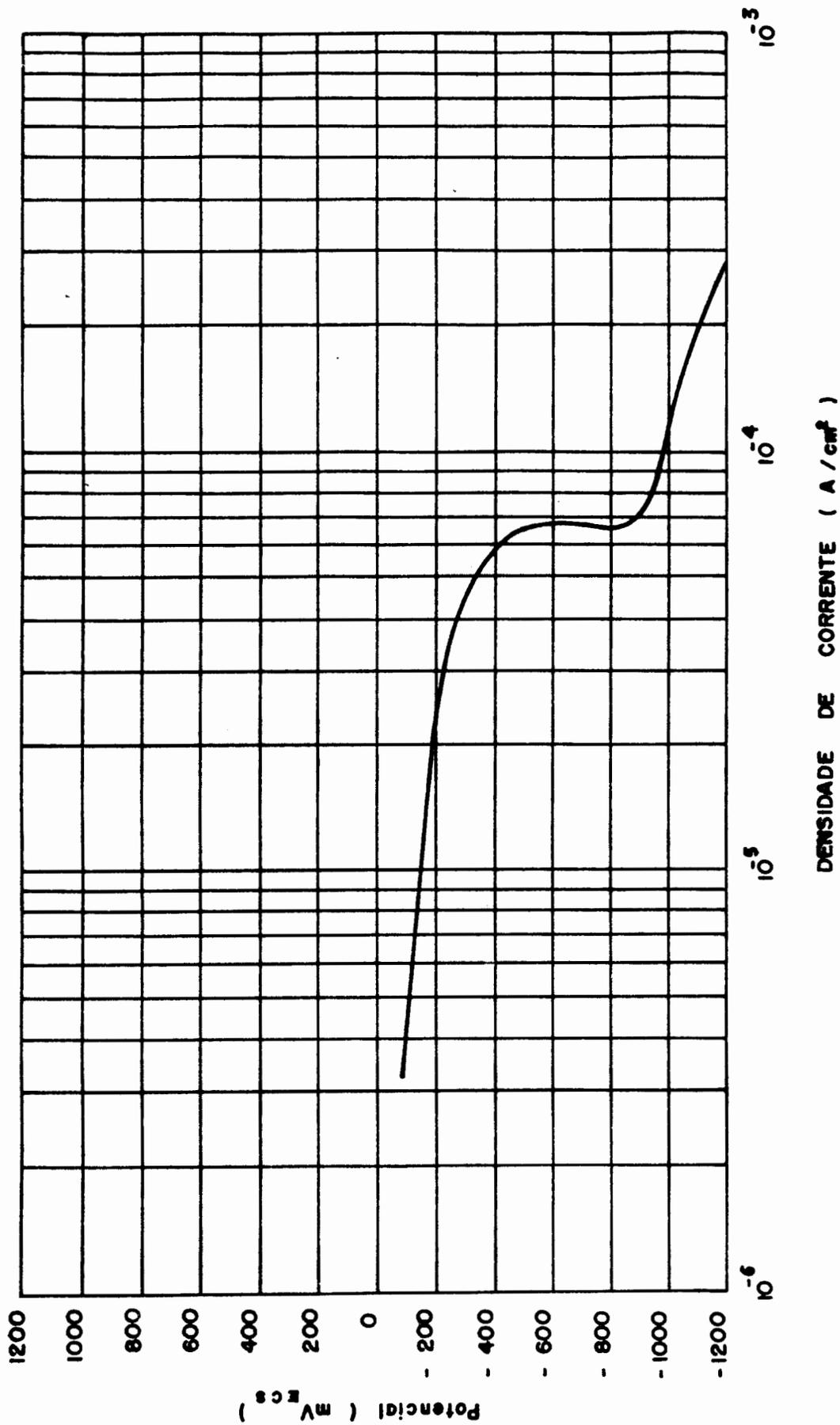


Figura 18 - Curva de polarização potencioestática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução arejada contendo 50 ppm de cloreto de sódio.

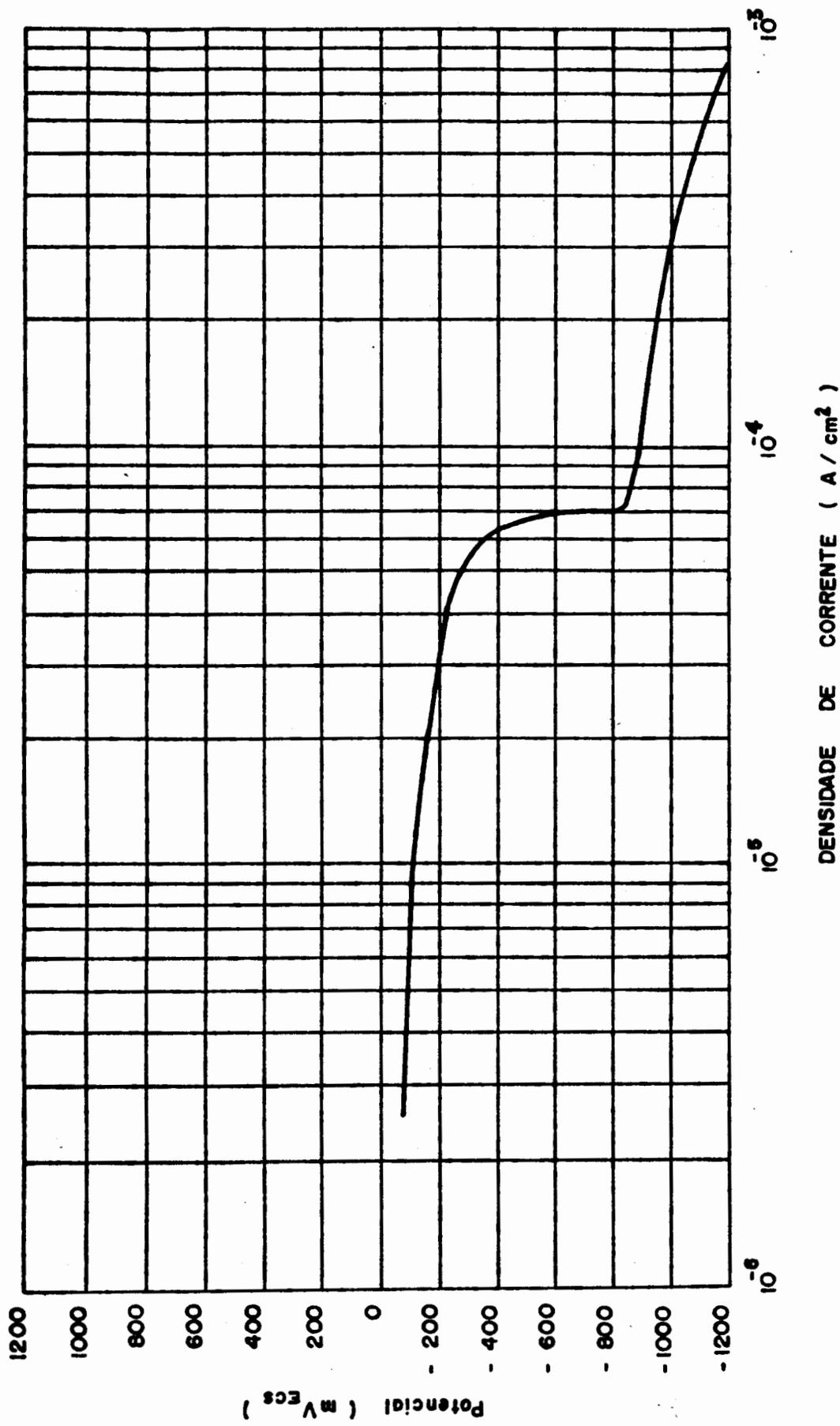


Figura 19 - Curva de polarização potenciostática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução arejada contendo 200 ppm de cloreto de sódio.

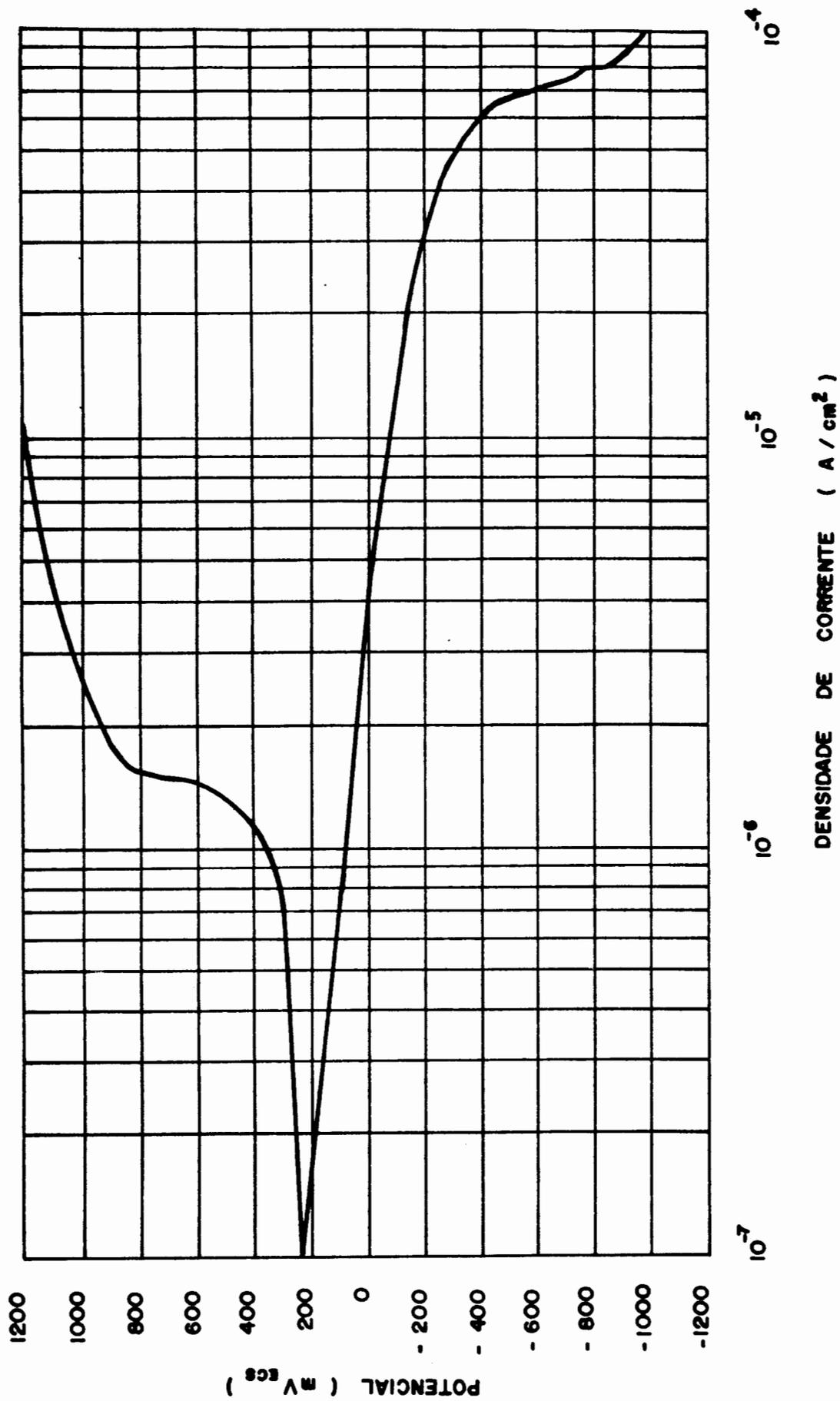


Figura 20 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para a platina em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio.

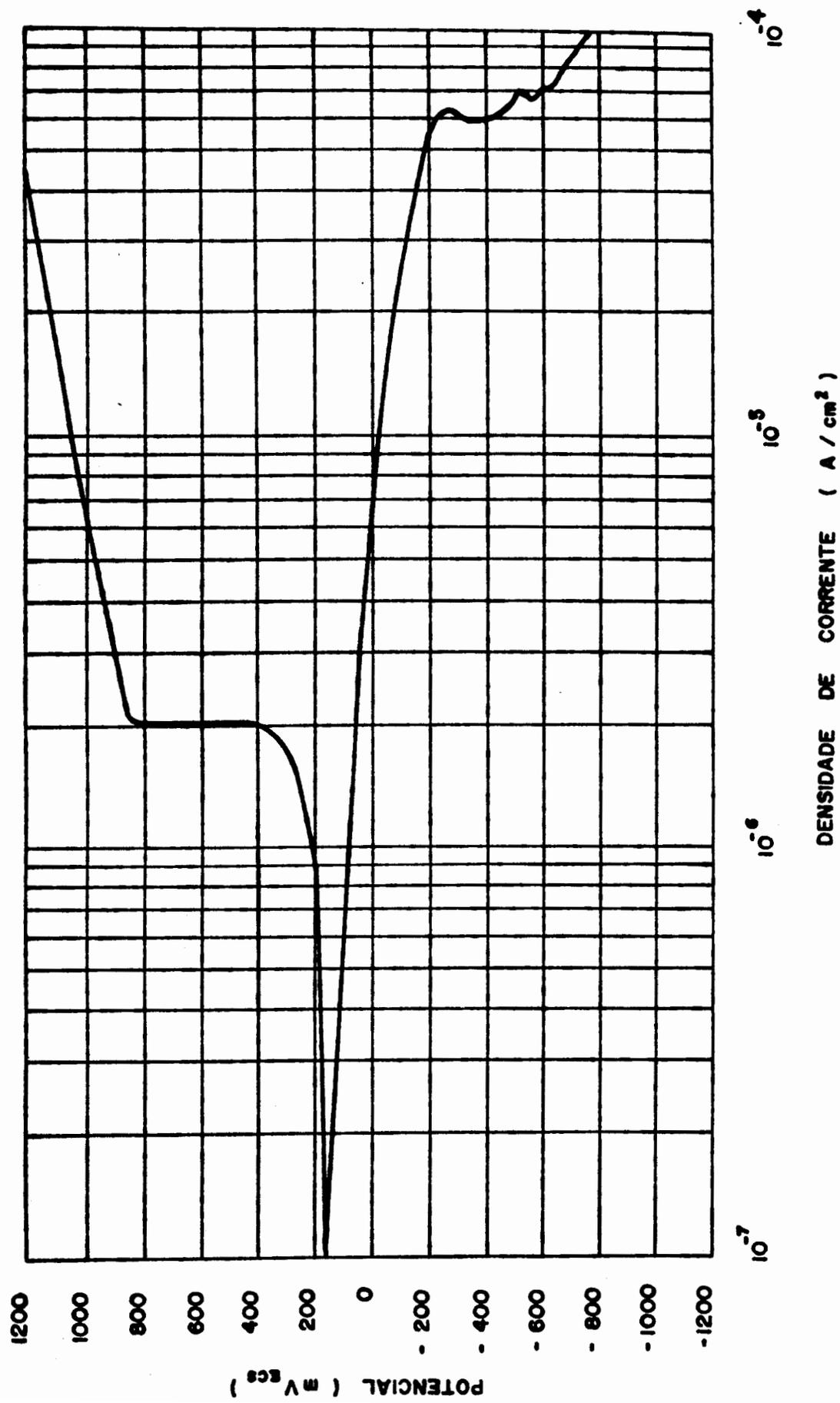


Figura 21 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para a platina em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio.

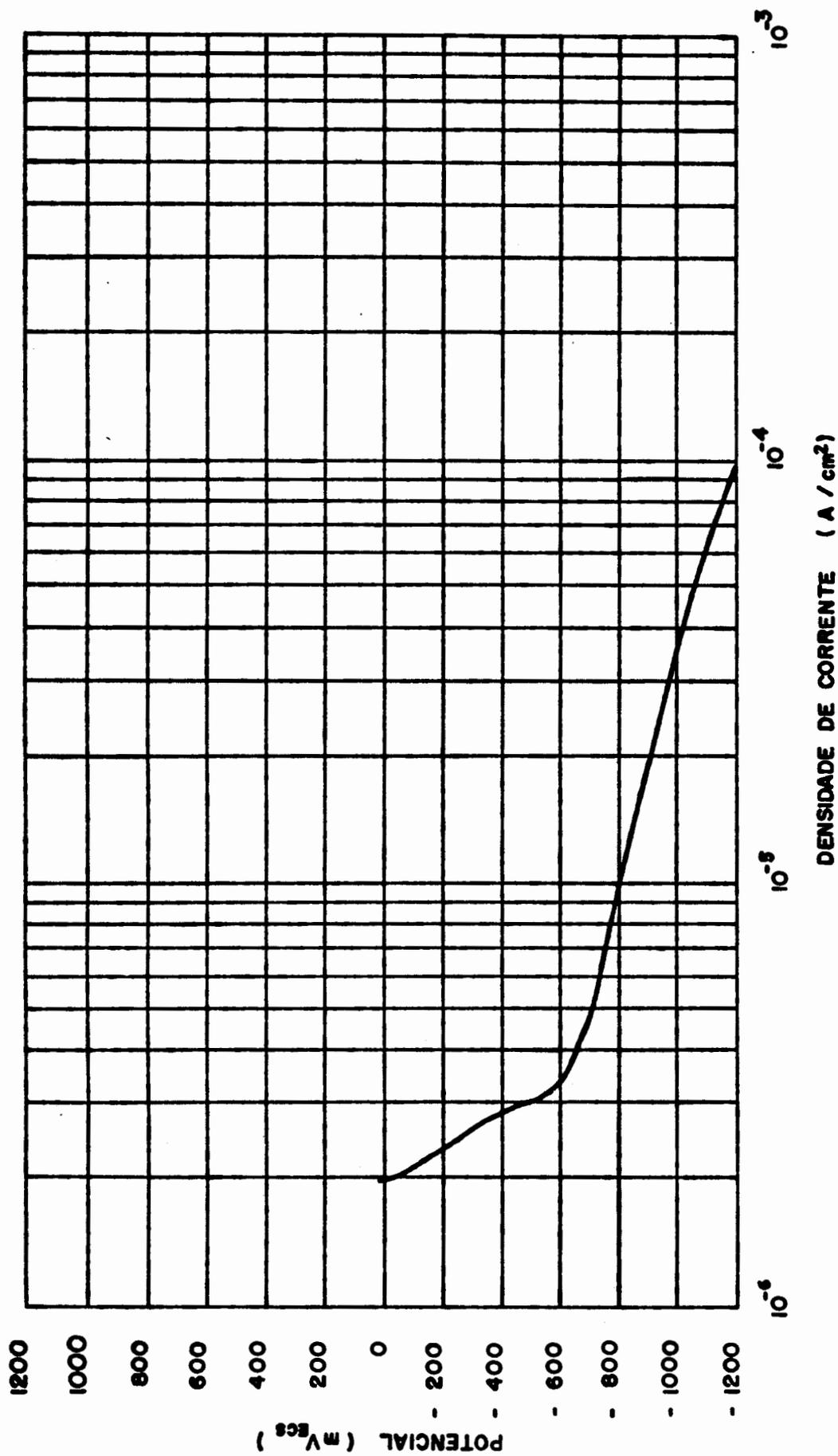


Figura 22 - Curva de polarização potenciostática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução desarejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio.

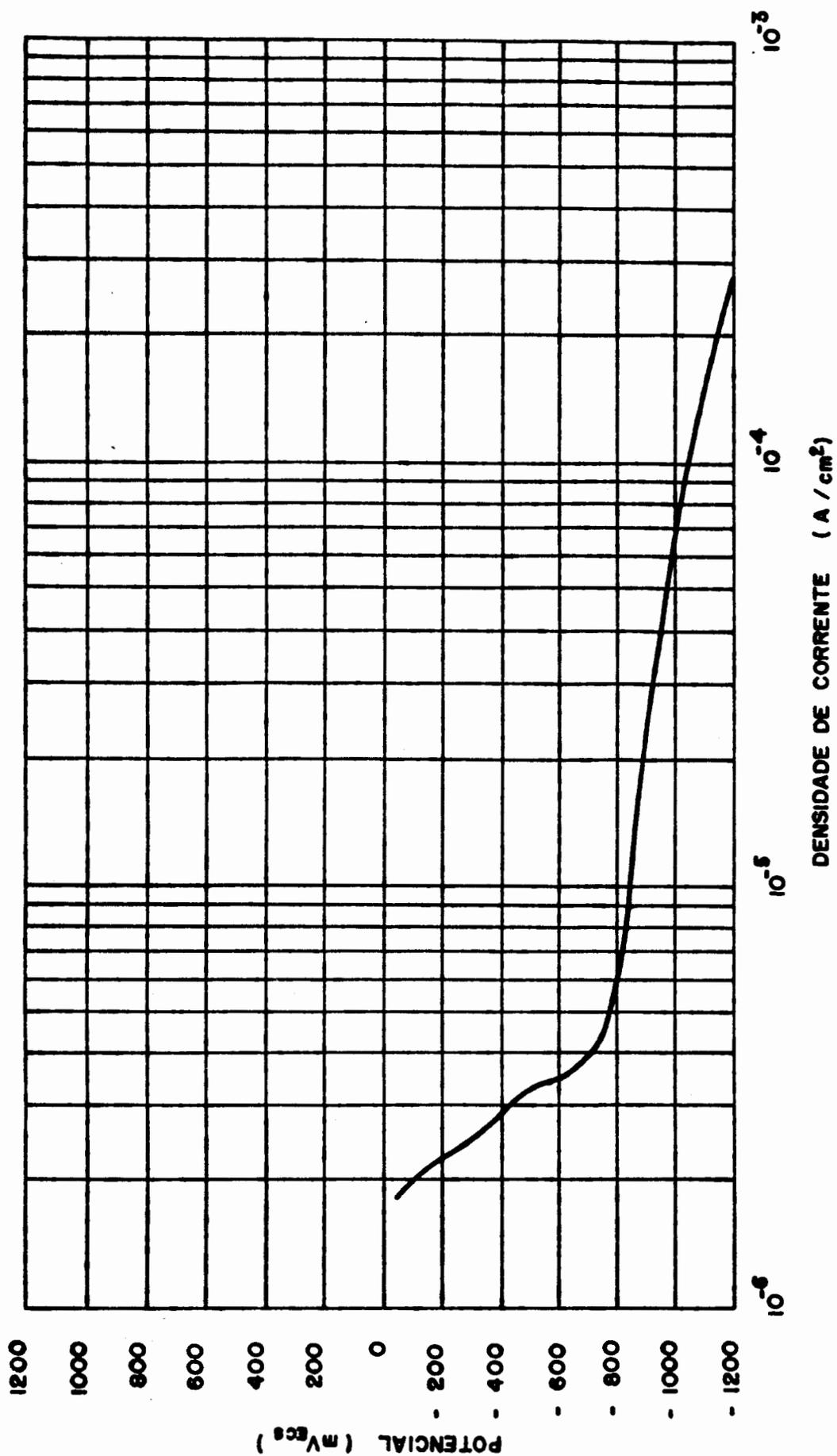


Figura 23 - Curva de polarização potencioestática catódica, a partir do potencial de corrosão, para a platina em solução desarejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio.

tica do aço em água bidestilada. Pode-se observar que a densidade de corrente aumentou continuamente até aproximadamente -200 mV (ECS), potencial a partir do qual houve uma tendência à estabilização do valor da corrente. Em potenciais próximos a + 400 mV a corrente passava a aumentar de uma maneira contínua novamente. Os corpos de prova, após o ensaio, apresentavam-se com vários pontos de corrosão, de cor amarela, distribuídos por toda a superfície.

As curvas obtidas com 5 e 10 ppm de vanadato, figura (25), mostram-se semelhantes às realizadas em água bidestilada. Em 20 ppm, porém, observa-se uma nítida alteração, surgindo uma zona de corrente passiva com valores de corrente em torno de 2 a 3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Em potenciais próximos a + 500 mV a corrente começava a aumentar. Podia-se observar então o surgimento de pequenos pites sobre o corpo de prova, revelados pela presença de auréolas coloridas em torno deles. Ao microscópio, os pites revelavam-se muito rasos e, após lavagem com água, tornavam-se de difícil observação. A curva obtida em 20 ppm está mostrada na figura (26).

Nas curvas realizadas nas demais concentrações de vanadato não se observou, após o ensaio, qualquer sinal de corrosão no corpo de prova. O comportamento do aço nas diversas soluções foi semelhante: a corrente aumentou continuamente até ser atingido um potencial de aproximadamente -200 mV. A partir daí, ela mantinha-se constante até ser atingida a evolução de oxigênio. As figuras (27) a (32) apresentam as curvas obtidas em 50, 100, 200, 500, 1000 e 2000 ppm de vanadato, respectivamente.

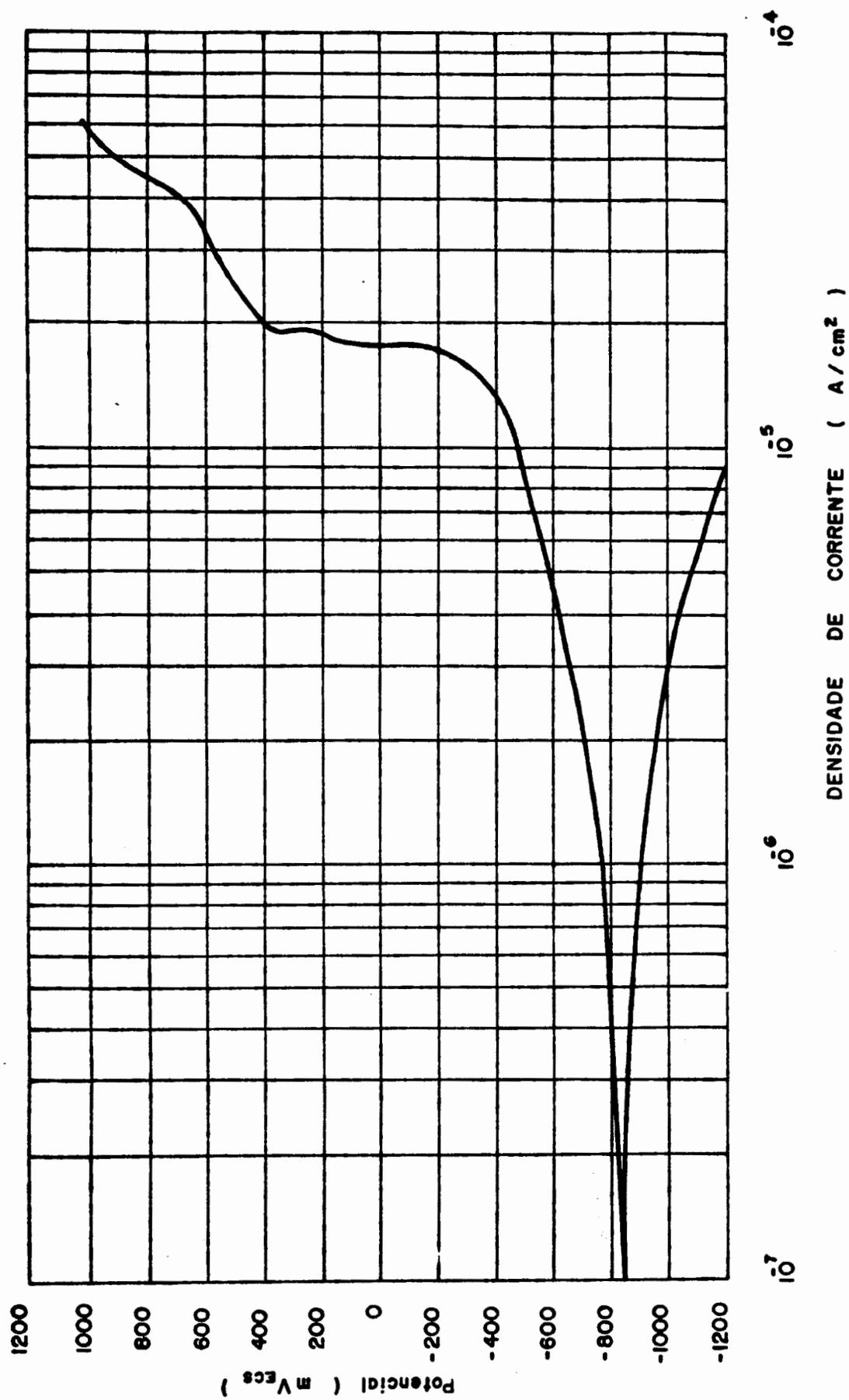


Figura 24 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em água bidestilada.

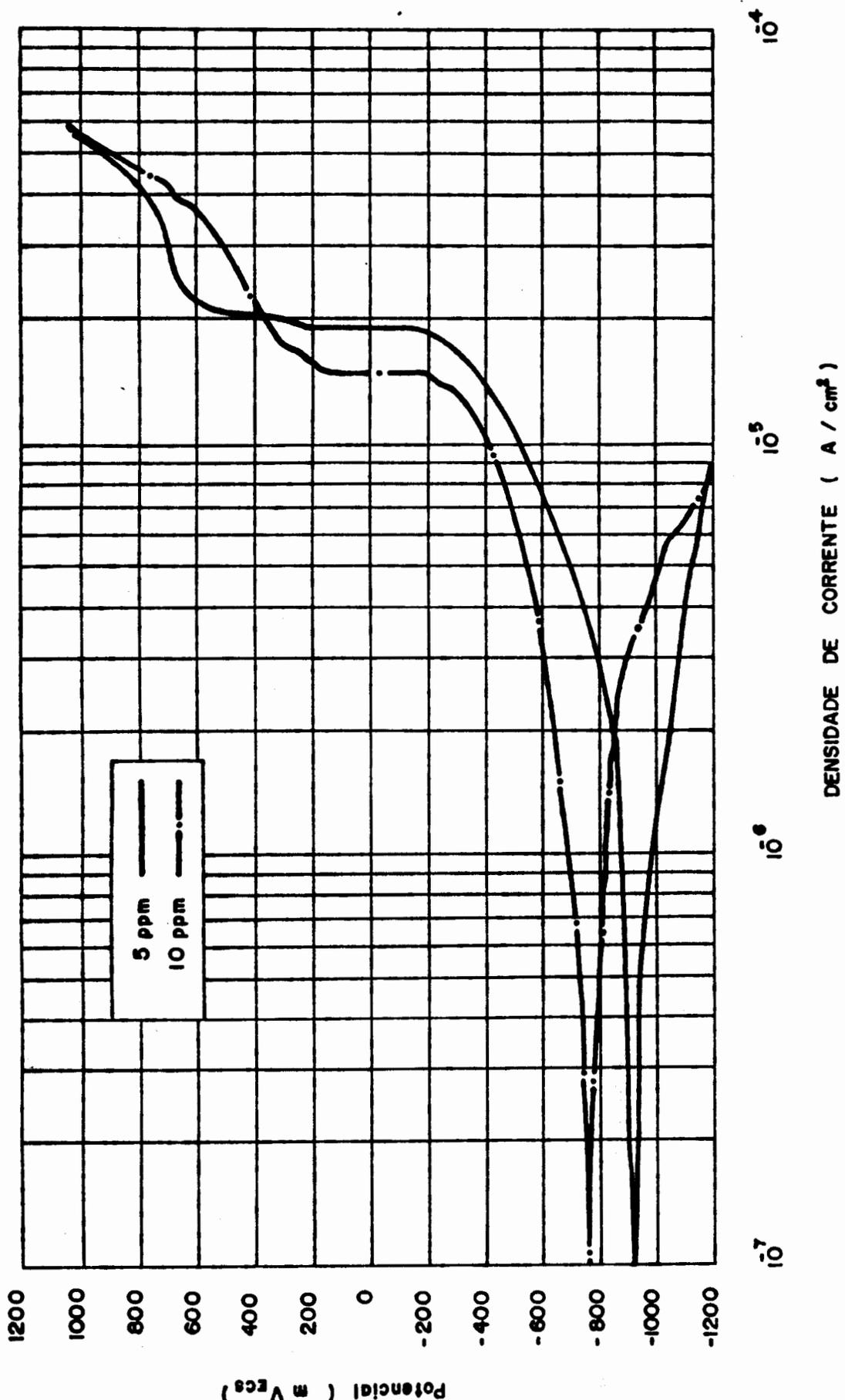


Figura 25 - Curvas de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em soluções arejadas contendo 5 e 10 ppm de metavanadato de sódio.

