MARINA GRACINDA MODESTO

AVALIAÇÃO DO MOLIBDATO DE SÓDIO, TUNGSTATO DE SÓDIO E UM COPOLÍMERO A BASE DE SILANO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO ABNT 1005 EM MEIO DE NaCI 3,5%

MARINA GRACINDA MODESTO

AVALIAÇÃO DO MOLIBDATO DE SÓDIO, TUNGSTATO DE SÓDIO E UM COPOLÍMERO A BASE DE SILANO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO ABNT 1005 EM MEIO DE NaCI 3,5%

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia

MARINA GRACINDA MODESTO

AVALIAÇÃO DO MOLIBDATO DE SÓDIO, TUNGSTATO DE SÓDIO E UM COPOLÍMERO A BASE DE SILANO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO ABNT 1005 EM MEIO DE NaCI 3,5%

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Profª Dra. Isabel Correia Guedes

São Paulo 2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.		
São Paulo,	de setembro de 2008.	
Assinatura do autor		
Assinatura do orientador		

FICHA CATALOGRÁFICA

Modesto, Marina Gracinda

Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% / M.G. Modesto. - ed.rev. -- São Paulo, 2008.

91 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Aço carbono 2.Cloreto de sódio 3.Corrosão 4.Inibidores de corrosão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Ao meu marido Fabiano pelas árduas horas de estudo roubadas ao seu convívio, fonte permanente de apoio e inspiração.

Aos meus pais, Isolina e Ribamar, pelo exemplo e incentivo a mim dispensados nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Sempre a Deus e a Nossa Senhora Aparecida.

Aos meus pais Ribamar e Isolina, ao meu marido Fabiano, às minhas irmãs Juliana e Carolina, e aos meus tios Sandra e Zé pela constante ajuda e apoio.

A Prof^a Dra. Isabel Correia Guedes pela orientação constante para o desenvolvimento deste trabalho

A técnica e amiga Tereza pela colaboração, apoio e auxílio na organização da parte experimental do trabalho e ao técnico Antônio Carlos pela amizade

A amiga Glorys pelo constante incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Hercílio e Idalina pelo enriquecimento do trabalho e a Zehbour pela inspiração sobre o assunto "corrosão".

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão: Rocio, Vera, Patrícia, Isabela, Sérgio, Jean, Marina, Luis, Márcia, Marcelo, Juliana e Paulo.

A Graça, Alexandre e Elisete pela sempre alegre atenção.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – PQI/POLI-USP, pela oportunidade e facilidades concedidas para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao SENAI-SP, principalmente a Diretora da Escola SENAI Mario Amato Silvia Helena Carabolante e a Coordenadora do Curso Técnico de Química Ana Rita Galhardo Tur pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho.

A todos obrigada!

"O que ocorre com a Terra recairá sobre os Filhos da Terra. O Homem não teceu o tecido da vida: ele é simplesmente um de seus fios. Tudo o que fizer ao tecido, fará a si mesmo."

Chefe Índio Seattle, 1854

RESUMO

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar o molibdato de sódio (Na₂MoO₄), o tungstato de sódio (Na₂WO₄) e um copolímero a base de silano "polioxialquileno e polidimetilsiloxano modificado" (CPPM) como inibidores de corrosão para o açocarbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%. O estudo compreendeu na exposição do metal no meio proposto na ausência e presença de concentrações crescentes das substâncias estudadas. As técnicas utilizadas foram: ensaios de imersão com medida de perda de massa; medida de potencial de corrosão (Ecorr); espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas (C_{pol}). Os resultados dos ensaios de imersão com medida de perda de massa mostraram que a velocidade de corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em meio de água do mar é menor que a velocidade de corrosão em meio de NaCl 3,5%. Os valores de potenciais de corrosão mostraram que o Na₂MoO₄ e Na₂WO₄ deslocaram os potenciais para valores mais positivos indicando um comportamento de inibidores anódicos. Os parâmetros obtidos pela técnica de EIE mostraram que para o Na₂MoO₄ o melhor tempo de imersão foi de 6 horas e para o Na₂WO₄ foi de 12 horas, com eficiências de 70% e 77%, respectivamente. As C_{pol} confirmaram os resultados de potenciais de corrosão, ou seja, onde tanto o Na₂MoO₄ quanto o Na₂WO₄ comportaram-se como inibidores anódicos para o açocarbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%. O valor de perda de espessura com a presença de 1x10⁻² mol.L⁻¹ de Na₂MoO₄ com 24 horas de imersão comparado com o valor obtido em NaCl 3,5% sem inibidor forneceu uma eficiência de 82%, enquanto que na presença de Na₂WO₄, também com 24 horas de imersão e na concentração de 1x10⁻² mol.L⁻¹, a eficiência foi de 65%. Os resultados obtidos com o CPPM mostraram que esta substância não age como inibidor de corrosão para o açocarbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%.

ABSTRACT

The aim of this study is to evaluate the sodium molybdate (Na₂Mo₄), sodium tungstate (Na₂WO₄) and polydimethyl-siloxane modified copolymer (CPPM) as corrosion inhibitors for the carbon steel ABNT 1005 in 3,5% NaCl media. The metal substrate was exposed in the media with absence and presence of increasing concentrations of the investigated substances. The techniques used were: mass loss tests; open circuit potential; potentiodynamic polarization (Cpol) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For comparative purpose, mass loss testes were carried out in seawater and in 3,5% NaCl. The results showed that carbon steel ABNT 1005 corrosion rate in seawater is lower than the corrosion rate at 3,5% NaCl. The Na₂Mo₄ and Na₂WO₄ corrosion potentials showed more positive values than their absence, indicating an anodic inhibitor behavior. The parameters obtained by EIS technique showed that for the Na₂MoO₄ the best time of immersion was 6 hours and the Na₂WO₄ was 12 hours, with efficiencies of 70% and 77% respectively. The C_{pol} results confirmed the anodic behavior as corrosion inhibitors of the Na₂MoO₄ and Na₂WO₄ for carbon steel ABNT 1005 in 3,5% NaCl. After 24 hours of immersion in 1,0x10⁻² mol.L⁻¹ Na₂MoO₄ presence, the corrosion inhibition efficiency estimed using Tafel extrapolation was 82%. In the 1x10⁻² mol.L⁻¹ Na₂WO₄ presence after 24 hours of immersion, the efficiency obtained was 65%. The CPPM results showed it not acting as corrosion inhibitor for carbon steel ABNT 1005 in 3.5% NaCl.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Ciclo dos metais	21
Figura 2.2 –	Processo de corrosão do ferro	22
Figura 2.3 –	Âncora de barco de pescador	24
Figura 2.4 –	Representação gráfica do efeito do inibidor anódico	27
Figura 2.5 –	Representação gráfica do efeito do inibidor catódico	28
Figura 2.6 –	Representação gráfica do efeito do inibidor misto	28
Figura 2.7 –	Representação esquemática da dupla camada elétrica	30
Figura 2.8 –	Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito	50
Figura 2.9 –	Diagramas de Nyquist e Bode para o sistema metal/eletrólito	50
Figura 2.10 –	Diagramas de Nyquist para sistema com características capacitivas (a e b) e características resistivas (c)	53
Figura 2.11 –	Efeito do inibidor sobre os diagramas de Nyquist	53
Figura 3.1 –	Arranjo esquemático para as medidas eletroquímicas, sendo que: <i>ET</i> – eletrodo de trabalho; <i>ER</i> – eletrodo de referência; <i>CE</i> – contra eletrodo	56
Figura 4.1 –	Impedância eletroquímica para o aço-carbono ABNT 1005 em NaCl 3,5% na ausência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão	62
Figura 4.2 –	Circuito elétrico equivalente para a representação do sistema estudado	62
Figura 4.3 –	Diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos com 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na ₂ MoO ₄	64
Figura 4.4 –	Evolução dos diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos em NaCl 3,5% com 1x10 ⁻² mol.L ⁻¹ de Na ₂ MoO ₄ o tempo de imersão	67

Figura 4.5 –	Diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos com 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na ₂ WO ₄	69
Figura 4.6 –	Diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos em meio de NaCl 3,5% com 1x10 ⁻² mol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ com o tempo de imersão	71
Figura 4.7 –	Diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos com 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do CPPM	73
Figura 4.8 –	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%	75
Figura 4.9 –	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na ₂ MoO ₄ , com 6 horas de imersão	77
Figura 4.10 –	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na ₂ WO ₄ , com 12 horas de imersão	77
Figura 4.11 –	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do Na ₂ MoO ₄ , com 24 horas de imersão	79
Figura 4.12 –	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença do Na ₂ WO ₄ , com 24 horas de imersão	80
Figura 4.13 –	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença do CPPM, com 24 horas de imersão	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 –	Composição química do aço-carbono ABNT 1005 utilizado neste estudo	54
Tabela 4.1 –	Valores da velocidade de corrosão V_{corr} e perda de espessura $P.E.$ do aço-carbono 1005 em água do mar e em meio de NaCl 3,5% com o tempo de imersão	59
Tabela 4.2 –	Valores de potencial de corrosão para o aço ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença das substâncias estudadas como inibidores de corrosão e para tempo de imersão de 3 horas, 6 horas, 12 horas e 24 horas	60
Tabela 4.3 –	Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais obtidos com o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência das substâncias estudadas	63
Tabela 4.4 –	Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais obtidos com o aço-carbono ABNT 1005 por 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na ₂ MoO ₄	66
Tabela 4.5 –	Evolução com o tempo de imersão dos parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% com 1x10 ⁻² mol.L ⁻¹ de Na ₂ MoO ₄	68
Tabela 4.6 –	Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais obtidos com o aço-carbono ABNT 1005 por 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na ₂ WO ₄	70
Tabela 4.7 –	Evolução com o tempo de imersão dos parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% com 1x10 ⁻² mol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄	72
Tabela 4.8 –	Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais obtidos com o aço-carbono ABNT 1005 por 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do CPPM	74
Tabela 4.9 –	Valores de densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , velocidades de corrosão, V_{corr} , e perda de espessura, $P.E.$, do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%	76

Tabela 4.10-	Valores de densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , velocidades de corrosão, V_{corr} , e perda de espessura, $P.E.$, do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença de Na ₂ MoO ₄ (com 6 horas de imersão) e Na ₂ WO ₄ (com 12 horas de imersão)	78
Tabela 4.11-	Valores de densidade de corrente de corrosão i_{corr} , velocidades de corrosão, V_{corr} , e perda de espessura, $P.E.$, do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença das substâncias estudadas, com 24 horas de imersão	81

LISTA DE SÍMBOLOS

CPPM Polioxialquileno e polidimetilsiloxano modificado

PHI Plano interno de Helmholtz

PHE Plano externo de Helmholtz

cmc Concentração de micela crítica

E Potencial elétrico

i Densidade de corrente

E_{corr} Medidas de potencial de corrosão

ET Eletrodo de trabalho

ER Eletrodo de referência

SCE Eletrodo de calomelano saturado

CE Contra eletrodo

 C_{pol} Curvas de polarização

EIE Espectroscopia de impedância eletroquímica

i_{corr} Densidade de corrente de corrosão

V_{corr} Velocidade de corrosão

Z Impedância

Z' Componente real da impedância

Z´ Componente imaginário da impedância

|Z| Módulo da impedância

Resistência da solução

Resistência à troca ou transferência de carga na interface

metal/eletrólito

CPE Constante de fase

Capacitância da dupla camada elétrica

C_{filme} Capacitância do filme

Resistência do filme

Q Admitância

ω Freqüência angular (ω = 2πf)

P.E. Perda de espessura

ρ Densidade

f.c.u._{P.E.} Fator de conversão de unidade

 θ Ângulo de fase

η Eficiência do inibidor

 E_q Equivalente grama

rpm Rotações por minuto

V Volts

mV milivolts

 Ω Ohm

mol.L⁻¹ Concentração molar

F Farad

μF Micro Farad

ppm Uma parte por milhão

K Unidade de temperatura termodinâmica – Kelvin

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
	2.1 Aço-carbono	19
	2.2 Corrosão	20
	2.2.1 Corrosão do aço-carbono em água do mar	23
	2.3 Inibidores de corrosão	24
	2.3.1 Classificação dos inibidores	26
	2.3.2 Processos de adsorção dos inibidores	29
	2.4 Controle da corrosão pelo uso de inibidores de corrosão	32
	2.4.1 Molibdato e Tungstato	33
	2.4.1.1 Aplicação do molibdato de sódio como inibidor de corrosão	33
	2.4.1.2 Aplicação do tungstato de sódio como inibidor de corrosão	40
	2.4.1.3 Sinergismo entre o molibdato de sódio e do tungstato de sódio como inibidores de corrosão	41
	2.4.2 Aplicação dos silanos e tensoativos como inibidores de corrosão	44
	2.4.3 Inibidores multicomponentes	47
	2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54
	3.1 Materiais	54
	3.2 Metodologia	55
	3.2.1 Preparação dos corpos-de-prova (tratamento superficial)	55
	3.2.2 Técnicas empregadas neste estudo	55

3.2.2.1 Ensaios de imersão com medida de perda de massa	55
3.2.2.2 Ensaios eletroquímicos	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1 Ensaios de imersão com medida de perda de massa	58
4.2 Medidas de potencial de corrosão	60
4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	61
4.3.1 Resultados de EIE para tempos crescentes de imersão	61
4.3.2 Resultados de EIE para o aço ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%	
na presença e ausência do Na ₂ MoO ₄	64
4.3.3 Resultados de EIE para o aço ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%	
na presença e ausência do Na ₂ WO ₄	68
4.3.4 Resultados de EIE para o aço ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%	
na presença e ausência do CPPM	73
4.4 Curva de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas (C_{pol})	75
5 CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

A presença de sais e principalmente de cloretos nas águas naturais acabam por acelerar a corrosão do aço-carbono e influenciar nas características da camada de óxidos e/ou hidróxidos tornando-a menos protetora. Sendo assim, o uso do aço-carbono em ambiente marinho deve estar atrelado a algum tipo de proteção contra a corrosão, que pode ser feito através do uso de inibidores de corrosão, biocidas, extratores de oxigênio, revestimentos, além do uso da proteção catódica. O controle da corrosão é importante para aumentar a vida útil dos equipamentos, minimizar a geração de sólidos suspensos e ainda controlar os riscos ambientais (PATTON, 1993).

Na indústria petrolífera o uso de inibidores proporciona boa proteção contra a corrosão tanto nos equipamentos do processo de prospecção como nos equipamentos do processo de refino do petróleo, favorecendo a conservação dos equipamentos e evitando prejuízos operacionais (MAINIER, 2004).

No histórico do uso de inibidores de corrosão verifica-se que em meados de 1920 os produtos eram praticamente inócuos. Contudo, no início da década de 30 foi introduzido o uso de cromato como inibidor de corrosão. O uso do cromato como inibidor de corrosão foi provocado pelo desenvolvimento das indústrias que exigiam produtos mais eficientes, tanto que a *American Society of Refrigeration of Engineers* recomendava o uso de cromato de sódio para a proteção do aço-carbono imerso em cloreto de sódio ou cloreto de cálcio (SPELLER, 1930, 1935).

No entanto, a partir de 1980, com o advento da obrigatoriedade do estudo de impactos ambientais, o uso do cromato passou a ser questionado devido a sua elevada toxidez. Este movimento gerou discussões e debates, sempre com o objetivo de substituir o cromato como inibidor de corrosão. Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos, sempre com o intuito de encontrar substâncias que, além de não agredir o meio ambiente, possam inibir os processos corrosivos dos materiais metálicos e em especial o processo corrosivo do aço-carbono. (MAINIER; MARQUES, 1991 apud MAINIER; SILVA, 2004).

O molibdato de sódio e o tungstato de sódio, por serem substâncias com baixa toxidez, vêm sendo estudados há algum tempo como inibidores de corrosão para o aço-carbono. Estas substâncias agem como inibidores anódicos de corrosão para o aço-carbono em meio neutro. O mecanismo de inibição do molibdato de sódio e do tungstato de sódio é através da adsorção competitiva com o íon cloreto e da modificação do filme de passivação (VIRTANEN; SURBER; NYLUND, 2000; ABDALLAH et al 2006).

Os tensoativos a base de silano, por serem também substâncias de baixa toxidez, foram estudados como inibidores de corrosão para o aço-carbono em meio de ácido clorídrico e os resultados mostraram que estes agem como bons inibidores de corrosão, e que o mecanismo de atuação é o de adsorção na superfície do metal através do grupo polar, enquanto que a parte apolar estende-se para a solução (SOUZA, 2005).

Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento do molibdato de sódio, do tungstato de sódio e um tensoativo a base de silano como inibidores de corrosão para o aço ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% a temperatura ambiente.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aço-carbono

O aço-carbono é uma liga ferrosa constituída de ferro e carbono, além de frações de elementos de liga que podem estar presentes como impurezas (CHIAVERINI, 2002; PANOSSIAN, 2003).

A combinação de baixo custo, associada à boa resistência mecânica e a fácil manipulação, torna o aço-carbono muito atrativo para a construção de estruturas e equipamentos. Essas características permitem ao aço-carbono ser o material mais utilizado na engenharia e na indústria. As propriedades mecânicas do aço-carbono permitem o seu uso na maioria das aplicações práticas mesmo na ausência de qualquer tratamento térmico (NOGUEIRA, 2002).

No Brasil o uso do aço esta relacionado diretamente com a história do país. No fim do século dezenove, quando o Brasil ainda não possuía indústria siderúrgica, grande quantidade do aço era importada da Inglaterra para a construção das ferrovias brasileiras. No período entre as duas grandes Guerras Mundiais, quando as importações foram paralisadas, o parque siderúrgico brasileiro foi desenvolvido. Hoje a siderurgia brasileira é considerada a sétima mais importante do mundo, com grande parte de sua produção direcionada para o mercado internacional (BATISTA, 2005). As principais aplicações do aço-carbono no Brasil são: na construção civil; na indústria automotiva; nas ferrovias; nas torres de transmissão; nas estacas; na construção naval; nas plataformas *Off-Shore*; nas máquinas; nos equipamentos; nos tanques; nas tubulações industriais, etc. Porém, grande parte destas aplicações está sujeita a exposição a ambientes agressivos, como é o caso da exposição a atmosfera marítima.

Nos últimos anos, graças ao desenvolvimento de tecnologias que possibilitam a exploração de reservatórios de petróleo *Off-Shore* (marítimas), a indústria de petróleo e gás brasileira está em expansão. A preocupação com a utilização de tecnologias mais seguras, adequadas à nova realidade da indústria de

petróleo, como o uso de materiais resistente também vêm sendo estudado, porém o aço-carbono ainda está presente em grande parte dos equipamentos das plataformas *Off-Shore* e das plantas de processamento. O petróleo bruto (mistura de óleo, gás e água) é o insumo da planta de processo, sendo então convertido em cinco componentes de saídas, que são: óleo, gás, água salina, resíduos sólidos e efluentes gasosos (MAIA; BARROS, 2003). O petróleo bruto e os produtos do processamento contêm elementos que aceleram a corrosão do aço-carbono, como enxofre, microorganismos e o cloreto de sódio. Para preservar os equipamentos contra a corrosão, a indústria do petróleo investe em tecnologias que não provoquem riscos ambientais e que sejam eficientes contra a corrosão, como é o caso dos inibidores de corrosão com baixa toxidez.