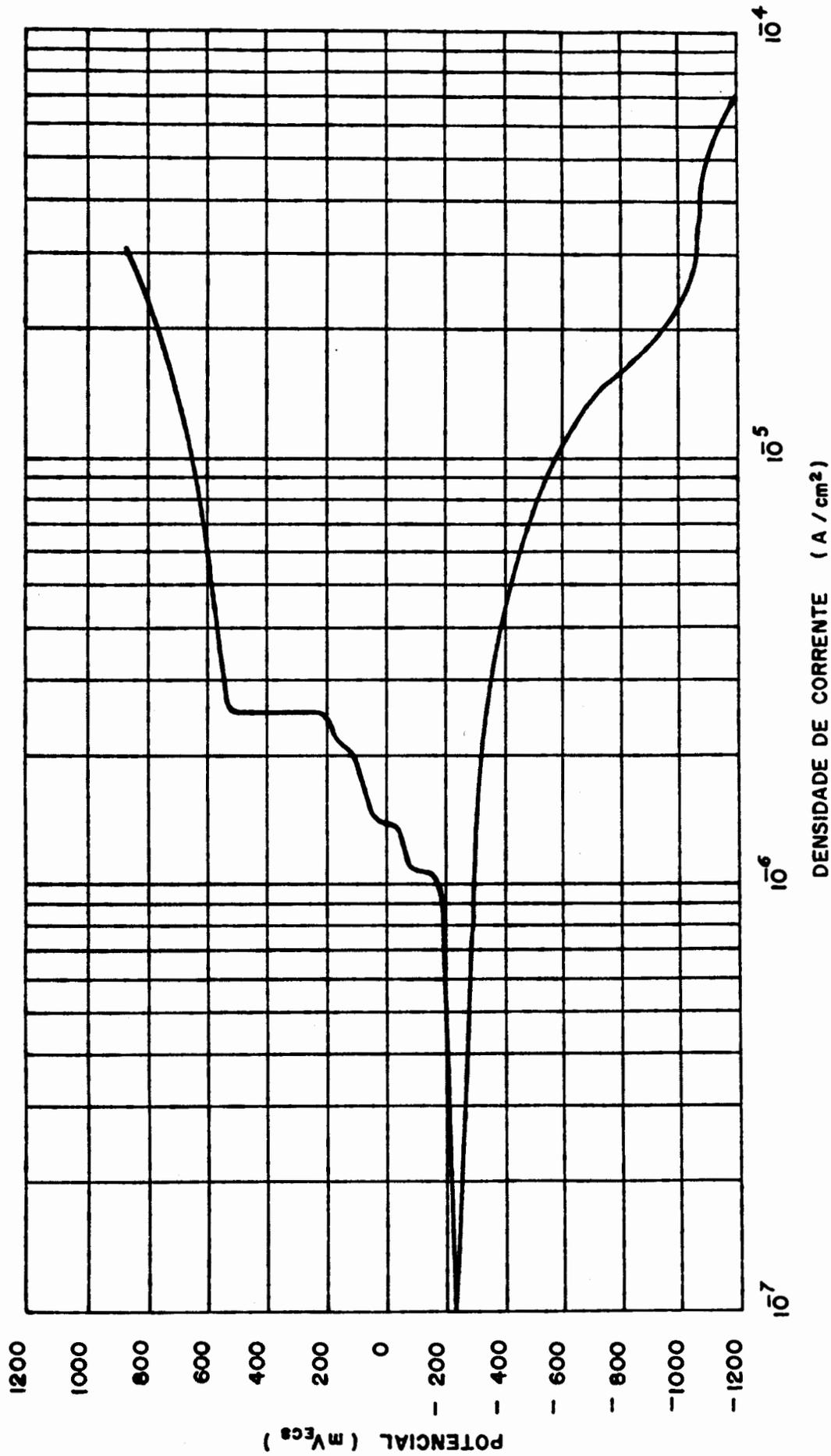


Figura 26 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio.

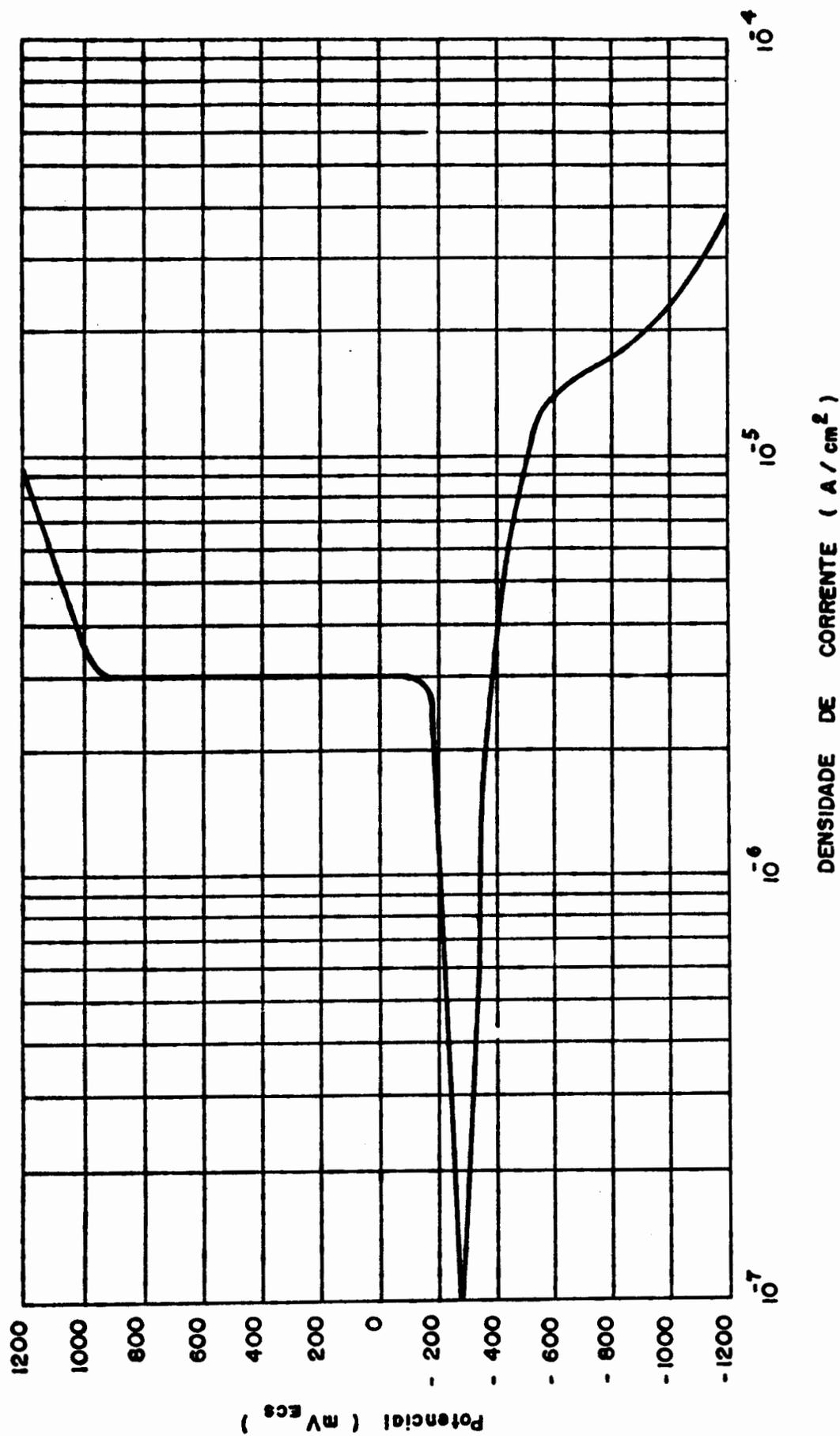


Figura 27 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio.

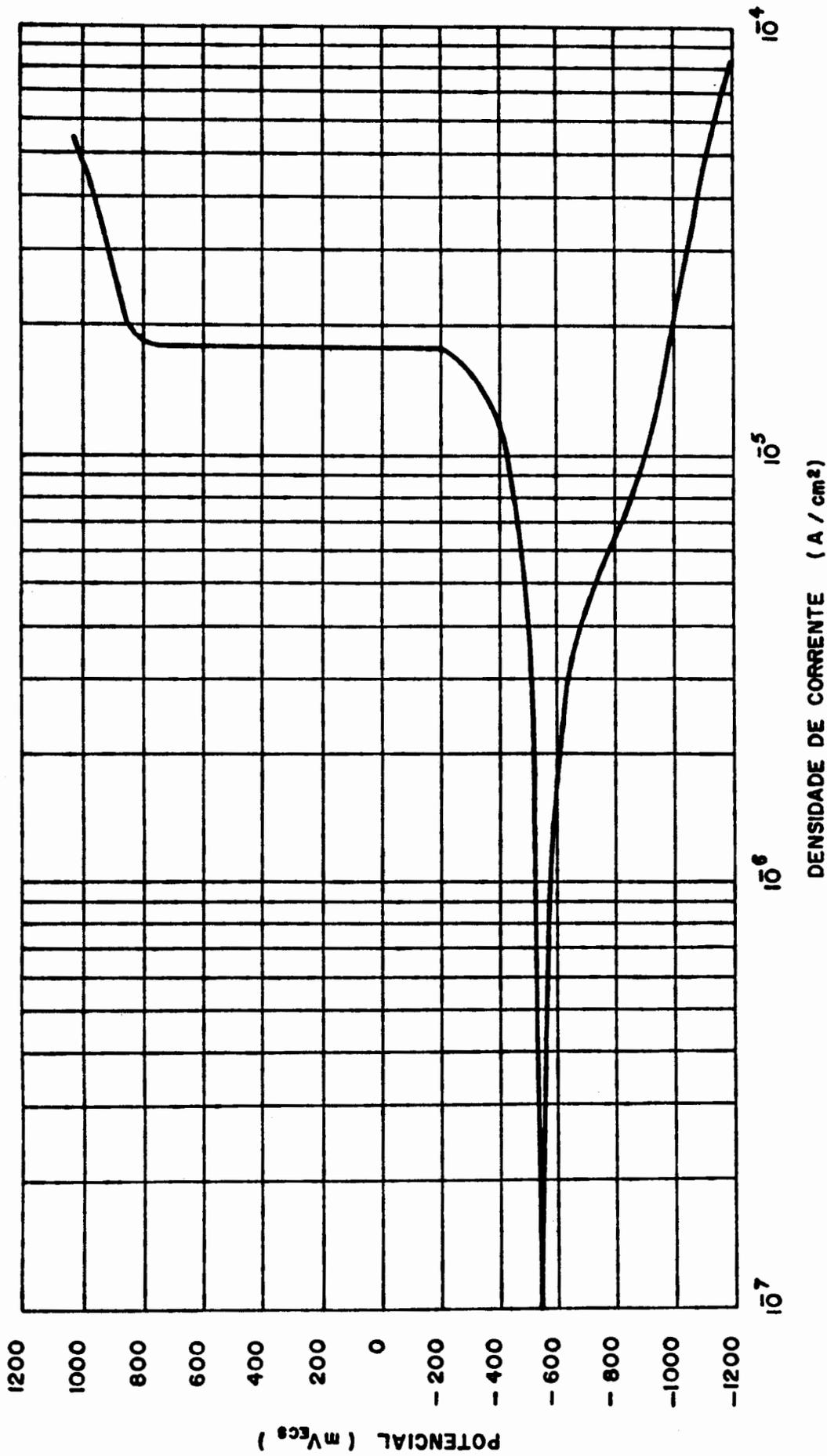


Figura 28 - Curva de polarização potenciosstática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio.

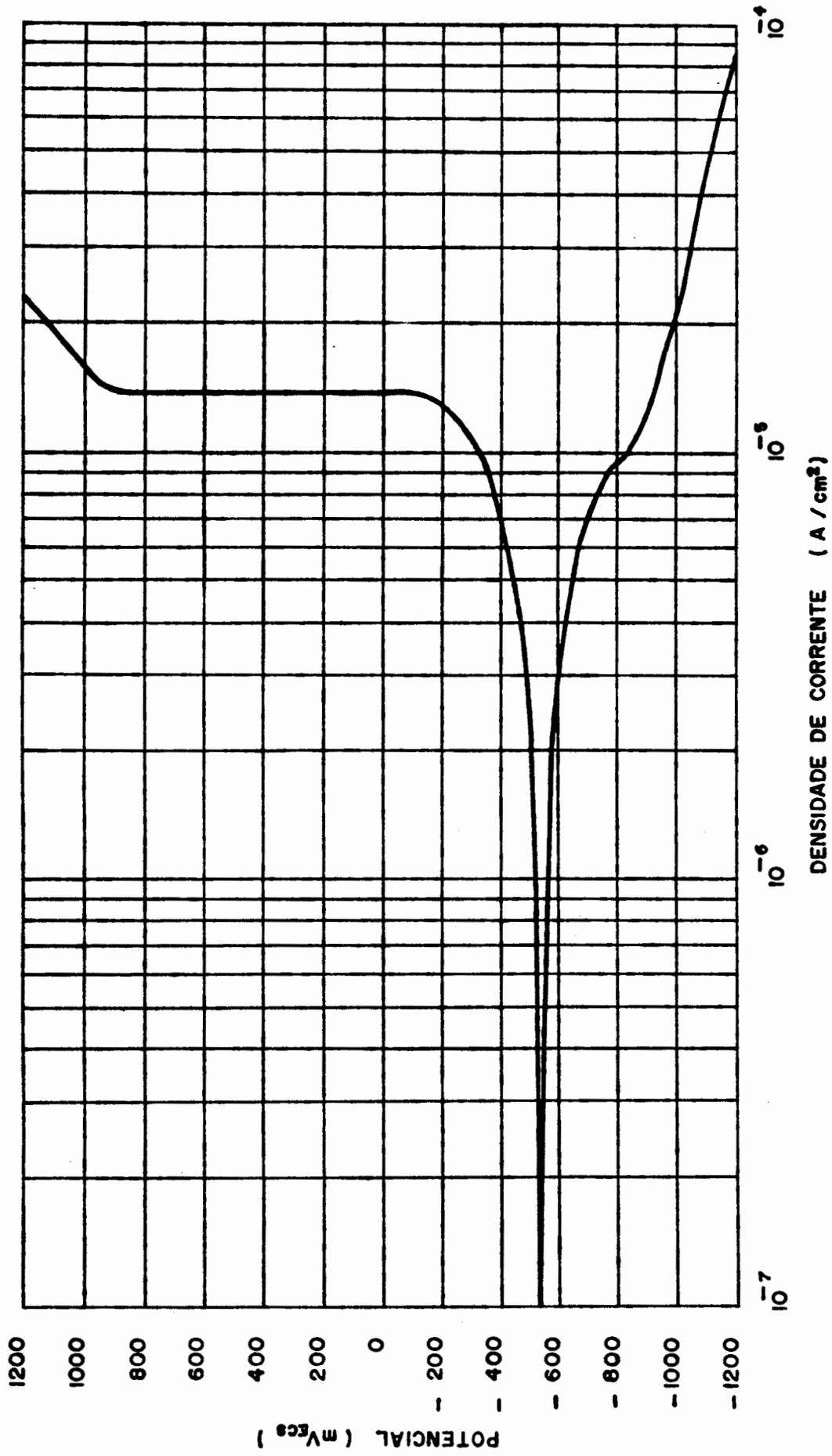


Figura 29 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio.

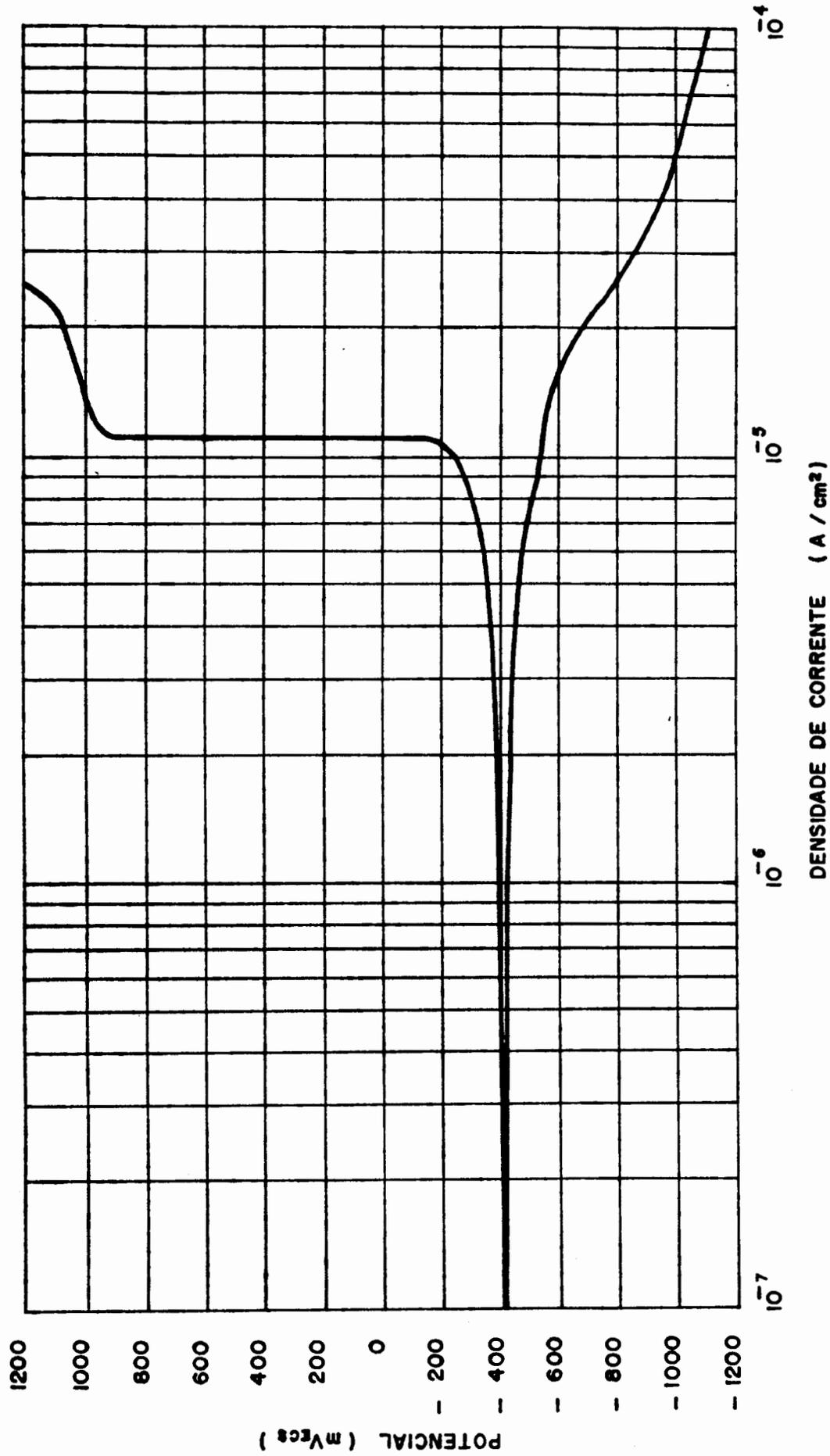


Figura 30 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio.

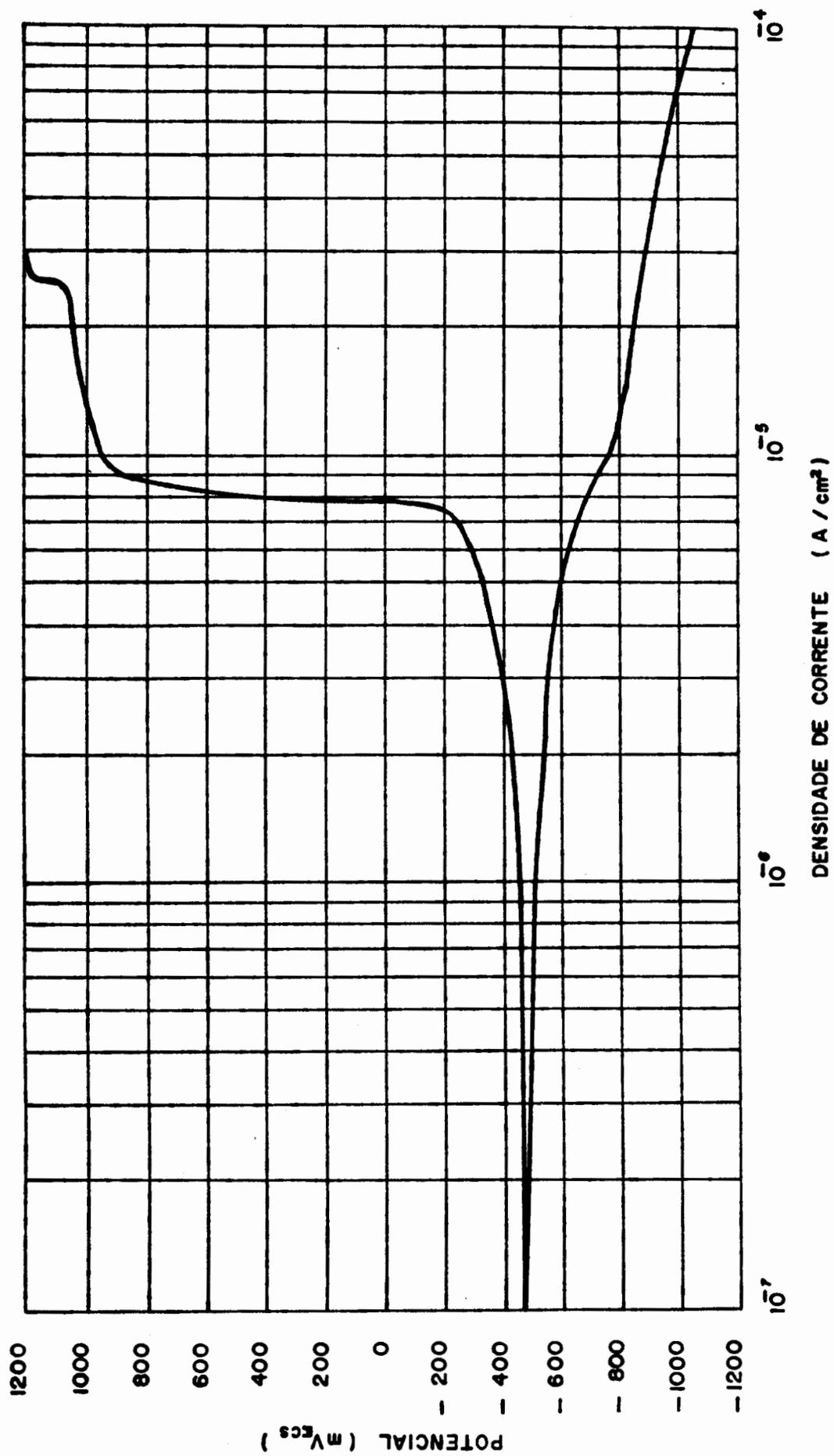


Figura 31 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio.

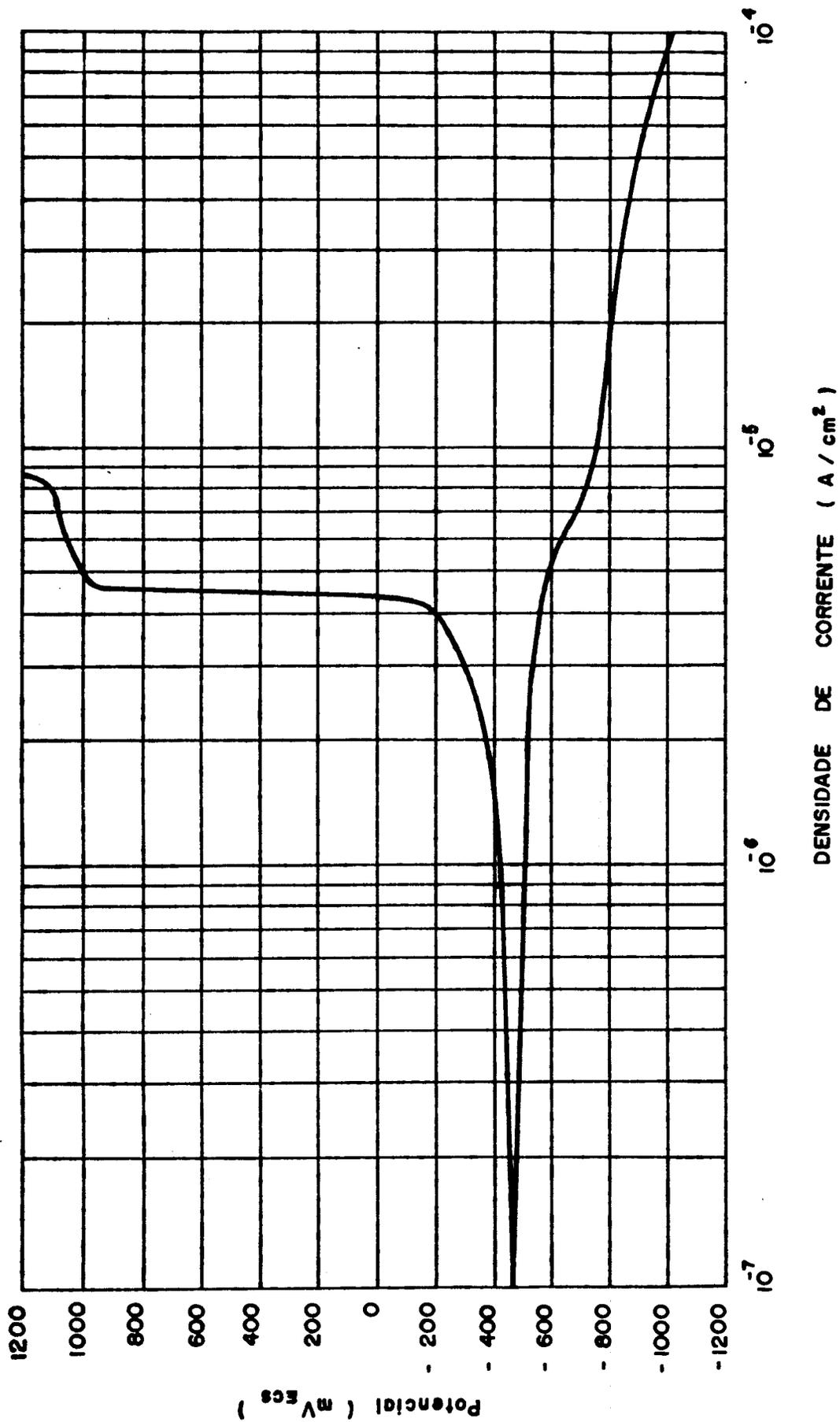


Figura 32 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio.

a.2) *Com adição de cloreto*

As curvas do aço em diversas concentrações contendo 10 ppm de cloreto de sódio estão mostradas nas figuras (33) a (39). Nas concentrações de 20, 50, 100 e 200 ppm, nas quais ocorreu corrosão por pites, as curvas mostraram-se semelhantes às obtidas nas soluções em que não houve adição de cloreto, ou seja, a corrente estabilizava-se em cerca de -200 mV e permanecia constante, desta vez, até ser atingido o potencial de pite. Este, por sua parte, tornava-se mais anódico à medida em que aumentava a concentração de inibidor. Os pites, quando observados ao microscópio, revelavam-se profundos quando se removia os produtos de corrosão, de cor preta, que os cobria.

Nas concentrações de 500, 1000 e 2000 ppm de vanadato adicionadas de 10 ppm de cloreto de sódio houve uma nítida alteração na forma da curva. Observou-se em potenciais próximos a -200 mV (ECS) a formação de um pico anódico, ou seja, da mesma forma que nas curvas anteriores a corrente aumenta até este potencial mas, diferentemente agora, ela não se estabiliza e sim diminui. Após os ensaios os corpos de prova apresentavam-se sem sinal de corrosão de qualquer espécie.

As curvas potenciostáticas em soluções de vanadato contendo 50 ppm de cloreto de sódio estão mostradas nas figuras (40) a (46). O comportamento do aço mostrou-se similar ao observado em soluções com 10 ppm de cloreto, com pequenas diferenças quantitativas. Em todas as soluções ensaiadas ocorreu a formação de pites sobre a superfície do corpo de prova; no

vamente pode ser observado que o potencial de pite deslocava-se para valores mais altos com o aumento da concentração do inibidor. O pico anódico foi observado somente nas curvas realizadas em 1000 e 2000 ppm de vanadato, e era sensivelmente menor do que aqueles obtidos com 10 ppm de cloreto.

*b) Curvas de polarização em meio desarejado.*

*b.1) Sem adição de cloreto.*

As curvas em meio desarejado, sem cloreto, apresentaram, sem exceção, a existência de um pico anódico semelhante ao observado nas curvas em meio arejado em soluções contendo cloreto. O potencial de corrosão baixou para valores bem mais catódicos após o desarejamento.

Nas curvas realizadas em 20 ppm de vanadato foi possível observar novamente, em potenciais próximos a + 500 mV, o surgimento de pequenos pontos de corrosão localizada. Nas demais concentrações estudadas, não se constatou qualquer sinal de corrosão no corpo de prova, após o ensaio.

As curvas em meio desarejado, sem adição de cloreto, estão apresentadas nas figuras (47) a (53).

*b.2) Com adição de cloreto*

As curvas potencioestáticas do aço em soluções desarejadas de vanadato, contendo 50 ppm de cloreto de sódio, estão mostradas nas figuras (54) a (60).

Em todas as curvas ocorreu a formação de pites na superfície do corpo de prova. O potencial de pite deslocou-se pa-

ra valores mais anódicos com o aumento na concentração de i-nibidor, semelhantemente ao que ocorria nas curvas em meio a rejado. Desta vez, porém, os potenciais de pite foram consideravelmente mais baixos do que os encontrados em meio arejado para a mesma concentração de cloreto. A diferença entre o potencial de pite encontrado para a solução mais concentrada em vanadato e a menos concentrada foi, para as curvas em meio desarejado, bem menor que a encontrada nas curvas em meio arejado.

### 3.3 - Curvas Cronogalvanométricas

As curvas a potencial constante mostraram um comportamento similar para os potenciais selecionados, 0 e + 400 mV (ECS). A corrente, após um intervalo de tempo de alguns minutos, se estabilizava em um valor de corrente passiva próximo a  $3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A única solução que apresentou comportamento diferente foi a de 20 ppm, no potencial de 400 mV, onde se observou que a corrente, após um decréscimo inicial, aumentava rapidamente. O aumento na corrente coincidia com o surgimento, na superfície do corpo de prova, de vários pites, que iam aumentando em número e tamanho à medida em que o tempo passava. No ensaio realizado na mesma concentração de 20 ppm, mas no qual não se procedeu ao processo de redução do filme formado ao ar, também se observou o surgimento de pites. O período de nucleação dos pites era maior desta vez; por inspeção visual com uma lupa podia-se constatar que decorria um período de aproximadamente quinze minutos antes que os pi-

tes pudessem ser detectados. No potencial de 0 mV o aço em solução de 20 ppm de vanadato não apresentou pites, mesmo sofrendo redução do filme previamente formado.

As curvas cronogalvanométricas estão mostradas nas figuras (61) a (69). Devido a grande similaridade entre elas, são apresentadas apenas as curvas realizadas no potencial de + 400 mV, em todas as concentrações, e a curva obtida em 20 ppm no potencial de 0 mV.