2.2 Corrosão

A origem da palavra corrosão vem do latin "corrodere" que significa atacar, consumir (KHODAKOV, 1984, p.134). É comum definir a corrosão como sendo a deterioração dos materiais metálicos ou não-metálicos, pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo ou não estar associada a esforços mecânicos. Em geral, os metais reagem com o meio ambiente, muitas vezes com o próprio oxigênio da atmosfera, gerando como produtos da corrosão compostos semelhantes aos que lhes deram origem. Nestes casos a corrosão é definida como o inverso do processo metalúrgico. (DURIN, 1991; NUNES, 2007; GENTIL, 1982).

Para a produção da maioria dos metais é cedida ao minério uma grande quantidade de energia. Parte desta energia permanece no material aumentando a energia interna do elemento metálico. Este aumento da energia interna deixa o metal em um estado energético superior ao do minério de origem. Porém, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, à temperatura e pressão constantes, a direção espontânea de ocorrência de um processo é a direção da redução da energia até o equilíbrio ser atingido. Sendo assim, em geral, os metais tendem espontaneamente a reagirem com o meio ao qual são expostos, ou seja, a transformação do metal em

compostos (minério). Por exemplo, é o que ocorre quando o ferro é exposto ao oxigênio da atmosfera, transformando-se em óxidos de ferro (minério de ferro) muito mais estável que o próprio ferro (DUTRA, 2006; FAVAHERDASHTI, 2000; GRUNDIG, 1971).

A Figura 2.1 representa o ciclo energético que envolve o processo de produção e deterioração (corrosão) para os metais.

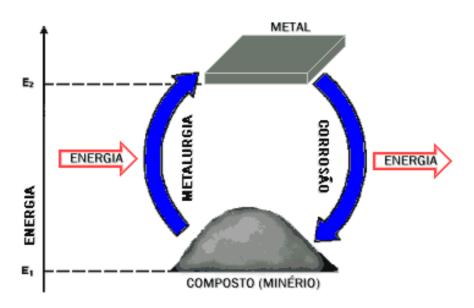


Figura 2.1 – Ciclo dos metais (NUNES, 2007).

Assim, pode-se afirmar que a corrosão é uma reação natural e ocorre espontaneamente em conseqüência das reações químicas e/ou eletroquímicas entre o metal e o meio, conhecidas também como reações de óxido-redução. Do ponto de vista técnico e econômico, deve-se trabalhar com o intuito de minimizar ou evitar que estas reações ocorram (SHREIR, 1994; ATKINS, 1999).

As conseqüências provenientes dos processos corrosivos vão desde o maior consumo de energia, redução do tempo de vida útil de estruturas e equipamentos, contaminação tanto dos produtos como do ambiente. Estima-se que os gastos econômicos de um país devido aos processos corrosivos são em torno de 3,5% do PIB - Produto Interno Bruto (MIKSIC, 2004; PERRY, 1997; FAVAHERDASHTI, 2000).

A literatura mostra que 98% dos casos de corrosão ocorrem por ação eletroquímica do meio (WOLYNEC, 2003).

A Figura 2.2 ilustra um processo de corrosão eletroquímica que ocorre em uma película de água depositada sobre uma superfície metálica. O anodo é o local onde o metal é corroído, a solução eletricamente condutora é o meio corrosivo e o catodo é parte da mesma superfície metálica ou outro metal em contato com ela. Vários são os fatores que determinam a criação e distribuição de regiões anódicas e catódicas na superfície do metal, dentre elas a existência de diferentes composições químicas, microestruturas do metal, tensões residuais, concentrações do meio e a velocidade de eletrólitos (ABNT/CB-CB 28, 2007).

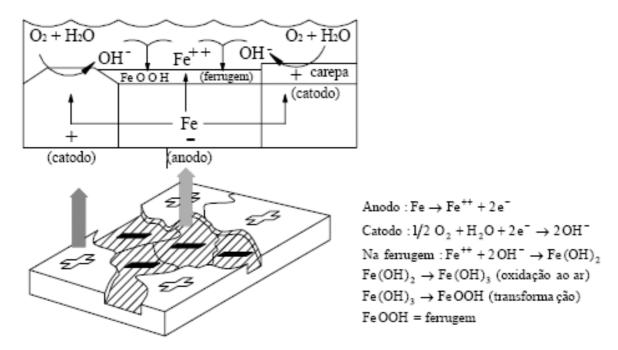


Figura 2.2 – Processo de corrosão do ferro (fonte: ABNT/CB-CB 28, 2007).

Embora haja uma grande complexidade envolvendo o tema corrosão, sabese que a corrosão do metal ocorre devido à formação de uma célula eletroquímica entre o metal e o sistema (GENTIL, 1983; CHIAVERINI, 2002; SASTRI, 1998; GRUNDIG, 1971). Existem várias técnicas que permitem determinar a velocidade de corrosão além de estimar os mecanismos básicos da corrosão. Porém nem sempre é possível prever com precisão todos os parâmetros envolvidos ao longo da vida útil estimada do produto. Do ponto de vista econômico, é muito importante quando se projeta um componente que consegue resistir por mais tempo às condições

adversas. Assim, embora não seja possível evitar a corrosão, pode-se aumentar a vida útil dos equipamentos, a qual seria menor caso não houvesse estudos para o aprimoramento dos materiais tornando-os mais resistentes e o desenvolvimento de métodos mais eficientes de proteção contra a corrosão.

2.2.1 Corrosão do aço-carbono em água do mar

A água do mar é o meio onde o cloreto de sódio esta presente com uma concentração em torno de 3,5%. Outra característica é que seu pH está em torno de 7 e a condutividade média de 3 000 S.m⁻¹. Essas características permitem que a água do mar seja considerada um eletrólito agressivo. A taxa de corrosão vai depender do metal exposto, aeração, temperatura e quantidade de microorganismos presentes no meio. Portanto, estruturas de aço-carbono submersas em meios com NaCl estão sempre sujeitas a elevadas taxas de corrosão, como estacas de piers, tubulações submersas, embarcações, âncoras, plataformas de extração de petróleo, dentre outras (NUNES, 2007; SHREIR, 1994).

A Figura 2.3 apresenta âncoras de barcos de pescadores que foram expostas ao ambiente marinho deixando evidente a agressividade desta atmosfera nestes objetos. Assim, a intensidade da corrosão depende tanto da umidade quanto da quantidade de sais presentes em suspensão. Em atmosfera marinha estas condições são muito favoráveis e assim o aço-carbono atinge níveis de corrosividade elevados (NUNES, 2007).

Segundo a literatura a perda de espessura do aço-carbono em meio de água do mar varia entre 0,12 mm por ano a 0,060 mm por ano. Esta variação é devido a diversos fatores, como por exemplo: temperatura, hidrodinâmica do meio, profundidade de exposição e quantidade de oxigênio dissolvido (LAQUE, 1948 apud SHREIR, 1994; CORROSÃO, 2008).



Figura 2.3 – Âncora de barco de pescador.

Quando o aço é exposto em meio natural com ou sem NaCl ou levemente ácido, no produto de corrosão formado sobre a superfície do metal sempre haverá a presença do íon cloreto agindo como um catalisador no processo de formação do β-FeOOH. Logo, o Cl⁻ poderá migrar para a interface óxido-superfície do metal, acelerando assim a velocidade de dissolução do metal (Ll et al., 2007).

2.3 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substâncias que adicionadas ao meio corrosivo têm o objetivo de evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão do metal exposto, sejam nas fases gasosas, aquosas ou oleosas (BRETT, 1993; DILLON, 1997; UHLIG, 1948).

Diversas são as aplicações industriais nas quais são utilizados os inibidores de corrosão, podendo-se destacar o setor de autopeças e metalurgia (na preservação das partes externas dos componentes), a construção civil (prevenindo o ataque por cloretos a estruturas de aço), os minério-dutos, sistemas de refrigeração

e aquecimento (prevenindo a corrosão das paredes dos equipamentos) e, sobretudo, a indústria de petróleo e gás (DILLON, 1997; SPELLER, 1930).

Os inibidores de corrosão podem funcionar pela sua adsorção na superfície do metal, aumentando ou diminuindo o potencial de corrosão, e a combinação do inibidor adsorvido juntamente com o acumulo dos produtos de corrosão pode produzir um filme passivo sobre a superfície do metal (DILLON,1997; SASTRI, 1998).

A eficiência de uma determinada quantidade de inibidor adicionada ao meio pode ser alta para um metal em particular, em um determinado meio agressivo, com certa quantidade de oxigênio dissolvido, temperatura e tempo, porém qualquer mudança nas características do meio pode não somente reduzir esta eficiência como também aumentar a velocidade da corrosão (SASTRI, 1998; UHLIG, 1948).

Portanto, a aplicação adequada do uso de inibidores de corrosão é uma medida preventiva contra o ataque corrosivo nos materiais metálicos e para que sua aplicação seja satisfatória, devem ser consideradas fundamentalmente as causas da corrosão no sistema, os mecanismos de ação dos inibidores utilizados, o impacto causado ao meio ambiente e os custos que podem ser minimizados com sua utilização.

Na década de 20 os produtos utilizados como inibidores de corrosão eram praticamente inócuos. Contudo, no início da década de 30 foi introduzido o uso de cromato como inibidor de corrosão com o intuito de reduzir a velocidade de corrosão dos metais (SPELLER, 1930, 1935).

Visando reduzir os impactos ambientais, a partir da década de 1980, o uso do cromato como inibidor de corrosão foi sendo utilizado com muitas restrições devido a sua alta toxidez. Este movimento favoreceu ainda mais o desenvolvimento e o estudo de novos produtos não-tóxicos e compatíveis com o meio ambiente. Algumas empresas, principalmente as de pequeno e médio porte, ainda continuam usando este produto, sendo que nas regiões de São Paulo e Rio de Janeiro existem registros de uso de 600 a 1000 ppm de cromato em seus sistemas de refrigeração (MAINIER; MARQUES, 1991 apud MAINIER; SILVA, 2004).

2.3.1 Classificação dos inibidores

Os inibidores de corrosão podem ser classificados quanto ao mecanismo de ação, podendo ser anódico, catódico ou misto; quanto à sua composição (orgânicos ou inorgânicos), ainda quanto a sua forma, isto é em solução, dispersão ou em fase gasosa (GUEDES, 1996; SASTRI, 1998; UHLIG, 1948).

Inibidores Anódicos: os inibidores classificados como anódicos atuam reprimindo as reações anódicas de dissolução do metal, isto é, retardando ou impedindo as reações de oxidação. Este inibidor poderá ser ou não formador de filme passivante. Para se conseguir uma proteção ideal do metal, é necessário que a substância usada como inibidor de corrosão seja adicionada ao meio corrosivo em quantidade adequada, além da necessidade de manter a concentração do meio corrosivo uniforme. Se a quantidade do inibidor adicionada ao meio não for ideal e não for uniforme em todo o meio corrosivo e sobre toda a extensão da superfície metálica, o filme formado não será uniforme, o que possibilitará a corrosão localizada nas regiões não-protegidas. Logo, se não houver a formação de um filme sobre toda a superfície metálica, poderá ocorrer processo de corrosão por pite. Entre os inibidores anódicos mais utilizados destacam-se os cromatos, nitritos, molibdatos e tungstatos. (GENTIL,1983; GUEDES, 1996).

Os inibidores anódicos deslocam o potencial de corrosão do metal para valores mais positivos. Na Figura 2.4 é mostrado o comportamento de um inibidor anódico, ou seja, é possível observar que o potencial de corrosão foi deslocando para um valor mais positivo.

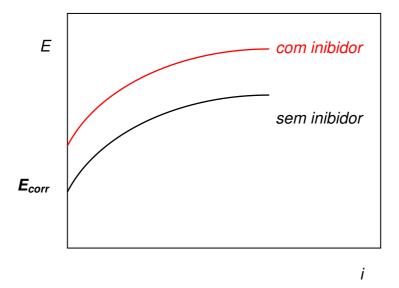


Figura 2.4 – Representação gráfica do efeito do inibidor anódico

Inibidores Catódicos: os inibidores catódicos agem inibindo ou impedindo as reações catódicas. As substâncias que agem como inibidores catódicos podem fornecer íons metálicos que reagem com os íons hidroxilas (OH⁻) presentes no meio. Esses compostos dão origem a uma película impermeável na área catódica e, assim impedem a difusão do oxigênio ou a redução do cátion hidrogênio, inibindo desta forma o processo catódico.

Geralmente os inibidores catódicos são substâncias que aumentam o pH do meio, dentre elas os bicarbonatos, hidróxido de zinco, magnésio e níquel. Os inibidores catódicos alteram o potencial de corrosão para valores mais negativos (GENTIL,1983; GUEDES, 1996). Na Figura 2.5 é mostrado o comportamento de um inibidor catódico, ou seja, é possível observar que o potencial de corrosão foi deslocando para um valor mais negativo.

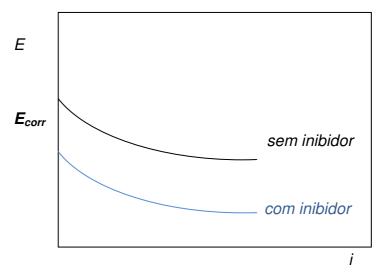


Figura 2.5 – Representação gráfica do efeito do inibidor catódico

Inibidores Mistos: os inibidores mistos agem inibindo tanto as reações anódicas de dissolução como as reações catódicas. Estes inibidores agem pela sua adsorção na superfície do metal, originando um filme impermeável e uniforme, responsável pela alteração tanto das curvas de polarização anódicas quanto das curvas de polarização catódicas. Esse processo resulta em uma variação muito pequena no potencial de corrosão (GENTIL,1983; GUEDES, 1996). Na Figura 2.6 é mostrado o comportamento de um inibidor misto, ou seja, é possível observar que as curvas de polarização anódicas e catódicas foram polarizadas em relação à curva obtida na ausência do inibidor.

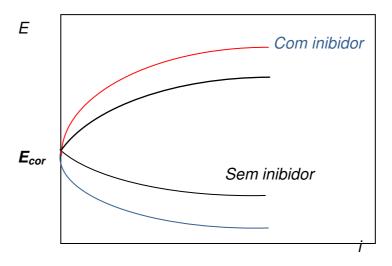


Figura 2.6 – Representação gráfica do efeito do inibidor misto

Os inibidores classificados como anódicos, catódicos ou mistos podem ser de composição orgânica ou inorgânica.

Inibidores orgânicos: as substâncias orgânicas que agem como inibidores de corrosão possuem grupos fortemente polares e agem através de sua adsorção na superfície metálica. A adsorção de moléculas orgânicas ocorre pois a força de interação entre o inibidor e a superfície do metal é maior que a força de interação entre as moléculas de água e a superfície do metal. Os inibidores orgânicos fazem parte de uma classe muito ampla de substâncias. Entre as substâncias orgânicas que agem como inibidores efetivos para o ferro e suas ligas, destacam-se as aminas alifáticas e aromáticas que são compostos a base de nitrogênio, tiouréia e seus derivados, compostos contendo átomo de enxofre e vários aldeídos, que são compostos com átomo de oxigênio (TABANELLI, 1987 apud GUEDES, 1996; WEST, 1970 apud GUEDES, 1996).

Inibidores inorgânicos: as substâncias inorgânicas que são capazes de inibir a corrosão são classificadas como inibidores inorgânicos. O mecanismo de ação dos inibidores inorgânicos pode ser pela inibição das reações de oxidoredução (reações anódicas, catódicas ou ambas), formadores de filme protetor ou até por adsorção na superfície do metal. Dentre os inibidores inorgânicos os principais são os fosfatos e o cromato (TRABANELLI, 1987 apud GUEDES, 1996; WEST, 1970 apud GUEDES, 1996).

2.3.2 Processos de adsorção dos inibidores

Os processos de adsorção dos inibidores são influenciados pela natureza, pela carga na superfície do metal, pela estrutura química do inibidor, além da agressividade do meio que irá influenciar principalmente nas características da superfície do metal. Em meios ácidos, o inibidor é adsorvido na superfície metálica livre de óxidos e impede as reações de evolução de hidrogênio nos sítios catódicos, porém, em meios neutros o inibidor aumenta as qualidades protetoras do filme de

óxido (camada passiva) impedindo a ação dos íons agressivos. As principais interações entre o adsorbado (substância adsorvida - inibidor) e o adsorvente (superfície metálica) são a adsorção física e a quimissorção (GUEDES, 1996).

Adsorção física: a adsorção física, ou de van der Waals, é um processo rápido e decorre da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas, sendo a ordem de grandeza das energias de entalpias de reação de 20 kJ.mol⁻¹ (GOMIDE, 1988; ARIOLDI; FARIAS, 2000). O inibidor que se adsorve fisicamente na superfície do metal pode também ser removido com maior facilidade (GUEDES, 1996).

Quando o inibidor de corrosão é adicionado ao sistema metal-meio, ocorre adsorção das moléculas do inibidor, gerando uma diferença de potencial entre o eletrodo metálico e a solução, em razão da redistribuição das cargas elétricas na interface metal-solução não ser uniforme. Esta distribuição das cargas através da interface é denominada de dupla camada elétrica. A Figura 2.7 mostra uma representação esquemática da dupla camada elétrica.

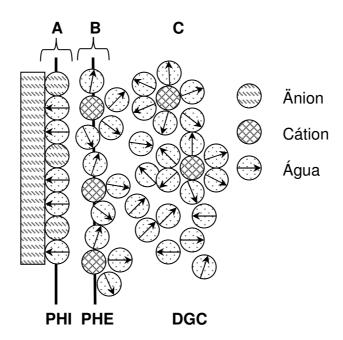


Figura 2.7 – Representação esquemática da dupla camada elétrica (fonte: SASTRI, 1998).

A região A é formada especialmente por íons adsorvidos na superfície metálica e o lugar geométrico localizado no centro dessas cargas é denominado de

plano interno de Helmholtz (PHI) da dupla camada elétrica. As cargas são balanceadas em parte pelos íons hidratados de cargas opostas oriundos do plano externo de Helmholtz (PHE), localizado na região B da Figura 2.7. Na região C encontra-se a camada difusa Guoy-Chapman (DGC), onde a concentração dos íons hidratados diminui em direção ao centro do eletrolítico e assim o balanço final das cargas se fecha na superfície metálica (SASTRI, 1998).

Na adsorção física não ocorre a quebra ou a realização de nenhuma ligação química, logo a natureza química do adsorbato (inibidor) é inalterada. Se a diferença entre o potencial de corrosão, E_{corr} , e o potencial resultante do campo elétrico interno de Helmholtz, denominado potencial de carga nula, E=0, resultar em um valor positivo ocorre o favorecimento da adsorção de ânions, no entanto se essa diferença for negativa, tem-se um favorecimento da adsorção do cátion (TRABANELLI, 1993).

A adsorção eletrostática depende das características elétricas dos inibidores orgânicos, do valor do potencial de corrosão em relação ao potencial de carga nula e do tipo de ânions adsorvidos presentes no meio corrosivo. Outros fatores que alteram o grau de inibição são o comprimento da cadeia carbônica, a natureza e posição dos anéis aromáticos substituintes (TRABANELLI, 1987).

Adsorção química: A adsorção química, também conhecida como quimissorção ou adsorção ativada, resulta de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente. Embora a intensidade da ligação varie consideravelmente de um caso para outro, é certo que forças de valência têm participação neste processo, sendo a ordem de grandeza das energias de entalpias de reação de 25 kJ.mol⁻¹ a 500 kJ.mol⁻¹, alto valor de energia envolvida, fato que também permite concluir que a adsorção ativada é um processo lento a baixas temperatura, como por exemplo, a temperatura ambiente.

Uma substância pode ser adsorvida fisicamente num determinado sólido a baixas temperaturas, havendo quimisorção no mesmo adsorvente em temperatura mais alta. Em temperaturas intermediárias os dois processos poderão ocorrer simultaneamente (GOMIDE, 1988; ARIOLDI; FARIAS, 2000).

Uma das maneiras de diferenciar a adsorção química da adsorção física é a variação de energia livre do sistema. A literatura mostra que valores até 25 kcal.mol⁻¹

o processo ainda é considerado como sendo uma adsorção física, já para valores superiores considera-se como adsorção química (SASTRI, 1998).

2.4 Controle da corrosão pelo uso de inibidores de corrosão

A água é uma das substâncias mais usadas em plantas químicas e o seu contato com os equipamentos constituídos por aço-carbono, como por exemplo, os equipamentos dos sistemas de refrigeração, bombas e tubulações é um processo comum (PATTON, 1993; FREEDMAN, 1986).

A presença de sais e principalmente de cloretos nas águas naturais acabam por acelerar a corrosão do aço-carbono, isto é, aumentam a condutividade da água e influenciam nas características da camada de óxidos e/ou hidróxido, tornando-a menos protetora. Assim, o uso do aço-carbono em meio aquoso deve estar atrelado a algum tipo de proteção contra a corrosão. O controle da corrosão vai desde o uso de inibidores, biocidas, sequestrantes de oxigênio, à aplicação de revestimento interno e proteção catódica. Existem várias razões para ser feito o controle da corrosão, podendo-se destacar o aumento da vida útil dos equipamentos, a redução da geração de sólidos suspensos e o controle da poluição ambiental proveniente de danos nas tubulações e vazamentos (PATTON, 1993).

Na indústria petrolífera, por exemplo, o uso de inibidores de corrosão proporciona boa proteção contra a corrosão tanto na produção como no refino do petróleo, favorecendo a conservação de equipamentos e evitando prejuízos operacionais (MAINIER, 1996 apud MAINIER; SILVA, 2004).

2.4.1 Molibdato e Tungstato

O molibdato (MoO_4^{4-}) e o tungstato (WO_4^{2-}) são oxiânions de molibdênio (Mo) e de tungstênio (W), respectivamente. O molibdênio e o tungstênio são elementos químicos metálicos do bloco d (elementos de transição) e pertencentes ao grupo do cromo. O Mo, como o cromo (Cr), apresenta configuração eletrônica d^5 s^1 , com uma configuração d^5 semi preenchida estável; já o W tem configuração d^4 s^2 . O número de oxidação do Mo e do Cr pode variar de (+I) a (+VI), e para o W de (+II) a (+VI). Diferentemente do Cr, o estado de oxidação (+VI) para o W0 e W1 para o W2 e W3 são semelhante em tamanho e em propriedades químicas. O principal óxido do estado de oxidação (+VI) para o W3 e W4 e W5 são fortemente ácidos, e se dissolvem em W6 aquoso, formando tetraedros discretos dos íons molibdato (W6 e W6 tungstato (W6 e W9 respectivamente (W8 e W9 e W9 são fortemente ácidos, e se dissolvem em W9 e W9 e W9 e W9 são fortemente ácidos, e se dissolvem em W9 e W

O molibdênio e o tungstênio são freqüentemente adicionados em ligas ferrosas e na forma de oxiânions apresentam aplicações como inibidores de corrosão (ROBERTSON, 1951; SAKAXHITA; SATO, 1977; VUKASOVICH; FARR, 1986; YUCHUM et al., 2002).

2.4.1.1 Aplicação do molibdato de sódio como inibidor de corrosão

Uma das vantagens do uso do molibdato de sódio como inibidor da corrosão é a sua baixa toxidez. Para avaliar sua eficiência como inibidor e compreender seu mecanismo de atuação vários autores vem estudando sua aplicação como inibidor da corrosão para o ferro e suas ligas. Portanto, a literatura é rica em trabalhos desenvolvidos com a presença de molibdato como inibidor de corrosão para diferentes meios e metais. Alguns dos trabalhos desenvolvidos estão relacionados a seguir.

Em 1986 foi feita uma revisão sobre alguns estudos publicados referentes às propriedades físicas e químicas do molibdato enfatizando as vantagens ambientais de seu uso (baixa toxidade) e aplicações práticas. O molibdênio é estável e

permanece na forma tetraédrica Mo (IV) em solução neutra e alcalina, polimeriza a Mo₇ e Mo₈ em soluções ácidas. De uma perspectiva ambiental, os estatutos e regulamentações ambientais não apresentam parâmetros mínimos e os estudos realizados até a época, em geral, não demonstraram toxidez do molibdênio. Sobre as aplicações práticas como inibidor de corrosão, segundo o estudo, o molibdato foi inicialmente utilizado como pigmento de tintas e muito depois como inibidor de corrosão. Dentre as aplicações como inibidor se destacou: o uso para a anodização do alumínio; em meio de águas de refrigeração; como elemento de liga; e em fluído refrigerante e siderúrgico substituindo o uso de amina e do nitrato.

Outros estudos também analisados na época apresentavam numerosas substâncias que, através do sinergismo com o molibdênio aumentam a eficiência de inibição, como a combinação do molibdato com o triazol e molibdato com o cromato utilizado para proteger materiais ferrosos e não ferrosos, entre outras combinações. O estudo não encontrou evidências que o molibdênio modifique a cinética da dissolução dos metais. A inibição ocorre pela formação de um filme insolúvel com o Fe (III), reduzindo a densidade de corrente de passivação. Pelo estudo foi observado que a inibição catódica do Mo (IV) é fraca, sendo o molibdênio (ou em sua forma de composto molibdato) considerado um inibidor anódico. O molibdado também inibiu a corrosão por pite adsorvendo-se nas paredes do pite e promovendo a sua repassivação através da transferência de ânions da superfície do filme para o centro do pite (VUKASOVICH, FARR, 1986).

Também em 1986, Bentley e colaboradores (1986) discutiram os mecanismos da inibição da corrosão pelo molibdato através de estudos já publicados até a época. Verificou-se que o molibdato pode promover a formação de um filme protetor nos sítios anódicos, ou seja, passivando o metal, e assim reduzindo a densidade de corrente de passivação e de transpassivação. Os autores fizeram algumas avaliações em torno do mecanismo de inibição pelo molibdato em meio com íons agressivos, tais como Cl⁻ e SO₄²⁻, e verificaram que a concentração de molibdato é maior nas proximidades da superfície metálica, sugerindo que o molibdato é atraído pelos óxidos do metal, logo formando um filme nos sítios anódicos. Os autores concluíram que este comportamento ocorre em virtude do

molibdato reagir com os íons oxidados até a neutralização formando o composto de ferro-molibdato.

Saremi, Dehghanian e Sabet (2006) estudaram dois importantes fatores quanto à inibição da corrosão do aço doce que foram: o efeito hidrodinâmico e a variação da concentração de molibdato no meio para inibir a corrosão do açocarbono em água de refrigeração simulada. Para este estudo foram realizados experimentos de curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As curvas de polarização potenciodinâmicas mostraram que o aumento da concentração de molibdato reduz a velocidade das reações de dissolução do aço doce. Os diagramas de Nyquist mostraram que a resistência de transferência de carga aumenta com a presença do íon molibdato em solução. Os resultados sugeriram que o molibdato reduz a taxa de corrosão do aço doce em água de resfriamento simulada, porém a sua performance como inibidor da corrosão em sistemas de resfriamento tem um limite ótimo que depende da agressividade da concentração dos íons, enquanto que o efeito hidrodinâmico pode melhorar a eficiência da inibição do molibdato através do transporte do oxigênio e do íon molibdato em direção a superfície do eletrodo. Também pode ser quimicamente adsorvido e auxiliar na produção de um composto químico protetor tal como o molibdato de ferro. No entanto, segundo os autores ainda não existe um modelo compreensível para elaborar um mecanismo de inibição do molibdato em meio neutro ou em meio alcalino, mas maiores taxas de rotação do eletrodo podem ter um efeito adverso na eficiência da inibição.

Em meio de água natural é comum a presença do íon Cl⁻, proveniente da dissociação e dissolução do sal NaCl. Muitos grupos de pesquisa também vêm trabalhando já há alguns anos com o estudo da inibição da corrosão do ferro e suas ligas em meio de NaCl pela utilização do molibdato de sódio. Em 1977, foram estudadas as propriedades da seletividade iônica do filme precipitado de óxido/hidróxido de ferro com e sem o íon MoO₄²⁻ e molibdato férrico em solução de NaCl, KCl, MgCl₂, BaCl₂, AlCl₃ e FeCl₃. Os resultados obtidos por medida de potencial indicaram que a corrosão do ferro é acelerada pela presença do íon Cl⁻ no filme, o qual pode diminuir o pH local e provocar uma difusão dos cátions e assim

propiciar a seletividade iônica do filme. A adsorção dos íons de MoO₄²⁻ no óxido altera a seletividade do íon no filme precipitado, isto é, do ânion para o cátion em solução de NaCl e KCl. Esta seletividade pelo cátion do filme inibiu a corrosão do ferro, pois os íons de H⁺ difundem para fora do filme. O efeito dos íons MoO₄²⁻, como inibidor de corrosão, seria reduzido somente na presença de cátions multivalentes (SAKAXHITA; SATO,1977).

Dentre os produtos não-tóxicos conhecidos, Shams e Wang (1996) estudaram o Na₂MoO₄ (molibdato de sódio), como inibidor de corrosão para o aço doce em meio de NaCl e Na₂SO₄ com o pH tendendo a neutralidade. Para monitorar o comportamento eletroquímico do sistema metal-solução, os autores utilizaram técnicas de monitoramento do potencial de corrosão. Para avaliar a superfície do metal, foi usada a análise por fluorescência de raios X. Neste estudo foi concluído que a eficiência do Na₂MoO₄ como inibidor de corrosão para o aço doce é influenciada pelo tempo, temperatura, aeração do sistema e concentração de NaCl e Na₂SO₄ cujo metal é exposto. A observação por fluorescência de raios X da superfície do metal permitiu-lhes identificar que o filme formado com molibdato de sódio não apresenta uniformidade sobre o metal.

Em 2000, Virtanen, Surber e Nylund estudaram a influência do molibdato de sódio na resistência a corrosão por pite do ferro em meio de NaCl desaerado e tamponada com borato a pH 8,4. Para monitorar o comportamento eletroquímico do sistema metal-solução, os autores utilizaram a técnica de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 0,2 mV.s⁻¹. Para avaliarem a superfície do metal eles utilizaram a técnica de microscopia eletrônica de varredura, analises de raios X por energia dispersiva (EDX) e difração de raios X (XRD). Os autores observaram que o molibdato possui a característica de repassivar o ferro, mesmo na ocorrência de um pequeno pite metaestável. Com este estudo foi constatado que a superfície passivada pelo molibdato forma com o ferro um sal de FeMoO₄, contribuindo para aumentar à resistência a corrosão por pite, principalmente pelo mecanismo da adsorção competitiva com o íon cloreto. Os autores sugerem que a inibição seria mais eficiente com a presença do molibdato na liga, o que evitaria o pite (VIRTANEN; SURBER; NYLUND, 2000).

A literatura também nos fornece resultados dos trabalhos nos quais alguns autores estudaram a compatibilidade do molibdato com outras substâncias já testadas como inibidores de corrosão. Yuchum e colaboradores (2002) estudaram a compatibilidade entre o molibdato e o fosfato para inibir a corrosão do aço-carbono em meio neutro. Como meio eletrolítico foi utilizado água do sistema municipal de distribuição, a concentração do molibdato foi variada de 0 a 1000 mg.L⁻¹. Para monitorar o comportamento eletroquímico do sistema metal-solução, os autores utilizaram técnicas técnica de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹. Eles concluíram que a evolução da inibição da corrosão do aço pelo molibdato é linear com a concentração, e a eficiência de inibição é superior quando ao meio corrosivo é adicionado o fosfato em conjunto com o molibdato. A melhor concentração da mistura encontrada foi de 250 mg.L⁻¹ de molibdato e 125 mg.L⁻¹ de fosfato. A razão possível para explicar o mecanismo de inibição da mistura molibdato e fosfato é a existência de um sinergismo entre as moléculas e a formação de uma camada passiva sobre o metal provocada pelo fosfato.

Vukasovich e Robitaille (1977) estudaram a taxa da corrosão do aço AISI 1010 em meio de água simulada de refrigeração, com durezas diferentes, na presença e ausência do molibdato. As taxas foram obtidas através de ensaios de perda de massa. O meio foi preparado com 25 mg.L⁻¹ de Na₂CO₃, 170 mg.L⁻¹ de NaHCO₃, 520 mg.L⁻¹ de SO₄⁻², 250 mg.L⁻¹ de Cl⁻ e CaCO₃ com concentrações variando de acordo com o grau de dureza, de 15 mg.L⁻¹ a 200 mg.L⁻¹, ou seja, de água levemente dura a moderadamente dura. Neste estudo, os autores também avaliaram a influência na velocidade da corrosão do aço com o aumento da concentração dos íons SO₄-2 e Cl⁻ no meio com e sem o molibdato, além de avaliar a inibição cooperativa e o sinergismo do molibdato com outros inibidores, sendo eles o MBT (mecarptobenzotiazol), BT (1,2,3-benzotriazol), TT (tolitriazol), HEDP (1hidroxietano-1,1-difosfónico), AMP (ácido amino metileno fosfônico), (hexametafosfato de sódio), nitrito de sódio, inibidores catódicos (sulfato de zinco e sulfato de manganês), um silicato (SiO₂ 28,7%, Na₂O 8,9%) e alguns inibidores orgânicos. Os resultados apontaram que o meio de água moderadamente dura (mais que 200 mg.L⁻¹ de CaCO₃) a velocidade de corrosão é menor que no meio de água com baixa dureza (15 mg.L⁻¹ de CaCO₃), porém, adicionando-se 250 mg.L⁻¹ de molibdato de sódio na água, a taxa de corrosão do aço é reduzida, independente da dureza da água.

Os autores também verificaram que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração de SO₄-2 e Cl⁻ no meio e, mesmo na presença de grande quantidade destes íons na solução, o molibdato reduz a velocidade de corrosão do aço. A avaliação da inibição cooperativa do molibdato com outros inibidores mostrou que a velocidade da corrosão do aço é reduzida adicionando-se ao meio de água moderadamente dura o TT, porém a velocidade aumenta com o MBT. A inibição cooperativa do molibdato e HEDP foi realizada com o TT, BT e MBT e os resultados mostraram que o TT é menos eficiente, enquanto com o BT é mais eficiente em relação aos três inibidores avaliados. Também foi comparada a inibição cooperativa do molibdato com HX, AMP e HEDP em meio de água moderadamente dura, os resultados mostraram que o HX é mais eficiente que os três avaliados. Em meio de água dura, o nitrito de sódio age em conjunto com o molibdato. Os resultados dos três inibidores catódicos estudados mostraram que o sulfato de zinco é o mais eficiente, e o silicato é o menos eficiente. O estudo dos inibidores orgânicos mostrou que o gluconato de sódio produz a maior redução da corrosão e o succinato de sódio, benzoato de sódio e o morfolino também reduzem a corrosão, apesar de serem menos eficientes. Os dicarboxilato, tricarboxilato e o sarcosino de sódio aumentam a velocidade da corrosão. Com os resultados os autores concluíram que o sinergismo dos inibidores pode ocorrer, porém depende de sua composição química e das condições corrosivas.

Farr e Saremi (1982) estudaram a mistura do molibdato com o citrato e com o fosfato quanto à eficiência como inibidores da corrosão do aço SAE 1010, em meio simulando a água de refrigeração com e sem Ca⁺². Neste estudo os autores utilizaram as técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de Emissão Auger (emissão de um elétron de Auger) para a análise química da superfície do aço depois de polarizado. A velocidade de varredura para a polarização foi de 0,2 mV.s⁻¹ e o tempo de pré-imersão variou entre 90 minutos a vinte quatro horas. A espectroscopia de Auger foi capaz de analisar pontualmente áreas com diâmetro menor que 10 μm, próprio para análise de pites. O meio simulando a água de refrigeração sem Ca⁺² foi preparado com 304 ppm de NaCl, 352 ppm de Na₂SO₄,

128 ppm de NaHCO₃ e 14 ppm de Na₂CO₃. Para o meio com Ca⁺² foi utilizado 304 ppm de Ca₂Cl, 352 ppm de CaSO₄ e 300 ppm de Ca(OH)₂, para as duas soluções o pH foi variado de 8,5 a 11.

Os experimentos mostraram que o molibdato (500 ppm) com o citrato (1450 ppm) inibem a corrosão do metal em meio com Ca⁺², sendo que em pH 11 a inibição foi maior que em pH 8,5. Também foi evidenciado que o fosfato acelera a corrosão do aço, porém quando adicionado ao meio sem Ca+2 o potencial de corrosão é aumentado e a densidade de corrente de corrosão é reduzida. Porém, em meio com pH maior que 10 a adição de fosfato no molibdato torna menor a eficiência de inibição da corrosão da mistura. Para o meio sem Ca⁺², pH alto e com a adição de molibdato, citrato e fosfato, a eficiência aumenta. A espectroscopia detectou, para todos os sistemas analisados, a presença do íon molibdênio nos pites. Com os resultados os autores puderam concluir que em meio simulando a água de refrigeração e com 3,1.10⁻³ mol.L⁻¹ de MoO₄² o íon molibdato adsorve-se no filme de óxido formado sobre o aço SAE 1010, induzindo e melhorando a passivação destas áreas. Contudo, em densidade de corrente alta este filme é menos protetor. Eles também concluíram que, devido à insuficiência do oxigênio nos pites para a reação do molibdênio a molibdato, o molibdênio pode reagir com íons agressores, como o cloreto, reduzindo assim a velocidade da corrosão por pite.