#### 3.4 - Curvas Potencial de Corrosão em Função do Tempo:

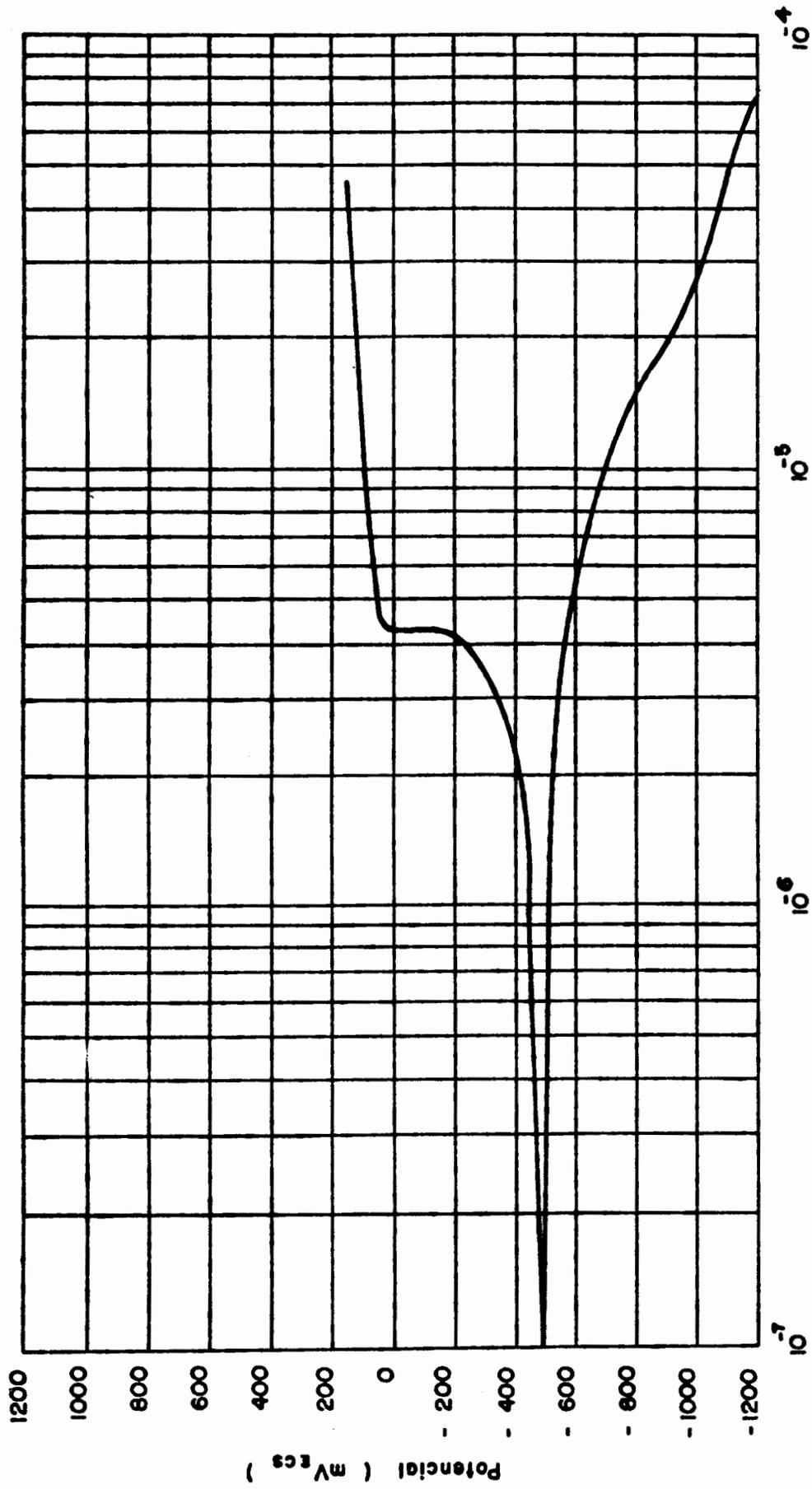
As curvas que mostram o comportamento do potencial de corrosão com o tempo são apresentadas na figura (70).

Em água bidestilada o potencial de corrosão do aço diminuiu continuamente, atingindo, ao final de 24 horas, valores próximos a -700 mV (ECS). O corpo de prova apresentava-se, ao final do teste, com a superfície totalmente coberta por produtos de corrosão de cor alaranjada, pouco aderentes.

Nas soluções contendo vanadato, em todas as concentrações ensaiadas, o potencial de corrosão se deslocou para valores mais anódicos e, ao final de 24 horas, o aço se encontrava em um potencial situado dentro da zona passiva, acima de -200 mV (ECS). A análise ao microscópio realizada após o ensaio não revelou sinais de corrosão no corpo de prova.

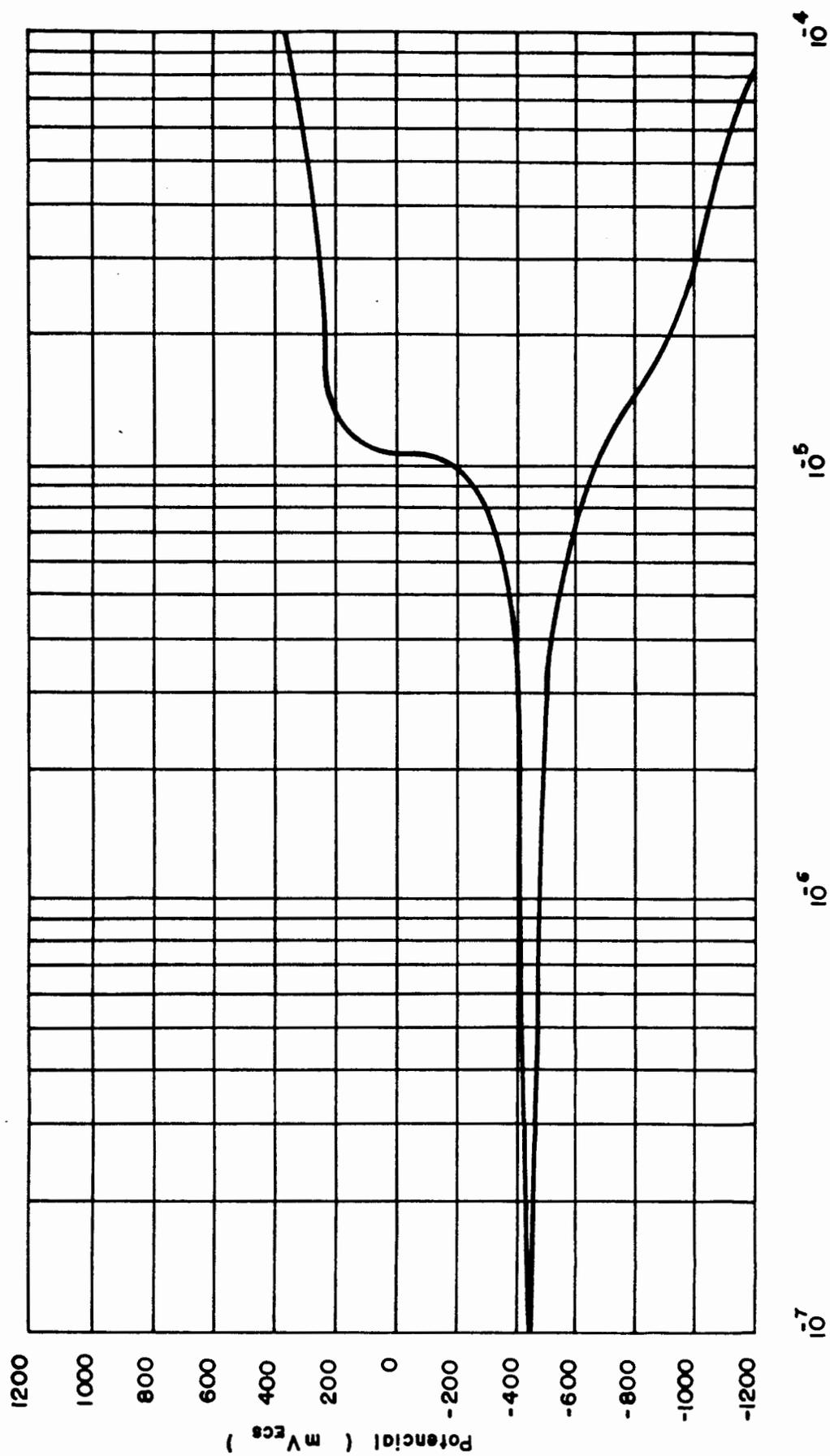
Nos ensaios realizados em meio desarejado, o aço não conseguiu atingir potenciais passivos, observando-se uma contínua diminuição no valor do potencial, até se estabilizar em

torno de  $-700$  mV (ECS), após um período de aproximadamente duas horas. Em vários ensaios em meio desarejado se observou, após algum tempo de imersão, que algumas partículas muito finas pareciam se soltar da superfície e, nesse instante, o potencial de corrosão sofria um abaixamento mais acentuado.



**DENSIDADE DE CORRENTE ( A / cm<sup>2</sup> )**

Figura 33 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl.



DENSIDADE DE CORRENTE ( A / cm<sup>2</sup> )

Figura 34 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl.

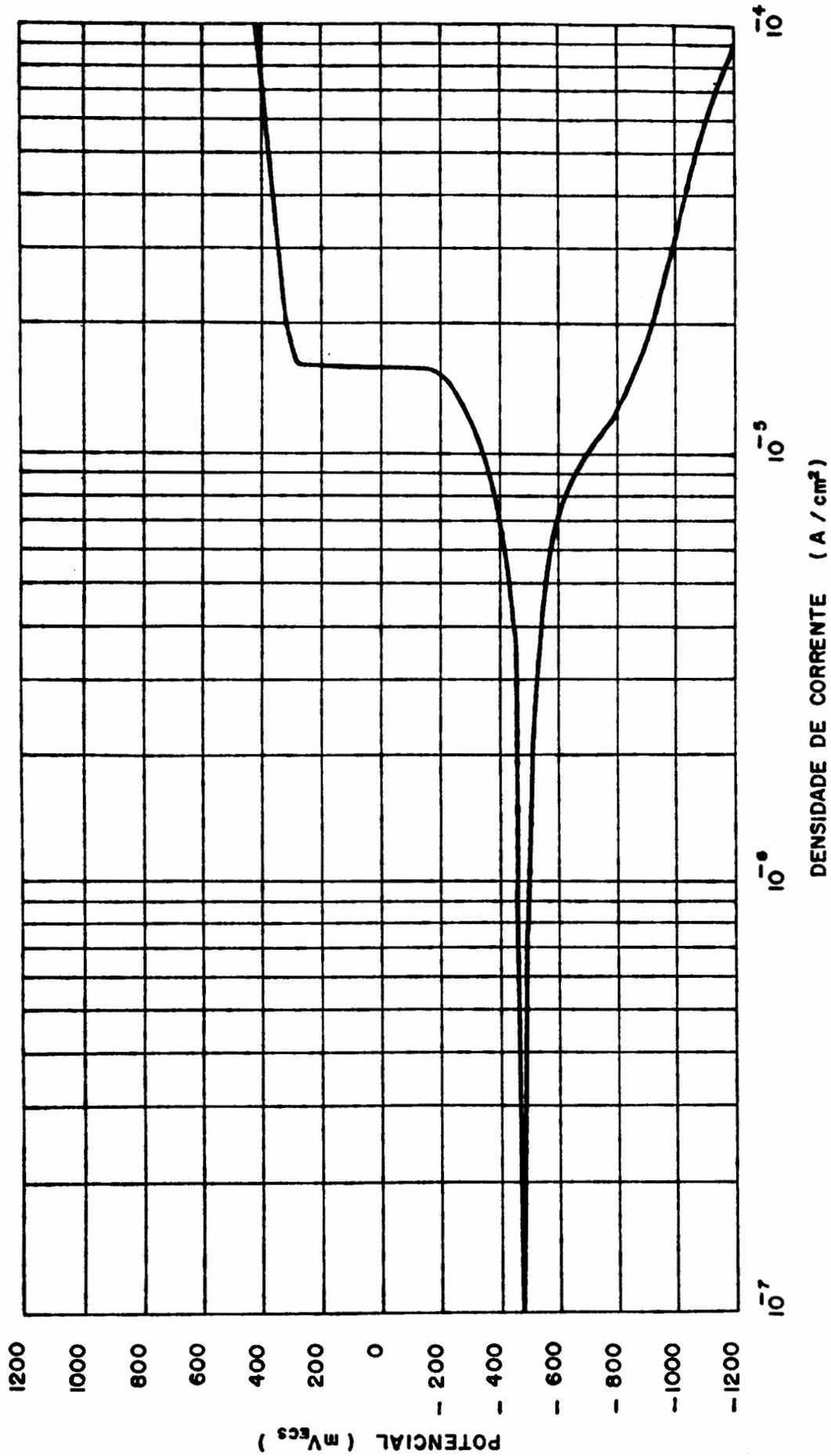


Figura 35 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl.

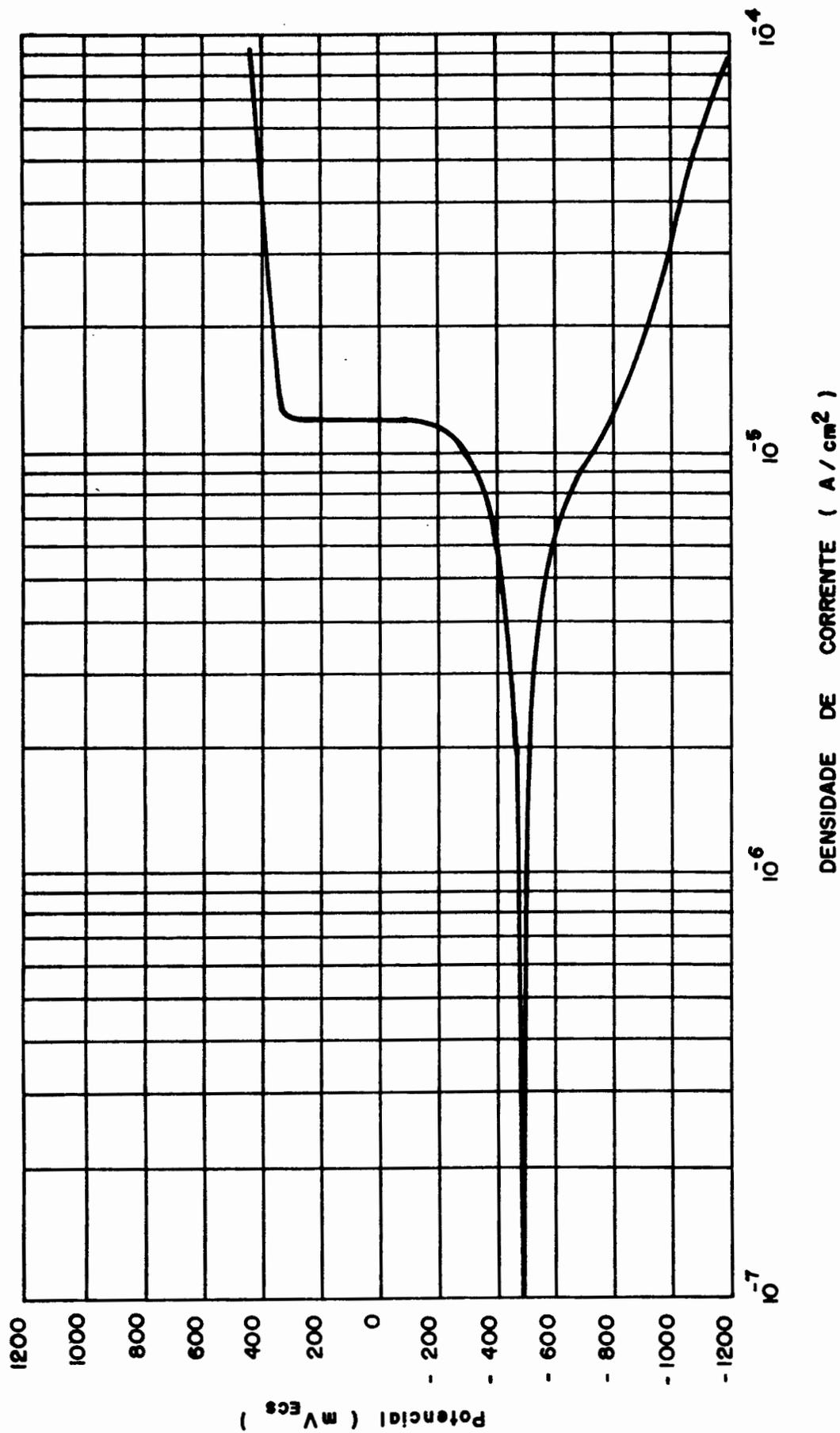


Figura 36 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl.

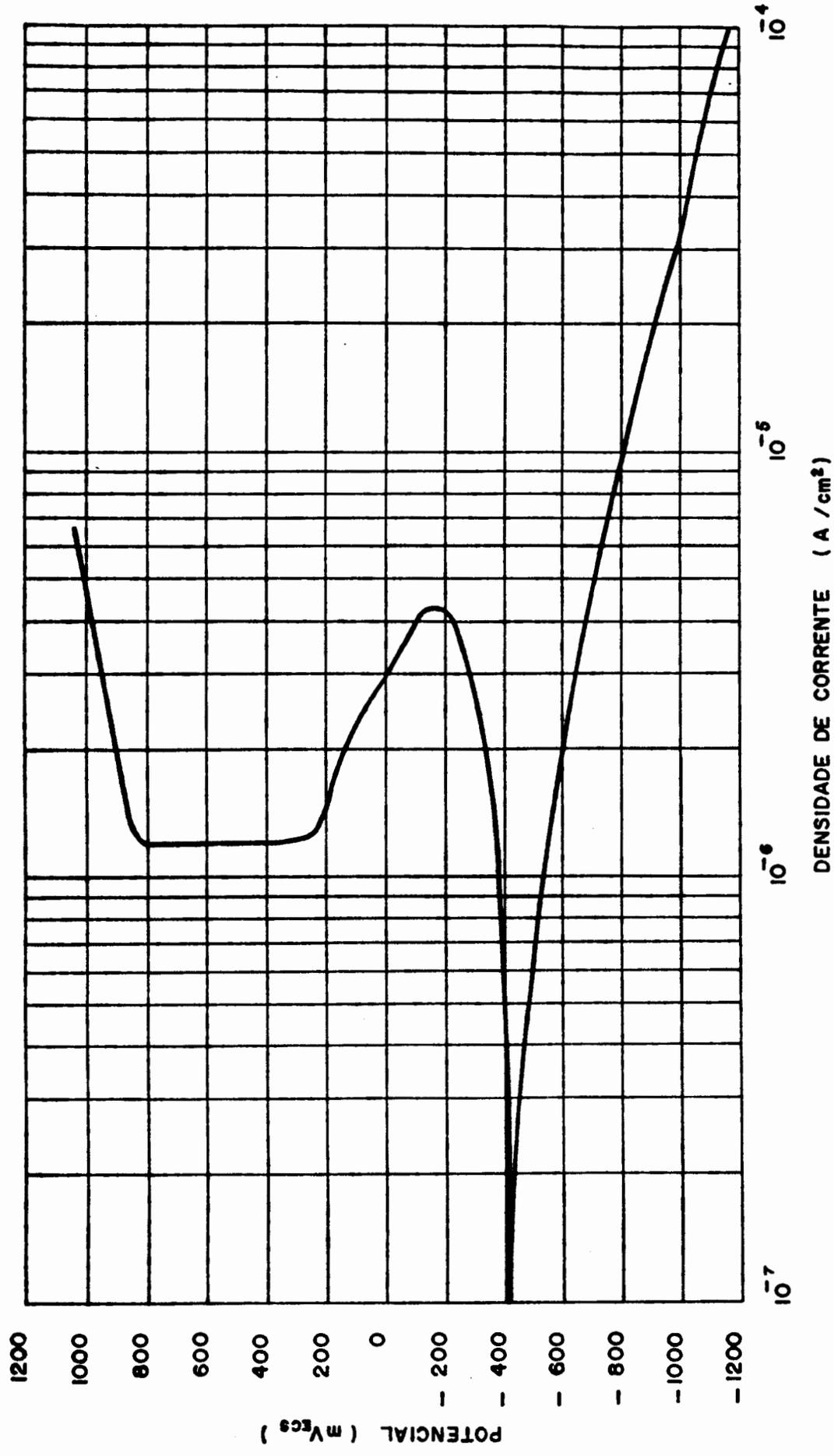


Figura 37 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl.

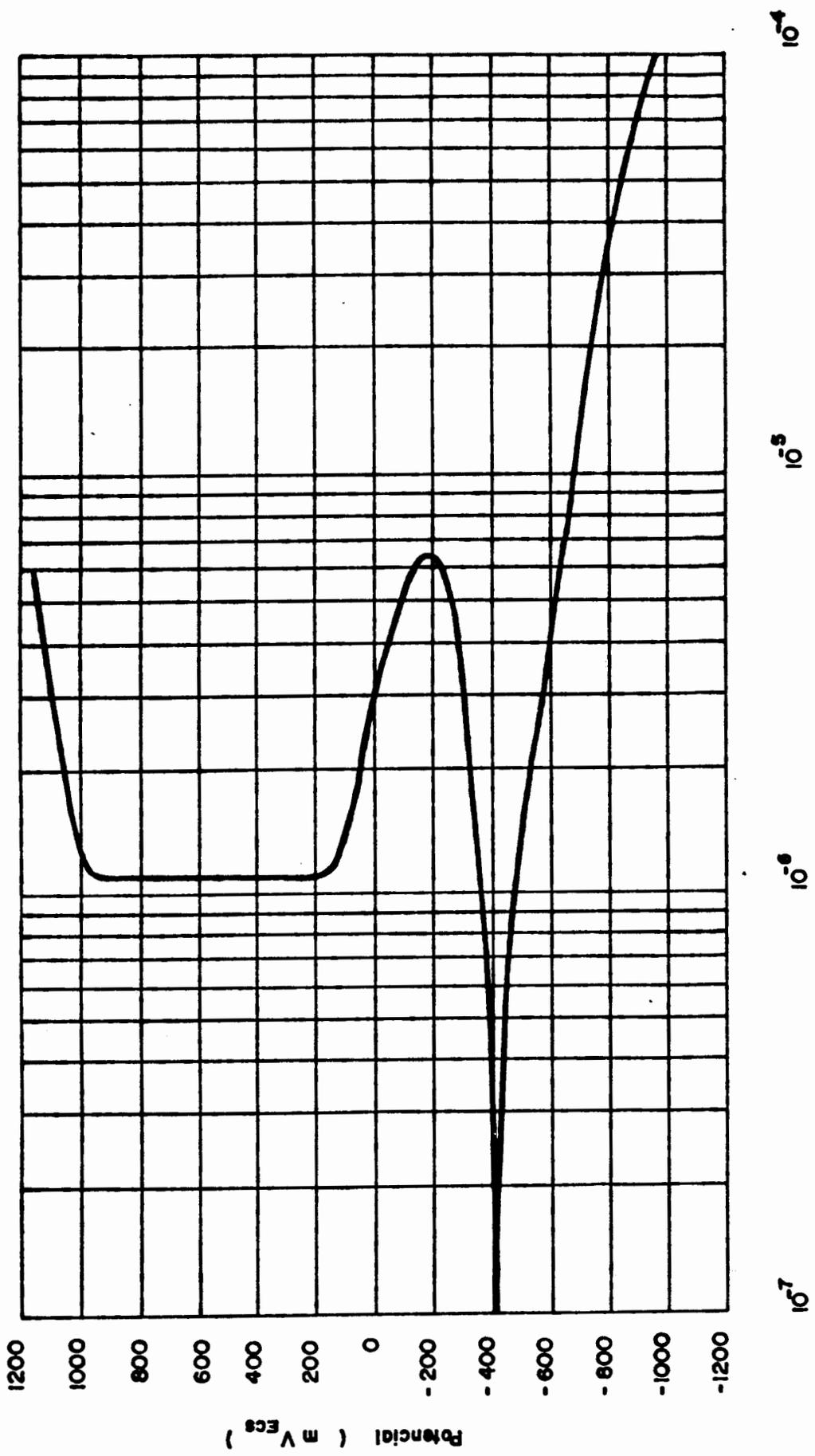
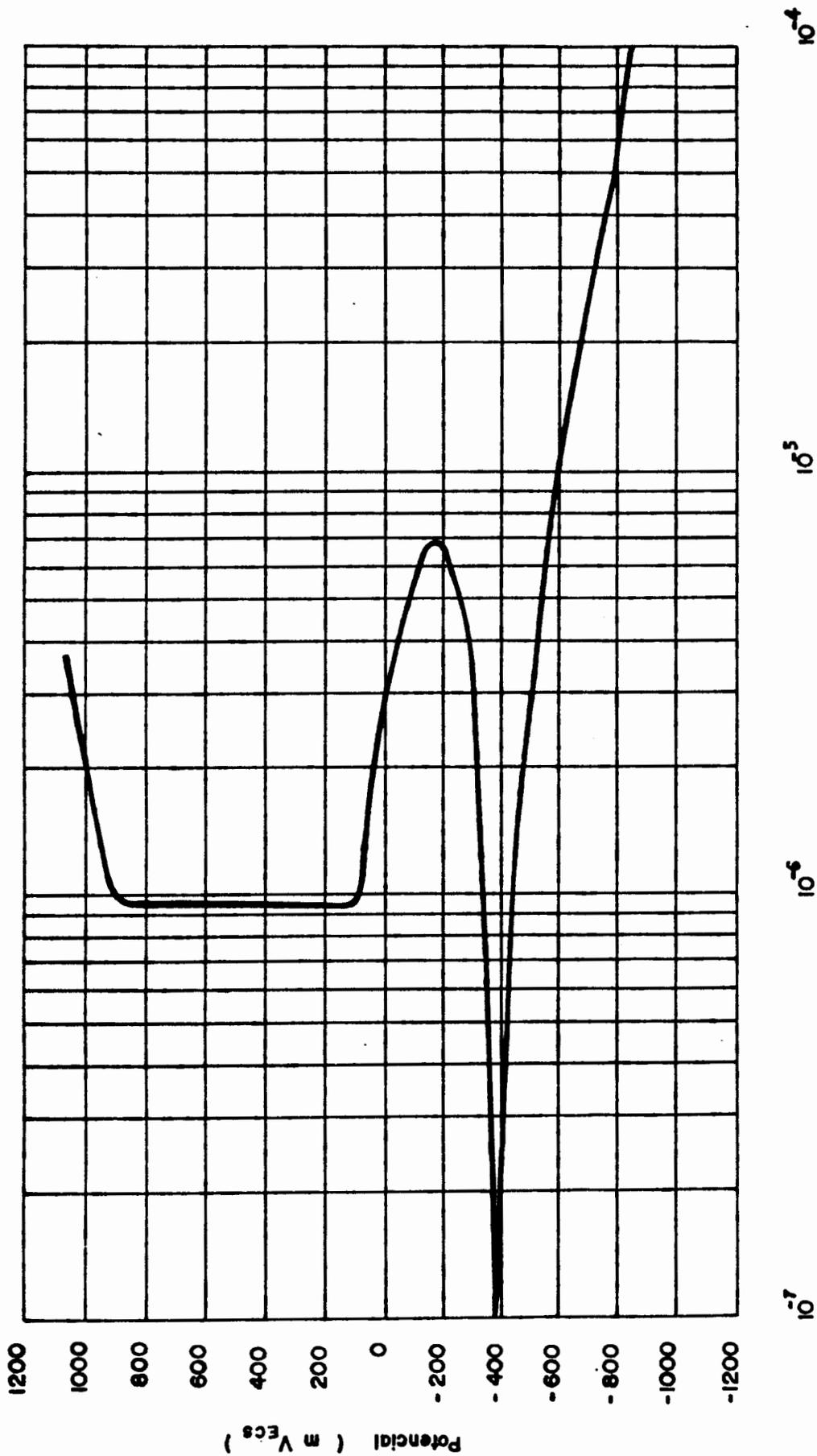


Figura 38 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl.



DENSIDADE DE CORRENTE ( A / cm<sup>2</sup> )

Figura 39 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio + 10 ppm de NaCl.

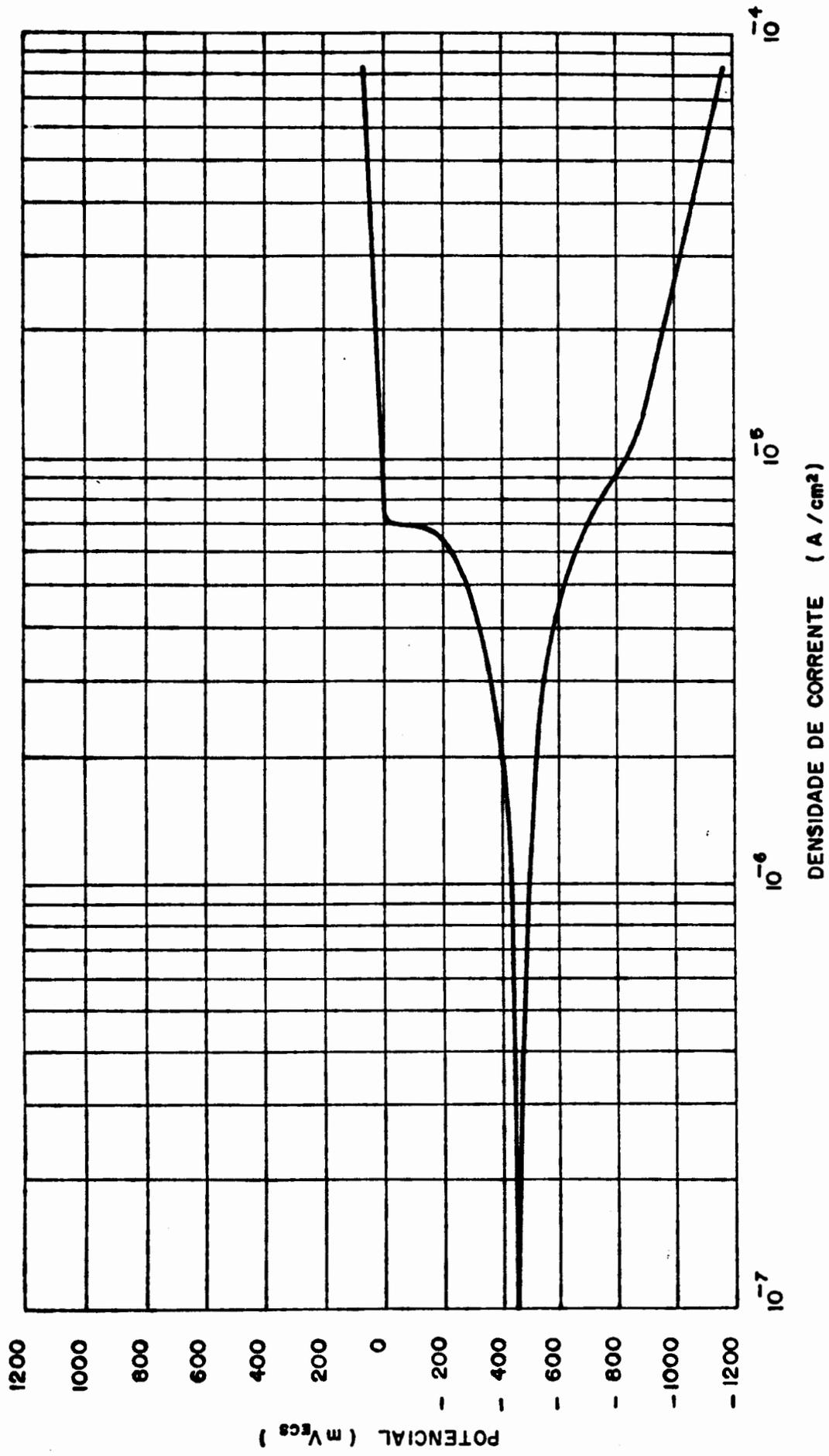


Figura 40 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

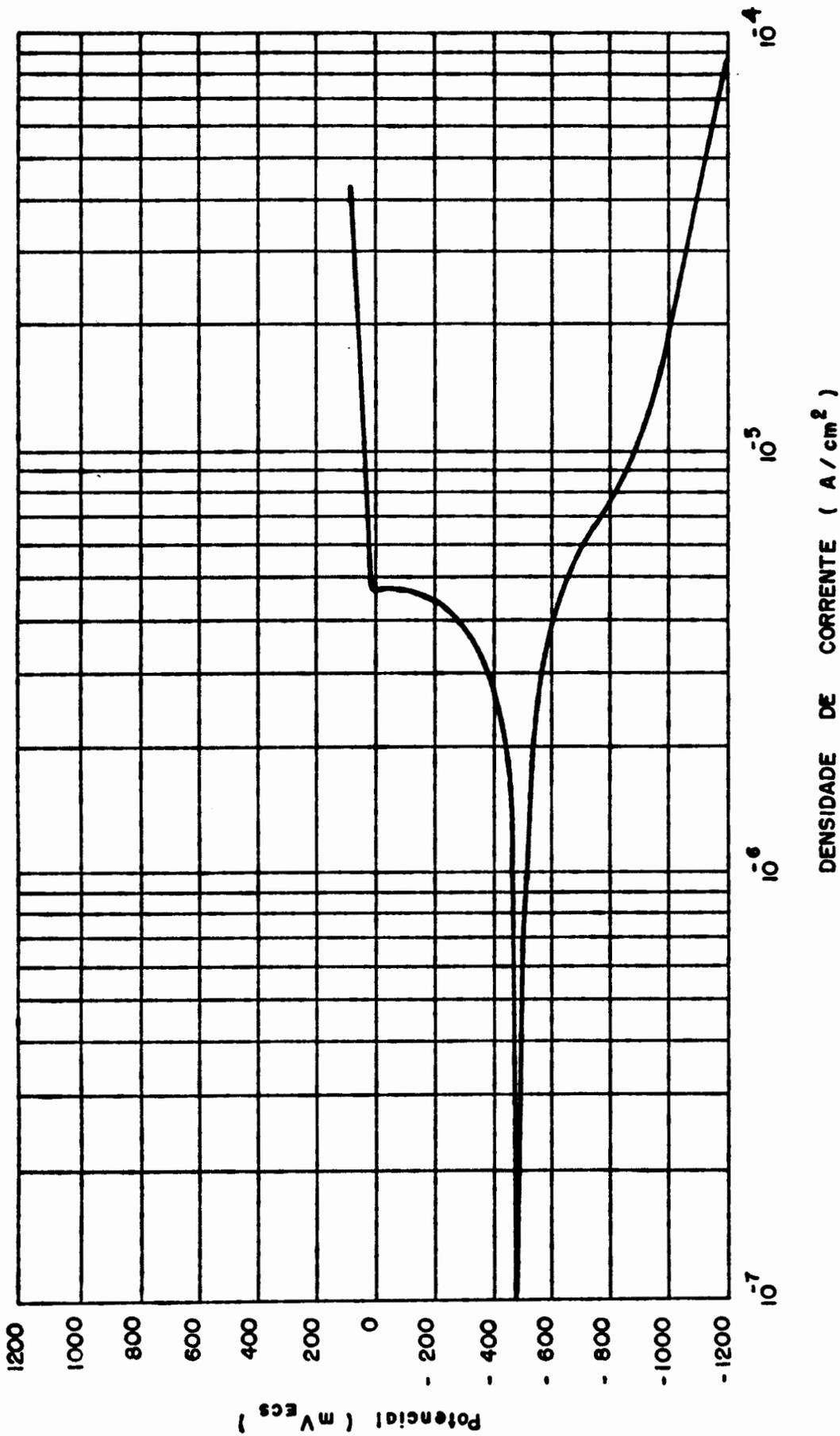


Figura 41 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

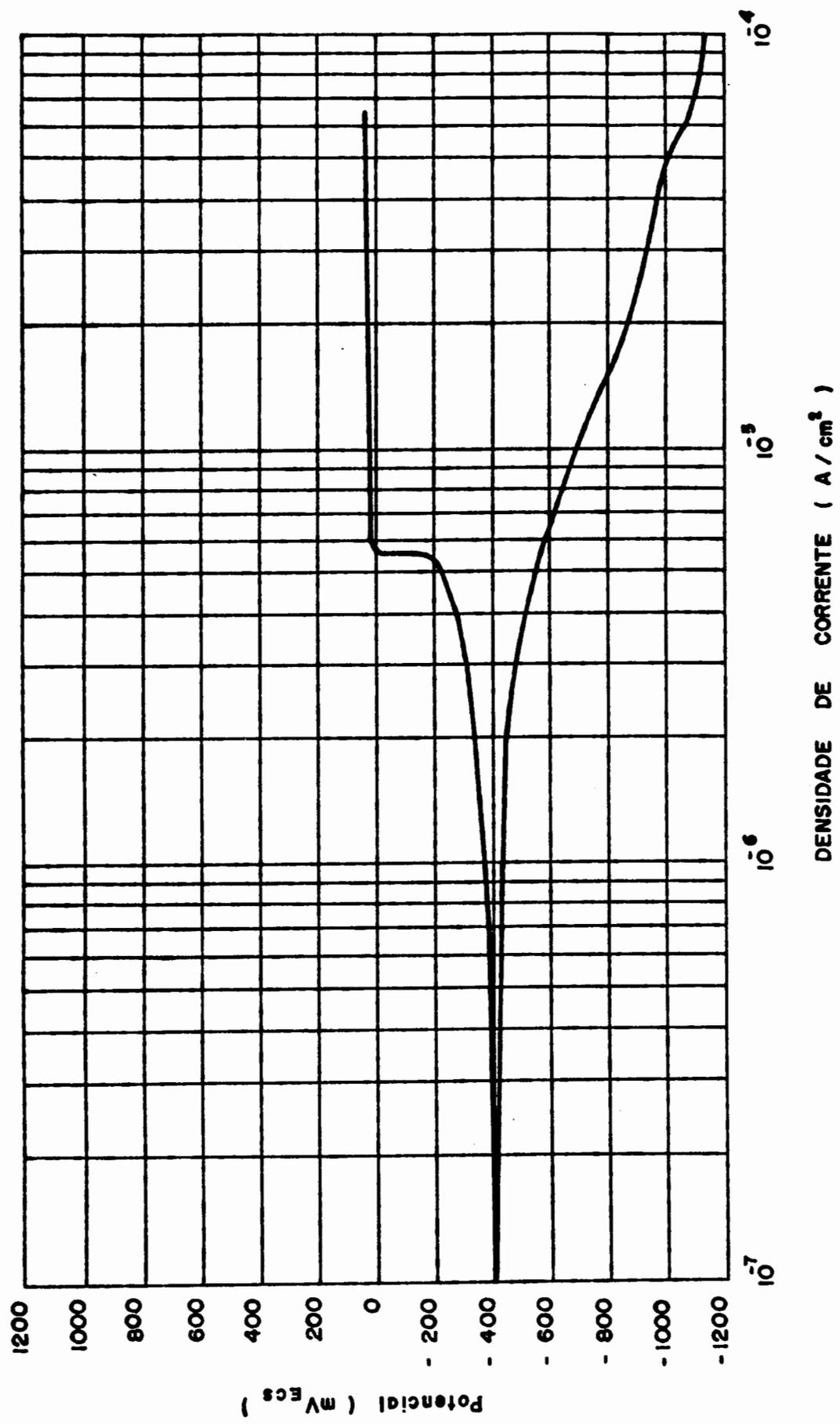
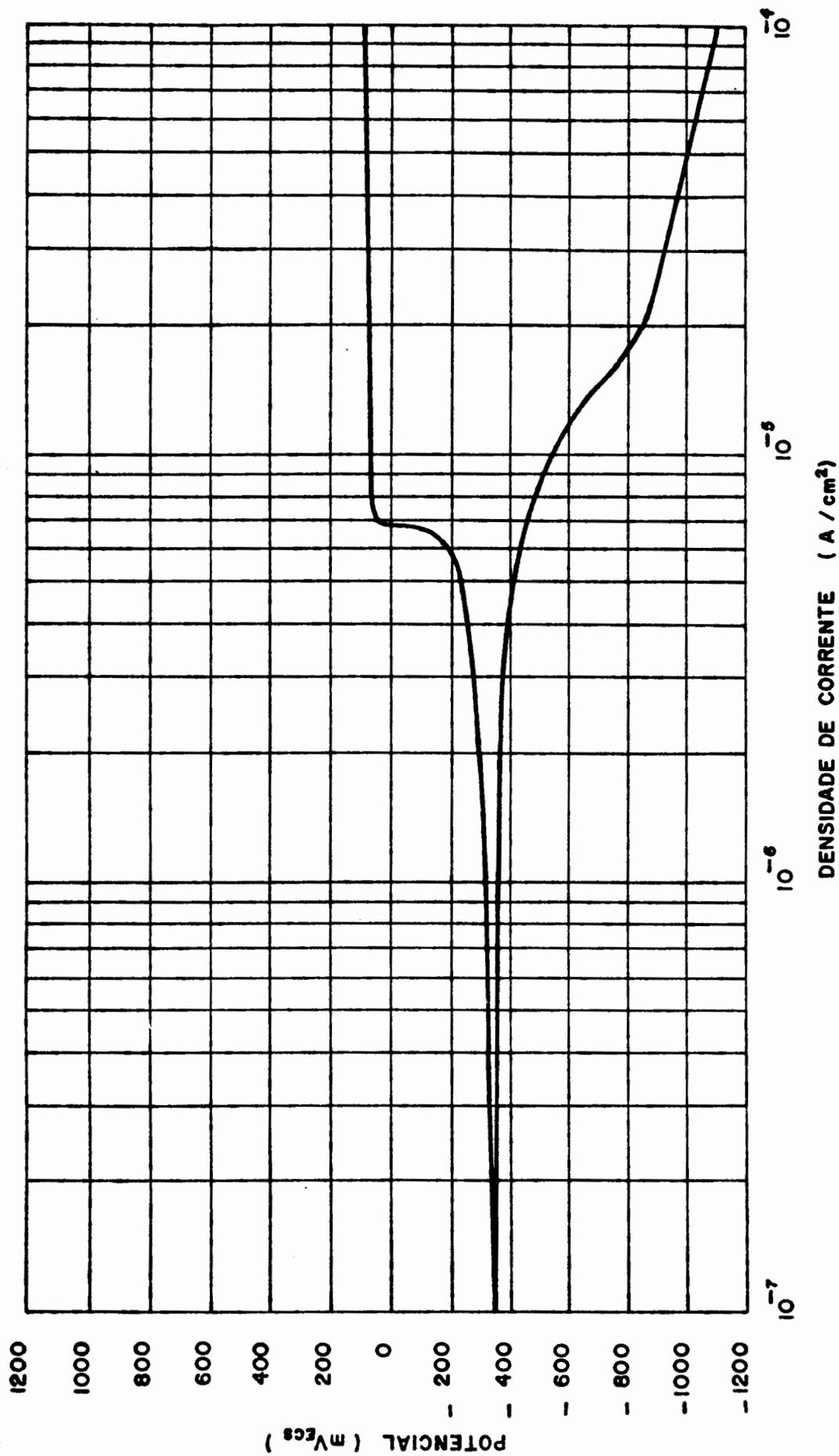


Figura 42 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.



DENSIDADE DE CORRENTE ( $A/cm^2$ )

Figura 43 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

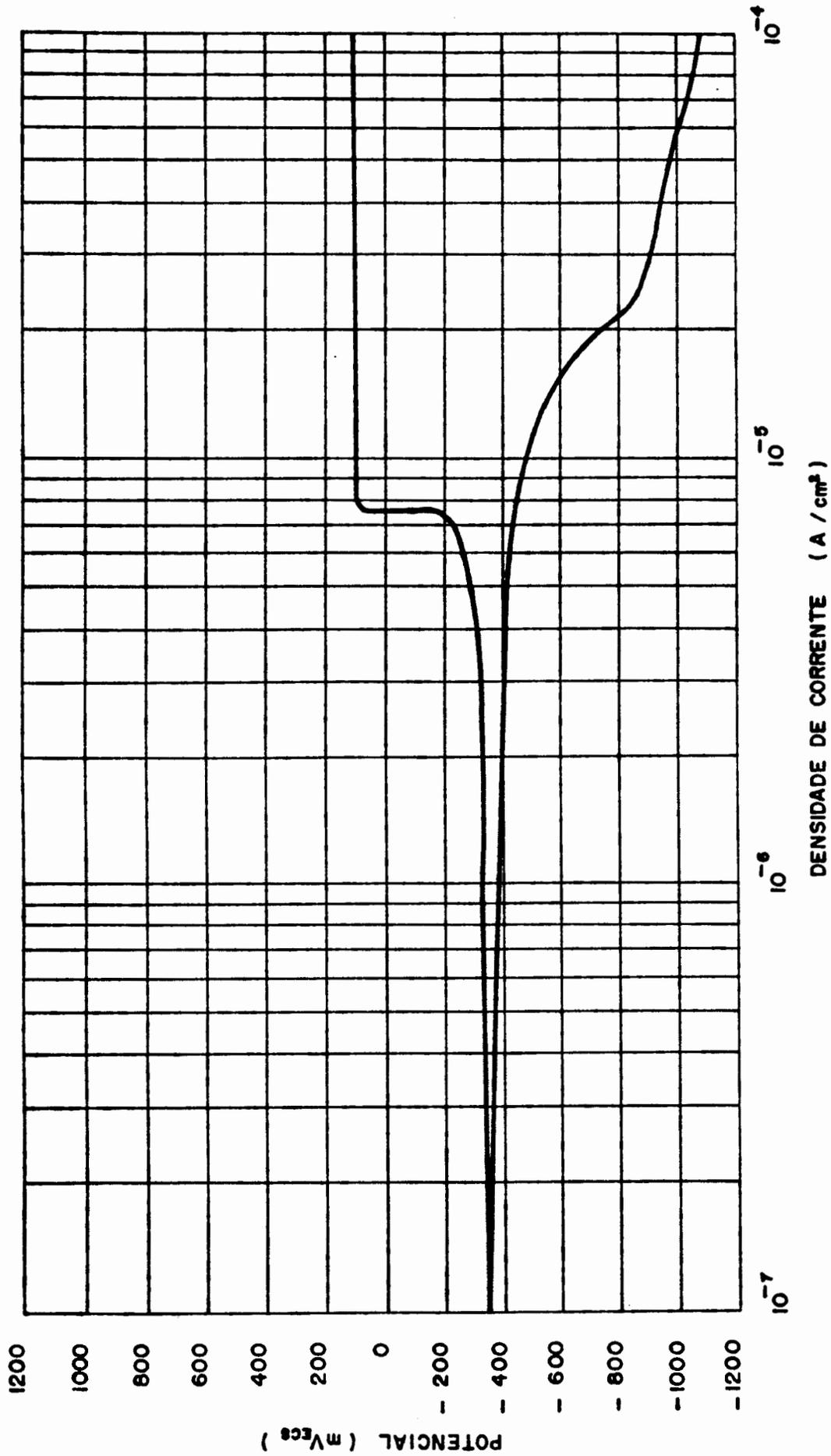


Figura 44 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

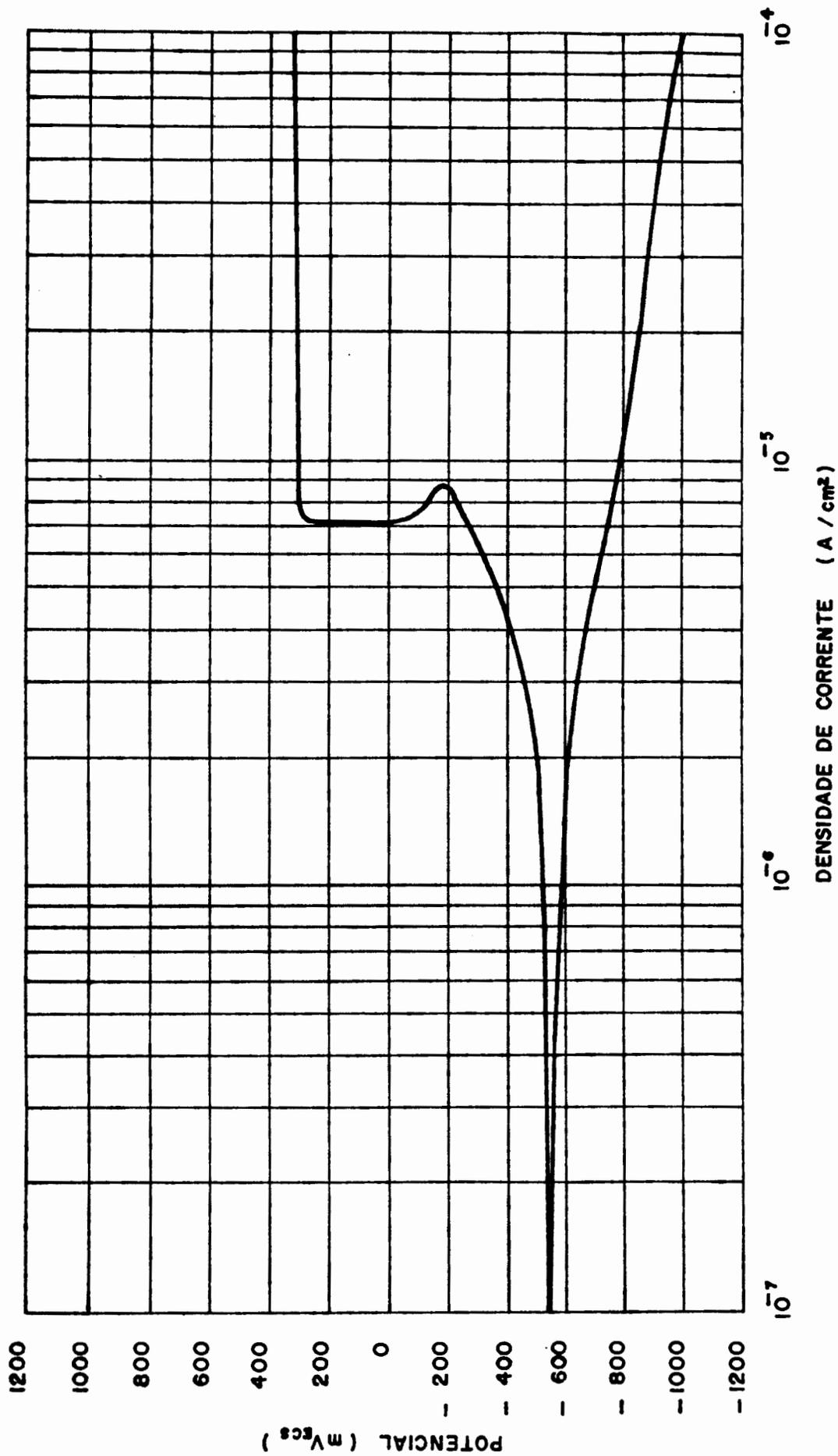


Figura 45 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

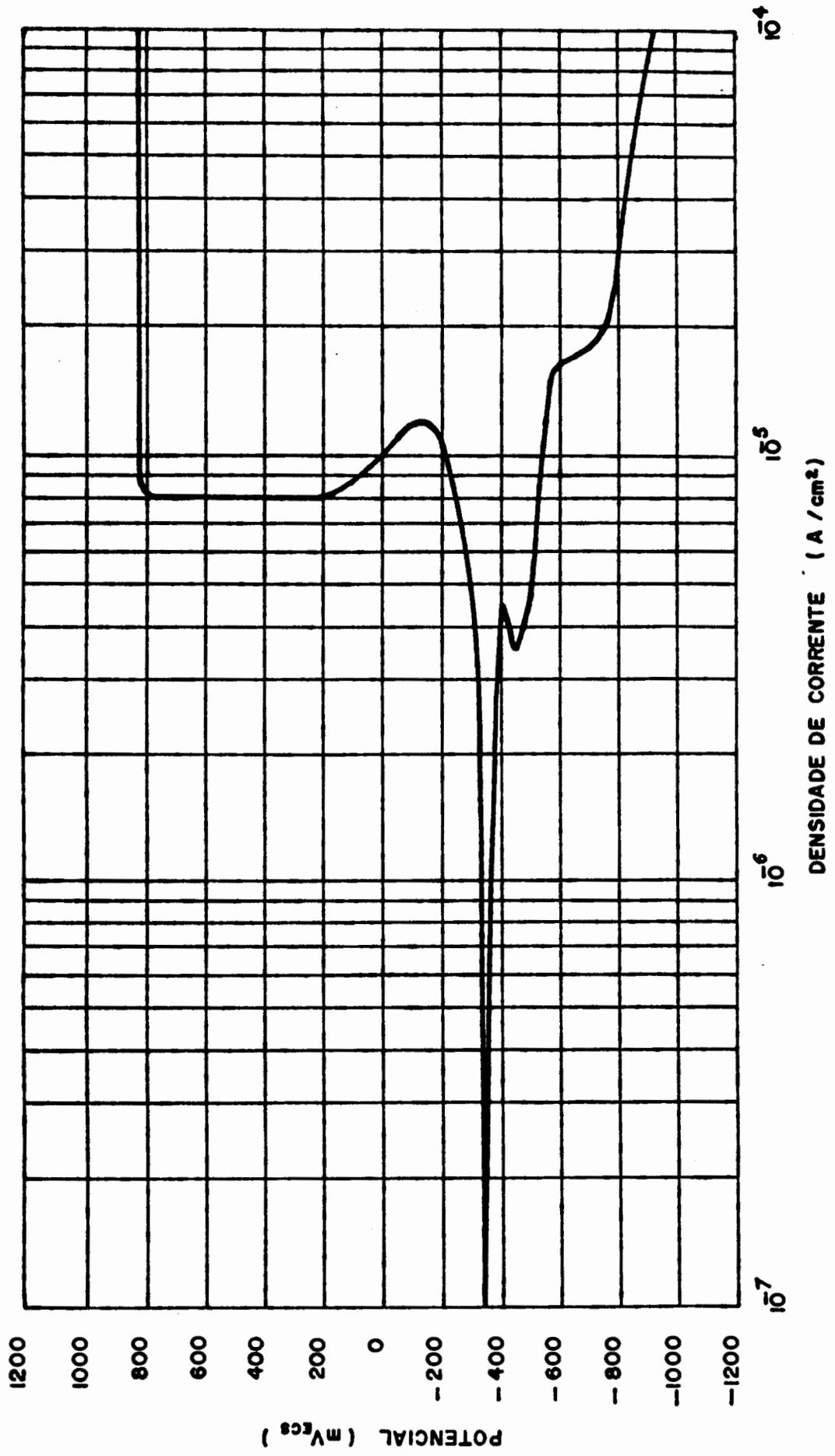


Figura 46 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

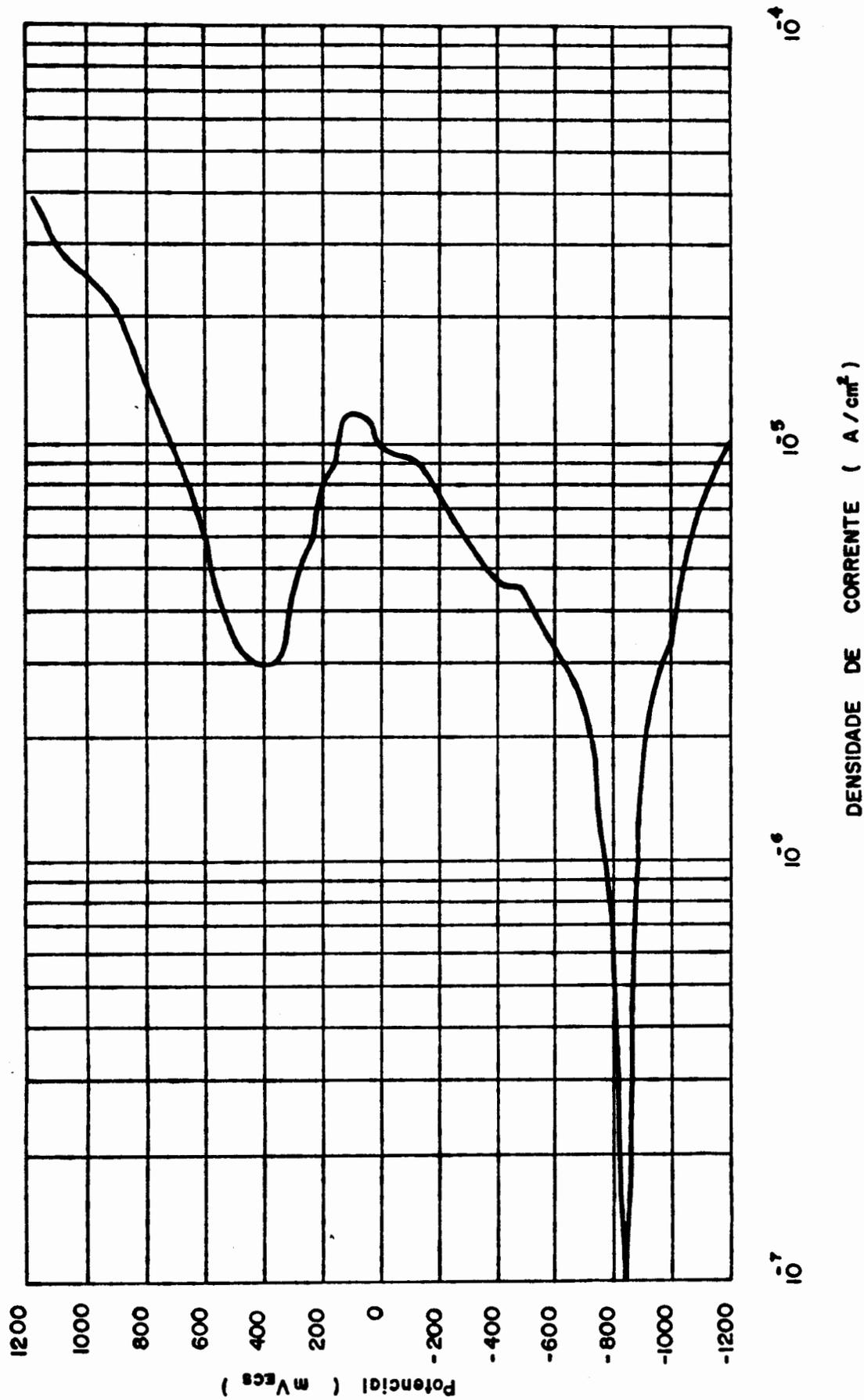


Figura 47 - Curva de polarização potenciosstática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio.

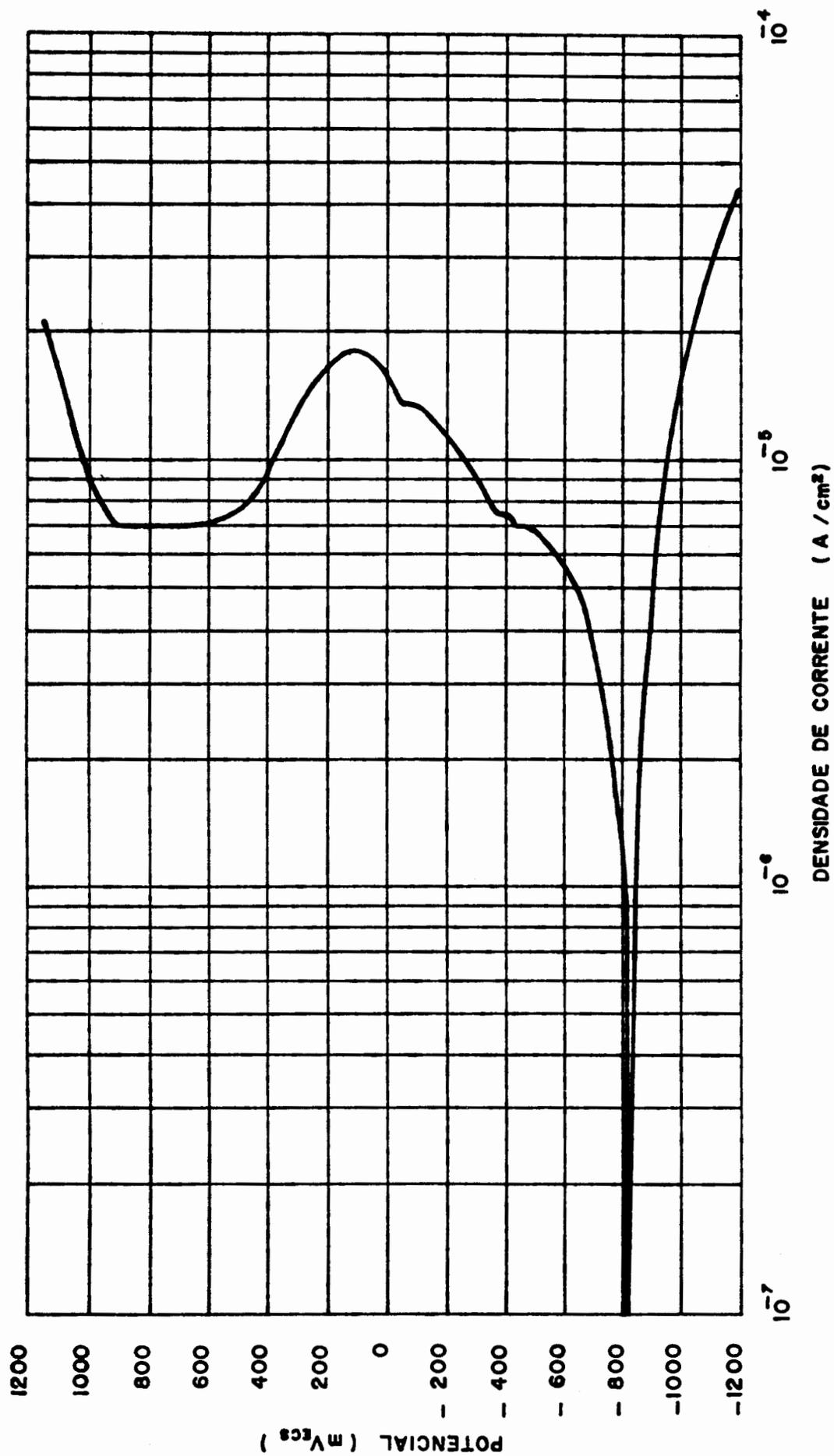


Figura 48 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio.

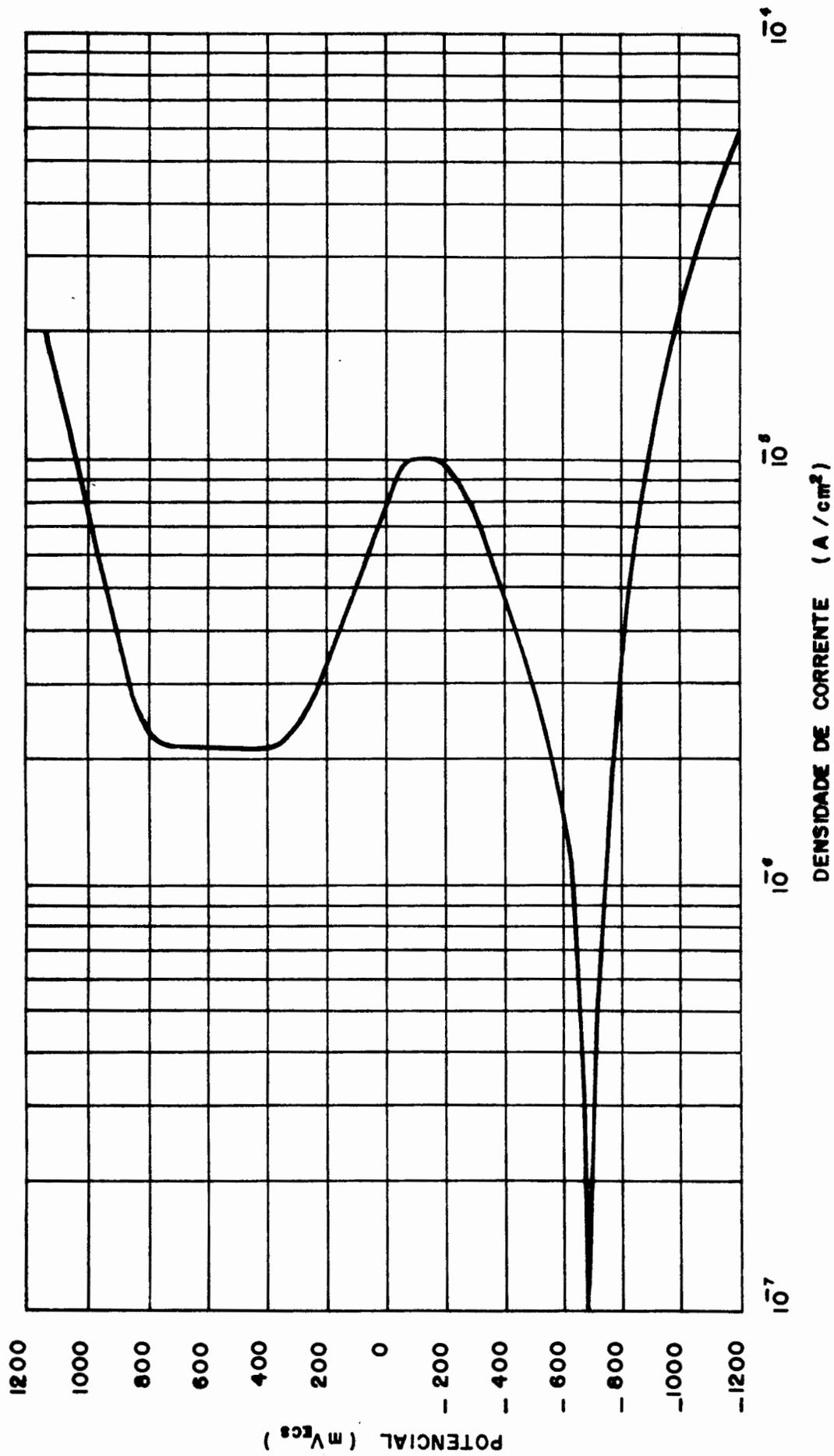


Figura 49 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio.