Os mesmos autores avaliaram o efeito do molibdato, benzotriazol e do ácido hidroxietilideno-1-1-difosfônico como inibidores da corrosão para o aço, cobre, alumínio e estanho. A proposta dos autores foi, visando à substituição do cromo, estudar o uso do mobdato de sódio, ou da mistura dele com outros inibidores, como inibidor da corrosão para o aço-carbono e outros metais em meio simulando a água de refrigeração. O meio foi preparado como no estudo de Farr e Saremi (1982). Para o estudo, os autores obtiveram curvas de polarização com velocidade de varredura de 0,2 mV.s⁻¹ e tempo de imersão de zero e 90 minutos. A caracterização química da superfície do metal foi realizada por espectroscopia de Rutherford (espectrometria por espalhamento de íons de alta-energia) e de Emissão Auger. Através das curvas de polarização do aço em meio simulado de água de refrigeração na ausência de inibidores, os autores observaram que com o aumento do tempo de imersão o potencial de corrosão do aço tornou-se menor e a densidade de corrente maior. No entanto, ao adicionar ao meio 3,1.10⁻³ mol.L⁻¹ de MoO₄²⁻ os

autores observaram uma significante passivação do aço-carbono. Pelas análises de espectroscopia de Rutherford, detectou-se mais de 10% de molibdênio distribuído pela camada passivada. A espectroscopia de Emissão Auger revelou a existência de pequenos pites na região passivada e nestes pites a concentração de molibdato foi superior a 25%. Os cientistas obtiveram curvas de polarização potenciodinâmicas do aço, do cobre, do estanho e do alumínio no meio proposto com os inibidores estudados. Os resultados obtidos permitiram aos autores concluir que para o molibdato aumentar o potencial de corrosão dos metais estudados é necessário um período de pelo menos 90 minutos de imersão. Assim foi concluído que ocorre uma inibição cooperativa entre o molibdato e o benzotriazol e com o ácido hidroxietilideno-1-1-difosfônico tanto para o alumínio como para o aço (FARR, SAREMI, 1983).

2.4.1.2 A aplicação do tungstato de sódio como inibidor de corrosão

Azabuja, Martini e Müller (2003) estudaram o comportamento corrosivo do ferro e do aço inoxidável (AISI 304) em solução aquosa aerada de cloreto na presença do tungstato de sódio para eletrodo estático e rotativo. Como técnicas para avaliar o comportamento eletroquímico desses metais foram usadas medidas de potencial de corrosão, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Na presença do íon tungstato, os valores de Ecorr (potencial de corrosão) dos metais deslocam-se para valores mais positivos. Os autores também observaram que, em solução aerada, os potenciais de corrosão do aço inoxidável e do cromo são similares, sendo um indicativo de que sobre o aço inoxidável ocorra à formação de óxido de Cr (IV). Realizando a medida de potencial de corrosão com tempo de imersão do ferro em solução com 0,05 mol.L⁻¹ de tungstato, os autores observaram que o potencial de corrosão para o eletrodo com rotação de 1000 rpm é mais negativo que para o eletrodo estático e que a evolução do potencial é mais lenta na situação de eletrodo rotativo. Ensaios realizados de voltametria cíclica com o ferro e com o aço inoxidável no meio em estudo demonstraram que a rotação do eletrodo inibiu a corrosão por pite. Também verificou-se altos valores de capacitância para este meio, conduzindo os autores a interpretar que na presença de cloreto, para um tempo de imersão prolongado, o filme passivado formado sobre

o ferro torna-se defeituoso e poroso. Pelos resultados apresentados os autores concluíram que a ação inibidora do ânion de tungstato esta relacionado com a sua adsorção na superfície do metal e é dependente da presença de oxigênio no meio, comportamento que pode ser atribuído a propriedade oxidativa do ânion tungstato. A inibição da corrosão pelo tungstato independe da hidrodinâmica do sistema, porém esta favorece o transporte do tungstato do meio a superfície aumentando assim a eficiência de inibição da corrosão generalizada e por pite. O filme formado sobre a superfície metálica com o íon tungstato pode ser refeito, e isto aumenta a estabilidade do filme formado. Esta característica pode estar relacionada com a força de adsorção do tungstato à superfície metálica, protegendo-a contra a corrosão, e a sua capacidade de agir como um tampão no meio ácido minimizando assim a acidificação local e a corrosão por pite.

2.4.1.3 Sinergismo entre o molibdato de sódio e do tungstato de sódio como inibidores de corrosão

Alentejano e Aoki (2004) estudaram a eficiência dos oxiânios tungstato e molibdato na inibição da corrosão por pite do inox 304 em água pura desaerada em presença e ausência de 200 ppm de Cl⁻. Para o estudo, elas realizaram medidas eletroquímicas de monitoramento de potencial de circuito aberto e levantaram curvas de polarização cíclica, a temperatura ambiente e a 90ºC, com o eletrodo estático e rotativo. Utilizou-se molibdato de amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄] e tungstato de sódio (Na₂WO₄) nas concentrações de 10⁻⁴ mol.L⁻¹ e 10⁻³ mol.L⁻¹. Pelos resultados obtidos foi verificado que a adição dos oxiânios aumenta a qualidade do filme passivo sobre o aço inoxidável 307, mas a 90ºC todos potenciais observados foram menores que os obtidos a temperatura ambiente. Para o meio na presença e ausência de 200 ppm de Cl⁻, o aumento do potencial do pite ocorre devido ao aumento da concentração do tungstato e do molibdato. Contudo, o aumento da temperatura reduz o potencial do pite, indicando que a eficiência dos oxiânios é reduzida com o aumento da temperatura. A influência das condições hidrodinâmicas favorece o transporte entre o filme e o meio do pite, melhorando a qualidade das curvas de polarização cíclica, ou seja, o acompanhamento da inibição da corrosão do pite. Também foi observado que oxiânio molibdato sempre mostrou melhor eficiência que o tungstato.

Abdah e colaboradores (2006) estudaram o molibdato de sódio, o tungstato de sódio e o monovanadato de sódio. Realizaram estudo com a mistura dessas moléculas como inibidores de corrosão. Para tanto, fizeram medidas de potencial de corrosão e curvas de polarização potenciostática. Todo estudo foi desenvolvido para aço-carbono em meio de NaCl 3,5%. Foram utilizados também alguns corantes a base de azo compostos. Inicialmente constatou-se que quanto maior era a concentração de NaCl em solução, na qual o aço esteja imerso, mais negativo era o seu potencial de corrosão e maior era a velocidade de corrosão. Porém, quando adicionada uma determinada quantidade dos inibidores em solução os potencias de corrosão aumentavam e as velocidades de corrosão diminuíram. Atribuiu-se este comportamento da inibição da corrosão à formação de um filme sobre a superfície do metal formada por sais e complexos insolúveis. Verificou-se também que o molibdato de sódio é mais eficiente entre os sais estudados, segundo eles o melhor desempenho do molibdato é devido à redução do Mo⁴⁺ (MoO₄²⁻) a Mo⁺² (MoO₂) durante a formação do filme, fazendo com que o oxigênio gerado da reação interfira na penetração do Cl⁻ na interface metal/filme.

Robertson (1951) realizou um estudo comparativo da inibição da corrosão do ferro pelos íons de molibdato, tungstato, cromato e nitrito para avaliar a eficiência relativa dos quatro diferentes íons e seus mecanismos de inibição. Para este estudo, o autor realizou ensaios de perda de massa em meio de água destilada continuamente aerado com e sem os inibidores. O tempo de imersão para os ensaios foi de sete dias e o pH da solução foi mantido entre 6,5 e 7,5. A superfície dos corpos-de-prova foi ativada com ácido sulfúrico 2 mol.L-1 a temperatura de 80°C por 20 minutos. Também foram realizados ensaios de medida de potencial de corrosão para o meio com o pH crescente, de ácido a básico, para verificar o mecanismo de inibição do molibdato. Os resultados dos experimentos mostraram que os quatro íons agem como inibidores da corrosão do ferro no meio proposto e a eficiência de inibição deles são próximas. Para todos os inibidores cessarem completamente a corrosão, a concentração necessária para cada um era relativamente baixa. Para o meio com concentração baixa de molibdato de sódio o

autor verificou que ocorrem regiões chamadas por ele de "ativo-passiva", isto porque o molibdato reage com o hidróxido férrico, produto da corrosão, e se a concentração de molibdato no meio for baixa, acaba por existir descontinuidades da adsorção do molibdato na superfície do metal provocando uma corrosão localizada. Através dos ensaios de polarização verificou-se que o molibdato e o tungstato não são inibidores oxidantes em meio neutro e ácido. Eles também consideraram o cromato como agente muito oxidante e o nitrato pouco oxidante. Com os resultados os autores puderam supor que o molibdato e o tungstato são inibidores de corrosão eficientes, comparável com o cromato e o nitrato, e que existe uma quantidade mínima necessária para que ambos iniciem o processo de inibição.

O efeito da inibição da corrosão do aço pelo molibdato e tungstato em meio de ácido clorídrico (0,1 mol.L⁻¹ a 0,5 mol.L⁻¹) foi investigado por meio de medidas de perda de massa e métodos eletroquímicos por Guannan e colaboradores (2006). Os resultados revelaram que tanto o molibdato quanto o tungstato agem como eficientes inibidores de corrosão em baixas concentrações. No entanto, em baixas concentrações, a eficiência de inibição do tungstato é melhor do que a do molibdato. A adsorção dos inibidores na superfície do aço obedece à equação da isoterma de adsorção de Langmuir. O efeito da temperatura no comportamento corrosivo do aço foi estudado a temperatura de 25ºC e 35ºC, calculando-se também a entalpia e a energia livre de adsorção. Sob as mesmas condições, a comparação da eficiência de inibição entre o molibdato e o tungstato revelou que o molibdato apresenta maior inibição em meio de 0,1 mol.L⁻¹ de HCl, logo a eficiência é dependente da concentração de HCI. Pelos resultados os autores puderam supor que o molibdato não tem uma forte eficiência de inibição comparada com a do tungstato para baixas concentrações, mas o molibdato é o melhor inibidor para uma larga faixa de concentrações. O estudo cinético da reação de oxidação do aço em meio ácido sem e com inibidores foi também discutido. Outro ponto importante observado pelos autores é que as curvas de polarização mostraram que o molibdato e o tungstato são inibidores do tipo misto para o aço em meio ácido. Neste estudo, os autores observaram que em meio ácido o molibdato (MoO₄²⁻) e o tungstato (WO₄²⁻) reagem e transformam-se em vários polimolibdatos e politungstatos, respectivamente. Em baixas concentrações dos inibidores, em meio ácido, o tungstato é mais facilmente

adsorvido na superfície do aço. Este comportamento pode ser explicado, pois as espécies formadas pela reação do WO₄²⁻ com o H⁺ – politungstatos ([H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻, [W₆O₁₉]²⁻, [W₁₂O₄₂H₂]¹⁰⁻ e HW₆O₂₁⁵⁻) – são facilmente adsorvidas sobre o ferro, além do WO₄²⁻ reagir com o ferro formando sobre a sua superfície o FeWO₄. Em contrapartida, os produtos da reação do MoO₄²⁻ com o H⁺ – polimolibdatatos (Mo₇O₂₄⁶⁻ e Mo₈O₂₆⁴⁻) – não são facilmente adsorvidos na superfície do aço. Porém, quando a concentração do molibdato é alta, o produto da reação do MoO₄²⁻ com o ferro é fortemente aderente a superfície metálica. O MoO₄²⁻ também reage com o Cl⁻ e o OH⁻, gerando íons que formam complexos altamente resistentes a corrosão, que quando adsorvidos na superfície metálica inibem à corrosão da peça metálica. Os autores verificaram que a constante cinética (k) do molibdato é menor que a do tungstato para a mesma concentração do inibidor na solução, 200 g.L⁻¹. Este estudo concluiu que à inibição da corrosão para o aço-carbono em meio ácido pelo molibdato é superior à inibição do tungstato.

2.4.2 Aplicação dos silanos e tensoativos como inibidores de corrosão

Os silanos, ou organofuncional silanos (organosilanos), são conhecidos por fornecer boa proteção contra a corrosão, além de serem muito utilizados como promotores de adesão para revestimento orgânico. Estes compostos vêm sendo utilizados em substituição aos processos de cromatização e de fosfatização (REIS, 2005), além de estar sendo avaliado como método de proteção contra a corrosão por alguns grupos de pesquisa, dentre eles o grupo de Aoki (SOUZA, 2005). Recentes publicações já comprovaram a eficiência do uso de silano em inibir a corrosão do alumínio e suas ligas, das ligas ferrosas, do cobre, do zinco, além das ligas de magnésio. Os estudos direcionados para a proteção de metais utilizando silanos vêm procurando melhorar a sua eficiência através da identificação de novos compostos a base de silanos, identificação de solventes, concentração de silano, pH da aplicação, método de recobrimento, tempo de hidrólise, tipos e tempo de cura (SUBRAMANIAN; VAN OOIJ, 1998, 1999; SCHAFTINGHEN et. al., 2004).

Os organosilanos são também classificados como tensoativos a base de silano. Quando os tensoativos são adicionados ao meio líquido reduzem a tensão superficial aumentando a capacidade de espalhamento ou de umectação da solução, propiciando a superfície do material exposto ao meio a ficar encerrada em uma película elástica, desta forma, quanto maior a concentração de organosilanos em solução, melhor será a proteção contra a corrosão do metal exposto ao meio (MYERS, 1992 apud DEMARQUE et al., 2005).

Quando a concentração das moléculas dos tensoativos se aproxima à da concentração de micela crítica (cmc), são típicas as medidas de cmc no contexto do uso de tensoativos a base de silano como inibidores de corrosão. Abaixo da cmc, as moléculas de surfactantes tendem a adsorverem na superfície de contato, logo a agregação interfacial reduz a tensão superficial e está relacionada com a inibição da corrosão. Acima da cmc, a tensão superficial não mais se altera, tendo em vista que o excesso de tensoativo forma micelas na solução, logo, não altera o filme já formado na superfície do metal e, por conseguinte não altera a densidade de corrente de corrosão (FREE, 2002; WANG, FREE, 2004).

WanLin e Free (2004) utilizaram os tensoativos aniônicos dodecanol, decanol e octanos, como inibidores de corrosão para o aço doce em solução de NaCl 0,5 mol.L⁻¹. Para a análise das propriedades de inibição da corrosão os autores utilizaram medidas de tensão superficial e da densidade de corrente de corrosão. Nos ensaios de tensão superficial, os autores observaram que o aumento da concentração dos surfactantes diminui a tensão superficial da solução (γ), no entanto a tensão superficial é mínima é em torno da cmc. Os autores também verificaram que a densidade de corrente de corrosão diminui com o aumento da concentração dos surfactantes em solução, tendo a eficiência máxima como inibidores da corrosão do aço doce em solução de NaCl 0,5 mol.L⁻¹ em concentrações próximas a cmc.

Shalab e colaboradores (1999) estudaram a inibição da corrosão do açocarbono pelo aniônico polioxi etileno palmitat (Pa(EO)₈₀), catiônico hexadeciltrimetilamônio bromato (HTABr) e aniônico sódio dodecil sulfato (SDS) em

água do mar naturalmente aerada. Foram feitas medidas de perda de massa e análise por raios X dos filmes formados. Os corpos-de-prova foram inicialmente polidos e desengraxados. As medidas de perda de massa foram realizadas após sete dias de imersão. A eficiência de inibição destes componentes aumentou com a concentração e o valor máximo foi em torno da contração miscelar crítica (cmc). A isoterma de adsorção testada foi a de Langmuir e a adsorção máxima calculada a partir da equação da isoterma de Langmuir foi crescente na ordem de SDS<HTABr<
Pa(EO)₈₀. O espectro de raios X mostrou que a adsorção destes componentes na superfície do aço é através do FeOOH.

Souza e colaboradores (2005) investigaram a aplicação do copolímero de polioxialquileno e polidimetilsiloxano modificado (CPPM), um organosilano, como inibidor da corrosão para o aço ABNT 1005 em meio de HCl 2 mol.L⁻¹. Para tal objetivo, os autores utilizaram a técnica de ensaio de imersão com medida de perda de massa, medida de potencial de corrosão, curvas de polarização potenciodinâmica anôdica e catódica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A caracterização da superfície foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a eficiência do CPPM como inibidor de corrosão do aço ABNT 1005 em meio de HCl 2 mol.L⁻¹ é superior a 95%. Os autores também constataram que a molécula deste organosilano age com como um inibidor misto.

Demarque colaboradores (2005)utilizaram um copolímero polioxialquileno e polidimetilsiloxano modificado com peso molecular igual a 5.000 g.mol⁻¹ como inibidor da corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em meio de 5% de HCl naturalmente aerado. Os ensaios de medida de perda de massa foram realizados em meio de HCl sem e com o copolímero. Os resultados obtidos apresentaram uma eficiência máxima de 89% e uma tensão superficial igual a 37,2 mN.m⁻¹ para uma concentração de 4,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹. A adsorção do copolímero sobre a superfície metálica obedece a isoterma de adsorção de Langmuir, sendo que o mecanismo de adsorção é por quimissorção. As medidas de polarização mostraram que o copolímero estudado atuou como inibidor do tipo misto. Dos resultados de impedância os autores concluíram que os valores de resistência a transferência de carga, R_{tc} , são crescentes com o aumento da concentração do copolímero de

polixialquileno e polidimetilsiloxano em solução. Eles também verificaram a formação de dois arcos capacitivos, um a alta freqüência, que pode estar relacionado com a formação de um filme na superfície do aço, e outro em baixa freqüência, que deve estar relacionado aos processos de transferência de carga na interface metal/eletrólito. Pelos diagramas de Bode foi observado que a impedância do sistema aumentou para concentrações crescentes de inibidor, assim como o ângulo de fase.

2.4.3 Inibidores multicomponentes

Em geral, na prática o uso de inibidores de corrosão é através da adição de dois ou mais inibidores. Estes inibidores agem através da ação de sinergismo entre eles, ou seja, o aumento da eficiência de inibição da corrosão do metal em um determinado meio corrosivo ocorre através da ação combinada de duas ou mais substâncias (JEYAPRABHA et al., 1988; UHLING, 1966).

Jeyaprabha e colaboradores (1998) estudaram o efeito de uma mistura de amina, ester e amônio quartenário como inibidores de corrosão para equipamentos de campo de petróleo. Eles observaram a inibição da corrosão do aço N-80 em meio de 15% de ácido clorídrico a 303 K por diferentes formulações de inibidores. Para o estudo eles utilizaram medidas de perda de massa expondo as peças por 5 horas no meio proposto. As técnicas usadas neste estudo foram de polarização potenciodinâmica catódica e anódica e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Com os resultados obtidos, os pesquisadores puderam identificar que a formulação contendo 3000 ppm de amina, 1000 ppm de éster e 1000 ppm de amônio quartenário é ideal para inibir cerca de 73% da corrosão do aço N-80 no meio estudado.

Malik (2001) investigou o efeito das cargas dos inibidores de corrosão com a variação do pH. Foram utilizadas neste estudo aminas quartenárias e terciárias como inibidores da corrosão do aço-carbono, sendo as técnicas usadas de

monitoramento da potencial de corrosão, medidas de resistência a polarização e curvas de polarização catódicas. Os resultados mostraram-lhe que o desempenho do tipo de inibidor depende do pH da solução. Com o pH 6,5, a eficiência máxima é obtida com a adsorção de inibidores com O-, sugerindo que a superfície do metal nesta condição esteja carregada de cargas positivas. Contudo, com o pH 3,9 da solução a adsorção de inibidores com átomos positivos é favorecida, assim a eficiência de inibidores com átomos de N+ é maior.