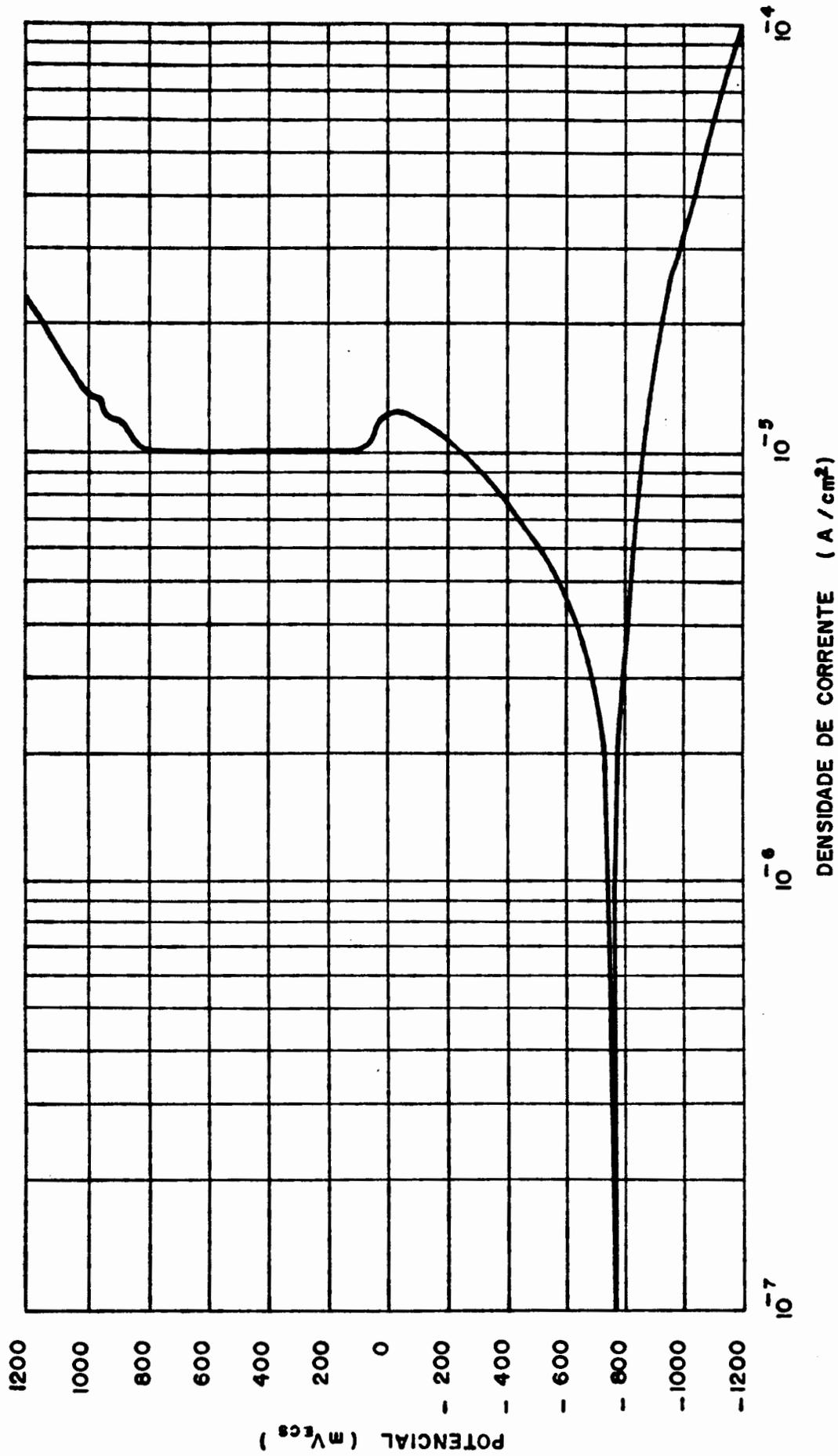


Figura 50 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio.

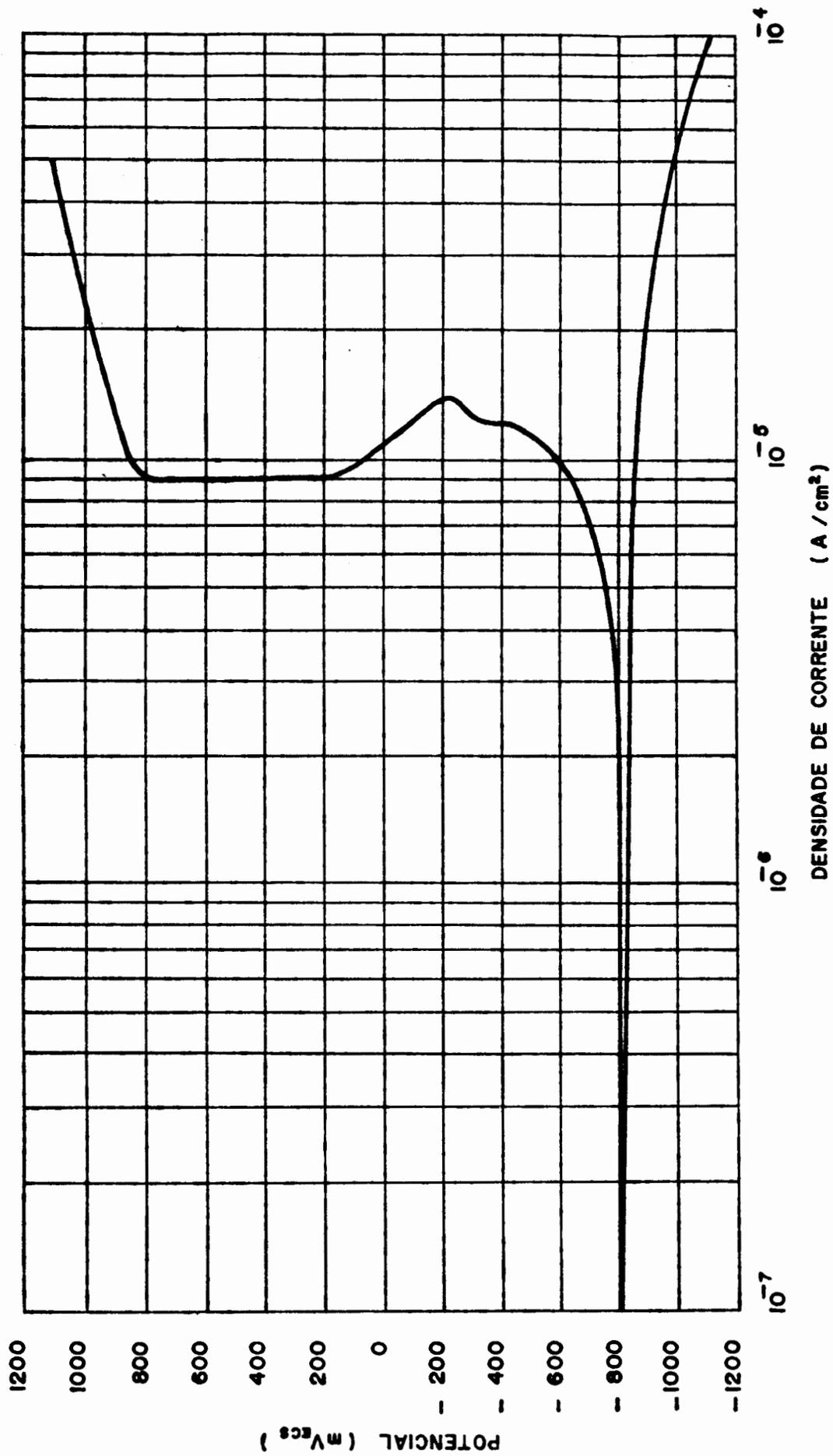


Figura 51 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio.

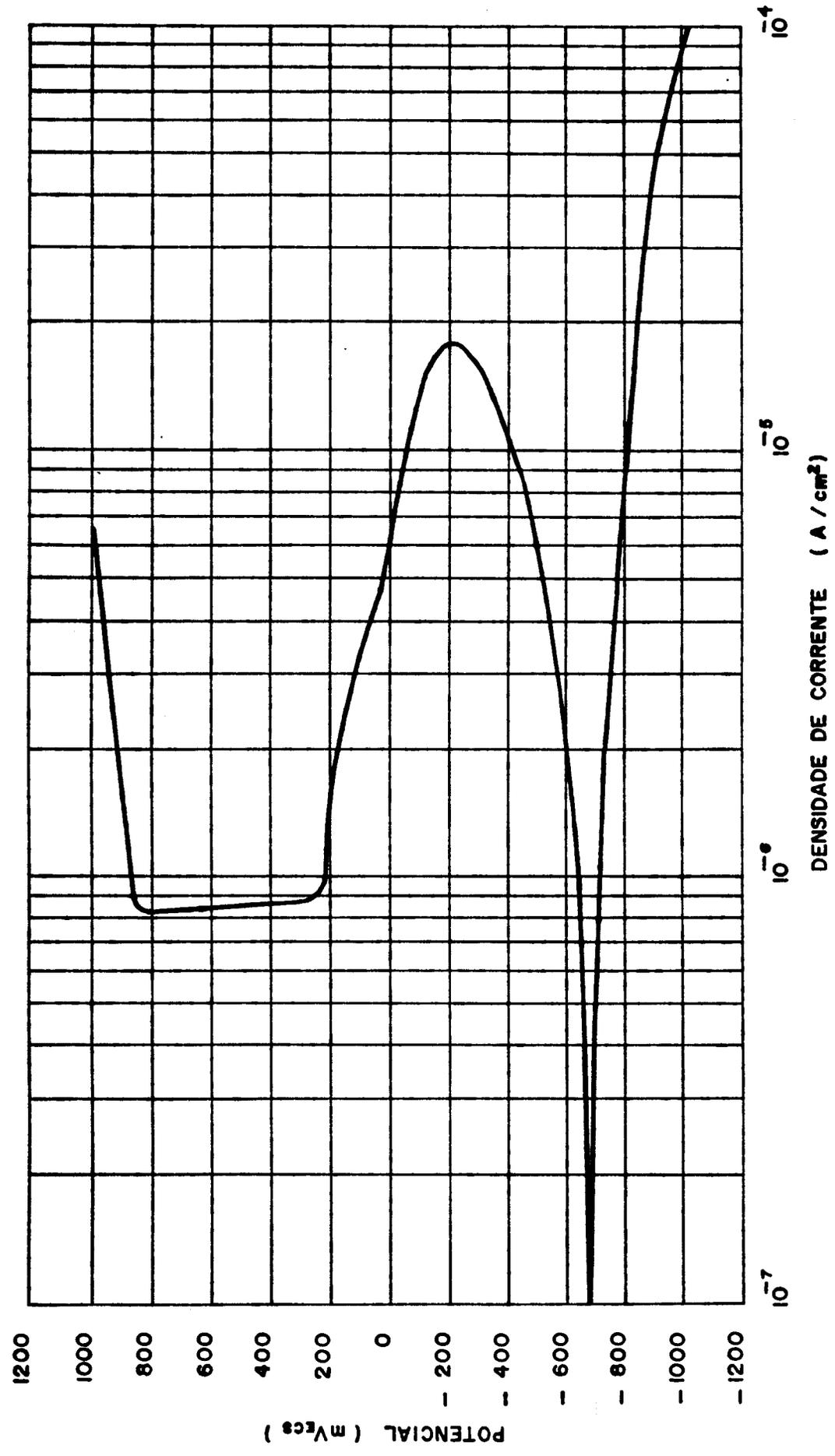


Figura 52 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio.

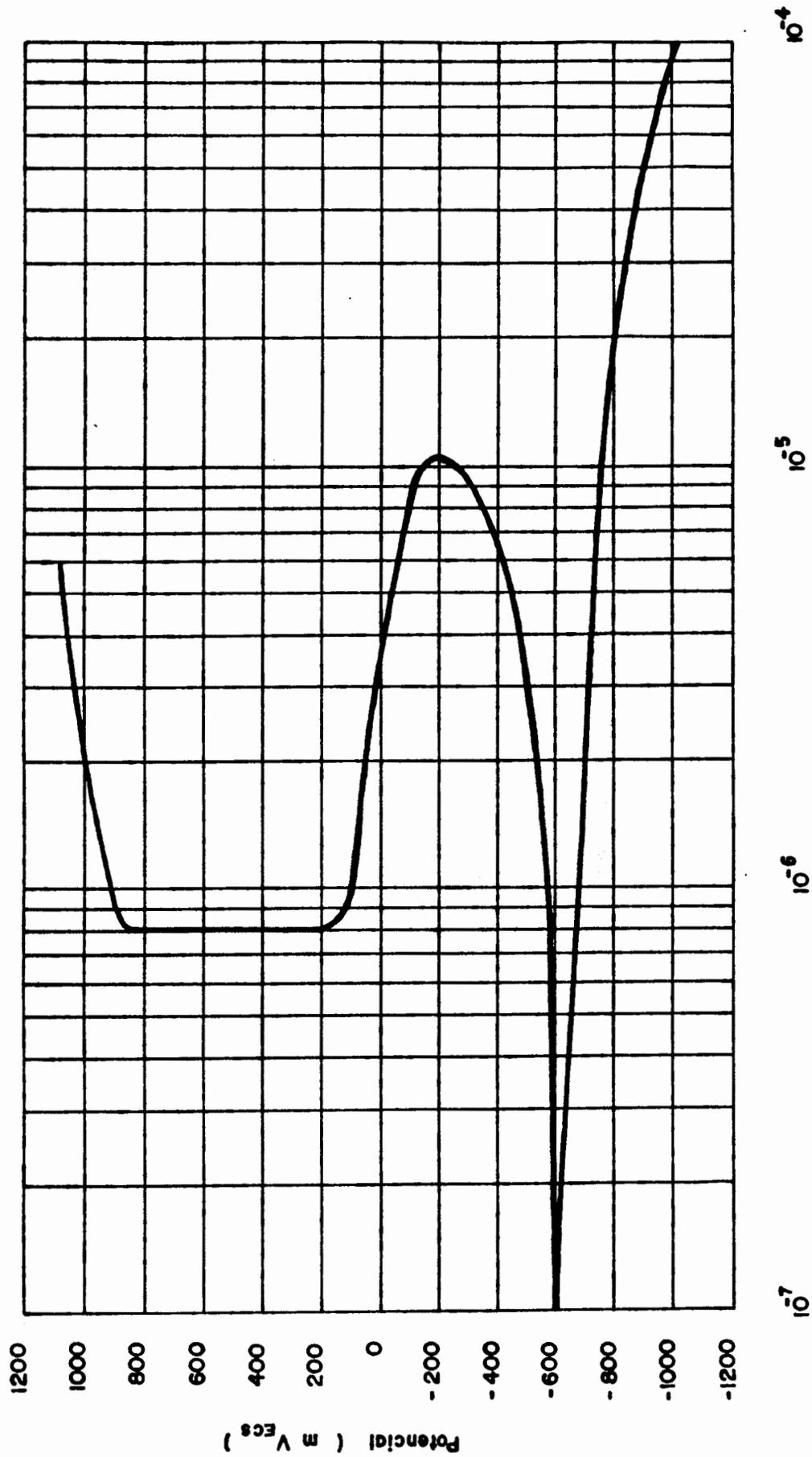
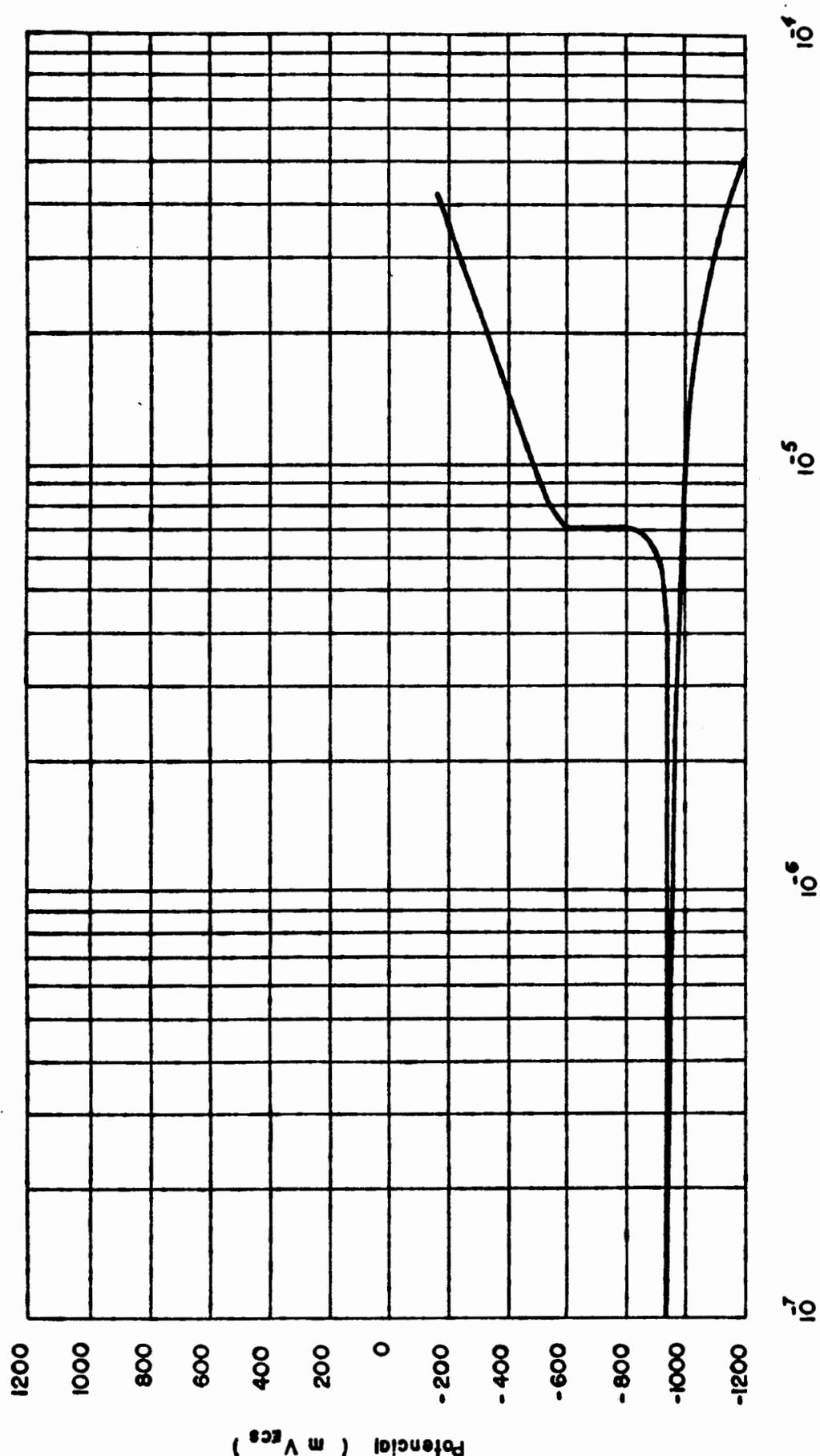


Figura 53 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio.



DENSIDADE DE CORRENTE ( A / cm<sup>2</sup> )

Figura 54 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

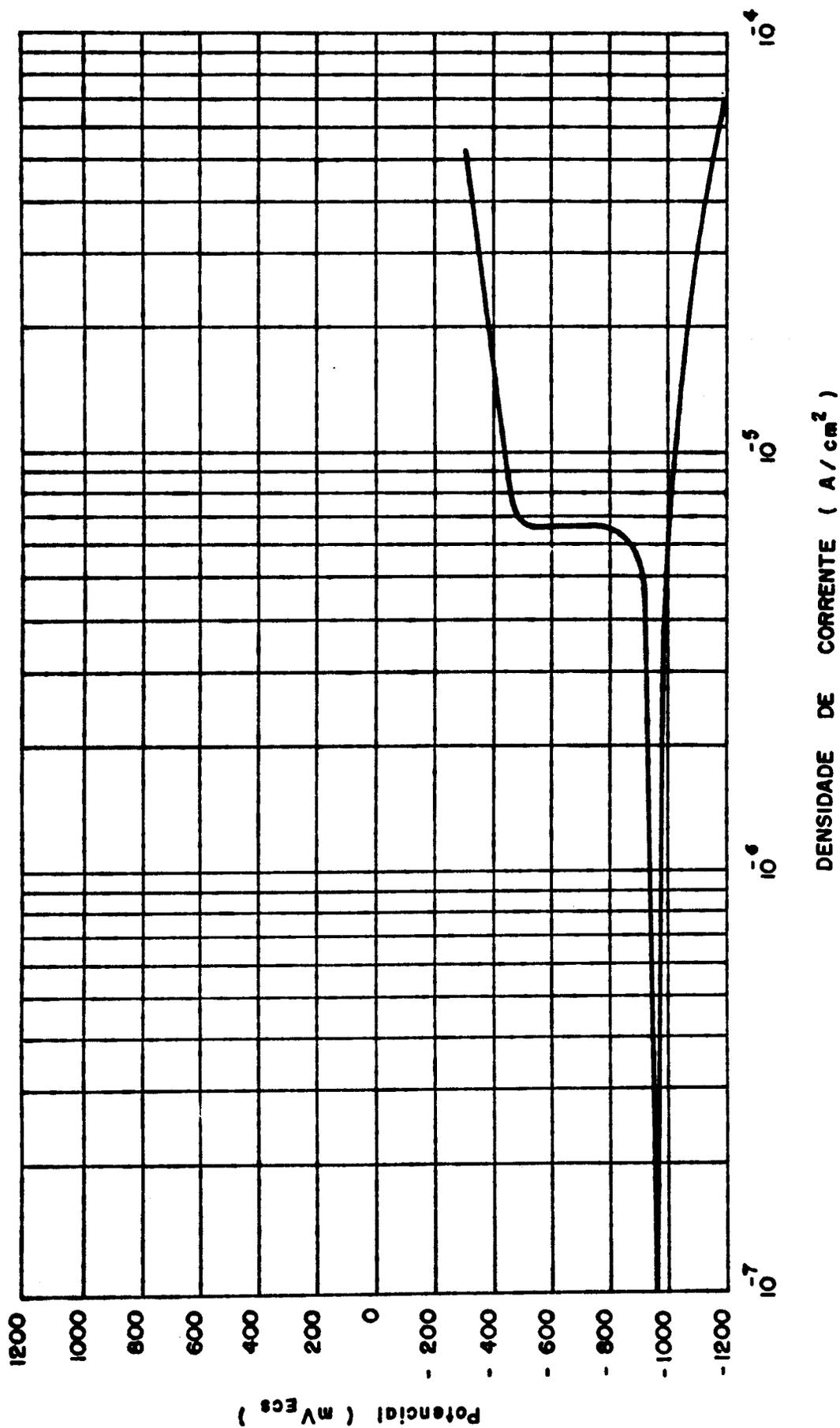


Figura 55 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

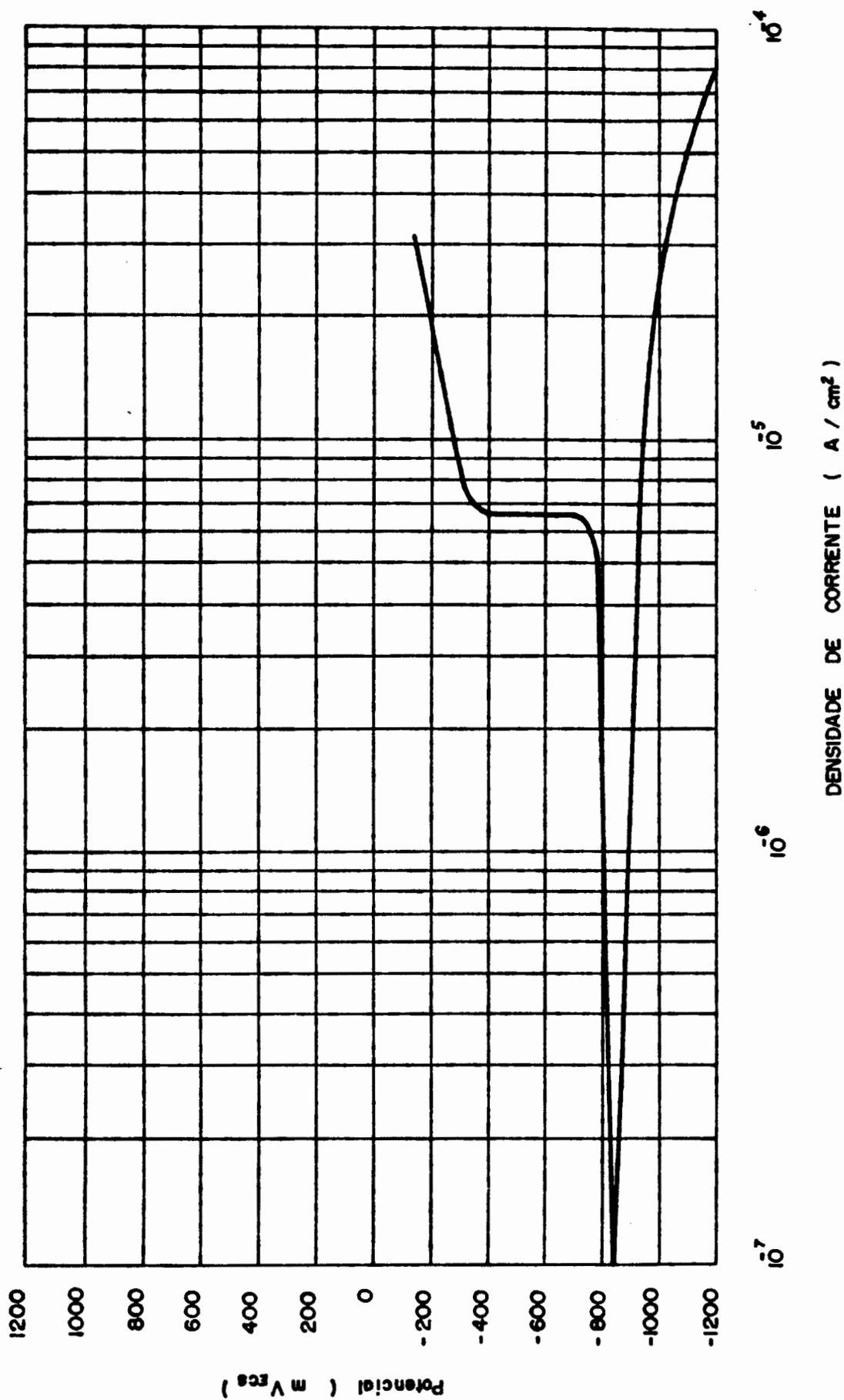
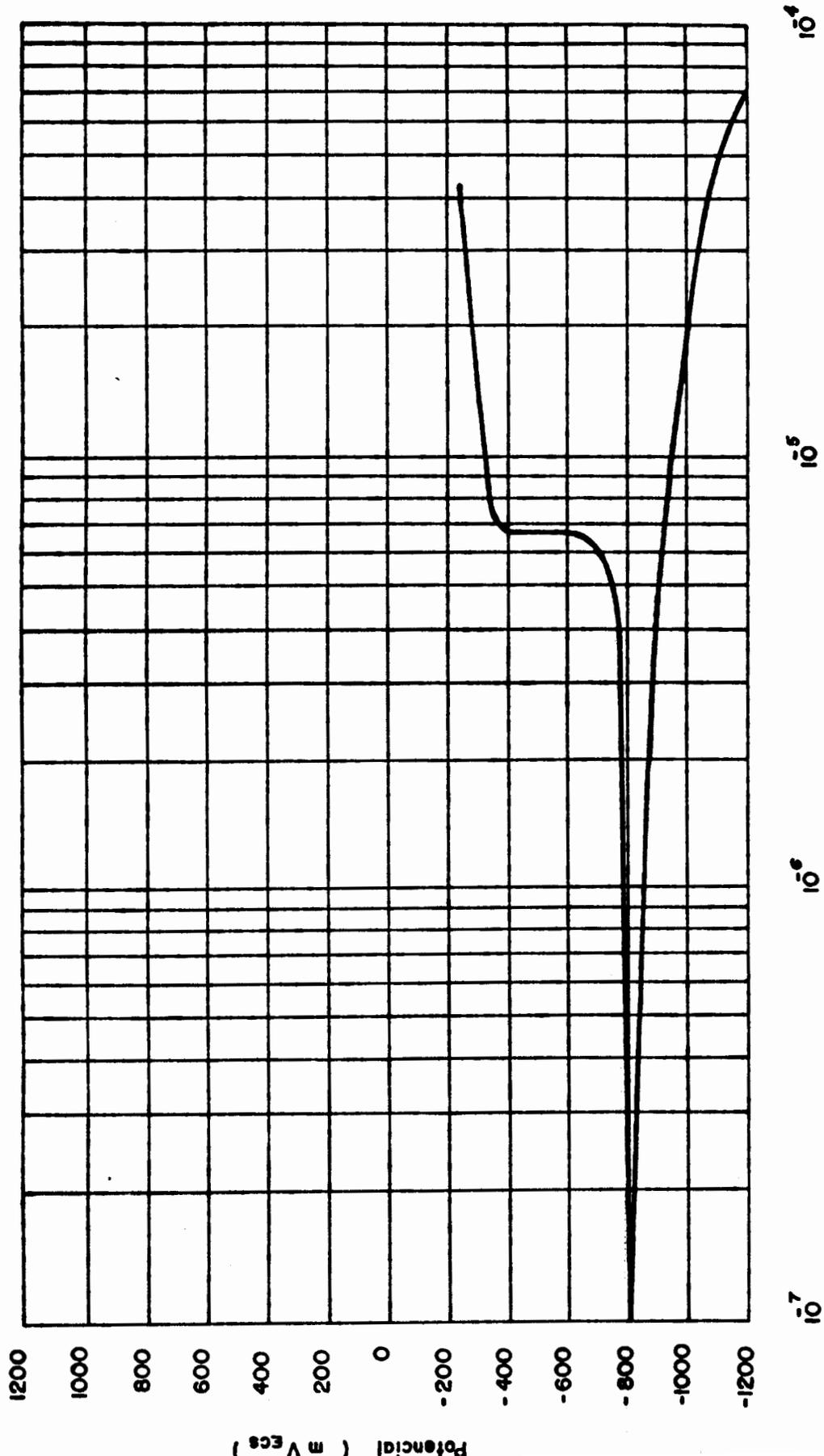


Figura 56 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.