Ochoa e colaboradores (2002) estudaram uma mistura de ácido carboxílico associado a um sal de ácido fosfônico (PCAS), um biocida a baixa dosagem e sais quartenários de amônio como inibidores de corrosão do aço-carbono utilizado em circuitos de refrigeração da água. Para avaliar as propriedades inibidoras da mistura eles realizaram ensaios de potencial de corrosão com 2 horas de imersão, curvas de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. Para estes ensaios eles utilizaram como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (SCE) e como contra-eletrodo uma grade de platina, os ensaios ocorreram com 200 mg.L⁻¹ a pH 10, ao eletrodo de trabalho foi aplicado rotação de 100 rpm. Eles ainda caracterizaram a superfície do aço por espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) antes e depois de imerso no meio com a mistura de inibidores. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que o PCAS age como um inibidor anódico, apesar de não alterar o potencial de corrosão e não ser capaz de inibir a corrosão localizada mesmo aumentando a sua concentração em solução, porém com 200 mg.L⁻¹ de PCAS e mais 50 mg.L⁻¹ de biocida eles encontraram o ponto ideal entre a melhor eficiência com o menor custo. A seguir, adicionaram 12,5 mg.L⁻¹ de um sal quaternário, o que permitiu reduzir a corrosão localizada. Pelos resultados das análises da superfície do metal, os pesquisadores puderam ver que, mesmo antes da imersão, a superfície do metal já estava recoberta por óxidos e hidróxidos de ferro, e após a imersão este óxidos e hidróxidos de ferro continuavam presentes no filme. A análise da subcamada do óxido do metal após a imersão apresentou aos pesquisadores que o PCAS, o biocida e o sal quaternário de amônio estavam presentes na composição do óxido, podendo eles concluir que a mistura adere à superfície do metal.

2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas EIE vêm sendo utilizadas como um instrumento eficaz para estudo e compreensão da corrosão dos metais, constituindo-se em uma das ferramentas mais empregadas pelos pesquisadores para a investigação do comportamento de interfaces eletroquímicas.

O método baseia-se na aplicação de perturbações, em potencial ou em corrente com variação senoidal, de pequena amplitude e com freqüências variadas, sobre um eletrodo em estado estacionário. A relação temporal entre o potencial e a corrente corresponde à impedância do sistema. Quando a resposta for dada em corrente e estiver defasada em relação ao potencial aplicado, o sistema tem características capacitivas ou indutivas e a impedância tem um componente imaginário. Quando não houver defasagem, a impedância tem apenas um componente real, e o comportamento é resistivo. Estes diferentes comportamentos e a sua variação ao longo de uma varredura de freqüência podem ser associados a características do processo eletroquímico (MELO, 2003; WOLYNEC, 2003).

Sabe-se que, em um circuito de corrente alternada (AC), o potencial elétrico E(t) varia com o tempo t, logo a relação entre este potencial e a corrente elétrica i(t) é a impedância (Z), conforme a relação apresentada na eq. (1), onde f é a freqüência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O w ($w = 2\pi f$) é expresso em radianos. Sendo θ o ângulo de fase, ou seja, a defasagem entre V (potencial) e I (corrente), determinada pelos processos de relaxação.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{V_O \cos(wt)}{I_O \cos(wt - \theta)}$$
 (1)

Como a impedância (Z) pode ser expressa por um componente real (Z) e por um componente imaginário (Z'), é possível exprimir a impedância por meio da relação apresentada na eq. (2):

$$Z = Z' + jZ''$$
 (2),

onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$.

O módulo da impedância por sua vez é dado pela eq (3):

$$|Z| = (Z^2 + Z^2)^{\frac{1}{2}}$$
 (3),

sendo:
$$Z' = |Z| \cos \theta$$
, $Z'' = |Z| \sin \theta$ e $\theta = \arctan \frac{Z''}{Z'}$.

A impedância é geralmente representada através dos diagramas de Nyquist e de Bode. O diagrama de Nyquist é representado por um gráfico do componente imaginário, Z'', versus o componente real, Z', para diferentes freqüências. O diagrama de Bode é representado por dois gráficos, sendo um $\log |Z|$ versus $\log f$ e o outro θ versus $\log f$.

Um sistema eletroquímico simples é o de um metal imerso num eletrólito e o circuito elétrico que melhor representa este sistema é o da Figura 2.8.

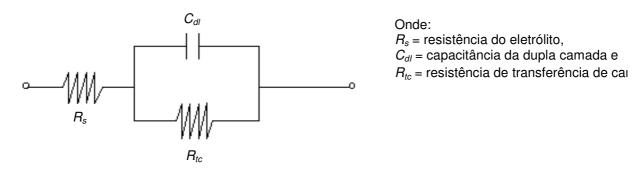


Figura 2.8 – Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito

Este sistema produz diagramas de Impedância conforme mostra a Figura 2.9:

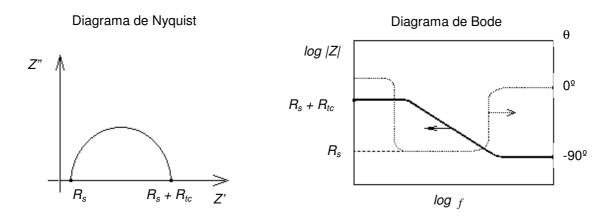


Figura 2.9 – Diagramas de Nyquist e Bode para o sistema metal/eletrólito

Uma das vantagens deste sistema é que a perturbação pode ser de pequena amplitude permitindo admitir que o sistema esteja trabalhando em uma região linear, evitando assim funções matemáticas complexas, como é característico das interfaces eletroquímicas. Também, com este sistema, é possível impor a perturbação em uma ampla gama de freqüências e obter informações sobre os diversos processos eletroquímicos que ocorrem na interface do eletrodo com a solução, sendo esses processos caracterizados por constantes de tempo. Através destas constantes é possível tirar informações concernentes aos processos eletroquímicos que ocorrem na interface. Também é possível trabalhar sob condições de polarização permitindo identificar eventuais mudanças no mecanismo de reação da interface em virtude da polarização introduzida.

Existem duas vertentes na literatura quanto à metodologia de se interpretar os resultados dos experimentos de *EIE*.

A primeira refere-se à interpretação que permite obter através dos diagramas (Fig. 2.9) uma análise qualitativa do sistema (WOLYNEC, 2003).

A segunda vertente baseia-se na simulação e interpretação dos resultados através dos circuitos elétricos equivalentes, cujo objetivo é quantificar os parâmetros eletroquímicos. Dentre os estudos publicados sobre as interpretações da resposta da interface utilizando circuitos elétricos equivalente, destaca-se o trabalho de Mansfeld e colaboradores (apud Bonora et al, 1996). Eles propuseram dois diferentes modelos de circuito elétrico equivalente, o primeiro composto pela capacitância da dupla camada elétrica (C_{cll}) em paralelo com a resistência a transferência de carga (R_{tc}), o qual descreve a reação eletroquímica sobre ativação controlada, semelhante ao apresentado na Fig. 2.8, e o segundo circuito proposto por Mansfeld e colaboradores consiste no elemento de Warburg, sendo neste caso para processos difusivos.

O uso do primeiro circuito é comum, pois é simples e satisfatório para vários sistemas, incluindo aqueles com macro defeitos no filme. Bonora e colaboradores (1996) realizaram uma simulação e interpretação dos resultados de *EIE* através dos circuitos elétricos equivalentes para revestimentos orgânicos e destacaram que para usar circuitos elétricos equivalentes duas condições devem ser respeitadas:

1ª) todos os elementos do circuito proposto devem ter significado físico claro;

2ª) o circuito elétrico equivalente deve ser o mais simples possível, e o erro é aceitável se este não for apenas pequeno, mas também não-periódico.

Se a 1ª condição não for satisfeita, este modelo não corresponde ao significado físico; se a 2ª condição não for satisfeita, este modelo não é consistente com o resultado experimental.

Para o estudo os autores recobriram uma peça de aço-carbono com resina epóxi, poliéster e fluoropolímero e fizeram medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os diagramas do metal recoberto por fluoropolímero apresentam duas constantes de tempo. O circuito elétrico equivalente proposto foi o composto por capacitância do filme (C_{filme}), resistência do filme (R_{filme}), capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e resistência à transferência de carga (R_{tc}). As capacitâncias foram calculadas matematicamente com auxílio da constante de fase (CPE), pois, neste caso, foi considerado que o comportamento eletroquímico do sistema não corresponde exatamente à capacitância pura; podendo ser discutido em termos dos fenômenos de difusão, morfologia da superfície e processos de dissipação. Assim, para representar a capacitância são utilizados a admitância Q (com dimensão $\Omega.cm^2.s^{-(1-\alpha)}$) e o da freqüência angular ω ($\omega = 2\pi f$), sendo f a freqüência e α está relacionado com a rotação angular da linha de capacitância pura no plano complexo, de acordo com a eq.(4).

$$Z_{CPE} = \frac{Q}{(jw)^{1-\alpha}} \quad \textbf{(4)}$$

Na eq. **(4)** j é um número imaginário ($j = \sqrt{-1}$) e quando $\alpha = 1$ o CPE representa um capacitor, quando $\alpha = -1$ um indutor (Brug apud Jorcin, 2006).

A técnica de impedância eletroquímica também é utilizada para avaliar o comportamento de inibidores de corrosão. Um sistema desse tipo pode ser representado por um circuito equivalente conforme mostrado na Figura 2.8 e os diagramas de Nyquist característicos podem também ter comportamento semelhante ao apresento na Figura 2.10.

Na Figura 2.10a o diagrama representado é típico de um sistema onde as características capacitivas dominam a característica resistiva do sistema. Esta reta na

realidade não é uma reta e sim o início de um imenso arco que fecharia em freqüências extremamente baixas (Fig. 2.10b e 2.10c). À medida que o sistema passa a ter características resistivas, esse arco intersecciona o eixo real no valor $R_s + R_{tc}$ o que significa que ele vai perdendo sua capacidade como sistema protetor (Fig. 2.10c).

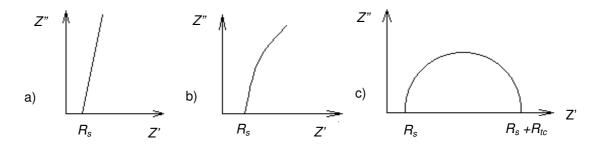


Figura 2.10 – Diagramas de Nyquist para sistema com características capacitivas (a e b) e características resistivas (c).

A Figura 2.11 apresenta diagramas de Nyquist característicos para estudo de inibidores de corrosão. Neste diagrama observa-se que à medida que se aumenta a concentração do inibidor o diâmetro do arco capacitivo aumenta e, portanto a intersecção do arco com o eixo real (Z') torna-se maior, indicando uma maior resistência a transferência de carga (R_{tc}) na interface metal/solução (VILLARROEL, 2007).

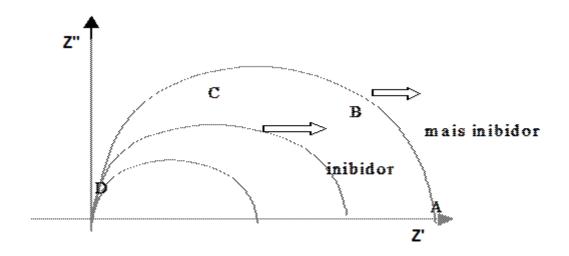


Figura 2.11 – Efeito do inibidor sobre os diagramas de Nyquist.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O material utilizado para este estudo foi o aço-carbono ABNT 1005. Sua análise química foi realizada no laboratório da Companhia Siderúrgica Paulista. A Tabela 3.1 apresenta a composição química do aço estudado.

Tabela 3.1 – Composição química do aço-carbono ABNT 1005 utilizado neste estudo

C %	Mn %	Al %	Р%	S %	Cr %	Ni %	Fe %
0,050	0,300	0,050	0,016	0,011	0,010	0,002	Bal

As substâncias utilizadas como inibidores de corrosão foram o molibdato de sódio (Na₂MoO₄.2H₂O) com peso molecular de 241,95 g.mol⁻¹ e o tungstato de sódio (Na₂WO₄.2H₂O), com peso molecular de 329,86 g.mol⁻¹, ambos reagentes P.A. da marca Nuclear. Também foi usado um copolímero a base de silano "polioxialquileno e polidimetilsiloxano modificado" (CPPM) que é um surfactante de nome comercial Silwet L-7220 com peso molecular de 17.000 g.mol⁻¹.

Para este estudo foram utilizados os eletrólitos: água do mar e cloreto de sódio (NaCl) 3,5%. A água do mar foi coletada próxima a praia na cidade de Itanhaem, cidade litorânea do estado de São Paulo, e utilizada sem prévio tratamento. A solução de NaCl 3,5% foi preparada com água Mili-Q (Milipore) e o NaCl usado foi o da marca Synth, P. A. – ACS.

3.2 Metodologia

3.2.1. Preparação dos corpos-de-prova (tratamento superficial)

Para os ensaios de perda de massa foram preparados corpos-de-prova retangulares com dimensões aproximadas de 20 mm de comprimento, 15 mm de largura por 2,5 mm de espessura e para os ensaios eletroquímicos foram preparados corpos-de-prova em forma de disco com área exposta de aproximadamente 1 cm². Todos os corpos-de-prova foram tratados superficialmente com lixas de carbeto de silício com granas 320, 400, 600 e 1200. Em seguida, foram lavados com água deionizada, desengraxados com álcool e acetona e secos em corrente de ar quente.

3.2.2 Técnicas empregadas neste estudo

- Ensaios de imersão com medida de perda de massa;
- ◆ Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- ◆ Curvas de polarização anódicas e catódicas (Cpol).

3.2.2.1 Ensaios de imersão com medida de perda de massa

Os ensaios de imersão com medida de perda de massa foram realizados em meio de água do mar e em meio de NaCl 3,5%, todos na ausência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão. Os ensaios foram realizados em triplicata e o tempo de imersão foi de 100 horas, 800 horas e 2300 horas e a temperatura ambiente. As peças foram imersas no meio de forma estática a um volume de 80 ml. O meio não foi agitado e não foi substituído ao longo do tempo. Ao final do tempo de imersão as amostras foram decapadas para a retirada do produto de corrosão, e a seguir lavadas com água e desengraxadas com álcool, acetona e secas em corrente

de ar quente. Finalmente foram pesadas e determinadas as velocidades de corrosão.

A solução decapante foi preparada com 20 g de Sb₂O₃ e 50 g de SnCl₂ por litro de HCl (densidade de 1,19 g.ml⁻¹). As amostras foram imersas por 2 minutos na solução decapante e em seguida lavadas como descrito anteriormente.

3.2.2.2 Ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos o eletrodo de trabalho foi montado em um porta-eletrodo constituído de polivinilidenodifluorado com contato elétrico interno de aço inoxidável e imerso no meio corrosivo (posicionado na parte central da célula eletroquímica). O eletrodo de referência usado foi de Ag/AgCl_{KClsat} (prata/cloreto de prata em solução de cloreto de potássio saturada) e este foi posicionado a frente da amostra com uma distância aproximada de 5 mm. Como contra eletrodo utilizou-se uma placa de platina com área aproximada de 15 cm². Durante os ensaios a célula eletroquímica foi colocada dentro de uma Gaiola de Faraday, com o objetivo de minimizar possíveis perturbações de sinais externos. A seguir é apresentado um esquema da montagem do sistema utilizado (Figura 3.1).

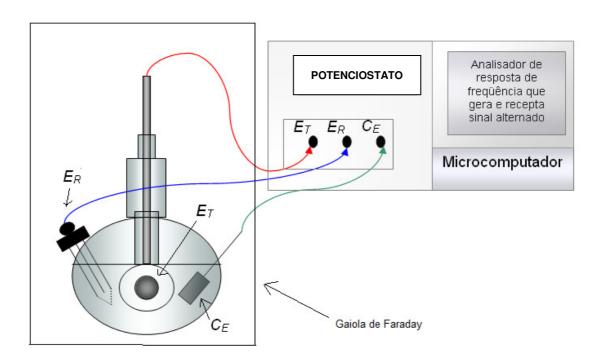


Figura 3.1 – Arranjo esquemático para as medidas eletroquímicas, sendo que: *ET* – eletrodo de trabalho; *ER* – eletrodo de referência; *CE* – contra eletrodo.

a) Medidas de potencial de corrosão (Ecorr)

Para as medidas de E_{corr} , os corpos de prova foram imersos no meio corrosivo, 3,5% de NaCl, na presença e ausência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão, onde o sistema evoluiu espontaneamente até atingir o potencial estacionário. O monitoramente do potencial de corrosão foi feito por 3 horas, 6 horas, 12 horas e 24 horas de imersão.

b) Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os espectros de impedância eletroquímica (EIE) foram obtidos para os diferentes tempos de imersão que foram: 3 horas, 6 horas, 12 horas e 24 horas de imersão. A faixa de freqüência estudada foi de 16 kHz a 100 mHz. Foram feitas dez leituras por década de freqüência e foi aplicada uma perturbação de 10 mV em torno do E_{corr} . Os valores de resistência a transferência de carga (R_{tc}), resistência da solução (R_s) e capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) foram estimados através de um circuito elétrico equivalente.

c) Curva de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas (Cpol)

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram obtidas imediatamente após o espectro de EIE. A faixa de potencial foi de –300 mV em relação ao potencial de corrosão a +300 mV *versus* eletrodo de referência. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV.s⁻¹.

Todo estudo foi desenvolvido em meio naturalmente aerado e a temperatura ambiente.

Para os ensaios eletroquímicos foram utilizados os equipamentos potenciostato *EG&G Princeton Applied Reseach 273A* conectado a com um analisador de freqüência *Solatron SI 1255HF*.

Para as medidas de E_{corr} e C_{pol} foi utilizado o software 352 SoftCorr III e para as medidas de EIE foram utilizados os software Zplot e Zview 3.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo foi iniciado com a obtenção da taxa de corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em água do mar natural e em meio de NaCl 3,5%. A técnica utilizada para este estudo foi o ensaio de imersão com medida de perda de massa. Com os valores encontrados foi possível verificar que, ao longo do tempo de imersão, a velocidade de corrosão do aço-carbono em meio de água do mar natural e em meio de NaCl 3.5% é decrescente até alcançar um valor constante.

Dando prosseguimento, o trabalho foi desenvolvido em meio de NaCl 3,5%. Para este estudo foram empregadas as técnicas de medidas de potencial de corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica e levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, na ausência e presença das substâncias estudadas como inibidores de corrosão que foram: molibdato de sódio (Na₂MoO₄); tungstato de sódio (Na₂WO₄), e; copolímero a base de silano (CPPM).

Os resultados obtidos das técnicas empregadas com a presença das três substâncias estudadas são apresentados e discutidos seqüencialmente. Ao final do tratamento dos resultados, estimou-se a eficiência de cada substância estudada como inibidor de corrosão. Também foi estimada a perda de espessura do açocarbono ABNT 1005 em ausência e presença das diferentes substâncias estudadas.

4.1 Ensaios de imersão com medida de perda de massa

Os resultados de velocidade de corrosão (V_{corr}) para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de água do mar na ausência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão são apresentados na Tabela 4.1.

A perda de espessura (P.E.) foi calculada de acordo com a eq. (5), que é dada por:

$$P.E. = V_{corr} \times \frac{1}{\rho} \times (f.c.u._{P.E.})$$
 (5)

Onde: ρ é a densidade do ferro (7,85 g.cm⁻³), V_{corr} é a velocidade de corrosão (mg.cm⁻².h⁻¹), P.E. a perda de espessura (mm.ano⁻¹) e $f.c.u._{P.E.}$ é o fator de conversão de unidade (8,064).