**DENSIDADE DE CORRENTE ( A / cm<sup>2</sup> )**

Figura 57 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução contendo 200 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

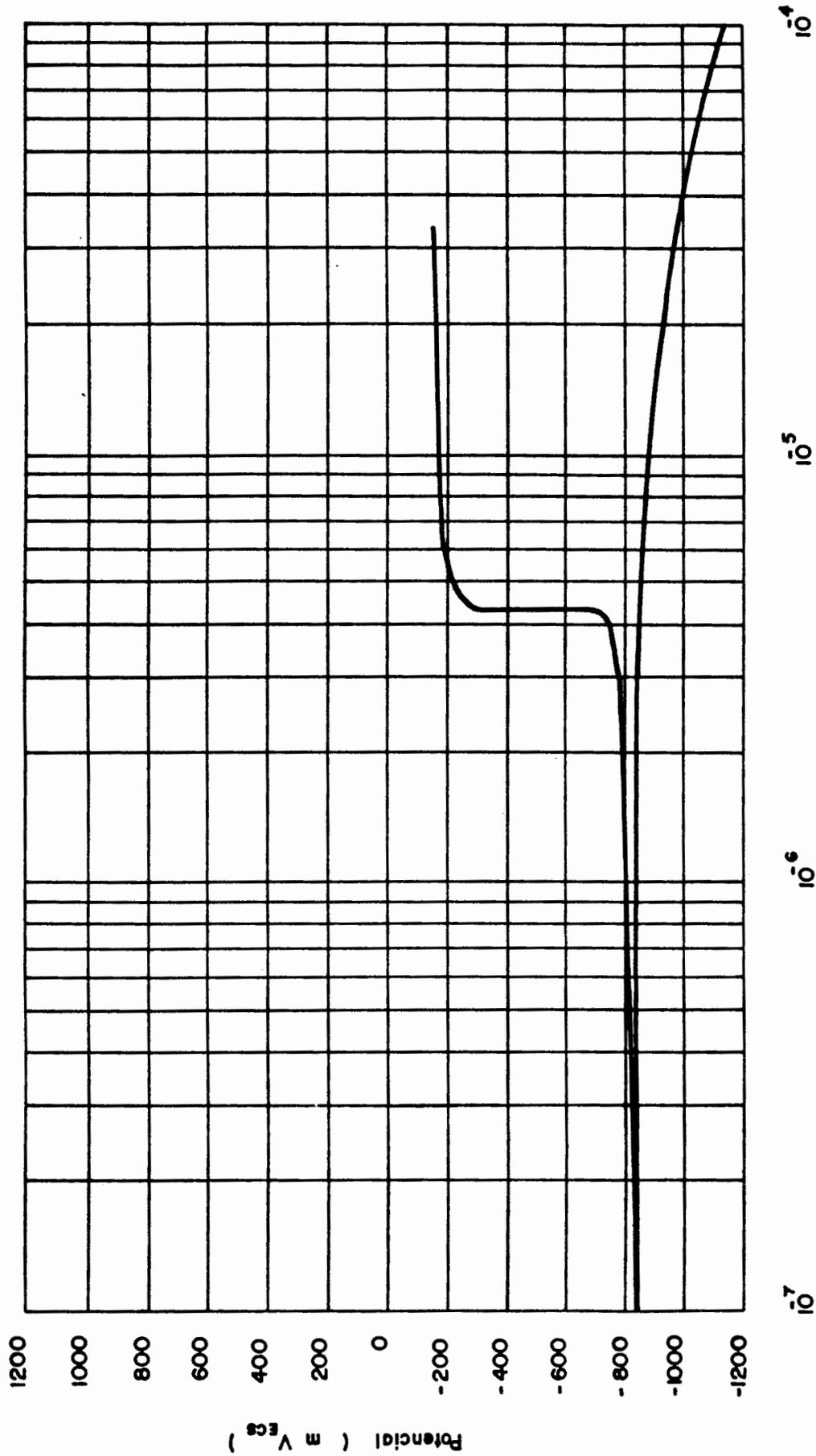
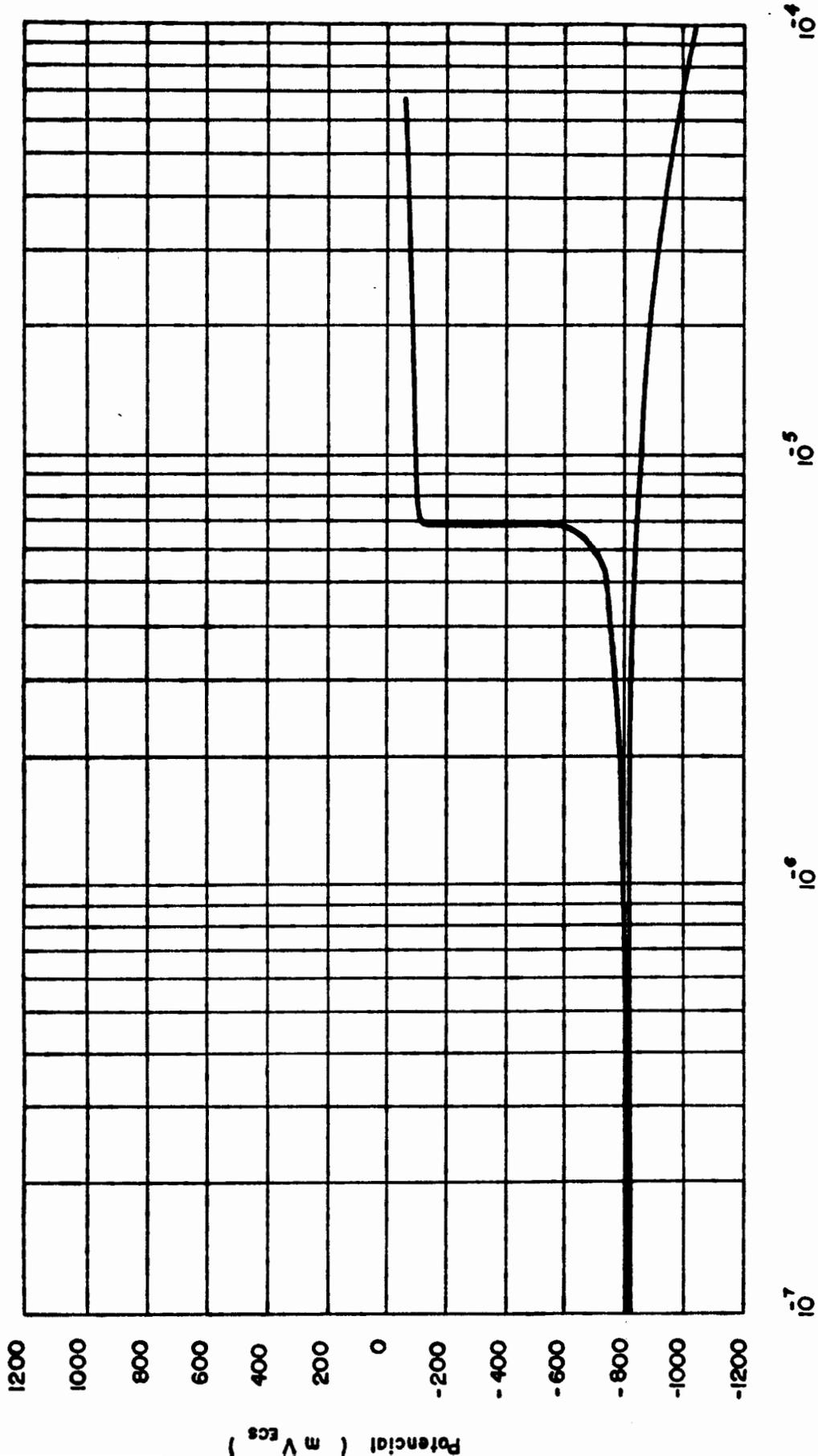
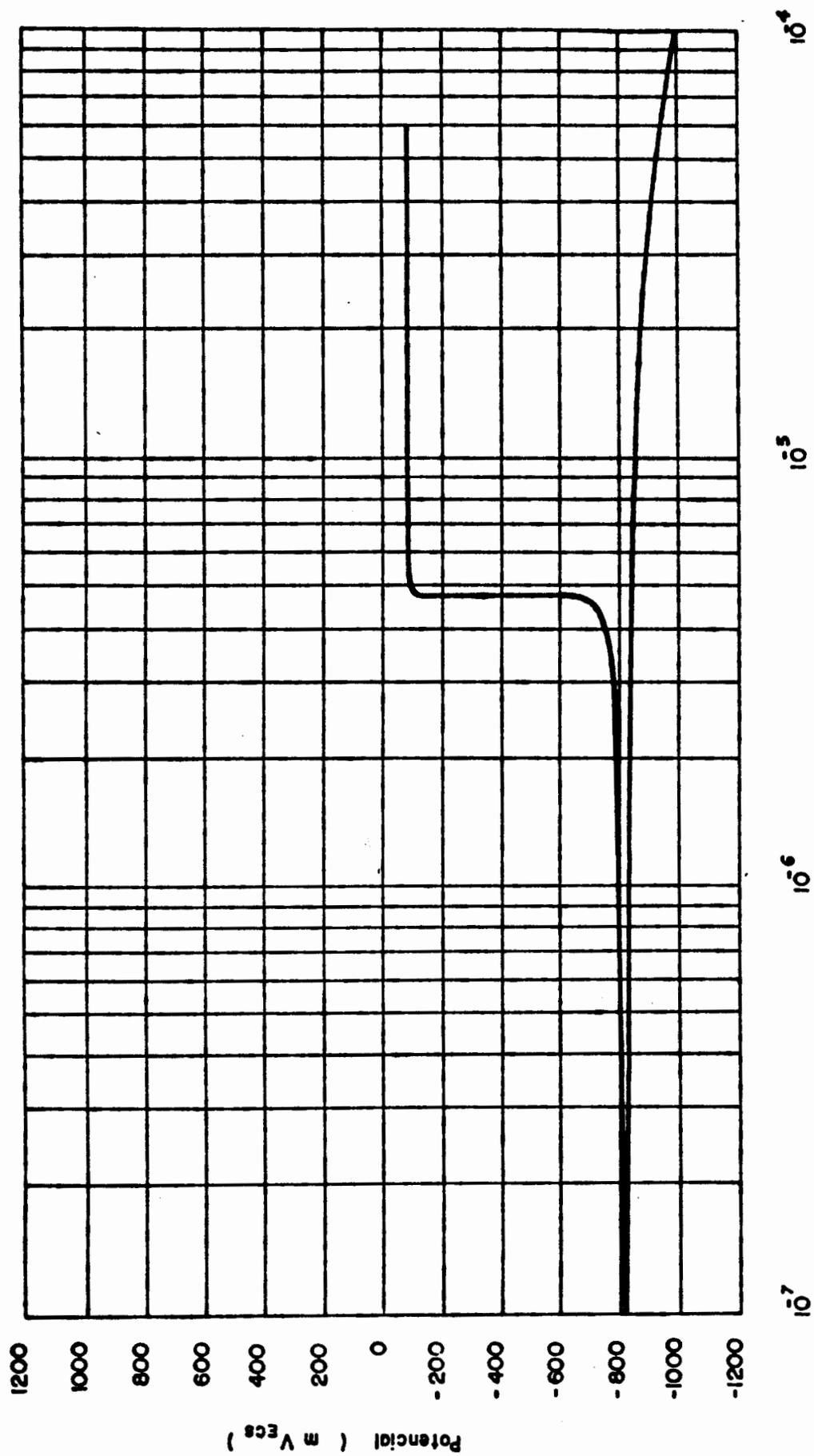


Figura 58 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.



DENSIDADE DE CORRENTE ( A / cm<sup>2</sup> )

Figura 59 - Curva de polarização potenciostática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.



DENSIDADE DE CORRENTE ( A / cm<sup>2</sup> )

Figura 60 - Curva de polarização potencioestática anódica, a partir de -1200 mV (ECS), para o aço ABNT 1006 em solução desarejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio + 50 ppm de NaCl.

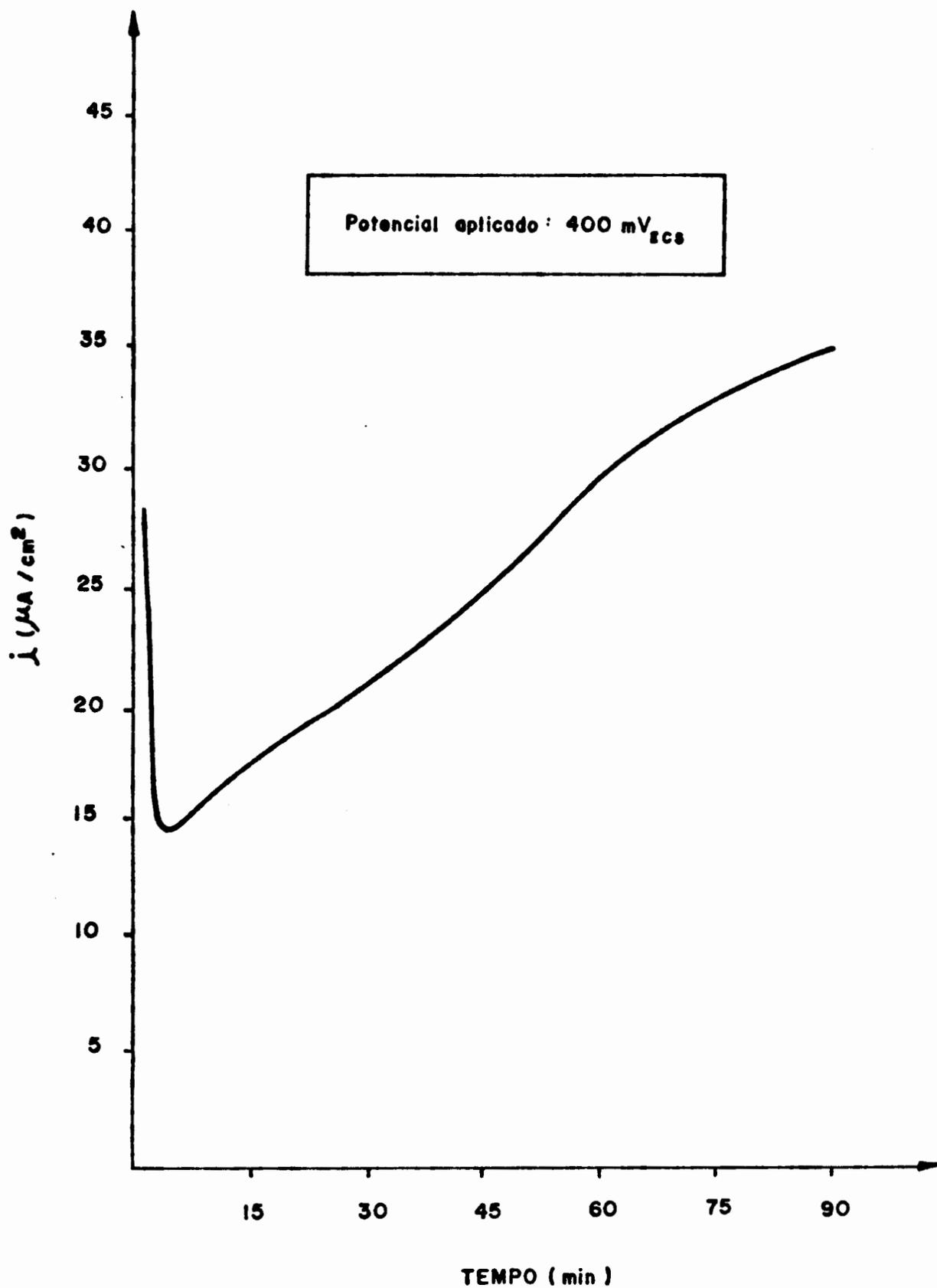


Figura 61 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado + 400 mV (ECS).

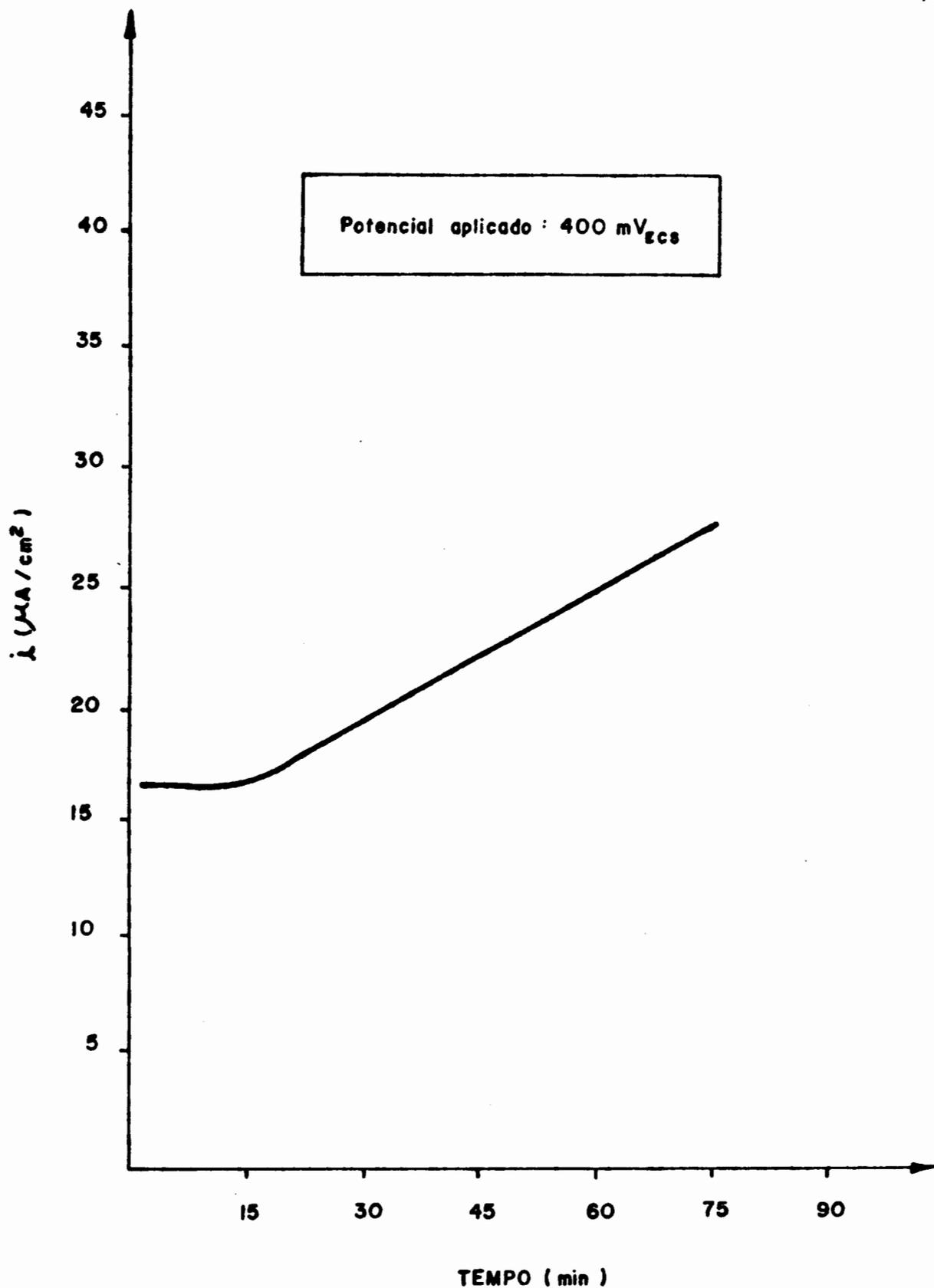


Figura 62 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio, sem redução do filme formado ao ar. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS).

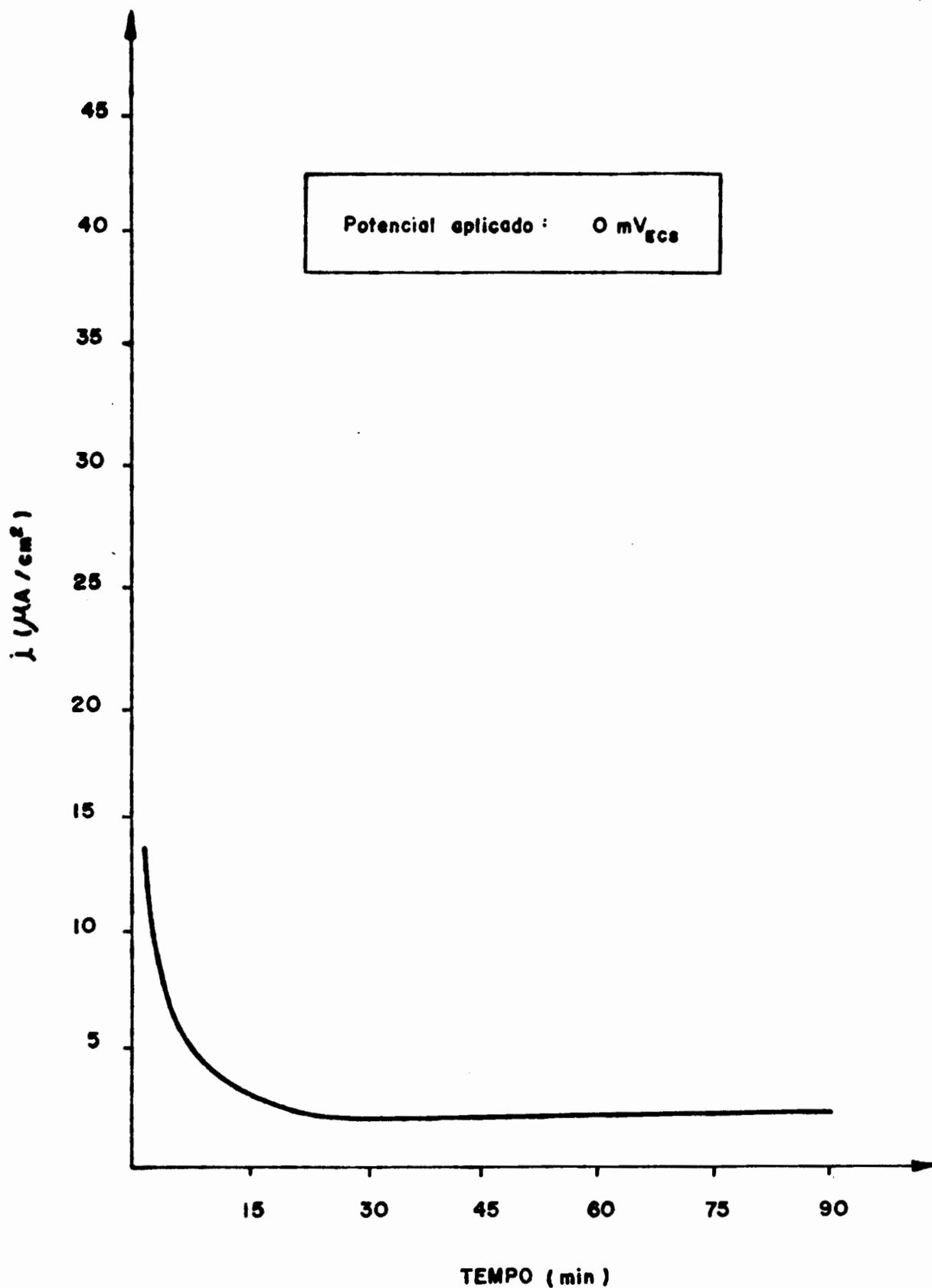


Figura 63 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 20 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: 0 mV (ECS).

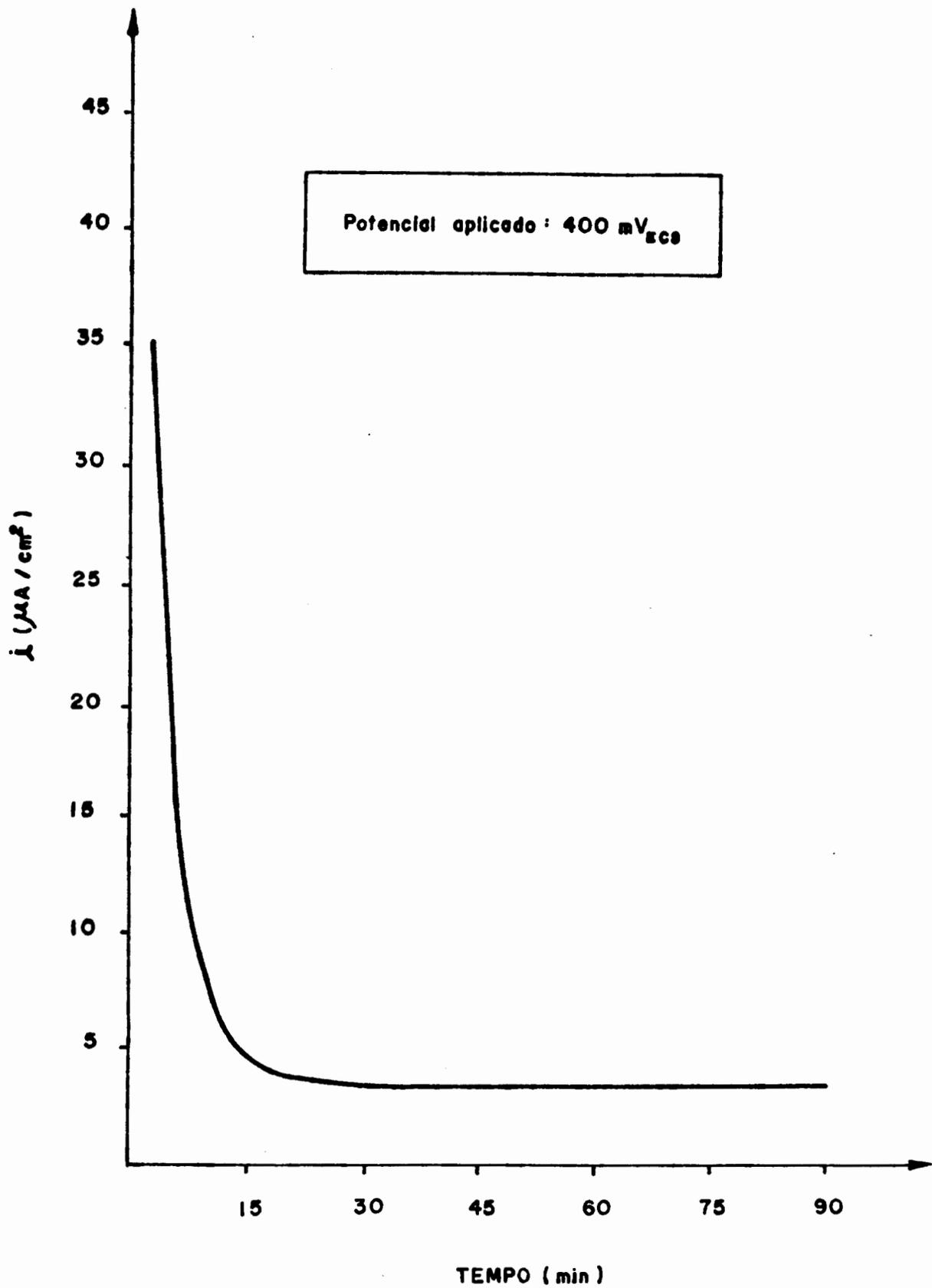


Figura 64 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 50 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS).

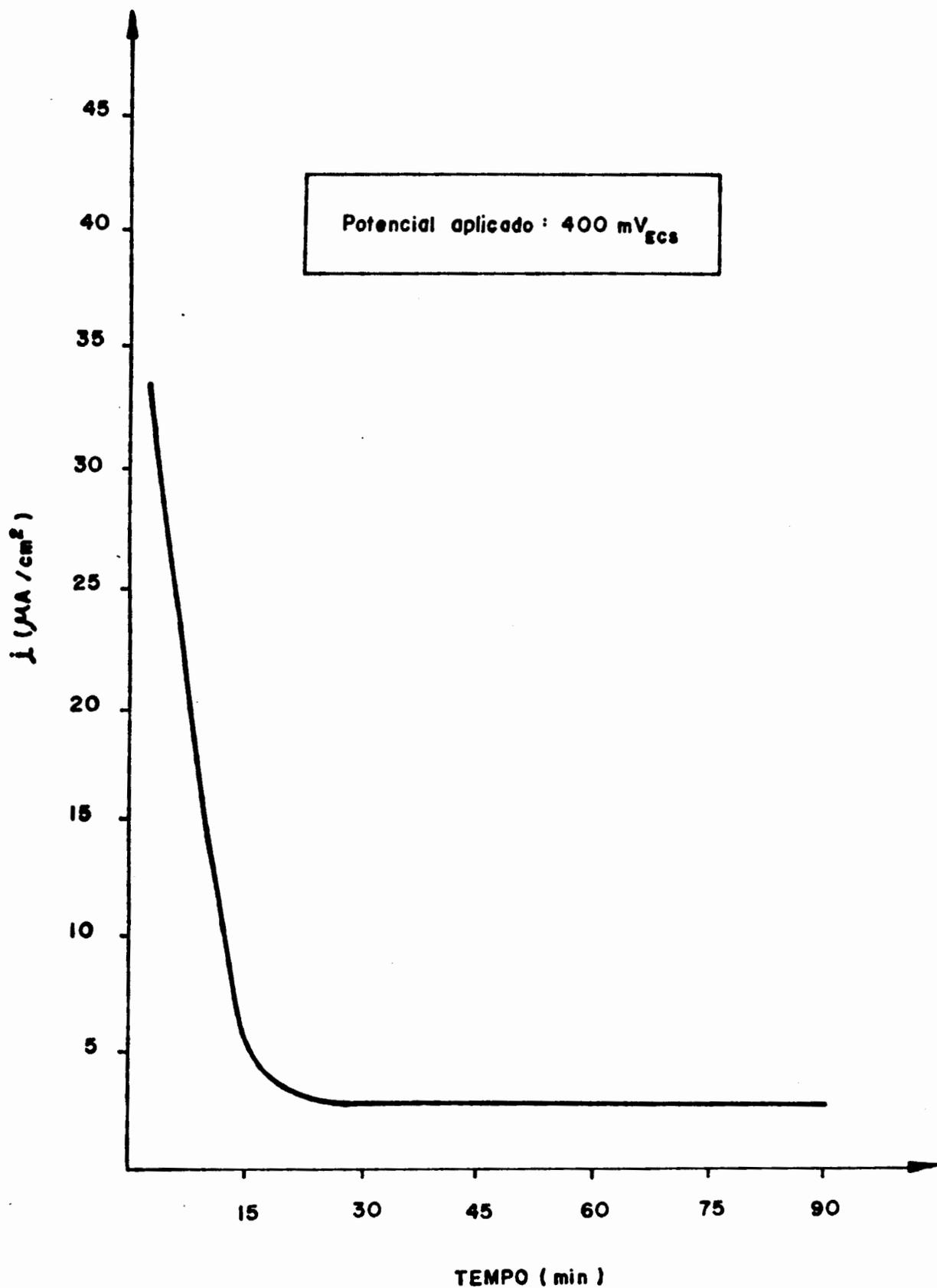


Figura 65 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 100 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS).

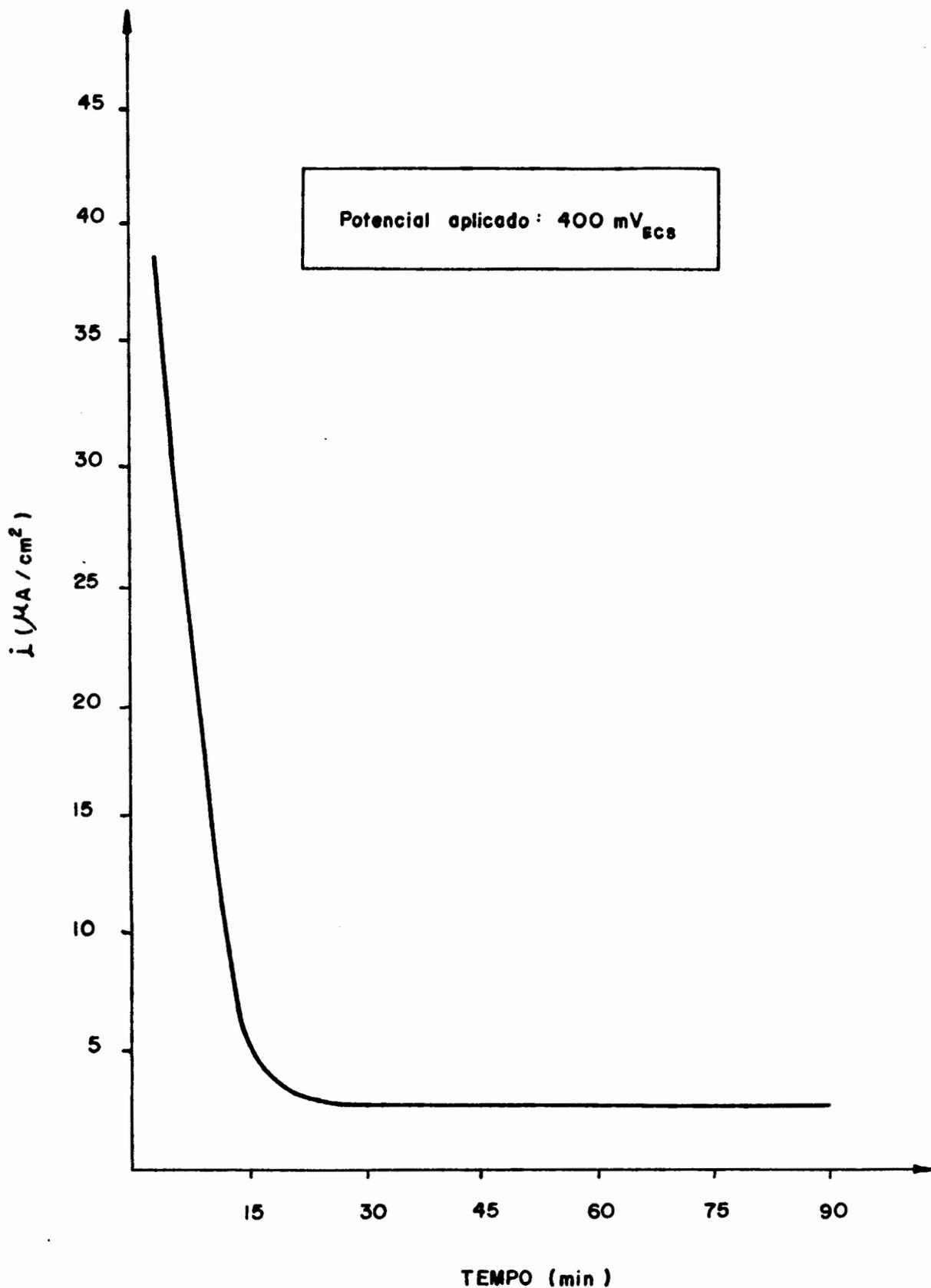


Figura 66 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 200 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS).

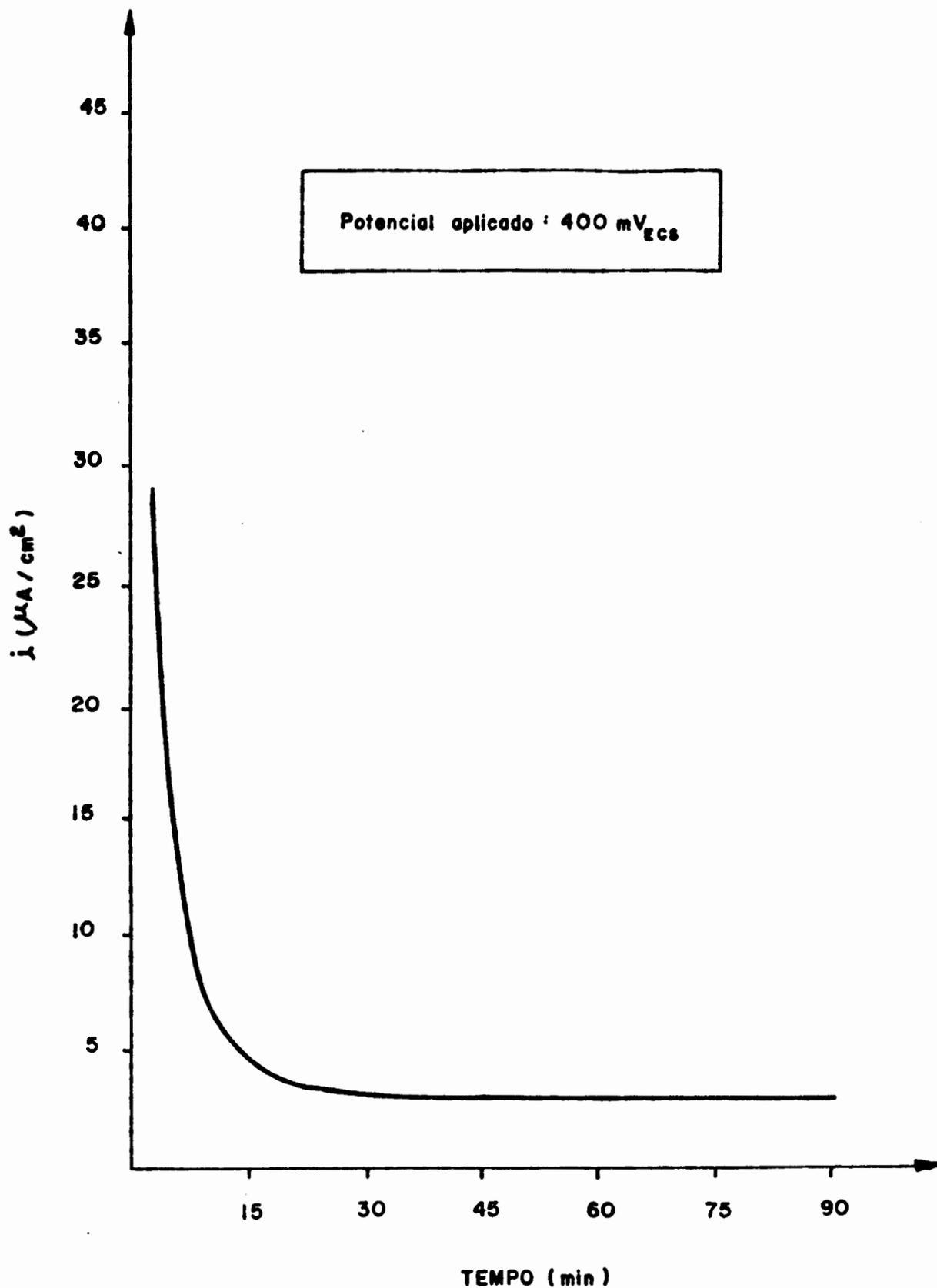


Figura 67 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 500 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS).

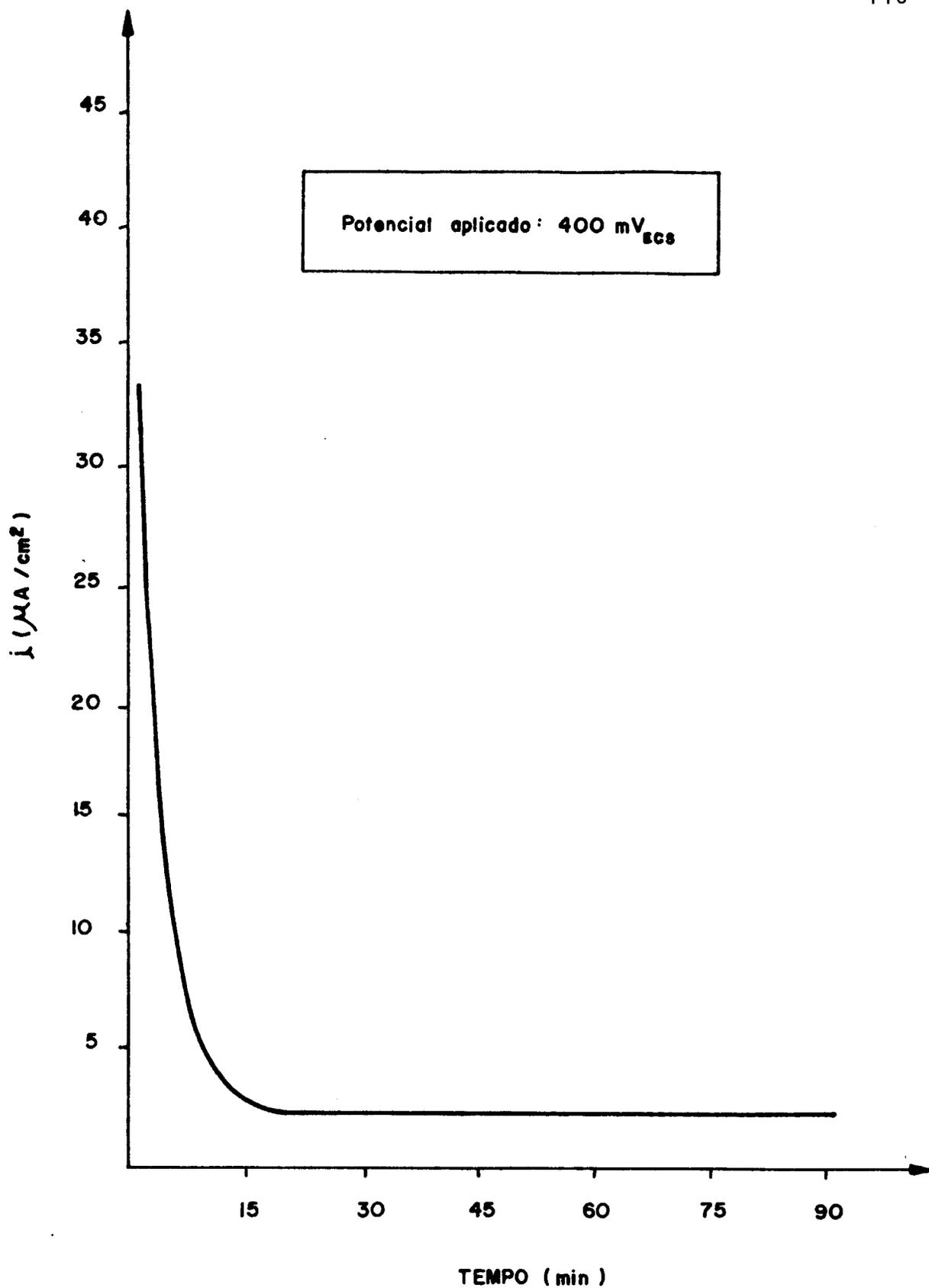


Figura 68 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 1000 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS).

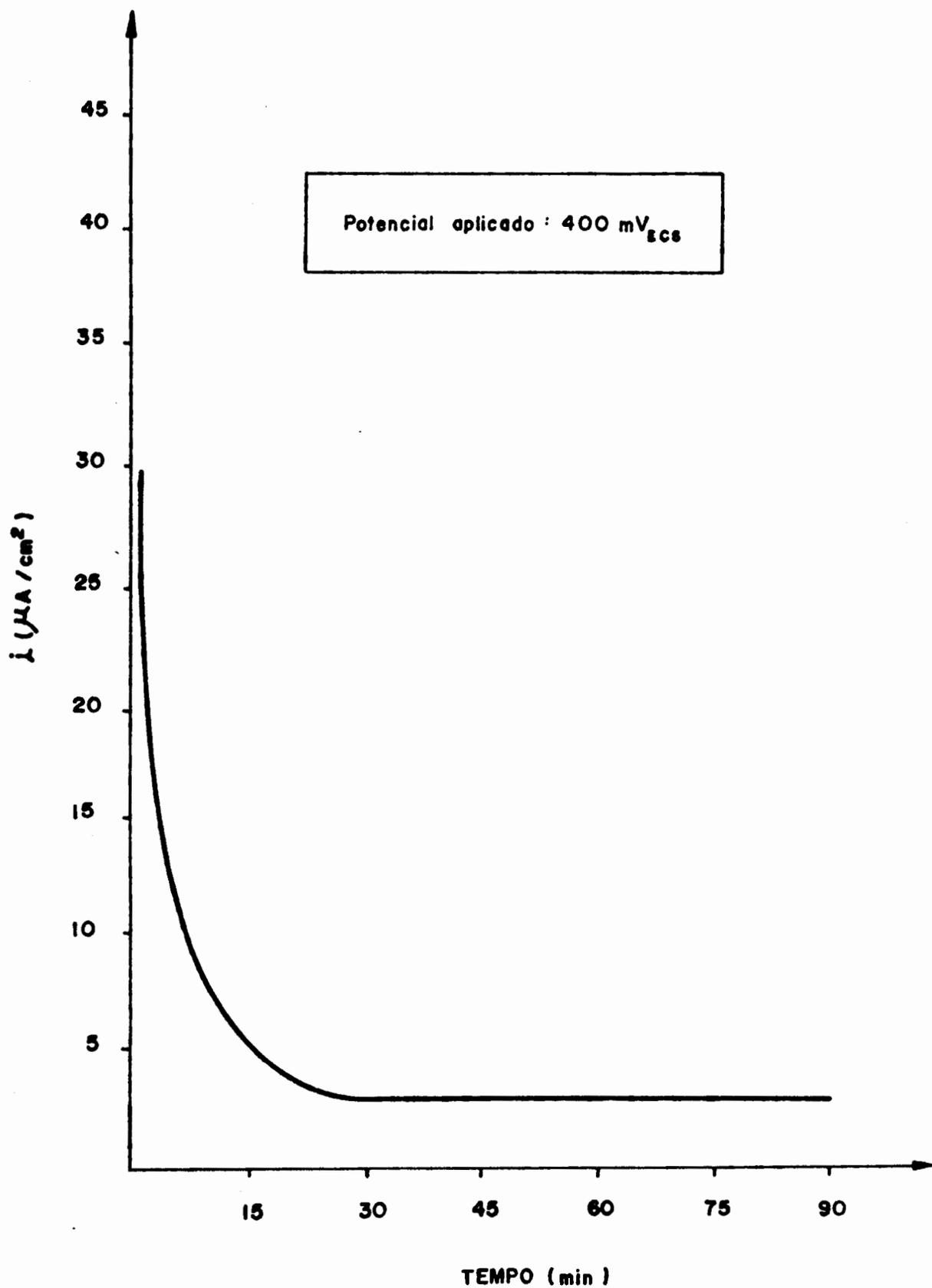


Figura 69 - Curva densidade de corrente x tempo para o aço ABNT 1006 em solução arejada contendo 2000 ppm de metavanadato de sódio. Potencial aplicado: + 400 mV (ECS).

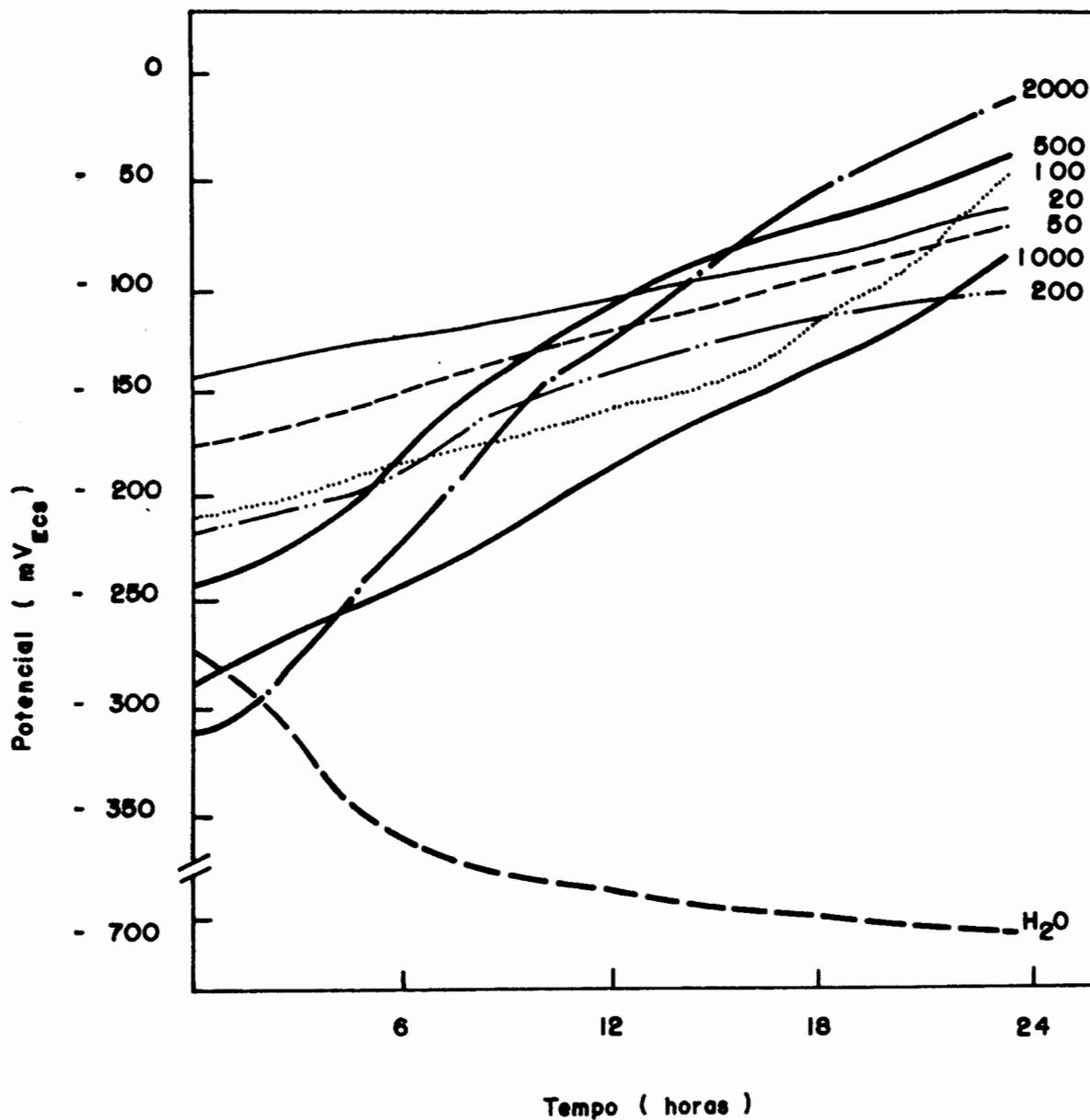


Figura 70 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para o aço ABNT 1006 em soluções arejadas contendo diferentes concentrações de metavanadato de sódio.

## 4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 - Ensaaios de Imersão

Os resultados obtidos nos ensaios gravimétricos põem em evidência as dificuldades encontradas em se obter dados reprodutíveis quando se utiliza este método de analisar a corrosão. Diversos fatores podem influir significativamente em um teste de imersão, entre eles podendo-se citar o acabamento superficial do corpo de prova, tratamentos térmicos e mecânicos a que o metal tenha sido submetido, temperatura da solução, pH, concentração de oxigênio dissolvido, a existência de filmes de óxido previamente formados durante exposição ao ar, etc.

A concentração de oxigênio dissolvido na solução exerce um efeito preponderante nesse tipo de ensaio, afetando a morfologia e a velocidade do ataque corrosivo. Segundo UHLIG<sup>(44)</sup> et alii e EVANS<sup>(45)</sup>, uma velocidade de corrosão menor e um ataque corrosivo mais uniforme podem ser obtidos diminuindo-se a concentração de oxigênio dissolvido. Altas concentrações de oxigênio favorecem a passivação do aço, mas a intensidade do ataque nos sítios ativos, quando presentes, é aumentada<sup>(46)</sup>, em virtude de o oxigênio atuar também como despolarizador catódico. O duplo papel exercido pelo oxigênio

foi demonstrado de um modo simples por EVANS & DAVIES<sup>(47)</sup>, que encontraram que amostras de ferro que corroíam em soluções contendo ar, permaneciam brilhantes nas mesmas soluções submetidas a um vigoroso movimento de rotação. Os autores postulam que pontos débeis na película de óxido, nos quais iniciaria a corrosão sob condições estacionárias, seriam rapidamente oxidados e obturados sob condições de agitação, em que a concentração eficaz de oxigênio seria mais elevada. COHEN<sup>(48)</sup> relata que, em ensaios de imersão realizados em soluções de fosfato, contendo ar, amostras de ferro eram corroídas em grande parte de sua superfície, caso não fosse tomada a precaução de saturar a solução com ar antes e durante o teste. A corrosão era mais intensa na parte de baixo das amostras, ou seja, na região mais afastada da interface ar-água. Quando as soluções eram saturadas não foi observado ocorrer corrosão.

Outro importante fator a ser considerado é o pH. As reações anódicas e catódicas que ocorrem durante o processo de corrosão alteram o pH local junto à superfície do aço. A hidrólise dos íons ferrosos produzidos por dissolução anódica resulta num abaixamento do pH nos sítios anódicos. Há evidências indicando que o pH pode, em um ânodo ocluído, cair a valores abaixo de 4 por tal mecanismo<sup>(49) (50)</sup>, embora o pH do seio da solução permaneça neutro ou alcalino. Por outro lado, a evolução de hidrogênio e a redução de oxigênio nos sítios catódicos levarão a um aumento de pH nessas áreas. Num solução neutra, arejada, o pH de um volume qualquer de

líquido onde todo o oxigênio fosse reduzido a íons hidroxila poderia, teoricamente, atingir valores superiores a 11<sup>(51)</sup>.U ma reação anódica ou catódica ocorrendo sobre uma área localizada da superfície afetará, portanto, a estabilidade termo dinâmica e a cinética de formação de um filme protetor.

A concentração de oxigênio dissolvido e o pH são, em vista do que foi exposto, variáveis importantes que determinam em grande medida a eficácia dos inibidores de corrosão.

No presente trabalho, muitos dos resultados obtidos nos ensaios de imersão podem estar associados aos efeitos conjugados do oxigênio dissolvido e de variações localizadas do pH. Foi possível observar, nos ensaios realizados com vanadato, que a corrosão iniciava em determinados pontos, que frequentemente se localizavam no furo ou nas bordas da chapa. A partir desses sítios ativos iniciais, que seriam formados nos pontos fracos de filmes existentes sobre o metal, o ataque corrosivo se estendia, aos poucos, para as demais regiões da chapa. GLASS<sup>(46)</sup> encontrou resultados similares trabalhando com aço de baixo carbono em soluções de NaHCO<sub>3</sub> saturadas com O<sub>2</sub>. O autor argumenta que a hidrólise dos produtos da dissolução anódica, formados nos pontos fracos do filme, resultaria numa queda de pH nesses sítios. Isto levaria à dissolução de filmes superficiais nas vizinhanças dos sítios ativos (dissolução redutiva no caso de filmes férricos). Em adição, o ambiente mais ácido que acompanha a queda, por gravidade, desses produtos anódicos, além da possibilidade de que esses produtos restrinjam o acesso do oxigênio à superfície do ele

trodo, resulta na formação de novos sítios ativos em outros pontos do filme, o que leva a uma disseminação do ataque corrosivo.

As fotos mostradas nas figuras (7) e (10) mostram a evolução do ataque corrosivo a partir de focos iniciais nas bordas e no furo da chapa. O efeito desempenhado pela gravidade é especialmente notável na foto que mostra o canal formado a partir do furo. Embora, com o passar do tempo, a corrosão se alastrasse também para outras áreas da chapa, a intensidade do ataque corrosivo era muito maior dentro do canal do que fora dele. Neste caso, dados de velocidade média de corrosão não são muito relevantes, pois se leva em conta no seu cálculo a área total da chapa. Isto se aplica à maior parte dos ensaios de imersão realizados, porque a área que apresentava corrosão mudava de um período de tempo estudado para o outro. Frequentemente, após o primeiro dia a área corroída estava restrita apenas às regiões da borda e do furo da chapa. A partir daí, ela aumentava progressivamente, de modo a, ao final de 30 dias, que foi o período máximo estudado, a corrosão ter atingido a maior parte e, às vezes, a quase toda a chapa. Deve ser observado, portanto, que a intensidade do ataque não pode ser avaliada com exatidão, pois quer a área atacada fosse 2 ou 20 cm<sup>2</sup>, tomava-se como parâmetro a área geométrica total da chapa. Este problema não acontecia quando os ensaios eram feitos com água bidestilada pura em razão de que após 1 dia de imersão a chapa já se apresentava corroída de uma maneira aproximadamente uniforme. Mais importante do que os da

dos de velocidade média de corrosão em si é o fato de surgirem sítios ativos sobre a superfície do metal, pois isso determinará, em maior ou menor espaço de tempo, o comprometimento total da chapa.

Segundo SHREIR<sup>(10)</sup>, é um fato geralmente reconhecido que a chamada "*passividade química*", que corresponde à existência de uma superfície metálica passiva em uma solução com a qual ela tem uma tendência termodinâmica para reagir, é frequentemente, se não sempre, uma manifestação de passividade anódica induzida por um processo catódico adequado ocorrendo sobre a mesma superfície metálica. Quando uma amostra de ferro ou aço é imersa em uma solução, sua superfície está, normalmente, já coberta com um filme de óxido, formado durante exposição ao ar. Quaisquer pontos fracos nesse filme se tornarão ânodos e o ferro passará para a solução, a menos que a redução do oxigênio nas regiões catódicas possa ocorrer a um potencial suficientemente alto e rápida o bastante para polarizar os ânodos a um valor acima do potencial de passivação.<sup>(10)</sup> Embora o processo de redução do oxigênio seja lento e facilmente polarizado, as zonas anódicas seriam tão pequenas que, se os cátodos fossem abundantemente supridos com oxigênio, ele poderia levar à passivação. Como este não é o caso geral, ou seja, a concentração de oxigênio dissolvido em equilíbrio com o ar é muito menor do que a necessária para que possam ser reparados os pontos fracos do filme, são necessários outros processos que impeçam que a corrosão nas descontinuidades do filme de óxido atinja uma velocidade tal que possa comprometer o estado passivo.

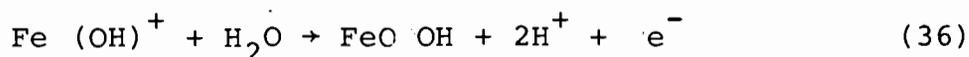
A função do inibidor seria reparar as falhas do filme, o que pode ser feito através de três diferentes processos<sup>(48)</sup>: (1) formação de novo óxido por adsorção e subsequente reação de um inibidor oxidante; (2) bloqueamento dos pontos ativos através de um processo de precipitação; ou (3) deposição eletroquímica de produtos insolúveis, tais como  $\gamma$ -FeOOH ou  $\text{FePO}_4$ .

Segundo COHEN<sup>(48)</sup>, no caso dos inibidores oxidantes, tais como o nitrito, o filme de óxido seria reparado principalmente por adsorção do inibidor, seguida por sua redução, pelo ferro, formando um novo filme protetor de óxido. Esse processo, segundo o autor, seria bem mais provável de ocorrer do que com oxigênio dissolvido em equilíbrio com o ar pois, além da concentração de inibidor ser mais alta, a adsorção iônica seria mais fácil do que a adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio.

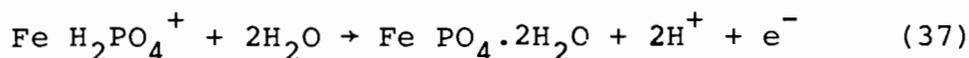
O processo de bloqueamento por precipitação, por outro lado, envolve a oxidação do íon ferroso em solução. Esse íon pode ser oxidado muito rapidamente por oxigênio dissolvido<sup>(48)</sup>. A oxidação direta por molibdato, tungstato e nitrito é, porém, muito lenta, embora seja rápida com cromato<sup>(52)</sup>. Mais uma vez, no entanto, deve ser lembrado que a concentração de oxigênio dissolvido, em condições normais, é pequena, além do que o processo de precipitação dependeria, para ser eficaz, dos compostos formados. Carbonatos e bicarbonatos parecem atuar por esse mecanismo, segundo GLASS<sup>(46)</sup>.

A formação de um novo filme por oxidação anódica do íon

ferroso no ânodo ativo pode levar a uma efetiva inibição da corrosão. Esse processo, porém, somente pode ocorrer se estiver disponível uma reação catódica que ocorra a um potencial mais alto do que aquele requerido pela reação anódica de deposição. Processos de deposição anódica tais como



e



podem ser viabilizados pelos processos catódicos de redução de oxigênio à oxidrila e de redução de nitrito à amônia<sup>(48)</sup>. O potencial de evolução de hidrogênio, porém, não é suficientemente alto para suportar as reações anódicas acima. Isto explicaria o fato de ser necessária a presença de oxigênio para a inibição por fostatos e outros agentes que formam depósitos.

PRYOR & COHEN<sup>(52)</sup> salientam que a atuação do inibidor é especialmente importante nos estágios iniciais de corrosão nas discontinuidades do filme pois, após um período de aproximadamente um dia, o filme duplo estaria suficientemente espesso e contínuo para praticamente impedir uma posterior difusão de íons para a solução. Isso está de acordo com resultados obtidos no presente trabalho, pois se observou que a corrosão, quando surgia, já se manifestava nas primeiras horas de imersão. Em caso contrário, o metal permanecia passivo, com o potencial situado na zona passiva, por um período

do de tempo indeterminado. Amostras que não foram retiradas dos frascos após os 30 dias de ensaio permanecem passivadas, algumas delas há quase três anos.

O fato de que baixas concentrações de inibidor, tais como 20 e 50 ppm, conseguem, por vezes, passivar o aço, é uma indicação de que o vanadato é um inibidor oxidante, já que inibidores não oxidantes costumam necessitar de uma concentração consideravelmente mais alta para atuarem eficazmente. Observou-se, nos ensaios, que um fino filme de óxido era formado já nas primeiras horas de imersão, o que podia ser inferido da existência de cores de interferência na superfície metálica. A primeira etapa de formação do óxido nos pontos fracos do filme poderia ser a adsorção dos íons  $\text{VO}_3^-$  ou  $\text{VO}_3^-\cdot\text{H}_2\text{O}$  nestes sítios.

O fato de, em algumas concentrações, o metavanadato ter intensificado a corrosão do aço, é algo comum a vários inibidores anódicos, oxidantes ou não, tais como o tungstato<sup>(52)</sup>, molibdato<sup>(53)</sup>, fosfato<sup>(48)</sup> e silicato<sup>(52) (27)</sup>. Pode-se imaginar, neste caso, que o vanadato também atue como despolarizador catódico e, conseqüentemente, intensifique a dissolução anódica.

Em relação aos efeitos exercidos na corrosão pelo acabamento superficial do corpo de prova e pelos tratamentos mecânicos sofridos pelo metal, são difíceis de serem avaliados, embora não possam ser desprezados. COHEN<sup>(48)</sup> submete as amostras usadas em testes de imersão a um prévio recozimento a vácuo e a um polimento eletrolítico. SCHWEITZER<sup>(54)</sup> e RA-

MANATHAN<sup>(55)</sup> falam, entretanto, em um polimento mecânico até lixa # 180, o que tem a vantagem de aproximar mais o ensaio das condições reais de uso de um inibidor.

A existência de filmes previamente formados ao ar, bem como a sua espessura, é outro fator que pode influenciar este tipo de ensaio. Foi observado<sup>(48)</sup> que, em amostras de ferro que haviam sofrido polimento eletrolítico e, após, permanecido durante cerca de 12 horas num dessecador, havia ocorrido a formação de um filme de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  com cerca de  $17\text{\AA}$  de espessura. No presente trabalho, as amostras eram imersas logo após terem sido lixadas, o que provavelmente implica em uma menor espessura e menor perfeição do óxido.

Por último, deve ser mencionado que, mesmo quando são tomadas medidas que procuram evitar os efeitos discrepantes que advêm de inúmeros fatores, ainda se pode chegar a resultados pouco reprodutíveis. PUTILOVA<sup>(27)</sup> salienta que, em testes de perda de massa, podem ser necessários até 10 ensaios para determinar cada ponto da curva. JESIONEK<sup>(56)</sup>, estudando a inibição da dissolução do ferro em ácido sulfúrico, relata que foram necessários de 9 a 16 ensaios para obter cada um dos dados. Em meios neutros, quando existe a presença de filmes passivantes e a corrosão tende a ser localizada, a dificuldade de obter dados reprodutíveis é bem maior.

## 4.2 - Curvas de Polarização

### 4.2.1 - Curvas de Polarização da Platina

As curvas catódicas realizadas com o eletrodo de platina mostram que o vanadato não provê uma outra forte reação de redução, como aquela devida ao oxigênio. As curvas obtidas em meio desarejado indicam que uma reação de redução existe, embora seja pequena quando comparada à do oxigênio. Deve ser observado que o molibdato, que também é um ânion oxidante, apresenta um comportamento sobre platina, em meio arejado, similar aquele obtido em soluções de vanadato ou cloreto. (53)

SHREIR<sup>(10)</sup> cita que, para a reação  $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ , tomando a concentração de oxigênio igual a  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> e o coeficiente de difusão igual a  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, a corrente limite de redução do oxigênio irá variar de 80  $\mu A/cm^2$  a 4 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente para o caso de uma solução estagnada e para uma vigorosamente agitada. É interessante notar que o primeiro valor coincide com o encontrado no presente trabalho, para as curvas obtidas com platina em meio arejado.

### 4.2.2 - Curvas de Polarização do Aço em Meio sem Adição de Cloreto

As curvas de polarização anódica do aço apresentaram uma zona de corrente limite pouco nítida, somente revelada por uma leve mudança na inclinação da parte catódica da curva. A magnitude dessa corrente foi, também, muito menor do que a

obtida nas curvas com platina, situando-se em torno de 20 a 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

A diferença de comportamento entre os eletrodos de platina e de aço em relação à parte catódica da curva é pouco surpreendente, em virtude de a reação de redução do oxigênio ser complexa e dependente de muitos fatores. Isto significa que, para uma mesma concentração de oxigênio dissolvido e um mesmo coeficiente de difusão, a velocidade da redução de oxigênio em um determinado potencial será determinada pelo metal sobre o qual se processa a reação. A redução de oxigênio pode seguir diferentes mecanismos sobre diferentes metais, mantendo-se inalteradas as demais condições. Um importante fator a ser observado é a fração da superfície do eletrodo coberta com oxigênio. A relação entre a fração coberta e a concentração de moléculas de oxigênio em solução parece estar, por sua vez, relacionada com o número de elétrons desemparelhados na banda "d" do metal<sup>(5)</sup>. Assim, a cobertura máxima de oxigênio  $\theta_{\text{máx}}$ , que corresponde ao valor a partir do qual um aumento na concentração de oxigênio na solução não leva a um correspondente aumento na fração coberta do eletrodo, pode variar<sup>(5)</sup> entre 3%, sobre ouro, a 95% sobre rutênio. A platina, com  $\theta_{\text{máx}}$  igual a 27%, ficaria numa faixa intermediária, juntamente com o paládio, enquanto o ródio e o irídio teriam valores bastante altos para  $\theta_{\text{máx}}$ . Os valores de  $\theta_{\text{máx}}$  guardam uma relação direta com o número de elétrons "d" desemparelhados por átomo de metal considerado. As diferenças nestes valores de  $\theta_{\text{máx}}$  e número de elétrons "d" desemparelhados

relhados levam, por sua vez, a mecanismos de reação diferentes. Segundo BOCKRIS & REDDY<sup>(5)</sup>, o ouro, que não tem elétrons "d" desemparelhados, envolveria o peróxido de hidrogênio como um produto intermediário da reação de redução de oxigênio, ao contrário do irídio e, provavelmente, outros metais que tenham uma fração coberta considerável.