Tabela 4.1 – Valores da velocidade de corrosão V_{corr} e perda de espessura P.E. do aço-carbono ABNT 1005 em água do mar natural e em meio de NaCl 3,5% com o tempo de imersão.

Tempo de imersão (h)	Meio	V _{Corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	P.E. (mm.ano ^{·1})	
100	Água do Mar	$(6.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$	6,7.10 ⁻²	
100	NaCl 3,5%	$(7,5 \pm 2,5).10^{-3}$	8,4.10 ⁻²	
800	Água do Mar	$(6,4 \pm 1,1).10^{-3}$	7,1.10 ⁻²	
	NaCl 3,5%	$(11.0 \pm 3.0).10^{-3}$	1,2.10 ⁻¹	
2300	NaCl 3,5%	(7,2. ± 1,4).10 ⁻³	8,0.10 ⁻²	

Em meio de água do mar a velocidade de corrosão encontrada foi de 0,006 mg.cm⁻²h⁻¹, que corresponde a uma perda de espessura de 0,071 mm por ano; enquanto que em meio de NaCl 3,5% a velocidade de corrosão foi de 0,007 mg.cm⁻²h⁻¹, que corresponde a uma perda de espessura de 0,080 mm por ano. Comparando os valores obtidos com os valores de perda de espessura do açocarbono em meio de água do mar encontrados na literatura, que variam de 0,06 mm por ano a 0,12 mm por ano (LAQUE, 1948 apud SHREIR, 1994; CORROSÃO, 1997), observa-se que os valores obtidos ficaram no mínimo da faixa esperada.

Como o erro na determinação da velocidade de corrosão em meio de NaCl 3,5% foi muito alto (cerca de 30%) fica difícil estabelecer diferenças significativas com a velocidade de corrosão para o meio de água do mar, mas é possível observar que a tendência da velocidade de corrosão do aço-carbono ABNT 1005 ser menor em meio água do mar, aproximadamente 16% menor. Logo, os equipamentos construídos com aço-carbono ABNT 1005 e expostos em meio de NaCl 3,5% devem ser protegidos contra a corrosão ou construídos com uma espessura maior, o que pode ser economicamente menos viável do que a proteção contra a corrosão.

4.2 Medidas de potencial de corrosão

Os valores das medidas de potencial de corrosão (E_{corr}) que foram obtidos para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de diferentes concentrações das substâncias estudadas como inibidores de corrosão, para os tempos de imersão de 3 horas, 6 horas, 12 horas e 24 horas estão apresentados na Tabela 4.2.

Dos resultados apresentados na Tabela 4.2 observa-se que em meio de NaCl 3,5%, na ausência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão, o potencial de corrosão estabilizou-se em torno de 700 mV com 3 horas de imersão.

A presença no meio de molibdato de sódio (Na₂MoO₄) deslocou os potenciais de corrosão para valores mais positivos. Esse resultado é provavelmente devido à adsorção dos íons de molibdato na superfície do aço, formando um filme nos sítios anódicos, tornando-o menos ativo (VUKASOVICH; FARR, 1986).

Tabela 4.2 – Valores de potencial de corrosão para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença das substâncias estudadas como inibidores de corrosão e para tempo de imersão de 3 horas, 6 horas, 12 horas e 24 horas.

	E_{corr} (mV)									
tempo (h) Sem Inib	Sem	Na ₂ MoO ₄ (mol.L ⁻¹)		Na ₂ WO ₄ (mol.L ⁻¹)			CPPM (mol.L ⁻¹)			
	1x10 ⁻³	5x10 ⁻³	1x10 ⁻²	1x10 ⁻³	5x10 ⁻³	1x10 ⁻²	5x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	
0	-660	-615	-415	-360	-635	-386	-411	-668	-650	-624
3	-700	-616	-472	-418	-687	-447	-397	-678	-690	-689
6	-696	-595	-472	-422	-686	-437	-388	-690	-690	-686
12	-696	-612	-491	-439	-688	-501	-401	-690	-684	-679
24	-694	-609	-491	-449	-690	-651	-651	-690	-681	-679

Analisando os resultados obtidos para tempos crescentes de imersão na presença do molibdato de sódio, observa-se que para maiores concentrações estes

valores de potenciais tornam-se mais negativos, embora ainda sejam mais positivos em relação aos valores sem inibidor. Este comportamento pode ser explicado supondo que com o passar do tempo os íons de molibdato adsorvidos devem estar competindo com os íons de cloreto na superfície do aço. O comportamento dos potenciais de corrosão para o meio com o Na₂WO₄ é semelhante aquele observado para o Na₂MoO₄.

O comportamento dos potenciais de corrosão em presença de Na₂MoO₄ e Na₂WO₄, em relação aquele obtido na ausência destas, indica que as substâncias estudadas devem comportar-se como inibidores anódicos.

Finalmente, os resultados de potencias de corrosão para o meio com o CPPM praticamente não são alterados em relação aos valores obtidos na ausência destas.

4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*)

4.3.1 Resultados de *EIE* para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% para tempos crescentes de imersão

Na Figura 4.1 são apresentados os diagramas de impedância para o açocarbono ABNT 1005 obtidos para tempos de imersão de 3 horas, 6 horas, 12 horas e 24 horas, em meio de NaCl 3,5%. Analisando qualitativamente todos os diagramas de Nyquist apresentados (Fig. 4.1a), observa-se para todos os tempos de imersão a presença de apenas um arco capacitivo. Também é possível observar que para 6 horas de imersão o diâmetro do arco capacitivo diminui, voltando a aumentar para tempos maiores de imersão. Este resultado permite supor que a camada de óxido formada sobre a superfície do aço, além de ser muito fina não deve ser homogênea, e, portanto, deve ocorrer a penetração do eletrólito, diminuindo o diâmetro do arco capacitivo e a resistência à transferência de carga, R_{tc} . Para tempos de imersão de 12 horas e 24 horas o filme de óxido formado parece ser menos poroso e muito provavelmente mais espesso. Esta suposição é baseada no aumento do diâmetro dos arcos capacitivos.

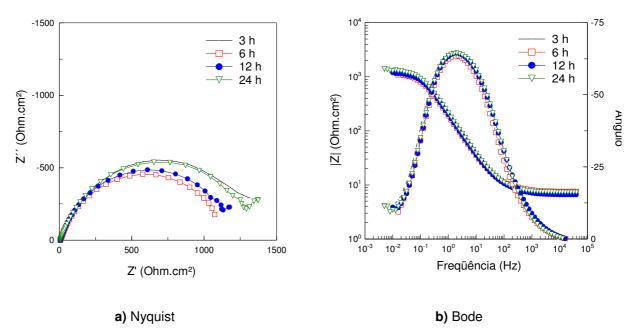


Figura 4.1 – Impedância eletroquímica para o aço-carbono ABNT 1005 em NaCl 3,5% na ausência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão.

Os diagramas de Bode (Fig. 4.1b) indicam que os módulos da impedância (|Z|) e os ângulos de fase (θ), praticamente não foram alterados.

Segundo Bonora e colaboradores (1995), Jorcin (2006) e Schaftinghen (2004) para quantificar os parâmetros de impedância eletroquímica e estudar os fenômenos envolvidos é necessário fazer uso da associação destes parâmetros a circuitos elétricos equivalentes. Pelos resultados obtidos neste trabalho é possível observar apenas uma constante de tempo bem definida. De acordo com Schaftinghen (2004) o circuito elétrico equivalente que melhor representa este sistema é apresentado na Figura 4.2.

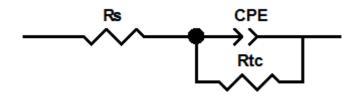


Figura 4.2 – Circuito elétrico equivalente para a representação do sistema estudado.

Com a Figura 4.2 é possível quantificar os parâmetros: R_s (resistência da solução), R_{tc} (resistência à transferência de carga), e um elemento de constante de

fase (*CPE*). O *CPE* do sistema não corresponde exatamente à capacitância pura e pode ser discutido em termo dos fenômenos de difusão e morfologia da superfície (BONORA et al., 1995). Os valores dos módulos da impedância |Z| e dos ângulos de fase θ , foram tirados diretamente dos diagramas.

O cálculo da capacitância da dupla camada elétrica (CPE_{dl}) é realizado com o auxílio da equação (6), sendo y_o =CPE-T e α =CPE-P.

$$CPE_{dl} = y_o(\omega_{m\acute{a}x})^{\alpha-1} (6)$$

Os valores de CPE-T e CPE-P correspondem aos elementos de fase constante (identificados através do software Zview) e $\omega_{\text{máx}}$ corresponde a freqüência no ponto de máximo valor do eixo imaginário (HSU; MANSFELD, 2001)

Na Tabela 4.3 são apresentados os parâmetros de espectroscopia de impedância eletroquímica que foram obtidos a partir do ajuste dos resultados (Fig. 4.2) ao circuito elétrico equivalente para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão.

Tabela 4.3 – Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais obtidos com o açocarbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência das substâncias estudadas.

Parâmetros	Tempo de imersão					
raiailletios	3 h	6 h	12 h	24 h		
R_s / (Ohm.cm ²)	6,4	7,8	6,8	7,4		
CPE_{dl} (μ F.cm ⁻² .s ^(α-1))	453	417	421	350		
α	0, 80	0,79	0,80	0,78		
R_{tc} / (Ohm.cm ²)	1487	1239	1356	1453		
$ Z /(Ohm.cm^2)$	1348	1088	1198	1401		
θ	65⁰	63º	64º	64º		

Os valores encontrados do módulo da impedância (|Z|) e ângulo de fase (θ), Tabela 4.3, praticamente não são alterados com o tempo de imersão, de acordo com o observado na Figura 4.2. No entanto, os valores da capacitância da dupla camada elétrica (CPE_{dl}) são levemente diminuídos com o tempo de imersão. Os valores de α

são praticamente iguais para todos os tempos, ou seja, em torno de 0,8, indicando que o filme de óxido formado é poroso. Estes resultados confirmam que o óxido formado sobre a superfície metálica praticamente não é alterado com o tempo de imersão. Os valores encontrados para R_s , apesar de apresentados, não serão levados em consideração, pois além de representarem menos de 1% da R_{tc} , estes parâmetros variam de acordo com a posição do eletrodo de referência.

4.3.2 Resultados de *EIE* para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na presença e ausência do Na₂MoO₄

A Figura 4.3 apresenta os diagramas de impedância do aço-carbono ABNT 1005 que foram obtidos para tempo de imersão de 3 horas em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na₂MoO₄.

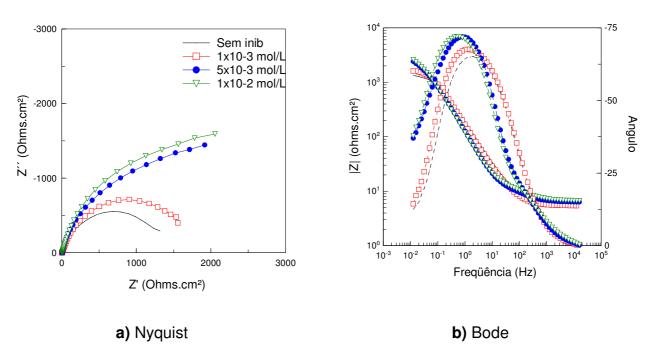


Figura 4.3 − Diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos com 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na₂MoO₄.

Analisando qualitativamente os resultados apresentados nos diagramas de Nyquist (Fig. 4.3a) observa-se a presença de apenas um arco capacitivo bem definido para todas as concentrações de Na₂MoO₄ estudadas. Também é possível observar que o diâmetro do arco capacitivo aumenta com o aumento da concentração do Na₂MoO₄.

De acordo com Saremi, Dehghanian e Sabet (2006) o íon molibdato pode ser quimicamente adsorvido na camada de óxido de ferro formado sobre o metal, auxiliando na formação de um composto químico protetor tal como o molibdato de ferro. Com esta análise é possível supor que, aumentando-se a concentração do Na₂MoO₄ no meio, a quantidade de molibdato quimicamente adsorvida na camada de óxido também aumente, tornado-a mais espessa, menos porosa e, portanto, mais protetora.

Os diagramas de Bode (Fig. 4.3b) indicam que os módulos da impedância (|Z|) e os ângulos de fase (θ) também são crescentes com o aumento da concentração de molibdato de sódio.

Para quantificar os parâmetros de impedância eletroquímica e discutir os fenômenos envolvidos, foi utilizado o circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 4.2. O cálculo da eficiência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão foi feito com auxílio da eq. (7), onde: R_{tc} e $R_{tcsem.inib}$ são, respectivamente, as resistências à transferência de carga com inibidor e sem inibidor.

$$\eta = \frac{R_{tc} - R_{tc_{sem.inib}}}{R_{tc}} x 100\%$$
 (7)

Os parâmetros R_s , CPE_{dl} (capacitância da dupla camada elétrica) e R_{tc} , obtidos a partir do ajuste do circuito elétrico equivalente, além dos valores do módulo da impedância (|Z|), do ângulo de fase (θ) e da eficiência (η) do molibdato de sódio como inibidor de corrosão são apresentados na Tabela a seguir .

Tabela 4.4 – Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais obtidos com o açocarbono ABNT 1005 por 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na₂MoO₄.

Dorâmetree	Concentração de Na ₂ MoO ₄ (mol.L ⁻¹)					
Parâmetros	0,00	1x10 ⁻³	5x10 ⁻³	1x10 ⁻²		
R_s / (Ohm.cm ²)	6,4	5,5	6,9	7,6		
CPE_{dl} (μ F.cm ⁻² .s ^(α-1))	453	552	1098	1108		
α	0, 80	0,81	0,81	0,82		
R_{tc} / (Ohm.cm ²)	1487	1901	3644	4078		
Z / (Ohm.cm ²)	1348	1607	2400	2600		
heta	65⁰	68º	71º	72º		
η		22%	59%	63%		

Pela Tabela 4.4, verifica-se que a resistência à transferência de carga aumenta para concentrações crescentes de molibdato de sódio. Observa-se também que os valores de resistência à transferência de carga, R_{tc} , são crescentes com o aumento da concentração de molibdato de sódio, ou seja, para uma concentração de $1x10^{-2}$ mol.L⁻¹ de molibdato de sódio, o valor de R_{tc} é em torno de três vezes maior do que na ausência desta. Este comportamento indica que o filme formado com a presença do íon molibdato sobre a superfície metálica torna-se mais protetor para a concentração crescente deste íon no meio. Também se verifica que a capacitância da dupla camada elétrica CPE_{dl}, aumenta, indicando que provavelmente deve haver uma forte interação entre o íon MoO₄²⁻ e o óxido formado na superfície do aço. Os valores de α são praticamente iguais, porém torna-se maior para a concentração de 1x10⁻² mol.L⁻¹, indicando que o filme formado torna-se menos poroso com a presença do molibdato de sódio, embora a porosidade ainda seja elevada. Estes resultados são concordantes com aqueles encontrados por Bentley et al (1986). No entanto, a redução dos processos corrosivos pode ser evidenciada pelos valores crescentes do módulo da impedância (|Z|) e ângulo de fase (θ), para concentrações crescentes de molibdato de sódio. Com os valores de R_{tc} foi possível calcular a eficiência do molibdato de sódio, cujos valores são crescentes para concentrações crescentes de molibdato de sódio.

Os diagramas de impedância que mostram a evolução do comportamento da inibição da corrosão do aço-carbono, em meio de NaCl 3,5%, com 1x10⁻² mol.L⁻¹ de molibdato de sódio, para tempos crescentes de imersão são apresentados na Figura 4.4.

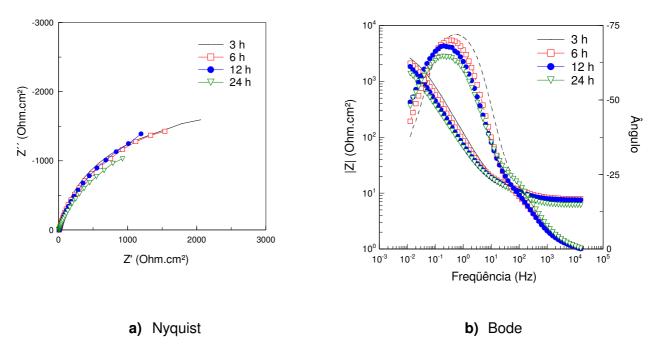


Figura 4.4 – Evolução dos diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos em NaCl 3,5% com 1x10⁻² mol.L⁻¹ de Na₂MoO₄ o tempo de imersão.

Pela Figura 4.4a observa-se para todos os tempos de imersão à formação de apenas um arco capacitivo bem definido. Este comportamento é semelhante aquele observado na ausência de molibdato, para tempos crescentes de imersão, embora, a presença do molibdato tenha alterado de forma positiva os parâmetros tirados tanto dos diagramas de Bode, como pela simulação de circuitos elétricos equivalentes. Este comportamento deve estar relacionado com a adsorção do molibdato na camada de óxido, formando provavelmente o FeMoO₄ (SAREMI et al., 2006). Para maiores tempos de imersão, a camada de óxido provavelmente torna-se mais espessa e não homogenia.

Para analisar quantitativamente os resultados foram ajustados ao circuito elétrico equivalente (Fig. 4.2). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5

Tabela 4.5 – Evolução com o tempo de imersão dos parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% com $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na₂MoO₄.

Parâmetros	Tempo de imersão					
Parametros	3 h	6 h	12 h	24 h		
R_s (Ohm.cm ²)	7,6	8,8	7,5	6,0		
CPE_{dl} (μ F.cm ⁻² .s ^(α-1))	1108	1547	1433	1453		
$lpha_1$	0,82	0,79	0,83	0,79		
R_1 (Ohm.cm ²)	4078	4185	4091	3380		
/Z/ (Ohm.cm ²)	2600	2100	1832	1385		
heta	72º	70º	68º	64º		
η	63%	70%	67%	57%		

Os resultados apresentados na Tabela 4.5 mostram que o tempo de imersão cujo resultado de eficiência foi maior, é de 6 horas. Esta afirmativa é justificada pelo fato da maior resistência à transferência de carga, R_{tc} . Observa-se também que para tempos maiores, isto é, 12 horas e 24 horas os valores de R_{tc} e do módulo da impedância também diminui com o aumento do tempo de imersão. O resultado obtido com 6 horas de imersão não é compatível com o aumento da capacitância da dupla camada elétrica, CPE_{dl} , cujos resultados são crescentes. No entanto, o alto valor de CPE_{dl} , deve estar relacionado com as reações entre o molibdato de sódio e o óxido presente no filme (GUANNAN, 2006). Os valores de α oscilam entre 0,79 e 0,83 indicando que o filme formado é poroso.

4.3.3 Resultados de *EIE* para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na presença e ausência do Na₂WO₄

A Figura 4.5 apresenta os diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos com 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do tungstato de sódio (Na₂WO₄).

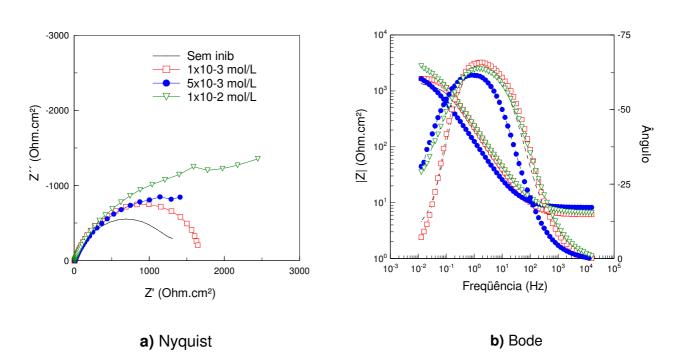


Figura 4.5 – Diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos com 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na₂WO₄.

Pelos diagramas apresentados (Fig. 4.5) é possível observar somente uma constante de tempo bem definida para todas as concentrações de tungstato de sódio estudadas. Também se observa que os diâmetros dos diagramas de Nyquist crescem com o aumento da concentração de tungstato de sódio. Através destas observações é possível sugerir que o íon tungstato deva reagir com a camada de óxido formada sobre a superfície do aço, tornando-a menos porosa e mais protetora, caso que é semelhante ao observado com a presença de molibdato de sódio. Pelos diagramas de Bode observam-se módulos de impedância e ângulos de fase crescentes com a concentração crescente de tungstato de sódio no meio.

Para quantificar os parâmetros de impedância eletroquímica, de acordo com Schaftinghen (2004), foi usado o circuito elétrico equivalente representado na Figura 4.2. Os parâmetros eletroquímicos de R_s , CPE_{dl} (capacitância da dupla camada elétrica) e R_{tc} foram obtidos a partir do ajuste do circuito elétrico equivalente, enquanto os valores do módulo da impedância (|Z|), do ângulo de fase (θ) e a eficiência de inibição (η) são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais obtidos com o açocarbono ABNT 1005 por 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na₂WO_{4.}

Dorâmetree	Concentração de Na₂WO₄ (mol.L ⁻¹)					
Parâmetros	0,00	1x10 ⁻³	5x10 ⁻³	1x10 ⁻²		
R _s (Ohm.cm ²)	6,4	6,1	8,2	6,7		
CPE_{dl} (μ F.cm ⁻² .s ^(α-1))	453	390	1115	561		
α	0,80	0,80	0,75	0,74		
R_{tc} (Ohm.cm ²)	1487	1936	2490	3734		
/Z/ (Ohm.cm ²)	1348	1659	1644	2796		
heta	65º	66º	61º	63º		
η		23%	40%	60%		

Verifica-se na Tabela 4.6 que a resistência da solução, R_s , só é alterada com a concentração de $5x10^{-3}$ de Na_2WO_4 . A resistência à transferência de carga (R_{tc}) e o módulo da impedância (|Z|) apresentam-se crescentes com o aumento da concentração de tungstato de sódio. Mesmo com a mais baixa concentração de tungstato de sódio, a resistência à transferência de carga, R_{tc} , é superior ao valor obtido na ausência das substâncias estudadas como inibidores de corrosão. O ângulo de fase praticamente não foi alterado com a presença do tungstato de sódio. Observa-se que os valores de capacitância da dupla camada elétrica (CPE_{dl}) tornam-se ligeiramente mais elevados. Verifica-se também que os valores de α variam entre 0,74 e 0,8, indicando que o filme formado deve ser poroso. Com estas observações é possível supor que o aumento do valor da capacitância da dupla camada elétrica (CPE_{dl}) possa estar associado à interação entre o tungstato de sódio e o óxido de ferro formado.

As eficiências apresentadas na Tabela 4.6 foram calculadas de acordo com a eq. (7), e pelos valores obtidos observa-se que a eficiência é crescente com o aumento da concentração do tungstato de sódio no meio, sugerindo que o filme formado com a presença do tungstato seja protetor.

A seguir, na Figura 4.6, são apresentados os diagramas de impedância que mostram a evolução do comportamento da inibição da corrosão com o tempo de imersão em meio de NaCl 3,5% com 1x10⁻² mol.L⁻¹ de Na₂WO₄.

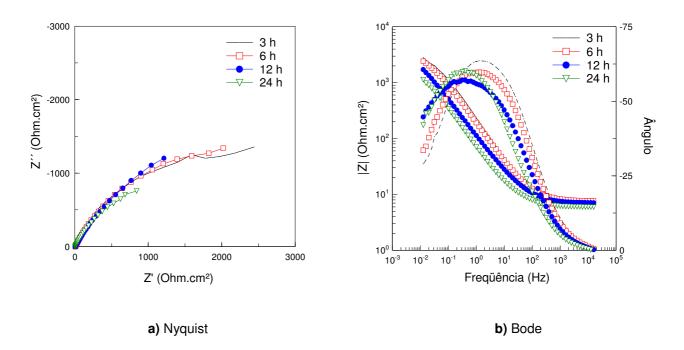


Figura 4.6 – Diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos em meio de NaCl 3,5% com 1x10⁻² mol.L⁻¹ de Na₂WO₄ com o tempo de imersão.

Observa-se na Figura 4.6a, que o diâmetro dos diagramas de Nyquist diminui com o tempo de imersão. Os diagramas de Bode, (Fig. 4.6b) mostram que o módulo da impedância e o ângulo de fase são decrescentes com o aumento do tempo de imersão.

A simulação dos resultados ao circuito elétrico equivalente da Figura 4.2, permitiu estimar os parâmetros de resistência da solução, resistência à transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica Os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7– Evolução com o tempo de imersão dos parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% com 1x10⁻² mol.L⁻¹ de Na₂WO₄.

Davâmatra	Tempo de imersão						
Parâmetros	3 h	6 h	12 h	24 h			
R_s (Ohm.cm ²)	6,7	7,6	7,0	6,0			
CPE_{dl} (μ F.cm ⁻² .s ^(α-1))	561	684	1144	1872			
lpha	0,74	0,71	0,67	0,70			
R_{tc} (Ohm.cm ²)	3734	4110	5800	2997			
/Z/ (Ohm.cm²)	2796	2474	1708	1132			
heta	63º	60⁰	57⁰	60⁰			
η	60%	70%	77%	51%			

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.7 observa-se que a capacitância da dupla camada elétrica, CPE_{dl} , aumentou significativamente com o tempo de imersão e que os valores de α são muito baixos, em torno de 0,7 indicando que o filme de óxido deve apresentar porosidade elevada.

A resistência à transferência de carga, R_{tc} , apresenta-se crescente até 12 horas, o que implica no aumento da eficiência de inibição do Na₂WO₄. No entanto, para 24 horas o valor de R_{tc} é 50% menor do que com 12 horas. O módulo da impedância, |Z|, apresenta comportamento decrescente com o aumento do tempo imersão. Com estas observações é possível concluir que com 12 horas de imersão parece ser a melhor situação para a inibição da corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% com 1x10⁻² mol.L⁻¹ de tungstato de sódio.

4.3.4 Resultados de EIE para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na presença e ausência do CPPM

Os diagramas de impedância eletroquímica, que são apresentados a seguir Figura 4.7, foram obtidos com 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do copolímero a base de silano (CPPM).

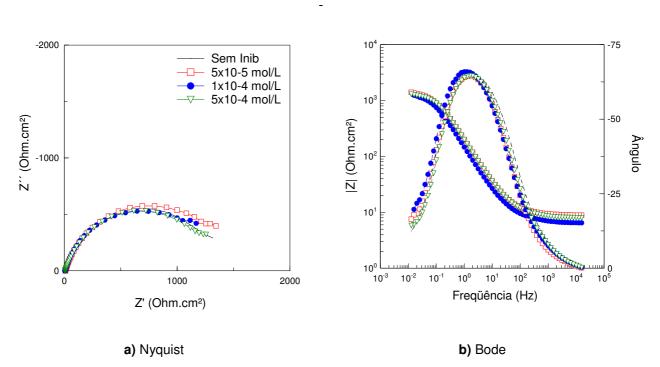


Figura 4.7 – Diagramas de impedância para o aço-carbono ABNT 1005 obtidos com 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do CPPM.

Analisando a Figura 4.7 verifica-se que a presença do copolímero a base de silano, CPPM, não altera o diâmetro dos diagramas de Nyquist, além do módulo de impedância |Z| e ângulos de fase, θ , praticamente não serem alterados.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de R_s , CPE_{dl} e R_{tc} que foram estimados a partir do ajuste dos resultados (Fig. 4.7) ao circuito elétrico equivalente (Fig. 4.2), além dos valores de eficiência de inibição da corrosão pelo CPPM, resultados que foram obtidos a partir da eq. (7).

Tabela 4.8— Parâmetros estimados a partir do ajuste dos dados experimentais obtidos com o açocarbono ABNT 1005 por 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do CPPM.

Dovômotroo	CPPM (mol.L ⁻¹)					
Parâmetros	0,00	5x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴		
R_s (Ohm.cm ²)	6,4	9,0	6,9	8,3		
CPE_{dl} (μ F.cm ⁻² .s ^(α-1))	453	447	594	418		
α	0,80	0,79	0,80	0,79		
R_{tc} (Ohm.cm ²)	1487	1593	1436	1456		
Z (Ohm.cm ²)	1348	1402	1242	1298		
heta	65º	64º	65⁰	64º		
η		6,7%	-3,6%	-2,1%		

Avaliando quantitativamente os resultados dos parâmetros de impedância que são apresentados na Tabela 4.8, observa-se que a presença do CPPM em NaCl 3,5% não altera as características do produto de corrosão formado na superfície do aço-carbono ABNT 1005. Os valores de α são praticamente iguais para todos os tempos de imersão, que é em torno de 0,8, indicando que o filme formado com a presença do CPPM é semelhante ao filme de óxido formado na ausência de inibidor. Todos os valores são muito próximos daqueles obtidos na ausência do CPPM. Assim, todos os resultados quantitativos são concordantes com a avaliação qualitativa da Figura 4.7.

Diante dos resultados obtidos com a presença do CPPM em meio de NaCl 3,5% para aço-carbono ABNT 1005, não justificou estudar a evolução com o tempo de imersão.

4.4 Curva de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas (C_{pol})

A Figura 4.8 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, que foram obtidos na ausência de inibidores de corrosão. As curvas foram obtidas para tempos de imersão de 3 horas, 6 horas, 12 horas e 24 horas.

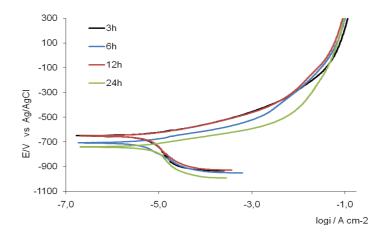


Figura 4.8 – Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%.

Pela Figura 4.8 observa-se que o produto de corrosão formado sobre o açocarbono ABNT 1005 nas condições em que foi estudado deve ser poroso e pouco aderente. Esta afirmativa é baseada no fato de que o comportamento das curvas de polarização anódicas oscila com o tempo de imersão, devendo-se destacar que para o tempo de imersão de 24 horas a curva de polarização é despolarizada praticamente em toda faixa de potencial estudado. Estes resultados são também evidenciados pela alteração do potencial de corrosão.

Com o objetivo de verificar a perda de espessura do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5 % foram obtidos as densidades de correntes de corrosão, i_{corr} (Fig. 4.8). Os valores de i_{corr} foram obtidos a partir da extrapolação da reta de Tafel anódica até o potencial de corrosão. O critério usado foi traçar uma reta ligando o ponto sobre a curva catódica, 50 mV abaixo do E_{corr} e estendê-la por uma década logarítmica. Finalmente a reta foi extrapolada até o potencial de corrosão, E_{corr} , onde se obteve o valor da densidade de corrente de corrosão, i_{corr} .

Com os valores de i_{corr} obtidos das curvas de polarização e com o auxílio da eq.(8), foram calculados os valores de velocidade de corrosão.

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot E_q}{F}$$
 (8)

Onde: F é a constante de Faraday, 96.500 C por mol, e E_q é o equivalente grama do ferro, 27,93 g.

A perda de espessura (*P.E.*) foi calculada através da eq. **(5)**

A Tabela 4.9 apresenta os valores da densidade de corrente de corrosão, da velocidade de corrosão (V_{corr}) e da perda de espessura do aço-carbono ABNT 1005 com o aumento do tempo de imersão.

Tabela 4.9 – Valores de densidade de corrente de corrosão, *i_{corr}*, velocidades de corrosão, *V_{corr}*, e perda de espessura, *P.E.*, do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%.

Tempo de imersão	i _{corr} (A.cm ⁻²)	V_{Corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	P.E. (mm.ano ⁻¹)
3 horas	5,0.10 ⁻⁶	5,2.10 ⁻³	5,8.10 ⁻²
6 horas	4,0.10 ⁻⁶	4,2.10 ⁻³	4,6.10 ⁻²
12 horas	5,0.10 ⁻⁶	5,2.10 ⁻³	5,8.10 ⁻²
24 horas	7,1.10 ⁻⁶	8,2.10 ⁻³	9,0.10 ⁻²

A Tabela 4.9 mostra que a perda de espessura do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% reduz de 3 horas para 6 horas, porém após 6 horas a perda de espessura é crescente com o aumento do tempo de imersão.

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas na ausência e presença de molibdato de sódio com 6 horas de imersão e tungstato de sódio com 12 horas de imersão, respectivamente, nas concentrações de 5x10⁻³ mol.L⁻¹ e 1x10⁻² mol.L⁻¹.

A opção pelo tempo de imersão de 6 horas e 12 horas, respectivamente, e concentrações para obter as curvas de polarização está relacionada com os melhores resultados obtida com a técnica de impedância eletroquímica.

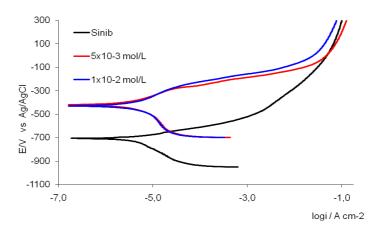


Figura 4.9 – Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na₂MoO₄, com 6 horas de imersão.

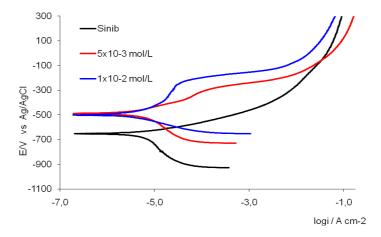


Figura 4.10 − Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença de Na₂WO₄, com 12 horas de imersão.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 4.9 mostram que a presença do molibdato de sódio polariza as curvas anódicas em relação aquela obtida na sua ausência de inibidor. Verifica-se que o potencial de corrosão para o meio na presença do molibdato de sódio é deslocado em torno de 250 mV no sentido anódico. Observa-se ainda que nas concentrações de 5x10⁻³ mol.L⁻¹ e 1x10⁻² mol.L⁻¹ as curvas de polarização não são alteradas.

Na Figura 4.10 observa-se que a presença de tungstato de sódio torna as curvas anódicas mais polarizadas em relação à curva obtida na sua ausência, enquanto que as curvas catódicas foram despolarizadas. Este comportamento mostra que o tungstato de sódio age como inibidor anódico de corrosão

A Tabela 4.10 reúne os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), da velocidade de corrosão (V_{corr}) e da perda de espessura (P.E.) do aço-carbono ABNT 1005 sem e com a presença de Na₂MoO₄ e Na₂WO₄ com tempo de imersão de 6 horas e 12 horas de imersão, respectivamente.

Tabela 4.10 – Valores de densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , velocidades de corrosão, V_{corr} , e perda de espessura, P.E., do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença de Na₂MoO₄ (com 6 horas de imersão) e Na₂WO₄ (com 12 horas de imersão).

Tempo	Meio		i _{corr} (A.cm ⁻²)	V _{Corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	<i>P.E.</i> (mm.ano ⁻¹)	
	Sem Inibidor		4,0.10 ⁻⁶	4,2.10 ⁻³	4,6.10 ⁻²	
6 h	00 ₄	5x10 ⁻³ 2,8.10 ⁻⁶		2,9.10 ⁻³	3,3.10 ⁻²	
	Na ₂ MoO ₂ (mol.L ⁻¹)	1x10 ⁻²	2,0.10 ⁻⁶	2,1.10 ⁻³	2,3.10 ⁻²	
12 h	Sem Inibidor		5,0.10 ⁻⁶	5,2.10 ⁻³	5,8.10 ⁻²	
	Na ₂ WO ₄ (mol.L ⁻¹)	5×10^{-3} 4,3.		4,4.10 ⁻³	5,0.10 ⁻²	
	Na ₂ (mo	1x10 ⁻²	2,3.10 ⁻⁶	2,4.10 ⁻³	2,7.10 ⁻²	

Observando os resultados da Tabela 4.10 verifica-se que a presença do molibdato de sódio em meio de NaCl 3,5% reduz a densidade de corrente de corrosão do aço para concentrações crescentes de molibdato de sódio. A perda de espessura foi reduzida em 50%. Este resultado deve estar associado à formação de um filme de FeMoO₄ sobre a superfície do metal, diminuindo as reações de dissolução do ferro. Para baixas concentrações de molibdato de sódio o filme formado de FeMoO₄ é provavelmente menos espesso ou não é uniforme. No entanto, o aumento da concentração provavelmente aumenta a área de cobertura ou a espessura do filme de FeMoO₄ (GUANNAN, 2006).

Os resultados obtidos com a presença do tungstato de sódio mostram que o íon WO₄²⁻ também é capaz de reduzir a densidade de corrente de corrosão do açocarbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% e por conseguinte a perda de espessura. Observa-se também que a perda de espessura é menor para a maior

concentração de tungstato de sódio, isto é, para uma concentração de 1x10⁻² mol.L⁻¹ de tungstato de sódio a perda de espessura é reduzida em 50% em relação ao meio sem a presença do íon WO₄²⁻. Este comportamento provavelmente ocorre devido à reação do íon tungstato com o ferro formando um composto ferro tungstato (GANNAN, 2006). Portanto, a maior concentração do íon WO₄²⁻ provavelmente intensifica as reações com a superfície metálica. As ligações do íon tungstato com o ferro devem favorecer na melhoria do filme formado tornando-o mais espesso.

Com o intuito de comparar os resultados obtidos com as substâncias estudadas como inibidores de corrosão, a seguir são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência e na presença de diferentes concentrações de molibdato de sódio e tungstato de sódio, medidos com 24 horas de imersão. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12.

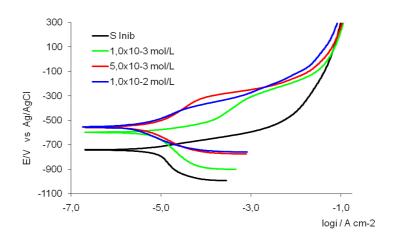


Figura 4.11 – Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do Na₂MoO₄, com 24 horas de imersão.