Sobre a redução do oxigênio em eletrodos de ferro ou aço os dados são difíceis de serem encontrados, mas pode-se supor que as condições da superfície sejam bastante diferentes daquelas encontradas em metais nobres, até porque frequentemente a superfície do ferro ou aço está, na zona de corrente limite, coberta por uma camada de óxido, de modo que a redução do oxigênio ocorre sobre esta camada e não diretamente sobre o metal, como se supõe ser o caso nos metais nobres. Assim, a rigor as diferenças de corrente de redução do oxigênio sobre platina e sobre aço em soluções de metavanadato de sódio são bem compreensíveis, ainda mais que o próprio vanadato pode funcionar como um oxidante para o ferro e formar, como produto de redução, compostos de vanádio que ficam sobre a superfície do ferro.<sup>(34)</sup> Vale lembrar que THOMAS & DAVIES<sup>(57)</sup>, trabalhando com soluções neutras de  $\text{NaHCO}_3$ , e NASCIMENTO<sup>(58)</sup>, em soluções de silicato e bórax-silicato, também encontraram correntes limite de oxigênio sobre aço de baixo carbono em torno de  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

A comparação entre as curvas para o aço em soluções de vanadato arejadas e desarejadas permite concluir que a redução do oxigênio é a reação controladora do processo catódico,

visto que, nas soluções desarejadas, o potencial de corrosão diminuiu consideravelmente e a zona de corrente limite desapareceu, ficando o processo controlado pela redução de íons  $H^+$  e/ou redução de compostos de vanádio, o que, em qualquer dos casos, seria um processo bem menos importante do que o do oxigênio, na zona em que se situa o potencial de corrosão.

As curvas de polarização do aço em soluções de vanadato não apresentaram um pico anódico na parte catódica da curva, e que tem sido observado nas curvas potencioestáticas do aço em várias soluções aquosas neutras, entre as quais pode-se citar as de silicato<sup>(58)</sup>, borato<sup>(24)</sup>, bórax-silicato<sup>(58)</sup> e bicarbonato.<sup>(57)</sup> Tal pico seria devido, segundo MERCER & THOMAS<sup>(59)</sup>, a uma dissolução ativa do metal na zona de potenciais onde não haveria qualquer óxido sobre sua superfície. Em potenciais próximos a -940 mV (ECS), no entanto, começaria a haver formação de magnetita e, conseqüentemente, haveria um decréscimo na corrente anódica. A ausência do pico nas curvas potencioestáticas do aço em soluções de vanadato poderia estar relacionada com as propriedades inibidoras deste ânion já em potenciais bem catódicos.

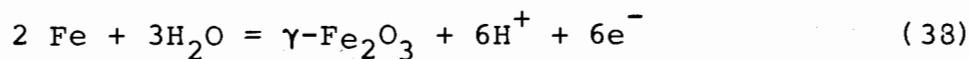
Nas curvas obtidas na concentração de 20 ppm de vanadato poderia-se considerar que o potencial a partir do qual a corrente aumenta bruscamente, de cerca de +500 mV, corresponderia ao potencial de rompimento do filme passivo. Os pontos de corrosão localizada que surgiam na superfície do corpo de prova e que coincidiam com o aumento da corrente, eram muito similares aos observados nas curvas potencioestáticas do aço em água bidestilada, sugerindo que o filme formado na solu-

ção de 20 ppm é mais perfeito do que aquele em água, o que seria representado pela faixa de potenciais passivos maior. Ainda assim, o filme formado na solução de 20 ppm de vanadato não seria suficientemente estável em todos os potenciais, de maneira que ocorre o seu rompimento localizado. Um comportamento similar do aço de baixo carbono em água destilada e em soluções diluídas de nitrito foi observado por MERCER & THOMAS<sup>(59)</sup>, que atribuem o aumento na corrente anódica ao fato de o filme protetor deixar de ser estável acima de um determinado potencial. A faixa de potenciais onde o filme se mantém estável está relacionada com a concentração do inibidor. Analisando o problema por este ponto de vista, poderia-se concluir que a partir de 50 ppm de vanadato, o filme formado seria estável em toda a faixa de potenciais estudada. O aumento de corrente verificado nas concentrações a partir de 50 ppm de vanadato, e que ocorre em potenciais próximos a + 800 mV seria devido a reação de evolução de oxigênio, já que a análise ao microscópio não revelou qualquer sinal de corrosão. Portanto, pode-se supor que em soluções contendo 50 ppm ou mais de vanadato, a velocidade de formação do filme protetor sobre o aço seria maior do que a sua correspondente velocidade de dissolução, na faixa de potenciais que vai desde aquele onde o filme seria formado até + 1200 mV (ECS). Na concentração de 20 ppm o filme seria também bastante protetor, mas a faixa de potenciais onde ele é estável seria bem menor, apresentando pois um potencial de ruptura de aproximadamente + 500 mV (ECS).

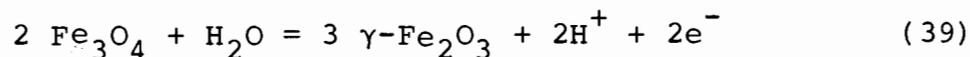
Nas curvas em meio desarejado, pode-se observar que o

potencial de corrosão diminuiu sensivelmente em relação aos obtidos em meio arejado para a mesma concentração de vanadato. Isto demonstra a importância do oxigênio como reagente catódico pois, em sua ausência, o processo catódico ficaria controlado pela reação de redução dos íons hidrogênio, a qual, em pHs neutros ou alcalinos, teria um sobrepotencial muito menor do que a redução de oxigênio molecular. Outra possível reação catódica seria a redução de algum composto de vanádio sobre a superfície do aço mas, caso ela exista, é pouco significativa, como pode-se deduzir das curvas em meio desarejado para o aço e também para a platina.

Na curva obtida em solução desarejada contendo 20 ppm de vanadato, observou-se, da mesma forma que em meio arejado, o surgimento de pequenos pites em potenciais próximos a + 500 mV, o que significa que o oxigênio não influenciou apreciavelmente no potencial de ruptura do filme passivo sobre o aço, pelo menos em meios aos quais não se adicionou cloreto. Em meios desarejados, o filme passivo sobre o ferro seria formado por reação com moléculas de água, de acordo com:



ou



Este filme teria características tão protetoras quanto aquele formado em meio contendo oxigênio, e a faixa de potenciais onde ele é estável seria determinada, agora, apenas pe

la ação do inibidor. Como, similarmente ao ocorrido nas soluções arejadas, o aço não sofreu qualquer tipo de corrosão nas curvas em meio desarejado com soluções contendo 50 ppm ou mais de vanadato, pode-se postular que o principal responsável pelo reparo e manutenção do filme protetor sobre o aço é o vanadato.

O pico anódico que aparece nas curvas obtidas em meio desarejado, em potenciais próximos a -200 mV (ECS), tem sido observado também em outros meios aquosos, desarejados ou não, como por exemplo soluções de bicarbonato<sup>(57)</sup>, silicato e bórax-silicato<sup>(58)</sup>. Segundo THOMAS & DAVIES<sup>(57)</sup>, esse pico seria devido à ruptura parcial do filme de magnetita e formação do filme de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , e estaria relacionado com fracas propriedades inibidoras. No presente trabalho, a ausência desse pico de dissolução anódica nas soluções arejadas poderia significar que o domínio de estabilidade da magnetita é maior nessas soluções, de modo que o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  seria formado sem que ocorresse a dissolução da magnetita e, conseqüentemente, o metal não ficaria exposto à solução.

#### 4.2.3 - Curvas de Polarização do Aço em Meio Contendo Cloreto

Nas curvas de polarização do aço em soluções de vanadato, em meio arejado, adicionadas de 10 e 50 ppm de cloreto de sódio, observa-se que o vanadato pode efetivamente inibir o processo de corrosão por pites que advém da presença do cloreto, desde que usado numa proporção adequada. Pode-se veri-

ficar que um aumento na concentração de inibidor desloca o potencial de pite, nos ensaios em que este ocorreu, para valores mais anódicos.

O mecanismo através do qual a corrosão por pites inicia não é bem compreendido. Segundo COHEN<sup>(48)</sup>, o rompimento inicial está provavelmente relacionado à imperfeições no filme originalmente formado. Estas imperfeições poderiam, segundo o autor, ser contornos de grão ou sub-grão ou inclusões de material não anidro no filme. SEWELL et alii<sup>(60)</sup> citam que, dependendo da pureza do metal e das precauções tomadas na preparação da superfície, os filmes sobre aço podem conter, além de ferro e oxigênio, outros elementos tais como hidrogênio, carbono e enxofre. Se estes elementos estão concentrados em determinadas áreas do filme, estas áreas poderiam atuar como pontos fracos, onde o rompimento do filme ocorreria preferencialmente. Uma das teorias para explicar a nucleação dos pites postula que o íon cloreto seria muito fortemente adsorvido e formaria complexos solúveis com o material não anidro do óxido. Se a corrosão inicia, estas áreas tenderão a se tornar ácidas pela formação e posterior hidrólise do cloreto ferroso. Este ambiente ácido levaria a um aumento no ataque anódico e à dissolução do material da inclusão, que é mais facilmente solúvel do que o óxido anidro. JANIK-CZACHOR et alii<sup>(61)</sup> encontraram, trabalhando com ferro de alta pureza, que em potenciais abaixo do potencial de pite havia uma acumulação localizada de íons cloreto sobre a superfície metálica. Os autores sugeriram que estes acúmulos localizados de cloreto poderiam ser pré-núcleos de pites, e que sua for-

mação seria uma condição necessária para a iniciação do pite.

De qualquer modo, no tipo de "pitting" denominado por GALVELE<sup>(62)</sup> depassivação eletroquímica parece estar claro que o mecanismo de acidificação localizada exerce um importante papel. Este tipo de corrosão por pites é encontrado quando curvas de polarização potencioestática ou galvanostática são realizadas em meios neutros ou alcalinos contendo ânions agressivos, ou seja, uma situação que corresponde às condições encontradas no presente trabalho. A depassivação eletroquímica é caracterizada pela existência de um potencial de pite, o qual pode ser definido, numa curva de polarização potencioestática, como o potencial abaixo do qual a superfície metálica permanece passiva, e acima do qual ocorrerá a nucleação de pites na superfície. De acordo com vários autores, entre os quais OKAMOTO<sup>(63)</sup>, haveria, no filme passivo, um balanço dinâmico entre ruptura e reparação, tanto na presença como na ausência de ânions agressivos. Assim, o potencial de pite representaria um limite, acima do qual a velocidade de reparação dos pontos fracos seria menor do que a velocidade de dissolução do filme no meio em que se encontra. Deve ser lembrado que os processos através dos quais um filme pode ser reparado incluem<sup>(48)</sup> reoxidação do metal por oxigênio dissolvido ou inibidor oxidante, deposição de produtos de corrosão insolúveis e oxidação anódica do íon ferroso no ânodo ativo formando compostos férricos. A atuação do vanadato é obviamente importante no processo de impedir o ataque localizado devido à presença do ânion agressivo, como pode ser deduzido do aumento no potencial de pite com o aumento na concentra-

ção de inibidor. Contudo, a presença do oxigênio parece também ter um efeito considerável, pois nas curvas em meio desarejado o potencial de pite foi bem mais baixo do que nas correspondentes curvas em meio arejado e, mais do que isso, o aumento no potencial de pite que correspondia a um aumento na concentração de inibidor era bem menor. A explicação para isto pode estar no fato de que o oxigênio provê um processo catódico adequado para que ocorra a oxidação anódica de um composto ferroso a um composto férrico, o  $\gamma$ -FeOOH, que se depositaria no ânodo ativo e bloquearia o processo de dissolução localizada. O  $\gamma$ -FeOOH tem sido detectado no interior de pites<sup>(48)</sup> e, embora não tenha características tão protetoras quanto outros óxidos de ferro, ele poderia mesmo assim impedir a exposição do metal ao meio, dando tempo para que outros processos levem à formação de uma nova camada de óxido férrico. Segundo COHEN<sup>(48)</sup>, para manter a protetividade do filme passivo é necessário que o ferro esteja, na camada externa do filme duplo, no estado férrico de oxidação, ou mais alto, o que é conseguido através da ação de inibidores oxidantes e/ou oxigênio. É compreensível que, ao se retirar um desses agentes do meio, no caso, o oxigênio, o filme sofra uma diminuição na sua capacidade de reparação, propiciando o surgimento do ataque localizado em potenciais mais baixos.

O pico anódico, em torno de -200 mV (ECS), que ocorreu em algumas curvas em meio arejado contendo cloreto, pode, da mesma forma que aquele observado em soluções desarejadas não contendo cloreto, ser atribuído à ruptura do filme de magnetita com a subsequente formação de um filme de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.3 - Curvas Cronogalvanométricas

As curvas a potencial constante mostraram que o filme passivo formado sobre o aço em soluções de vanadato é estável, em todas as concentrações estudadas, no potencial de 0 mV. Nas curvas realizadas no potencial de + 400 mV (ECS), o filme só não é estável na concentração de 20 ppm, onde ocorreu corrosão localizada.

A passividade tem sido relacionada ao movimento de íons metálicos positivos através de uma camada orientada de espécies adsorvidas.<sup>(20) (45)</sup> Como a água é o principal componente de soluções aquosas, HOAR<sup>(20)</sup> levou em conta em seus estudos a interação entre o metal e moléculas de água adsorvidas, enquanto que EVANS<sup>(45)</sup> ampliou esta idéia, de modo a incluir outros oxianions que podem estar presentes em solução. Em potenciais suficientemente altos o metal reagiria com os íons ou moléculas para produzir uma camada de óxido, a força motriz para esta reação sendo a diferença de potencial através da dupla camada metal-solução. Portanto, manter potenciostaticamente o potencial do metal na região passiva deveria induzir rapidamente a um processo de passivação se tal mecanismo envolvendo uma reação direta entre metal e solução fosse atuante.

No presente trabalho observou-se que o filme era rapidamente formado, o que podia ser deduzido da pequena corrente anódica, estável, que se atingia após alguns minutos, durante os quais ela diminuía constantemente, provavelmente porque o óxido ainda estava em processo de formação. Portanto,

pode-se inferir que o filme responsável pela passividade do aço em soluções de metavanadato de sódio é realmente formado por um processo que envolve uma reação direta metal - solução, pois um mecanismo de dissolução - precipitação seria mais lento em prover um filme passivo, como mostrado por GLASS<sup>(46)</sup> para o caso dos íons bicarbonato.

As curvas cronogalvanométricas também mostraram que o filme passivo formado em soluções contendo 20 ppm de vanadato apresenta um potencial de ruptura inferior a + 400 mV, mas superior a 0 mV (ECS). Por outro lado, o filme de óxido formado ao ar mostrou ter características protetoras pois, sem reduzir-se o mesmo antes da aplicação do potencial anódico, aumentou bastante o intervalo de tempo necessário para que surgissem pites no corpo de prova. Deve ser lembrado que, no ensaio em que não se fez a redução do filme formado ao ar, o potencial foi, após a imersão, imediatamente levado ao valor de + 400 mV; desse modo, o vanadato não teve tempo suficiente para agir no potencial de corrosão, onde ele poderia efetivamente ajudar a reparar as falhas do filme previamente formado.

#### 4.4 - Curvas Potencial de Corrosão x Tempo

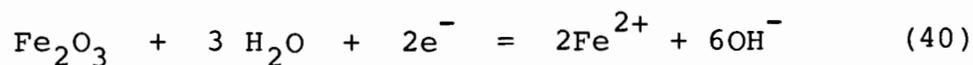
O comportamento do potencial de corrosão em função do tempo para o aço em soluções de vanadato arejadas mostrou claramente que ele é um inibidor anódico, já que o potencial se deslocou para valores mais positivos. Um fato importante observado é que em nenhum destes ensaios ocorreu corrosão. Is-

to pode estar relacionado com a não exposição de bordas e furo na chapa (que, nestes ensaios, estava embutida em acrílico) e que eram os pontos preferenciais de ataque nos ensaios de imersão.

De qualquer forma, a presença do vanadato é o principal responsável pela passividade, pois nos ensaios com o aço em água bidestilada, o corpo de prova apresentava-se totalmente corroído ao final do teste, e o potencial de corrosão situava-se abaixo de -700 mV.

Nos ensaios em meio desarejado, o potencial de corrosão do aço não conseguiu atingir valores situados dentro da zona passiva, provavelmente porque as reações catódicas possíveis não teriam um sobrepotencial necessário para que isto acontecesse. Apesar disso, não se pode concluir desse fato que o vanadato seja um inibidor não-oxidante, pois molibdato e tungstato que são, por vários autores<sup>(28) (34) (52)</sup>, considerados oxidantes para o ferro, também não conseguem, em meios desarejados, levar o potencial de corrosão para a zona passiva, mesmo em concentrações tais como 0,1N<sup>(52)</sup>; no presente trabalho, as concentrações de vanadato empregadas são consideravelmente menores do que esta.

Na ausência de oxigênio, o potencial de corrosão envolveria as reações catódicas:



e



e uma reação de redução de algum composto contendo vanádio.

#### 4.5 - Discussão Geral

A atuação do vanadato como inibidor parece estar condicionada à presença do oxigênio; na ausência deste, o vanadato não conseguiria deslocar o potencial de corrosão do aço para dentro da zona passiva e, portanto, não formaria um filme protetor. Apesar disso, o vanadato apresenta características de inibidor oxidante, tais como ser eficiente em baixas concentrações ( $< 10^{-3}$  M) e levar o potencial de corrosão para valores mais anódicos, em meio arejado. É possível que o vanadato seja, da mesma forma que o tungstato e o molibdato, fracamente oxidante para o ferro.

Uma comparação entre os ensaios de imersão e as curvas que mostram a variação do potencial de corrosão com o tempo indica que a existência de regiões tensionadas, tais como os furos e as bordas das chapas usadas nos testes de imersão, desempenhariam um papel importante como pontos preferenciais do ataque corrosivo. Pode-se considerar que o filme formado nessas zonas seja bem menos perfeito do que nas outras regiões e que, portanto, nessas chapas exista um número consideravelmente maior de "pontos fracos" no filme que necessitam ser reparados, o que por sua vez implicaria numa maior probabilidade de ocorrer ataque corrosivo. Na faixa de concentração de inibidor utilizada neste trabalho, que é bem menor do que a encontrada em grande parte da literatura, um fator como esse relacionado ao acabamento superficial do corpo de prova pode ser o determinante de se o aço irá corroer ou não.

### CONCLUSÕES

1. O metavanadato de sódio comporta-se como um inibidor de corrosão anódico para o aço ABNT 1006 em soluções aquosas neutras.
2. O metavanadato de sódio pode inibir significativamente a corrosão do aço ABNT 1006 em meios aquosos neutros.
3. O poder inibidor depende de atingir-se um potencial na zona passiva.
4. O metavanadato de sódio apresenta características inibidoras já em concentrações da ordem de 20 ppm.
5. Heterogeneidades macroscópicas, tais como furos e bordas das chapas, exercem um efeito significativo na corrosão do aço, funcionando como pontos preferenciais para o ataque corrosivo.
6. O filme passivo sobre o aço em soluções aquosas de metavanadato de sódio é formado por reação direta entre o metal e a solução.
7. Em soluções contendo 20 ppm de metavanadato de sódio, em meio não adicionado de cloreto, desarejado ou não, o filme sobre o aço apresenta um potencial de ruptura de aproximadamente + 400 mV (ECS).

8. Nas demais concentrações de inibidor, o filme passivo sobre o aço é estável na faixa de potenciais estudada, em soluções às quais não se adicionou cloreto.

9. Nas soluções contendo cloreto, aparece um potencial de pite que aumenta para valores mais anódicos com o aumento na concentração de inibidor.

10. O potencial de pite nas soluções desarejadas é consideravelmente mais baixo do que nas arejadas.

11. A atuação do metavanadato de sódio como inibidor de corrosão está vinculada à presença do oxigênio. Na ausência deste, o aço não consegue atingir potenciais na zona passiva.

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Analisar o filme superficial formado sobre o aço em soluções de metavanadato de sódio, para determinar se o vanádio participa do filme.

2. Estudar a influência do encruamento produzido pelo acabamento superficial (corte, lixamento) na suscetibilidade do aço à corrosão, utilizando tratamentos de alívio de tensões.

3. Realizar ensaios de imersão em meio contendo vanadato e cloreto, para avaliar a influência do ânion agressivo sobre filmes passivos formados no potencial de corrosão.

4. Estudar o poder protetor de filmes de magnetita formados sobre o aço em soluções de vanadato, através de curvas cronogalvanométricas em potenciais onde esse óxido seja estável e o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  não, bem como curvas catódicas a partir do potencial de corrosão.

5. Utilizar voltametria cíclica para a determinação de mecanismos de reação.

6. Realizar ensaios de imersão em soluções saturadas com oxigênio, em diferentes pressões, em meios sem e com inibidor.

7. Utilizar microeletrodos para a determinação do pH e da concentração de oxigênio dissolvido junto à superfície do aço.

8. Estudar o efeito inibidor do vanadato usado em conjugação com um inibidor que atue por adsorção, como por exemplo uma amina.

9. Determinar a velocidade de oxidação de soluções ferrosas por ar dissolvido e por vanadato, para melhor avaliar a capacidade oxidante desse ânion.

## BIBLIOGRAFIA

- 01 - COHEN, M. Dissolution of iron. In: BRUBAKER, G. R. & PHIPPS, P.B.P., eds. Corrosion Chemistry, 1979. Cap. 5, p. 126-52.
- 02 - VETTER, K.J. Electrochemical Kinetics. New York, Academic Press, 1967.
- 03 - SKORCHELLETTI, V.V. Theory of metal corrosion. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1976.
- 04 - BOCKRIS, J. O'M.; DRAZIC, D.; DESPIC, A.R. The electrode Kinetics of the deposition and dissolution of iron. Electrochimica Acta, 4:325-61, 1961.
- 05 - BOCKRIS, J. O'M. & REDDY, A.K.N. Modern electrochemistry. New York, Plenum Press, 1970. v.2.
- 06 - HILBERT, F.; MIYOSHI, Y.; EICHKORN, G.; LORENZ, W. Correlation between the kinetics of iron dissolution and passivation of iron. Journal of the Electrochemical Society, 118:1919-27, 1971.
- 07 - LORENZ, W.J. & EICHKORN, G. The influence of dislocations on the anodic dissolution of iron. Metalloberfläche, 22: 102-6, 1968.
- 08 - KELLY, E.J. The active iron electrode. I. Iron dissolution and hydrogen evolution reactions in acidic sulfate solutions. Journal of the Electrochemical Society, 112:124-30, 1965.
- 09 - LORENZ, W. J. Der einfluss von halogenidionem auf die anodische auflösung des eisens. Corrosion Science, 5: 121-31, 1965.
- 10 - SHREIR, L.L. Corrosion. New York, John Wiley, 1963.v. 1.
- 11 - TOMASHOV, N.D. Theory of corrosion and protection of metals. London, Collier-Macmillan, 1966.
- 12 - WEST, J.M. Electrodeposition and Corrosion processes. London, Van Nostrand Reinhold, 1971.

- 13 - UHLIG, H.H. Passivity in metals and alloys. Corrosion Science, 19:777-91, 1979.
- 14 - FLEISCHMANN, M. & THIRSK, H.R. The growth of thin passivating layers on metallic surfaces. Journal of the Electrochemical Society, 110:688-97, 1963.
- 15 - TOMASHOV, N.D. & VERSHININA, L.P. Kinetics of some electrode processes on a continuously renewed surface of solid metal. Electrochimica Acta, 15:501-17, 1970.
- 16 - BRUSIC, V. Ferrous passivation. In: BRUBAKER, G. R. & PHIPPS, P.B.P., eds. Corrosion Chemistry. Washington, American Chemical Society, 1979. Cap. 6, p. 153-84.
- 17 - SATO, N. & OKAMOTO, G. Anodic passivation of nickel in sulfuric acid solutions. Journal of the Electrochemical Society, 110:605-14, 1963.
- 18 - SATO, N. & OKAMOTO, G. Kinetics of the anodic dissolution of nickel in sulfuric acid solutions. Journal of the Electrochemical Society, 111:897-902, 1964.
- 19 - BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A.K.N.; RAO, B. An ellipsometric determination of the mechanism of passivity of nickel. Journal of the Electrochemical Society, 113:1133-43, 1966.
- 20 - HOAR, T.P. The production and breakdown of the passivity of metals. Corrosion Science, 7:341-55, 1967.
- 21 - DE GROMBOY, T.S. & SHREIR, L.L. The formation of nickel oxides during the passivation of nickel in relation to the potential/pH diagram. Electrochimica Acta, 11:895-904, 1966.
- 22 - FRANKENTHAL, R.P. On the passivity of iron-chromium alloys. II. The activation control. Journal of the Electrochemical Society, 116:580-84, 1969.
- 23 - HOAR, T.P. On corrosion-resistant materials. Journal of the Electrochemical Society, 117:17c-22c, 1970.
- 24 - SATO, N. General theory of passivity. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1977.
- 25 - OGURA, K. Iron passivation in various buffer solution. Journal of the Electro analytical Chemistry, 79:149-57, 1977.
- 26 - NAGAYAMA, M. & COHEN, M. The anodic oxidation of the iron in a neutral solution. II. Effect of ferrous ion and pH on the behavior of passive iron. Journal of the Electrochemical Society, 110:670-79, 1963.

- 27 - PUTILOVA, I.N.; BALEZIN, S.A.; BARANNIK, V.P. Metallic corrosion inhibitors. New York, Pergamon Press, 1960.
- 28 - DEAN JR., S.W.; DERBY, R.; VON DEM BUSCHE, G.T. Inhibitor Types. Materials Performance, 37:47-51, 1981.
- 29 - FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. Corrosion engineering. New York, McGraw-Hill, 1967. p. 198-202.
- 30 - McCAFFERTY, E. Mechanism of corrosion control by inhibiting. In: LEIDHEISER JR., H., ed. Corrosion control by coatings. Princeton, Science Princeton, 1979.
- 31 - HACKERMAN, N. Recent advances in understanding of organic inhibitors. Corrosion, 18:332t-37t, 1962.
- 32 - BLOMGREN, E. & BOCKRIS, J. O'M. The adsorption of aromatic amines at the interface mercury-aqueous acid solution. Journal of Physical Chemistry, 63(9), 1959.
- 33 - UHLIG, H.H. Corrosion and corrosion control. 2.ed. New York, John Wiley, 1971. p. 257-91.
- 34 - POURBAIX, M. Atlas d'equilibres electrochimiques. Paris, Gauthier-Villars, 1963. 644p.
- 35 - LAQUE, F.L. Behavior of metals and alloys in sea water. In: UHLIG, H.H., ed. The corrosion handbook. New York, John Wiley, 1948. p. 401.
- 36 - VIDELA, H.A. Corrosão microbiológica. São Paulo, Edgard Blücher, 1981.
- 37 - NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. Cooling water treatment. Houston, 1971. p. 8-11. (TPC Publication, 1).
- 38 - LOGINOW, A. W. & PHELPS, E.H. Stress corrosion cracking of steels in agricultural ammonia. Corrosion, 18:299t-309t, 1962.
- 39 - RACHEV, H. & RAICHEVA, Sv. Inclusion of inhibitive anion in the protective passivating oxide film and its quantum-chemical effect. In: Proceedings of the 8th International Congress on Metallic Corrosion. Mainz, 6-11 Sept. 1981, p. 1176.
- 40 - ROSENFELD, I.L. Inhibitorii korrozii. Moscou, 1977. In: RACHEV, H. & RAICHEVA, Sv. Inclusion of inhibitive anion in the protective passivating oxide film and its quantum-chemical effect. In: Proceedings of the 8th International Congress on Metallic Corrosion. Mainz, 6-11 Sept. 1981, p. 1176.

- 41 - COLLIE, M.J., ed. Corrosion inhibitors: developments since 1980. Park Ridge, Noyes Data, 1983. 379 p.
- 42 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard recommended practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens: G1-72. Philadelphia, Pa., 1973.
- 43 - GILROY; D. & MAYNE, J.E.D. The de-aeration of aqueous solutions. Journal of Applied Chemistry, 12:382-88, 1962.
- 44 - UHLIG, H.H.; TRIADIS, D.; STERN, M. Effect of oxygen, chlorides, and calcium ion in corrosion inhibition of iron by polyphosphates. Journal of the Electrochemical Society, 102:55-66, 1955.
- 45 - EVANS, U.R. The corrosion and oxidation of metals. London, Arnold, 1971. p. 87.
- 46 - GLASS, G.K. The effect of a change in surface conditions produced by anodic and cathodic reactions on the passivation of mild steel. Corrosion Science, 26:441-54, 1986.
- 47 - EVANS, U.R. & DAVIES, D.E. In: SCULLY, J.C. Fundamentos de la corrosión. Madrid, Alhambra, 1968. p. 136.
- 48 - COHEN, M. The breakdown and repair of inhibitive film in neutral solutions. Corrosion, 32:461-65, 1976.
- 49 - BROWN, B.F.; FUJII, C.T.; DAHLBERG, E.P. Methods for Studying the solution chemistry within stress corrosion crack. Journal of the Electrochemical Society, 116: 218-19, 1969.
- 50 - SMITH, J.A.; PETERSON, M.H.; BROWN, B.F. Electrochemical conditions at the tip of an advancing stress corrosion crack in AISI 4340 steel. Corrosion, 26:539-42, 1970.
- 51 - ROSS, T.K. & WOOD, H.J. The nature of the contact in cathodic protection by means of dispersed anodes. Corrosion Science, 12:383-89, 1972.
- 52 - PRYOR, M.J. & COHEN, M. The inhibition of iron by some anodic inhibitors. Journal of the Electrochemical Society, 100:203-15, 1953.
- 53 - BERTARELLO, D. Eficiência da inibição da corrosão do aço ABNT 1006 por molibdato, em presença de íons agressivos. Porto Alegre, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS, 1989. Dissertação em andamento.

- 54 - SCHWEITZER, P.A., ed. Corrosion and corrosion protection handbook. New York, Marcel Dekker, 1983. Cap.10, p. 473.
- 55 - RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu controle. São Paulo, Hemus, 1988.
- 56 - JESIONEK, M. & SZKLARSKA - SMIALOWSKA, Z. The inhibition of the dissolution of iron in sulfuric acid by halide ions. Corrosion Science, 23:183-87, 1983.
- 57 - THOMAS, J.G.N. & DAVIES, J.D. Influence of hydrogen carbonate and chloride ions on the stability of oxide films on mild steel in near-neutral solutions. British Corrosion Journal, 12:108-14, 1977.
- 58 - NASCIMENTO, P.C. Contribuição ao estudo da inibição da corrosão do aço ABNT 1006 em água contendo borato e/ou silicato de sódio à temperatura ambiente. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS, 1987. Diss. maestr.
- 59 - MERCER, A.D. & THOMAS, J.G.N. Breakdown potential and corrosion inhibition in neutral solutions. In: Proceedings of the 3rd. European Symposium on Corrosion Inhibitors. Ferrara, 1970. p. 777.
- 60 - SEWELL, D.; MITCHELL, F.; COHEN, M. Early stages of oxidation of iron (001) observed by electron diffraction and x-ray emission. Surface Science, 33:535-52, 1972.
- 61 - JANIK-CZACHOR, M; SZUMMER, A.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Electron microprobe investigation of processes leading to the nucleation of pits on iron. Corrosion Science, 15:775-78, 1975.
- 62 - GALVELE, J.R. Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1977.
- 63 - OKAMOTO, G.; TACHIBANA, K.; NISHIYAMA, S; SUGITA, T. Passivity and its breakdown on iron and iron base alloys. Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1976. p. 106.