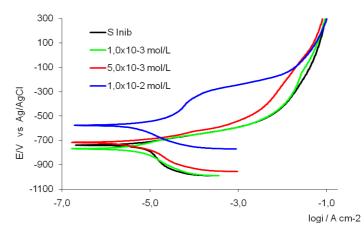


Figura 4.12 – Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença do Na₂WO₄, com 24 horas de imersão.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 4.11 (com e sem o molibdato de sódio) e na Figura 4.12 (com e sem o tungstato de sódio) são semelhantes. Observa-se claramente que todas as curvas de polarização anódicas foram polarizadas em relação à curva obtida na ausência das substâncias estudadas. Isto é, tanto na presença de molibdato de sódio quanto na de tungstato de sódio, apresentam-se polarizadas. Portanto, estes resultados revelam que os íons de molibdato de sódio e tungstato de sódio devam reagir com o óxido de ferro presente nos sítios anódicos do aço-carbono ABNT 1005 formando um filme que impede o contato do metal com o meio eletrolítico. Observa-se também que todas as curvas de polarização catódica encontram-se despolarizadas em relação à curva sem as substâncias.

Os resultados obtidos das curvas de polarização confirmam a tendência apresentada com os valores de potenciais de corrosão (Tab. 4.2), onde a presença do molibdato de sódio e do tungstato de sódio deslocou os potencias de corrosão para valores mais positivos. Finalmente, as curvas de polarização confirmam que tanto o molibdato de sódio quanto o tungstato de sódio agem como inibidores anódicos para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%.

Para quantificar e melhor visualizar os resultados obtidos a Tabela 4.11 apresenta os valores de densidade da corrente de corrosão, i_{corr} , velocidade de corrosão, V_{corr} , e perda de espessura, P.E para o molibdato de sódio e tungstato de sódio, substâncias estudadas que apresentaram comportamento de inibidores de corrosão para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%.

Tabela 4.11 – Valores de densidade de corrente de corrosão i_{corr} , velocidades de corrosão, V_{corr} , e perda de espessura, P.E., do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença das substâncias estudadas, com 24 horas de imersão.

Meio		i _{corr} (A.cm ⁻²)	V _{Corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	P.E. (mm.ano ⁻¹)	
Sem	Inib	7,1.10 ⁻⁶	7,4.10 ⁻³	8,2.10 ⁻²	
4 (1x10 ⁻³	7,1.10 ⁻⁶	7,4.10 ⁻³	8,2.10 ⁻²	
Na ₂ MoO ₄ (mol.L ⁻¹)	5x10 ⁻³	2,7.10 ⁻⁶	2,8.10 ⁻³	3,1.10 ⁻²	
	1x10 ⁻²	1,3.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻³	1,5.10 ⁻²	
Na ₂ WO ₄ (mol.L ⁻¹)	1x10 ⁻³	5,0.10 ⁻⁶	5,2.10 ⁻³	5,8.10 ⁻²	
	5x10 ⁻³	3,5.10 ⁻⁶	3,7.10 ⁻³	4,1.10 ⁻²	
	1x10 ⁻²	2,5.10 ⁻⁶	2,6.10 ⁻³	2,9.10 ⁻²	

Os valores apresentados na Tabela 4.12 mostram que as substâncias estudadas agem como inibidores de corrosão. Observa-se que os melhores resultados foram obtidos com a presença do molibdato de sódio, seguido dos resultados obtidos do tungstato de sódio.

Chama-se à atenção para os resultados obtidos com a presença de molibdato de sódio, cuja redução da perda de espessura foi de 82% para uma concentração de 1×10^{-2} mol.L⁻¹.

A presença do tungstato de sódio, mesmo na menor concentração estudada, 1x10⁻³ mol.L⁻¹, inibi a corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, porém com a maior concentração, 1x10⁻² mol.L⁻¹, a redução da perda de espessura foi de 65%.

A Figura 4.13 apresenta as curvas de polarização que foram obtidas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% na presença do copolímero a base de silano (CPPM).

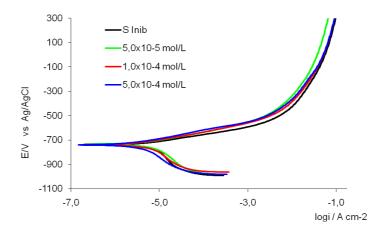


Figura 4.13 – Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, na ausência e presença do CPPM, com 24 horas de imersão.

A Figura 4.13 mostra que para todas as concentrações de CPPM e para toda faixa de potencial estudada, as curvas de polarização tanto anódicas quanto as catódicas não foram alteradas em relação aquelas obtidas na ausência do CPPM. Portanto, estes resultados são visivelmente concordantes com os demais resultados obtidos das diferentes técnicas estudadas.

5 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos neste trabalho pode-se conclui que:

Ensaios de imersão com medida de perda de massa:

a velocidade de corrosão do aço-carbono ABNT 1005 exposto no meio de água do mar natural é menor que a velocidade de corrosão do metal exposto ao meio de NaCl 3,5%.

Medidas de potencial de corrosão:

- o molibdato de sódio e o tungstato de sódio deslocam os potenciais de corrosão para valores mais positivos, e crescentes com o aumento da concentração, em relação ao meio na ausência destas substâncias, indicando serem inibidores do tipo anódico para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%;
- ▶ o copolímero a base de silano (CPPM) não altera o valor do potencial de corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%.

Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica:

- o molibdato de sódio e o tungstato de sódio agem como inibidores da corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, e a eficiência de inibição é crescente com o aumento da concentração das substâncias estudadas, presentes no meio;
- ▶ as substâncias estudadas como inibidores de corrosão formam filmes mais protetores para diferentes tempos de imersão, isto é, o filme formado em 6 horas de imersão na presença do molibdato de sódio é mais protetor, enquanto que o filme formado em 12 horas de imersão na presença do tungstato de sódio é mais protetor;
- o íon molibdato provavelmente interaje com o óxido de ferro formado sob a superfície do aço, formando um filme protetor de ferro molibdato, porém este filme torna-se menos protetor com o aumento do tempo de imersão;

- ▶ o aumento da capacitância da dupla camada elétrica, CPE_{dl}, para concentrações crescentes de molibdato de sódio e tungstato de sódio indica que provavelmente deve haver uma forte interação entre o íon MoO₄²⁻ e o íon WO₄²⁻ com o óxido formado na superfície do aço;
- os resultados obtidos com o copolímero a base de silano (CPPM) não foram significativos.

Curvas de polarização potenciodinâmicas anôdicas e catódicas:

- o molibdato de sódio e o tungstato de sódio são inibidores do tipo anódico para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%;
- o molibdato de sódio, tungstato de sódio reduzem a densidade de corrente de corrosão do aço-carbono no meio estudado;
- a perda de espessura foi reduzida em 50% com a presença de 1x10⁻² mol.L⁻¹ de molibdato de sódio com 6 horas de imersão e de 82% com 24 horas de imersão, comparado com o valor obtido em NaCl 3,5% sem inibidor;
- a presença de 1x10⁻² mol.L⁻¹ de tungstato de sódio com 12 horas de imersão reduziu a perda de espessura em 50% e de 65% com 24 horas de imersão, comparado com o valor obtido em NaCl 3,5% sem inibidor;
- o copolímero a base de silano não age como inibidor de corrosão para o açocarbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH, M.; EL-ETRE, A. Y.; SOLIMAN, M. G.; MOBROUK, E. M. Some organic and inorganic compounds as inhibitors for carbon steel corrosion in 3.5 percent NaCl solution. **Anti-corrosion methods and materials**, vol 53, nº 2, p. 118-123, 2006

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORAMAS TÉCNICAS. ABNT/CB-CB 28: **Projeto de estruturas de aço e de estruturas mistas de aço e concreto de edifícios –** projeto de revisão 8800. Rio de Janeiro, abr. 2007.

ALENTEJANO, C. R; Aoki, I. V. Localized corrosion inhibition of 304 stainless in pure water by oxyanions tungstato and molybdate. **Electrochimica Acta**, vol. 49, p. 2779-2785, 2004.

ANTUNES, R. A.; COSTA, I. Caracterização de produtos de corrosão de aço carbono e aço patinável submetidos a ensaio acelerado de corrosão e ensaio de intemperismo. In: 22ºCONBRASCORR (Congresso Brasileiro de Corrosão), 2002, Salvador-BA. **Anais.** 6 COTEQ: Salvador-BA, 2002.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química.** Tradução de Ignez Caracelli e Julio Zukerman-Schpector. Porto Alegre: Bookman, 1999, 914 p., p. 603.

AZAMBUJA, D. S.; MARTINI, E.A.; MÜLLER, L. Corrosion behaviour of iron and AISI 304 Stainless Steel in tungstate aqueous solutions containing choloride. **J. Braz. Chem.**, vol 14, nº 4, 570-576, 2003.

BATISTA, E. M; GHAVAMI, K. Development of brazilian steel construction. **Journal of Constructional Steel Research**, nº 61, p. 1009–1024, 2005.

BENTLEY, A. J.; EARWAKER, L. G.; SAREMI, M.; SEENEY, A. M. Molibdates in aqueous corrosion inhibition – III. Effects of molybdate in the anodic filming of steel. **Polyhedron**, 15, n. 1-2, p. 547-550, 1986.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FREDRIZZI, L. Eletrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Eletrochimica Acta**, 41, n. 7/8, p. 1073-1082, 1996.

BRETT, A. M., BRETT, C. M. **Eletroquímica, princípios, métodos e aplicações**. Oxford University Press, 1993, 471 p.

Chiaverini, V. **Aços e ferros fundidos**: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7. ed., 2002, 599 p., p.19/22

Corrosão em água salgada. Disponível em: < http://www.cimm.com.br/portal/cimm/iframe/?pagina=/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_10286.htm>. Acesso em: Ago. 2008.

DEMARQUE, R. M.; MATAI, P. H. L. S.; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C. Estudo de um tensoativo a base de organo-silano como inibidor de corrosão para o aço ABNT 1005 em meio de HCI 5%, In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, Londrina, 2005. XV SIBEE: **Anais**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina. Em CD-ROM.

DILLON, C. P. Corrosion control in the chemical process industries. Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc. Published for MTI by NACE International, 1997, 424 p.

DURING, E. D. D. Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories. 2nd ed. rev. Amsterdan: Elsevier, 1991. 2 v.

DUTRA, A. C. **Proteção catódica:** técnica de combate à corrosão. 4ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006, 236 p.

FARR, J.; SAREMI, M. Molibdate in aqueous corrosion inhibition, part II: effects of molybdate, citrate and phosphate on the anodic behaviour of steel. **Surface Technology**, vol. 17, p. 19-27, 1982.

			Molibdate in	aqueous	corro	sion i	nhibiti	ion, pa	rt I: ef	fects of
molybdate	on	the	potentiodynamic	behaviou	ır of	steel	and	some	other	metals.
Surface Te	echr	olog	y, vol. 19, p. 137	-144, 1983	3.					

FAVAHERDASHTI, R. How corrosion effects industry and life. **Anti-corrosion Methods and Materials**, vol 47, n. 1, p. 30-34, 2000.

FONTANA, M. G. Corrosion engineering, 3. ed., New York: McGraw Hill, 1987, 556 p.

FREE, M. L. Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium. **Corrosion Science**, v. 44, n. 12, p. 2865-2870, 2002.

FREEDMAN, A.J. **Cooling water treatment:** process industries corrosion. National Association of Corrosion Engineers, Pollock-Editors, 1986.

GENTIL, V. **Corrosão.** 2ª ed.. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A – RJ, 1983, 453 p.

GOMIDE, R. **Operações unitárias:** operações com transporte de massa, 4º vol. São Paulo: Edição do autor, 1988, p. 314-315.

GRUNDIG, W. Corrosão Metálica. In: BRADASCHIA, **Corrosão e tatamentos superficiais dos metais**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1971, p. 13-18.

GUANNAN, M.; XIANGHONG, L.; QING, Q.; JUN, Z. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, vol. 48, p. 445-459, 2006.

GUEDES, I. C. Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, n-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

Hsu, C. H.; Mansfeld, F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter y₀ into capacitance. **Corrosion Science**, vol. 57, n. 9, 2001.

JEYAPRABHA, C.; MURALIDHARAN, S.; JAYAHPERUMAL, D.; VENKATACHARI, G.; RENGASWAMY, N. S. Studies on corrosion inhibitors for oil-well tubular material in acid environments. **Anti-corrosion Methods and Materials**, vol. 45, n. 3, p. 148-152, 1998.

- JORCIN, J. J.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, nº 51, 2006, 1473-1479.
- KHODAKOV, I. V.; EPSTEIN, D. A.; GLORIÓZOV, P. A. **Química inorgânica**, vol. 2. Tradução de Maria Helena Fortunado. Rússia: Editora Mir Moscou, 207 p., p. 135, 1984.
- LEE, J. D. **Quimica inorgânica:** um novo texto conciso, 3ª ed. Tradução de Juergen Heinrich Maar. São Paulo : Edgard Blucher, 1980. 507 p.
- LI, Q. X., WANG, Z. Y., HAN, W., HAN, W. H. Characterization of the corrosion products formed on carbon steel in Qinghai salt lake atmosphere. **Corrosion Science section**, vol. 63, n. 7, July 2007.
- MAIA, J. L. C.; BARROS, M. T. L. Auditorias de processo em instalações marítimas de produção de petróleo. **Boletim Técnico Petrobras**, Rio de Janeiro, vol. 46, n. 3-4, p. 196-207, jul. a dez. 2003.
- MAINIER, F.B.; SILVA, R.R. As Formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente. **Engevista**, v. 6, n. 3, p. 106-112, 2004.
- MALIK, H. Charge and pH effects on inhibitor performance. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, vol. 48, n. 6, p. 364-70, 2001.
- MELO, H. G. Impedância eletroquímica aplicada ao estudo da corrosão e de processos de proteção. São Paulo: PQI/EPUSP, 2003. Notas de aula da disciplina PQI 5847.
- MIKSIC, B., BOYLE, R., WUERTZ, B. 2004 F.N. speller award lecture: efficacy of vapor phase corrosion inhibitor technology in manufacturing. **Corrosion Science**, vol. 60, n. 6, p. 515-522, 2004.
- MISAWA, T.; HASHIMOTO, K.; SHIMODAIRA, S. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. **Corrosion Science**, vol. 14, p 131-149, 1974.

NOGUEIRA, P.M. Estudo da viabilidade da utilização de filmes de carbono tipo diamante como camada de revestimento interno em dutos de transporte de petróleo. **Boletim Técnico Petrobras**, Rio de Janeiro, vol. 45, n. 2, p. 66-113, abr./jun., 2002,

NUNES, L. P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, IBP: ABRACO, 2007, 330 p.

OCHOA, N.; BARIL, G.; MORAN, F.; PÉBÉRE, N. Study of the properties of a multi-component inhibitor used for water treatment in cooling circuits. **Journal of Applied Electrochemistry**, vol. 32, p. 497-504, 2002.

PALANIVEL, V.; HUANG, Y.; OOIJ, W. J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0,5 M NaCl solution. **Progress in Organic Coating**, vol. 53, p. 153-168, 2003.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas: vol.1, 1ª ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológica, 1993, p. 281.

_____. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas: vol. 2, 1ª ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológica, 1993, p. 636.

PATTON, C. C. Corrosion Control in Water Injection Systems. Dallas: Environmental Effects. Material Performance, vol. 32, n. 8, ago. 1993.

Perry, R. H; Green, D. W.; Maloney, J. O. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7TH ed, New York: McGraw-Hill, c1997, 1 v.

REIS, F. M. Novo tratamento de superfície isento de metais pesados. **Tratamento de superfície**, n. 131, p. 26-30, 2005.

Robertson, W. D. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition. **Jornal of the Electrochemical Society**, p. 94-100, march 1951.

SAKASHITA, M.; SATO, N. The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions. **Corrosion Science**, vol. 17, p. 473-486, 1977.

SAREMI, M.; DEHGHANIAN, C.; SABET, M. M. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water. **Corrosion Science**, vol. 48, p. 1404-1412, 2006.

SASTRI, V. S. **Corrosion inhibitors:** principles and applications. Chichester. New York: Wiley, c1998, 903 p.

SCHAFTINGHEN, V. T.; PEN, L. C; TERRYN, H.; HÖRZENBERGER, F. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. **Eletrochimica Acta**, 49, p. 2997-3004, 2004.

SHALABY, M. N.; OSMAN, M. M.; El FEKY, A. A. Effect of some organix surfactantes on corrosion inhibition of steel in sea water. **Anti-corrosion methods and materials**, v. 46, n. 4, p. 254-260, 1999.

SHAMS, A.M.; WANG, L. Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate. **Desalination**, 107, p. 29-43, 1996.

SHARP, D. W. **The Peguin dictionary of chemistry**. 3rd ed. London: Published by the Peguin group, 2003.

SHREIR, L. L.; Jarman, R. A.; Burstein, G. T. **Corrosion:** v.1 – metal e environment reaction. 3rd ed., Oxford. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994, 21:95 p.

. **Corrosion:** v. 2 – corrosion control. 3rd. Oxford; Boston: Butterworth-Heinemann, 1994, 21:95 p.

SOUZA, P. R. Comportamento de três moléculas do tipo organo-silano como inibidores de corrosão para o aço ABNT 1005 em meio de HCl 2 M. 2005. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

SPELLER, F.N. Corrosion in refrigeration plant. **American Society of Refrigeration of Engineers**, circ. 10, 1930.

SUBRAMANIAN, V.; OOIJ, W. J. Effect of the amine function group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes. **Corrosion Science Section**, vol. 54, n. 3, p. 204-215, march 1998.

_____. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating. **Surface Engineering**, vol. 15, n. 2, p. 168-172, 1999.

TRABANELLI, G. Corrosion inhibition. In: MANSFELD, F. **Corrosion mechanism**. New York: Marcel Dekker, p. 119-142, 1987,.

TRABANELLI, G. Fundamental and general aspects fo inhibition science. In: Raman, A.; Labine, P. **Reviews on corrosion inhibitor science and technology**. Houston: Nace, 1993, p. I-2-1 a I-2-5 e I-2-8 a I-2-9.

UHLIG, H. H. Corrosion handbook. New York: J. Wiley, 1948, 1188 p.

VIRTANEN, S.; SURBER, P.; NYLUND P. Influence of MoO_4^{2-} anion in the electrolyte on passivity breakdown of iron. **Corrosion Science**, vol. 43, p. 1165-1177, 2001.

VILLARROEL, V.; AOKI, I. V; GUEDES, I. C. Avaliação do filme formado por molibdato de sódio sob o aço carbono ABTN 1005 em meio de água do sistema de resfriamento industrial quanto às características de inibição da corrosão, COTEQ-050. In: 25ºCONBRASCORR (Congresso Brasileiro de Corrosão), 2007, Salvador-BA. **Anais.** 9 COTEQ: Salvador-BA, 2007. CD-ROOM.

VUKASOVICH, M. S.; FARR, J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition – a review. **Poyhedron**, vol 5, n. 1-2, p. 551-559, 1986.

VUKASOVICH, M. S.; ROBITAILLE, D. R. Corrosion inhibition by sodium molybdate. **Jornal of the Less-Common metals**, 54, p. 437-448, 1977.

WANG, W.; FREE, M. L. Prediction and measurement of corrosion inhibition of mild steel using nonionic surfactants in chloride media. **Corrosion Science**, vol. 46, p. 2601-2611, 2004.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 166 p.

YUCHUN, L.; XUNJIE, G.; KERU, P.; YUMBO, L. Study on inhibitive mechanisms of molybdate used in combination with phosphate in neutral environments. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, vol. 49, n. 1, p. 38-41, 2002.